

# THÈSE

présentée à

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

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

MICHEL-FRANÇOIS ROSSIGNOL

---

**Effets du champ cristallin dans les phases de Laves entre  
les terres rares et l'aluminium.**

**Mise en évidence d'un nouvel état de base dans le  
composé Kondo  $CeAl_2$ .**

---

Soutenue le 20 juin 1980 devant la Commission d'Examen

MM. D. BLOCH

Président

B. BARBARA

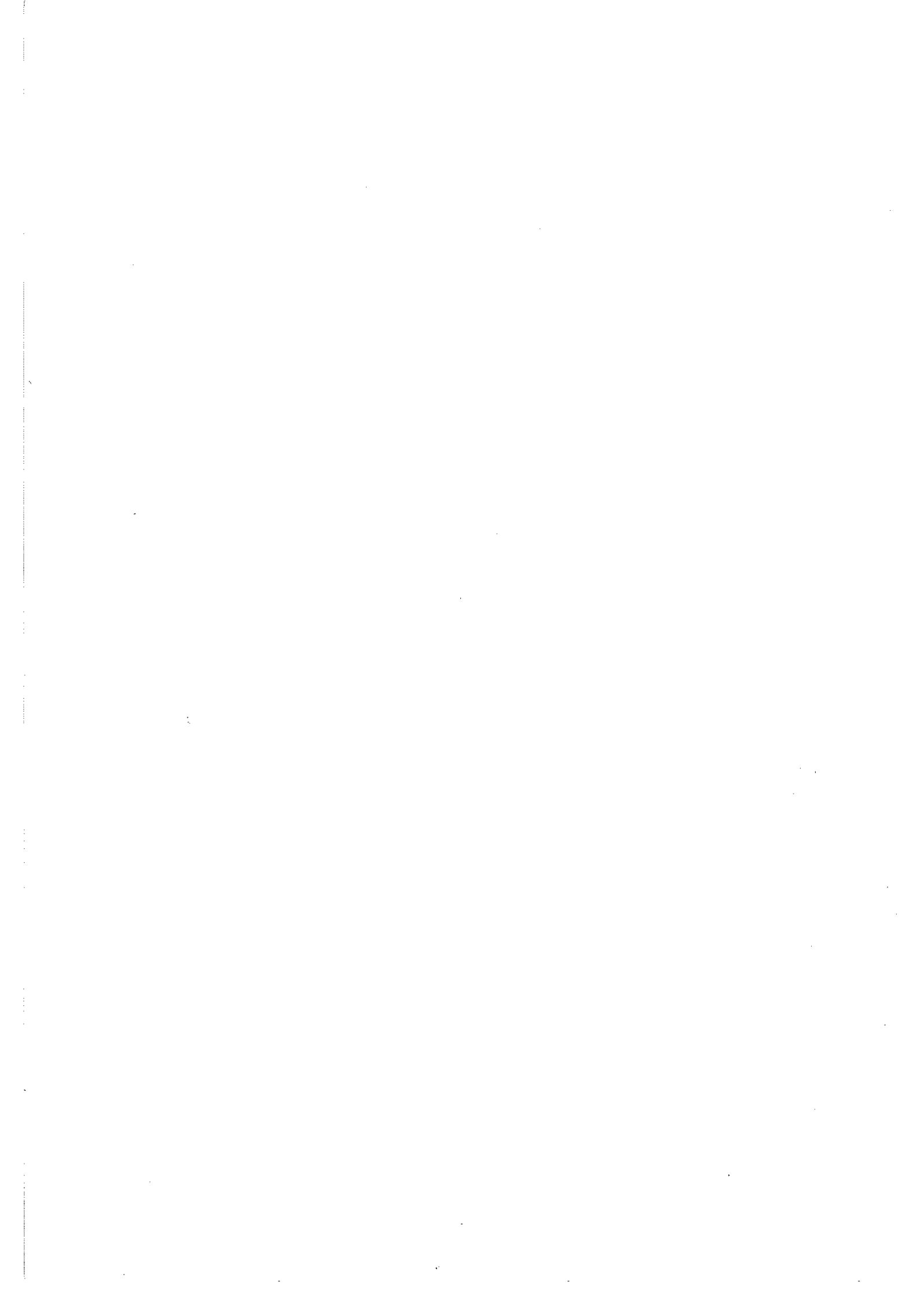
E. BELORIZKY

Examineurs

B. COUBLIN

R. MAYNARD

R. TOURNIER



*Je remercie vivement Monsieur D. Bloch pour l'honneur et le plaisir qu'il me fait en présidant ce jury.*

*A Messieurs E. Belorizky et B. Coqblin, qui ont accepté de juger, les premiers, de mon travail à travers ce document, et ont eu l'amabilité de me faire part de leurs commentaires et suggestions, je tiens à exprimer ici ma sincère gratitude.*

*Monsieur R. Tournier m'a souvent montré l'intérêt qu'il porte à ce travail et il le démontre encore par sa participation à cette commission d'examen, je l'en remercie.*

*Monsieur R. Maynard, de l'enseignement de qui je garde un très sympathique souvenir, me fait un grand plaisir en participant à ce jury.*

*Bernard Barbara a défini le sujet et orienté l'étude tout au long de son développement. J'ai infiniment apprécié, au cours de notre collaboration constante, sa compétence et son enthousiasme de tous les instants. Je lui dois en outre de m'avoir révélé mes aptitudes au rangement ! Avec mon amitié, je lui adresse ici mes plus chaleureux remerciements.*

*Le travail présenté dans ce document a été effectué dans le cadre du Laboratoire Louis Néel du C.N.R.S. où il a été entrepris au début de l'année 1973.*

*Parmi tous ceux qui m'ont aidé au cours de ces presque huit années, je garde une reconnaissance particulière, à Remy Lemaire qui m'a accueilli et intégré à son groupe, à Jean-Xavier Boucherle et Jacques Schweizer, nos partenaires privilégiés (et appréciés) pour une grande partie de l'étude et depuis ses débuts, à Jean-Louis Buevoz, Claudine Lacroix et Christian Vettier, avec qui nous avons établi des collaborations fructueuses, en leur compagnie à tous, j'ai beaucoup appris dans un climat de profonde sympathie.*

Ce travail a, d'autre part, beaucoup bénéficié de l'infrastructure technique, très élaborée, de certains services extérieurs : S.N.C.I., I.L.L., S.B.T. (C.E.N.G.), Service Calcul (I.S.N.) et de l'accueil amical de laboratoires voisins : Diffraction Neutronique (C.E.N.G.), C.R.T.B.T. (C.N.R.S.), Laboratoire de Cristallographie (C.N.R.S.). Dans tous les cas, ce n'est pas seulement de l'appareillage mis à notre disposition que nous avons eu à nous louer, mais aussi de la disponibilité et de la compétence des responsables de ces appareillages.

Beaucoup de problèmes ont été résolus grâce aux Services Techniques propres du Laboratoire, en particulier la Cristallogénèse ; beaucoup de difficultés de tous ordres ont été aplanies grâce à la compétence et la compréhension des secrétaires du Laboratoire, au premier rang desquelles celle qui, "stricto sensu", nous a en charge, Gislaine Menéroud, à qui on sait recourir à chaque emm... (dont le moindre n'a pas été la frappe de ce document... au sprint) - mais aussi Yvette Ranc et Christaine Monard (je ne vais pas oublier aujourd'hui les services qui m'ont été rendus, par exemple, dans mes tâches d'enseignement) : leur gentillesse à toutes les trois valait cette mention particulière.

Je n'aurais garde d'oublier enfin tous les chercheurs et techniciens du laboratoire qui, à un titre ou un autre, ont contribué à la réalisation de cette étude. Leur collaboration quotidienne et l'amitié qu'ils m'ont témoignée m'ont été des plus précieuses.

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

Les éléments de terre rare sont caractérisés par leur couche 4f, profonde et bien localisée, dont le remplissage progressif est responsable de l'existence d'un moment magnétique. Le couplage spin-orbite y est suffisamment fort, d'une part pour que les états propres des ions soient bien décrits par le moment angulaire total  $\vec{J}$ , et d'autre part pour que les différents niveaux d'énergie issus de ce couplage soient, dans la plupart des cas, séparés par plus de 2000 Kelvin. Ces propriétés font des terres rares un ensemble de choix pour l'étude du magnétisme.

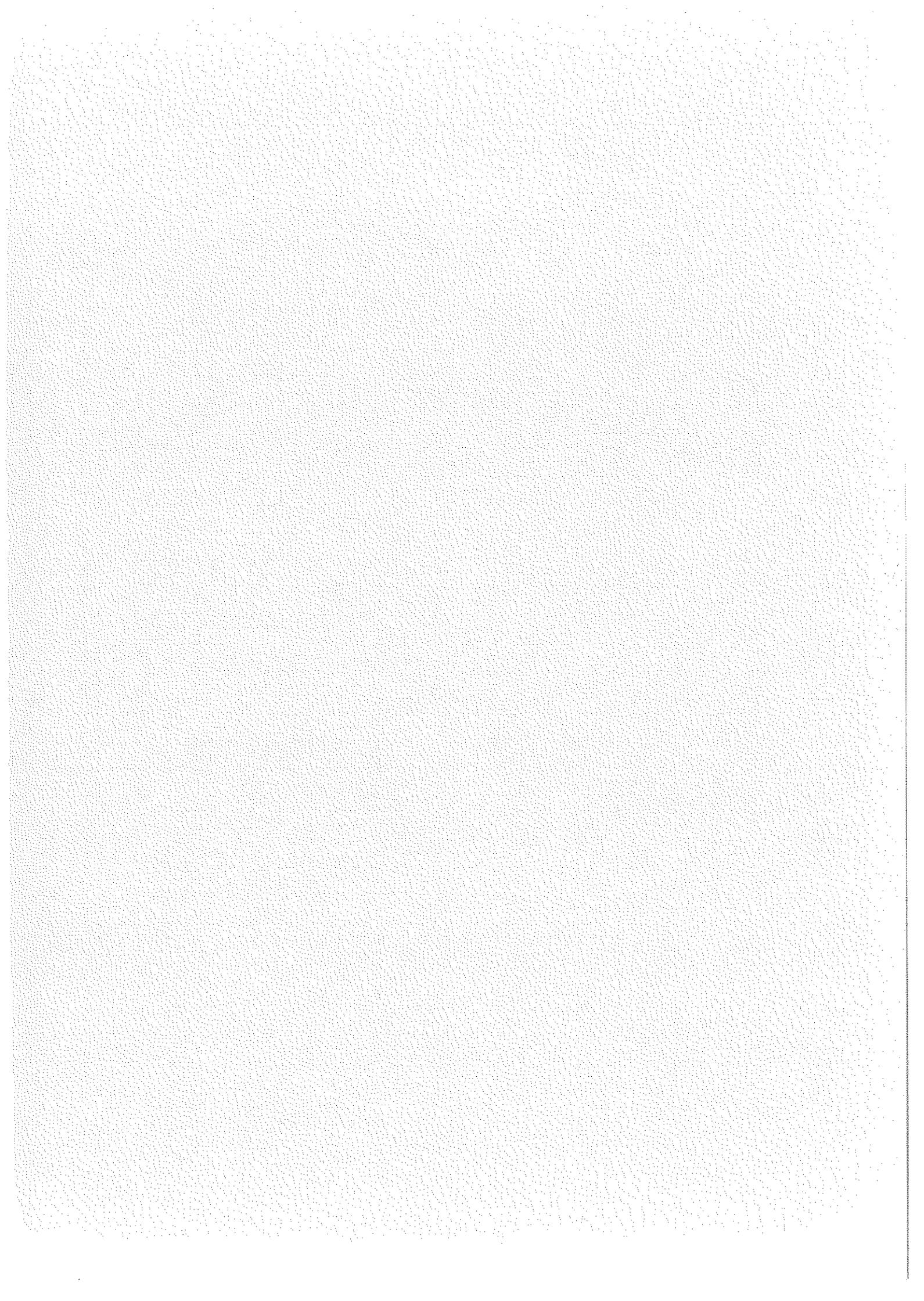
L'interaction entre le champ cristallin électrique et les électrons 4f y joue un rôle d'une importance souvent capitale, que l'on peut analyser dans diverses symétries en alliant judicieusement les métaux de terre rare R à certains éléments non magnétiques M. De plus, au même titre que l'échange, le champ cristallin est fortement lié à la répartition spatiale anisotrope des électrons de conduction qui, dans les systèmes de type R-M, dépend essentiellement de M ; les systèmes, obtenus avec un même élément M, forment donc des séries dont les propriétés se prêtent à des comparaisons pleines d'enseignements et qui constituent actuellement l'un des champs d'investigation les plus riches.

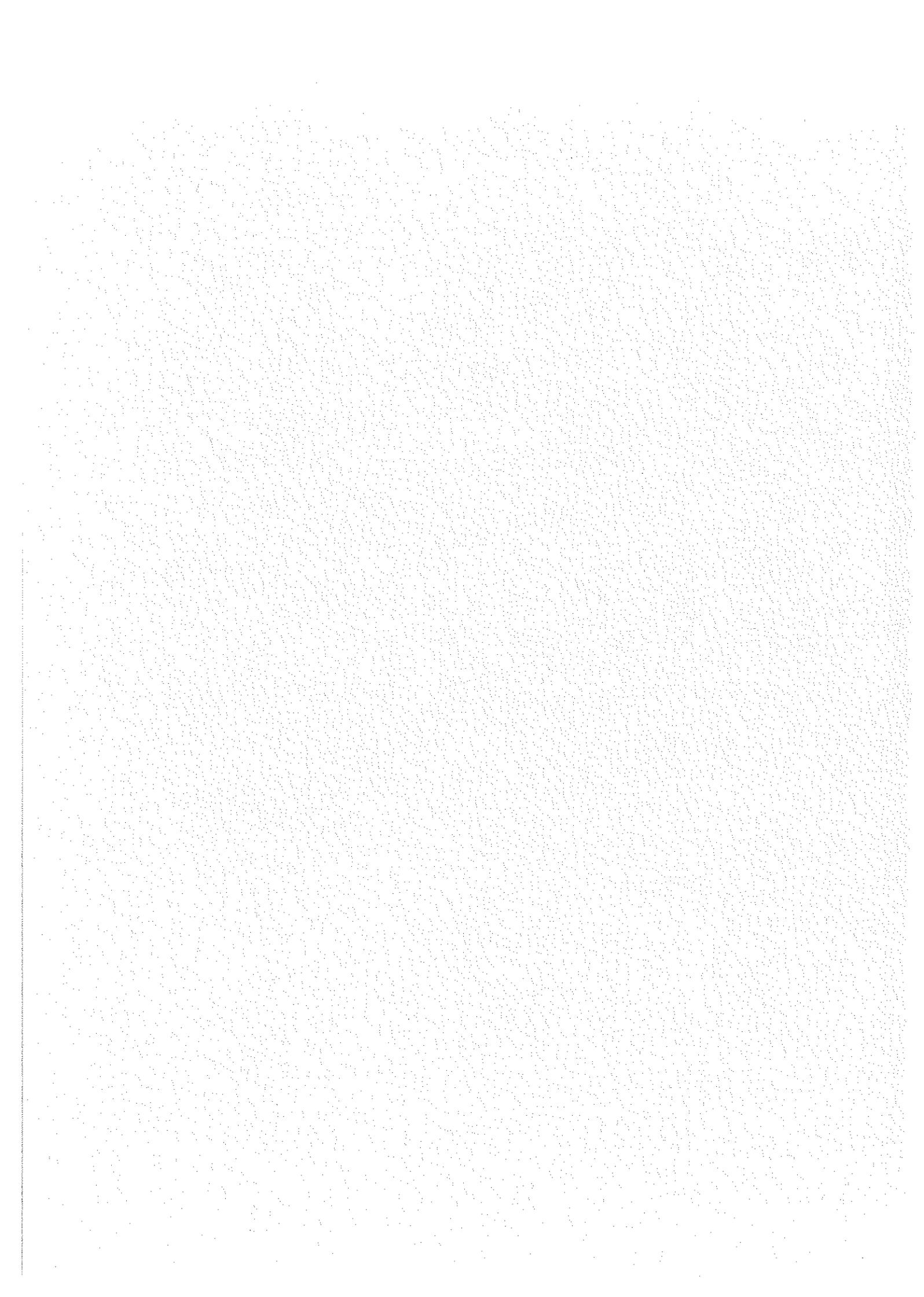
Parmi les séries les plus intéressantes pour l'étude systématique des effets du champ cristallin et des interactions d'échange on trouve celle des composés  $RM_2$ , qui cristallisent dans la structure cubique de la phase de Laves  $MgCu_2$ . Ainsi, la série obtenue avec l'aluminium ( $M = Al$ ) a été celle qui a suscité le plus grand intérêt ; nous l'avons choisie pour plusieurs raisons :

- 1 - La symétrie cubique du site de la terre rare et l'ordre ferromagnétique quasi-général sont des éléments qui, en simplifiant les modèles utiles à l'analyse, permettent une interprétation plus approfondie.

- 2 - Des monocristaux de grande taille sont préparables, et la gamme des champs magnétiques disponibles au S.N.C.I. s'accorde très bien avec ceux qui sont nécessaires pour saturer les échantillons selon les différentes directions du cristal.
- 3 - Enfin, le composé  $CeAl_2$ , dans lequel la résistivité à haute température est caractéristique d'un effet Kondo, pose un problème particulièrement excitant : celui de la nature de sa phase basse température.

Notre travail fait une place particulière à l'étude de ce composé auquel est consacrée la troisième partie de ce mémoire. La seconde partie est constituée par l'analyse des comportements magnétiques de plusieurs  $RAI_2$  ferromagnétiques, tandis que la première rassemble, en une présentation plus générale, la plupart des propriétés observées.





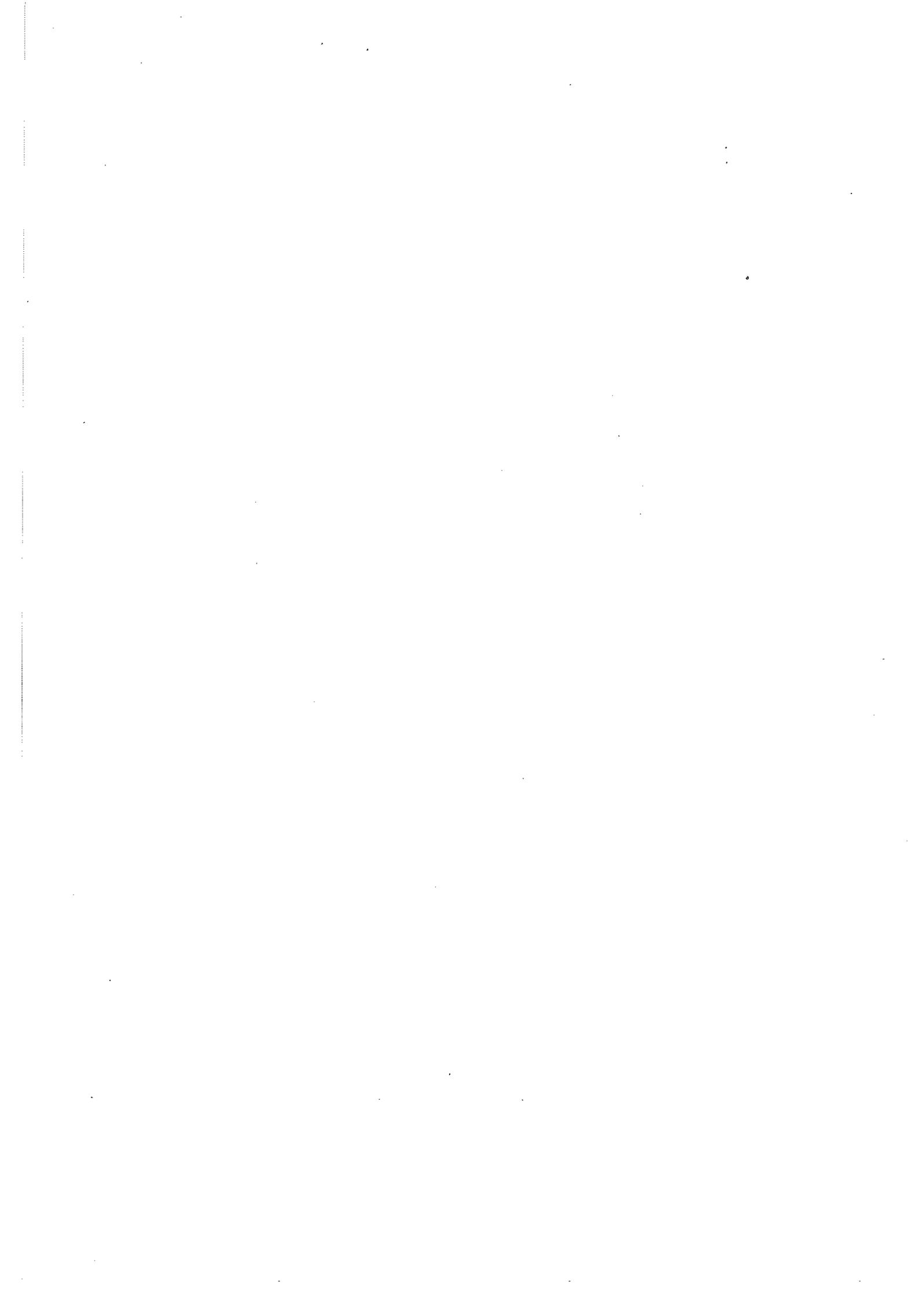
PREMIERE PARTIE

PRESENTATION DES  $RAl_2$

Les composés  $RAl_2$  ont fait l'objet de nombreuses études sur échantillons polycristallins (TAYLOR, 1971) qui ont mis en évidence, en particulier, l'ordre ferromagnétique de la plus grande partie de la série (WILLIAMS et al, 1962 ; NERESON et al, 1966 ; OLSEN et al, 1967, etc...) dû à un échange via les électrons de conduction conformément à la théorie R.K.K.Y. (BUSCHOW et al, 1967).

Cette première partie introduit notre étude sur monocristaux par l'exposé des méthodes expérimentales principales et des résultats de nos mesures magnétiques.

Une liste exhaustive des expériences effectuées est donnée en annexe.



## CHAPITRE I

### MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Ce premier chapitre est consacré :

- d'une part à la présentation des alliages  $RA1_2$  du double point de vue de leur structure cristallographique et de leurs propriétés métallurgiques,
- et d'autre part à la description des conditions expérimentales des mesures magnétiques.

#### A - LES MONOCRISTAUX DE $RA1_2$

##### 1 - Cristallographie

Les composés intermétalliques  $RA1_2$  cristallisent dans la phase de Laves cubique isotype de  $MgCu_2$  (WERNICK et GELLER, 1960) représentée sur la figure I-1. Les opérateurs de symétrie associés à cette structure sont décrits par le groupe d'espace  $Fd3m$ . Les atomes de terre rare se

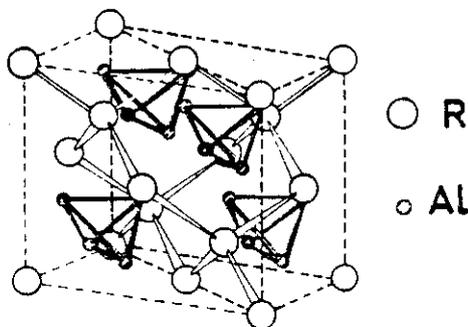


Figure I-1

placent sur un site 8a de symétrie ponctuelle cubique ( $\bar{4}3m$ ) et ceux d'aluminium sur un site 16d de symétrie ponctuelle rhomboédrique ( $\bar{3}m$ ). Les uns et les autres sont en positions spéciales sans paramètre (voir tableau I-1), ce qui fait que les composés  $RAI_2$  constituent un système cristallographiquement bien défini. Chaque maille cubique à faces centrées contient 8 formules.

Tableau I-1

Atome	Site	Position des atomes
Aluminium	16d	5/8, 5/8, 5/8 ; 5/8, 7/8, 7/8 7/8, 5/8, 7/8 ; 7/8, 7/8, 5/8
Terre rare	8a	0, 0, 0, 1/4, 1/4, 1/4

L'environnement d'un atome de terre rare est constitué de 12 atomes d'aluminium à une distance de 0,415 a (a : paramètre de maille) et de 4 atomes de terre rare à 0,433 a. Autour de chaque aluminium, l'empilement des divers atomes (6 d'aluminium à 0,345 a et 6 de terre rare à 0,415 a) forme un isocaèdre (polyèdre à 20 faces triangulaires).

Dans l'hypothèse d'un modèle de sphères rigides, la structure  $AB_2$  impose entre les diamètres des deux types d'atomes, un rapport  $D_A/D_B = 1,225$  ; dans ce cas les atomes A sont en contact entre eux, de même que les atomes B. Pour les composés  $RAI_2$  ce rapport,  $D_R/D_{Al}$ , est en général très légèrement supérieur à la valeur théorique : du fait de la contraction lanthanidique, il varie entre 1,23 ( $TmAl_2$ ) et 1,31 ( $LaAl_2$ ) ; pour  $LuAl_2$  seulement ce rapport,  $D_{Lu}/D_{Al} = 1,211$ , est inférieur à la valeur théorique. Les températures de Debye,  $T_D$ , obtenues à partir des mesures de chaleur spécifique (HUNGSBERG et GCHNEIDNER, 1972) ainsi que de nos mesures de dilatation (figure I-2) suggèrent que, pour toute la série, les contacts sont en fait surtout des contacts Al-Al.

Pour les composés que nous avons étudiés les valeurs du paramètre de maille a (selon HARRIS et al (1965)) et les grandeurs utiles qui en découlent sont données dans le tableau I-2.

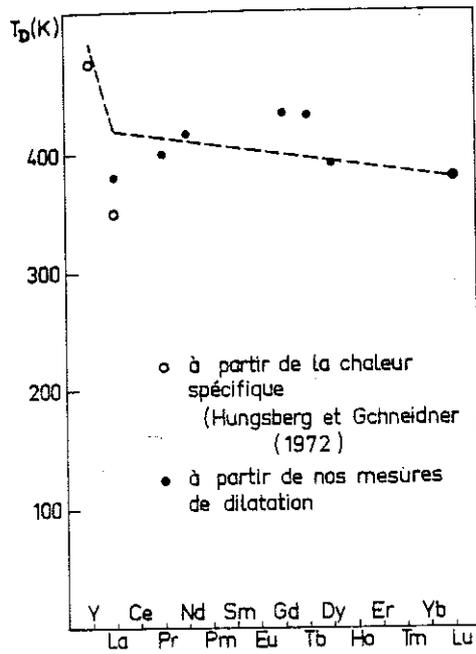


Figure I-2

Tableau I-2

	masse moléculaire (g)	paramètre de maille a (Å)	volume de la maille a <sup>3</sup> (Å <sup>3</sup> )	densité d (g/cm <sup>3</sup> )
CeAl <sub>2</sub>	194,08	8,0635	524,2890	4,9150
PrAl <sub>2</sub>	194,87	8,0312	518,0138	4,9947
NdAl <sub>2</sub>	198,20	8,0028	512,5378	5,1343
GdAl <sub>2</sub>	211,21	7,9025	493,5072	5,6823
TbAl <sub>2</sub>	212,89	7,8654	486,5892	5,8089
DyAl <sub>2</sub>	216,46	7,8370	481,3373	5,9708
HoAl <sub>2</sub>	218,89	7,8182	477,8816	6,0815
ErAl <sub>2</sub>	221,22	7,7957	473,7676	6,1996

## 2 - Métallurgie

Les diagrammes d'état entre les métaux de terre rare et l'aluminium ont été publiés à partir de 1965 (BUSCHOW et al, 1965, 1966 et 1967 ; MEYER, 1966 ; CASTEELS, 1967). Celui obtenu entre le néodyme et l'aluminium, qui est semblable à tous les autres, est donné ici à titre d'exemple (figure I-3). Une fusion congruente intervient entre 1400°C et 1550°C suivant le métal de terre rare considéré. Cette particularité des alliages  $RAI_2$ , parmi les sept familles de composés définis entre terre rare et aluminium, rend plus aisée la préparation de monocristaux. Toutefois la grande réactivité du liquide oblige à certaines précautions ; en particulier l'utilisation de creusets en molybdène doit être écartée.

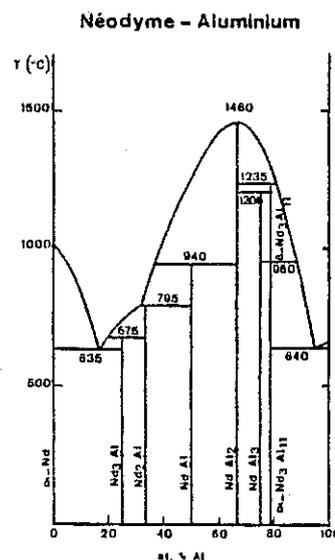


Figure I-3.

Les échantillons polycristallins ont été obtenus dans des fours à induction haute fréquence, soit par la méthode de lévitation sans creuset (LEMAIRE, 1966), soit dans des barquettes en cuivre refroidies à l'eau. Dans les deux cas les échantillons sont refroidis par trempe brutale.

Quant aux nombreux monocristaux que nous avons utilisés au cours de cette étude, ils ont été préparés de diverses façons, soit au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à Genève par E. Walker et H.G. Purwins, soit au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (D. N.), en collaboration avec J.X. Boucherle, soit au Laboratoire Louis Néel en collaboration avec R. Perrier. Les différents modes de préparation sont les suivants :

- tirage à partir d'un alliage fondu en creuset de tungstène par la méthode de Czochralski (Genève) (GODET et al, 1973),
- combinaison des méthodes de Bridgman et de fusion de zone dans des creusets en alumine revêtus intérieurement d'une mince couche de tungstène, l'alliage de départ provenant de la lévitation (C.E.N.G.-D.N.) (BOUCHERLE, Thèse 1977).
- méthode de Bridgman simple en creusets de tungstène, les alliages de départ provenant de fusion en creuset froid (Laboratoire L. Néel).

Dans tous les cas, qu'il s'agisse d'échantillons polycristallins ou monocristallins, les constituants étaient de pureté 99,999 % pour l'aluminium et de 99,9 % pour la terre rare ; par ailleurs les contrôles effectués avec les rayons X par la méthode de Debye-Scherrer ont permis de s'assurer que le taux de phases parasites était toujours inférieur à 3 %.

## B - MESURES MAGNETIQUES

Ces mesures nous ont permis d'accéder aux susceptibilités, aux températures d'ordre et aux aimantations.

- Les susceptibilités paramagnétiques ont été obtenues, soit à partir des courbes d'aimantation isothermes effectuées dans le domaine paramagnétique, soit, lorsqu'une grande sensibilité était nécessaire, à l'aide d'une balance de translation.
- Les températures d'ordre ont été déterminées à partir de la variation thermique de l'aimantation ou de la susceptibilité mesurées dans des champs magnétiques très faibles ; typiquement il s'agit du champ rémanent d'un électroaimant, de l'ordre de 100 Oe, ou des quelques Oersteds créés par les bobines en mutuelle inductance d'un pont de Hartshorn.
- Les aimantations ont été mesurées par la méthode d'extraction axiale (WEISS, 1905), soit au Laboratoire L. Néel dans des champs magnétiques pouvant atteindre 80 kOe, soit au Service National des Champs Intenses dans des champs allant jusqu'à 150 kOe. Ces conditions expérimentales se sont révélées particulièrement bien adaptées aux énergies d'anisotropie mises en jeu dans les composés  $RA_2$  notamment à basse température.

Le domaine de température systématiquement exploré a été la zone comprise entre 1,7 K et 300 K. Les monocristaux à mesurer ont été préalablement taillés par électroérosion en forme de sphère de 3 ou 6 mm de diamètre suivant les cas, et orientés à mieux que quelques minutes d'arc, à l'aide d'un banc de rayons X conventionnel par les méthodes de Laue et du cristal tournant.



## CHAPITRE II

### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

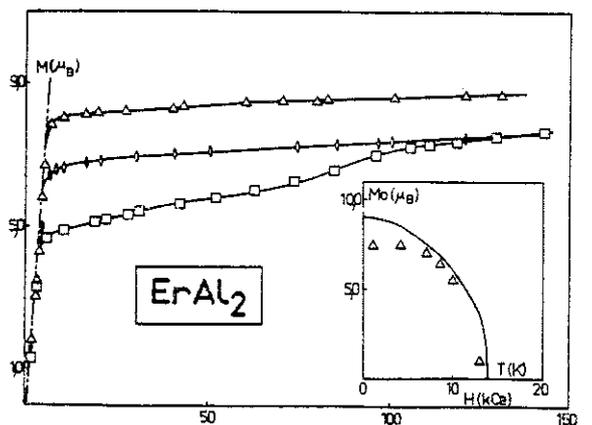
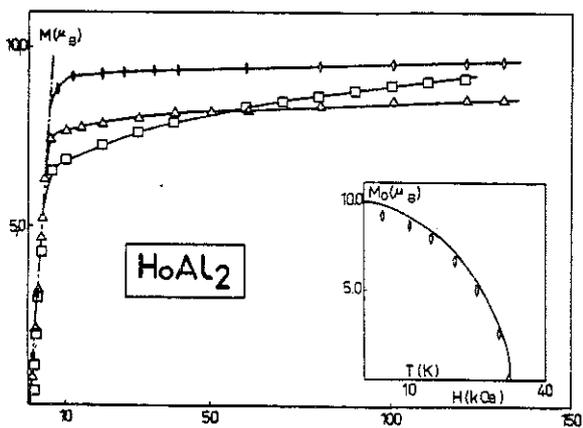
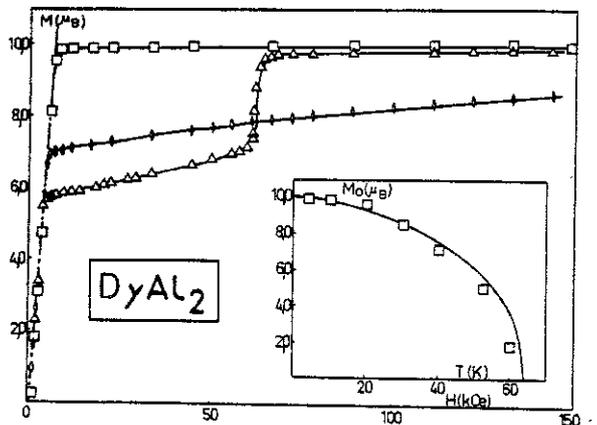
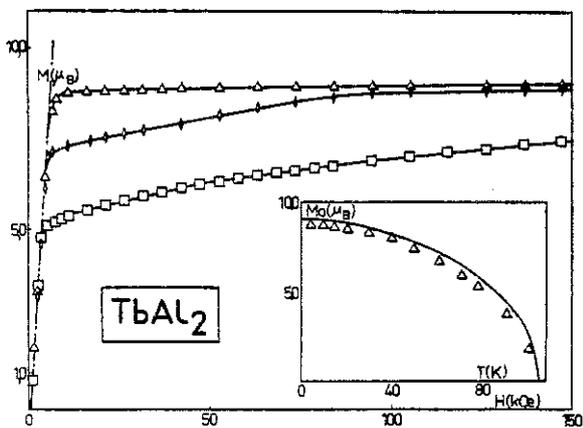
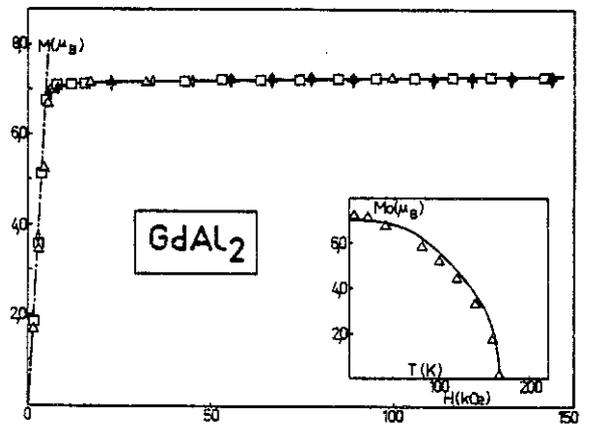
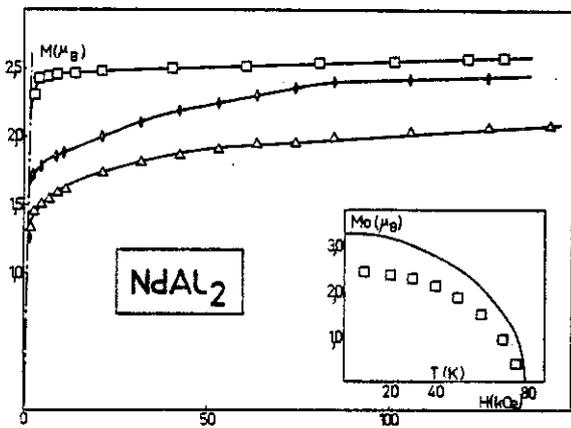
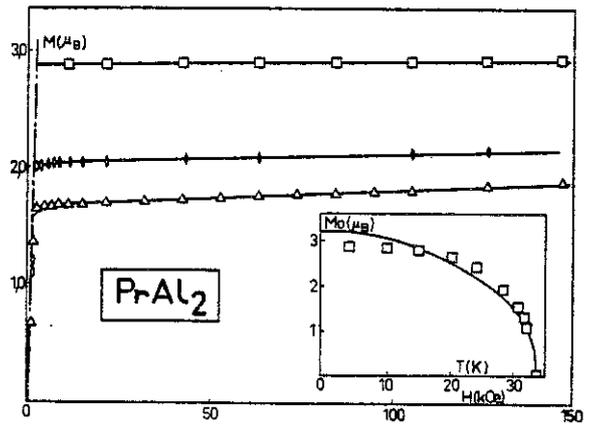
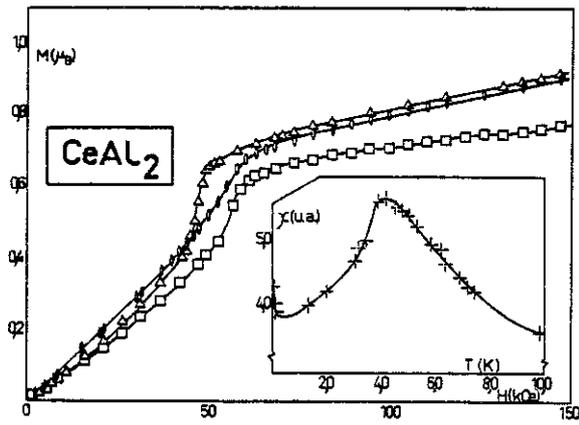
Les principales propriétés magnétostatiques observées sur les 8 composés  $RAI_2$  étudiés sont rassemblées dans la figure I-4.

Cette figure contient d'abord, pour chacun des composés, la variation isotherme de l'aimantation, mesurée à très basse température, en fonction du champ magnétique appliqué selon les trois directions cristallographiques principales. La confrontation de ces résultats révèle au premier coup d'oeil la spécificité de  $CeAl_2$  parmi les composés étudiés ; son comportement, de type métamagnétique, nous a amenés à fournir en encart l'allure de la variation thermique de sa susceptibilité qui présente un maximum vers 4 K. Pour tous les autres, typiquement ferromagnétiques, nous avons donné la variation thermique de l'aimantation, à laquelle a été comparée l'aimantation déduite de la fonction de Brillouin  $B_J$  correspondante.

Les propriétés magnétostatiques mises en évidence par les courbes de la figure I-4 seront, dans ce chapitre, divisées en deux groupes : celles que l'on a pu déduire simplement de la partie "champs faibles" de nos mesures, et celles qui n'ont pu être révélées que par l'application de champs magnétiques intenses (tels les processus d'aimantation). Toutes ces propriétés sont éminemment dépendantes de la direction de ces champs (symboles utilisés :  $\circ$  axe binaire,  $\triangle$  axe ternaire,  $\square$  axe quaternaire).

Le cas trop particulier de  $CeAl_2$  est disjoint dès maintenant de celui des autres  $RAI_2$  ; une étude spéciale lui sera consacrée (cf. troisième partie).

Figure I-4



## A - MESURES EN CHAMPS FAIBLES

Par "champs faibles" nous entendons des champs appliqués compris entre zéro et deux ou trois fois la valeur du champ démagnétisant ; compte tenu de la forme sphérique des échantillons et du moment maximum mis en évidence dans les  $RAI_2$  ( $\sim 10 \mu_B$  pour  $DyAl_2$ , cf. figure I-4) cela correspond typiquement à la gamme des champs inférieurs à 20 kOe.

De tels champs suffisent à déterminer les directions de facile aimantation ainsi que les valeurs des moments magnétiques, des températures d'ordre ou des constantes de Curie. Les grandeurs accessibles seront définies et comparées dans le premier paragraphe.

C'est aussi dans cette zone de champs que l'évolution du moment magnétique avec la température peut permettre d'étudier certains comportements qui feront l'objet du second paragraphe.

### 1 - Grandeurs accessibles

#### a - Définitions (à partir de l'expérience)

Pour tous les composés ferromagnétiques, la figure I-4 présente, en trait d'axe, la droite de champ démagnétisant correspondant à la forme sphérique des échantillons (c'est-à-dire de pente  $3/4\pi$  si l'aimantation est comptée en u.e.m./cm<sup>3</sup> et le champ en Oersted). Cette droite est aussi représentée sur la partie "champs faibles" du réseau de courbes d'aimantation obtenu pour  $TbAl_2$  à 4,2 K (figure I-5), qui nous permettra d'illustrer les définitions énoncées.

Tant que le champ interne est nul, les points expérimentaux restent sur la droite de champ démagnétisant quelle que soit la direction du champ extérieur appliqué. Par contre, suivant la direction d'application de ce champ extérieur, les courbes expérimentales se séparent de la droite de champ démagnétisant en des points très différents, représentés  $M_0$ ,  $M_1$  et  $M_2$  sur la figure I-5, qui sont révélateurs de l'existence d'une anisotropie (de ce point de vue le cas de  $GdAl_2$  doit être considéré comme particulier, cf. figure I-4). La direction cristallographique dans laquelle le champ appliqué fait apparaître la plus grande aimantation, lors de sa disjonction d'avec la droite de champ démagnétisant ( $[111]$  pour  $TbAl_2$ , cf. figure I-5), correspond à la direction spontanée des moments magnétiques : elle est définie comme direction de facile aimantation ; les autres sont donc des directions de difficile aimantation. Comme il n'est pas possible d'explorer toutes les directions de l'espace

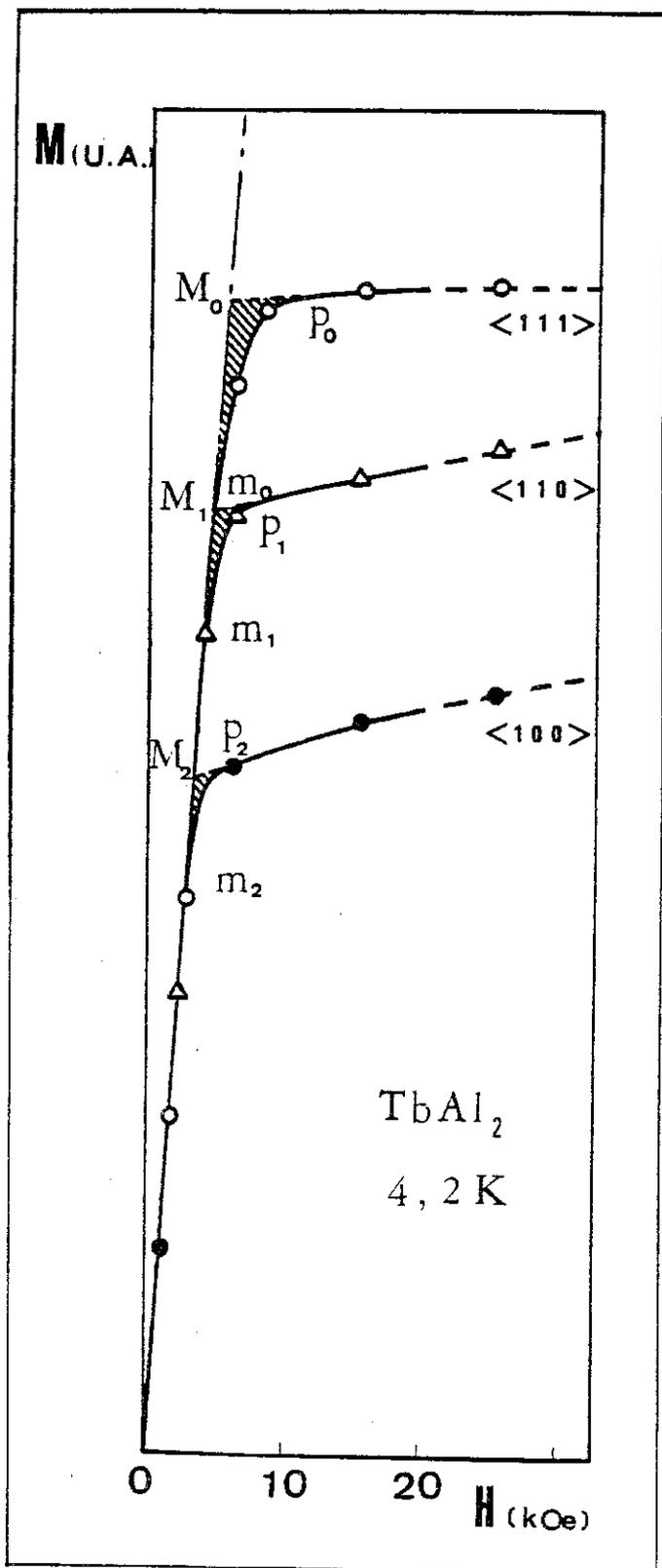


Figure I-5

et que, dans la grande majorité des cas, l'axe de facile aimantation est une des directions cristallographiques principales, on peut généralement limiter à elles les mesures ; il faut toutefois vérifier que les points  $M_0$ ,  $M_1$  et  $M_2$  satisfont à la règle des phases de NEEL (1944), c'est-à-dire, en particulier, que l'on ait à la fois (pour le cas de la figure I-5 traité en exemple) :

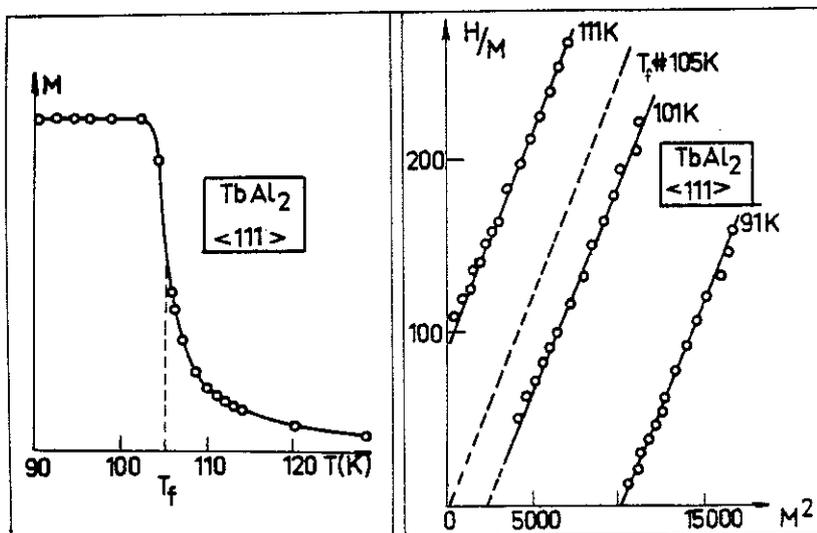
$$(\text{ordonnée de } M_1) = (\text{ordonnée de } M_0) \times \cos ([111], [110])$$

et

$$(\text{ordonnée de } M_2) = (\text{ordonnée de } M_0) \times \cos ([111], [100]).$$

Le plus souvent, comme pour  $TbAl_2$ , les points  $M_0$ ,  $M_1$  et  $M_2$  ne sont pas exactement ceux où les courbes d'aimantation se séparent de la droite de champ démagnétisant ; sur la figure I-5 nous avons noté respectivement  $m_0$ ,  $m_1$  et  $m_2$  le lieu exact de ces disjonctions. Les points  $M_0$ ,  $M_1$  et  $M_2$  correspondent en fait à l'intersection avec la droite de champ démagnétisant de l'extrapolation vers les champs faibles des courbes d'aimantation. Ainsi l'aimantation spontanée doit être définie comme l'ordonnée du point  $M_0$  ; quant aux triangles curvilignes de type  $mMp$ , hachurés sur la figure I-5, ils traduisent la présence dans l'échantillon de défauts qui gênent le déplacement des parois de Bloch.

La température de Curie ferromagnétique  $T_f$  a été définie ici, pour chaque composé, comme celle du point d'inflexion de la courbe  $M(T)$ , l'aimantation  $M$  étant mesurée dans un champ de l'ordre de 100 Oe appliqué selon la direction de facile aimantation. Cette définition donne des résultats tout à fait comparables à ceux que l'on obtient par



une autre méthode (voir figure I-6 pour le cas de  $TbAl_2$ ), celle qui consiste à tracer, au voisinage de la température d'ordre, les droites isothermes : champ appliqué sur aimantation ( $H/M$ ) en fonction du carré de l'aimantation ( $M^2$ ), et à interpoler la valeur de la température qui correspond à la droite passant par l'origine (BELOV et al, 1956 ; KOUVEL, 1957 ; ARROTT, 1957 ; KOUVEL et al, 1958).

Figure I-6

Enfin les constantes de Curie (donc les moments effectifs) et les températures de Curie paramagnétiques ont été mesurées à partir des courbes  $1/\chi(T)$  qui sont toujours linéaires sur une partie au moins du domaine de température entre  $T_f$  et 300 K.

b - Résultats

Les grandeurs qui viennent d'être définies ont été déterminées pour les sept composés ferromagnétiques étudiés. Elles sont données dans le tableau I-3 où elles peuvent être comparées à quelques valeurs théoriques : d'une part celle du moment de l'ion terre rare correspondant ( $g_J J$ ), d'autre part celles de la constante de Curie paramagnétique (obtenue à partir de la loi de Brillouin par la relation

$$C = \frac{Ng_J^2 J(J+1)}{3k_B} \text{ et du moment effectif } (M_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k_B C}{N}}).$$

Tableau I-3

	S	L	J	$g_J$	C ( $\frac{\text{cgs}}{\text{mole}}$ )	$M_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )	axe de facile aiman- tation à 4,2 K	$M_s$ ( $\mu_B$ )	C ( $\frac{\text{cgs}}{\text{mole}}$ )	$M_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )	$T_f$ (K)	$T_p$ (K)
$\text{PrAl}_2$	1	5	4	3,2	1,60	3,58	[100]	$2,88 \pm 0,02$	1,55	3,52	33	32
$\text{NdAl}_2$	3/2	6	9/2	3,28	1,64	3,62	[100]	$2,45 \pm 0,02$	1,28	3,20	79	80
$\text{GdAl}_2$	7/2	0	7/2	7,0	7,80	7,90	-	$7,13 \pm 0,02$	7,87	7,94	167,6	non mes.
$\text{TbAl}_2$	3	3	6	9,0	11,80	9,72	[111]	$8,9 \pm 0,02$	11,75	9,7	105	110
$\text{DyAl}_2$	5/2	5	15/2	10,0	14,13	10,64	[100]	$9,87 \pm 0,02$	14,30	10,7	64	64
$\text{HoAl}_2$	2	6	8	10,0	14,03	10,60	[110]	$9,18 \pm 0,02$	14,02	10,6	32	35
$\text{ErAl}_2$	3/2	6	15/2	9,0	11,46	9,58	[111]	$7,80 \pm 0,05$	11,51	9,6	14	15
valeurs théoriques ion $R^{3+}$							Valeurs expérimentales					

La plupart de ces grandeurs avaient déjà pu être évaluées sur des échantillons polycristallins par des expériences très diverses. Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans le tableau A-2 joint en annexe (voir page 166), cependant l'utilisation de champs magnétiques relativement faibles sur des échantillons polycristallins rend ces résultats souvent peu comparables aux nôtres voire peu comparables entre eux. Toutefois nos résultats concernant l'aimantation à saturation et la température de Curie de  $\text{ErAl}_2$  et de  $\text{NdAl}_2$  peuvent être confrontés à

ceux qui ont été déduits d'autres mesures effectuées, elles aussi, sur des monocristaux. Ainsi ont été obtenus ailleurs :  $2,47 \pm 0,03 \mu_B$  pour l'aimantation à saturation de  $NdAl_2$  selon l'axe  $[100]$  de facile aimantation (mesures d'aimantation en champs pulsés (COCK et al, 1974), 77 K pour la température de Curie ferromagnétique de ce même composé (mesures des constantes élastiques (GODET et PURWINS, 1976)),  $7,8 \pm 0,4 \mu_B$  comme aimantation spontanée de l'ion  $Er^{3+}$  dans  $ErAl_2$  selon l'axe  $[111]$  (mesures d'aimantation (PURWINS, 1970)).

De plus il convient de remarquer que des expériences de résonance magnétique nucléaire effectuées sur poudre (KAPLAN et al, 1973) ont permis de déterminer, pour les composés avec le praséodyme, le néodyme, le terbium et le dysprosium, des directions de facile aimantation qui sont celles que nous avons observées ; dans le cas de  $HoAl_2$ , KAPLAN et al donnent pour facile la direction  $[111]$ , alors que nous avons trouvé à basse température la direction  $[110]$  (cf. tableau I-3), quant à  $GdAl_2$ ,

ils assurent que la direction  $[111]$  est plus facile que les autres, ce qui ne peut être confirmé au vu des courbes d'aimantation (voir figure I-4). Pour ce qui est de ce dernier composé, nos mesures en champ faible permettent seulement d'affirmer que l'anisotropie est très faible ( $\leq 5.10^5 \text{ erg/cm}^3$ ) : une forte dilatation de l'échelle des aimantations montre en effet que le point de séparation entre courbe d'aimantation et droite de champ démagnétisant est indépendant de la direction du champ appliqué (cf. figure I-7).

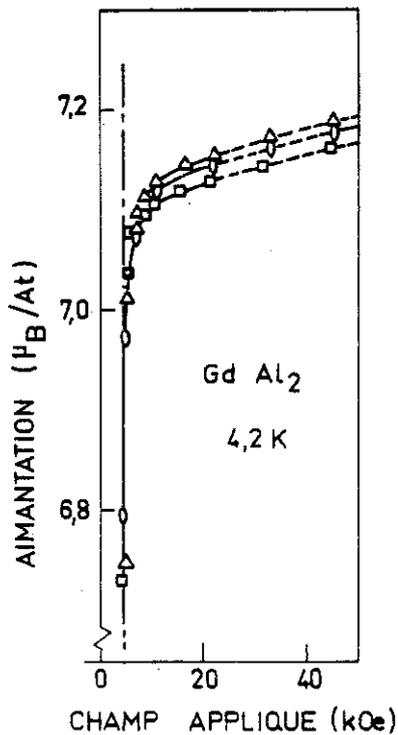


Figure I-7

## 2 - Effet de la température sur l'aimantation spontanée

### a - Situation à basse température

Pour tous les composés ferromagnétiques étudiés les courbes d'aimantation ont été trouvées identiques à 1,7 K et à 4,2 K ; l'aimantation spontanée mesurée selon la direction de facile aimantation à la température de l'hélium liquide donne donc, pour chaque composé, la valeur du moment magnétique au zéro absolu (tableau I-3).

La comparaison entre ces valeurs expérimentales et les valeurs des moments théoriques,  $g_J J \mu_B$ , des ions libres  $R^{3+}$  correspondants, fait souvent apparaître des écarts significatifs, le moment théorique étant généralement le plus grand. L'écart relatif,  $(g_J J \mu_B - M_S) / g_J J \mu_B$ , faible dans les cas de  $TbAl_2$  et  $DyAl_2$  ( $\sim 1\%$ ), prend des proportions importantes pour  $HoAl_2$  (8 %),  $PrAl_2$  (10 %),  $ErAl_2$  (13 %) et  $NdAl_2$  (25 %). Une telle réduction du moment ionique traduit l'existence d'un champ cristallin du même ordre de grandeur que les interactions d'échange (BLEANEY, 1963) ; en effet la décomposition du multiplet fondamental aboutit alors à une répartition des niveaux en groupes inégalement espacés dont le plus bas en énergie ne correspond généralement pas au moment maximum (LEA et al, 1962).

Au contraire la théorie de Brillouin, qui décrit la décomposition du multiplet fondamental par le seul champ moléculaire, aboutit à une répartition équidistante des niveaux où le fondamental est caractérisé par  $|M_J\rangle = |J\rangle$  ; le moment à zéro Kelvin est donc nécessairement maximum et vaut  $g_J J \mu_B$  quelle que soit sa direction. Parmi les composés étudiés,  $GdAl_2$ , où l'ion  $Gd^{3+}$  est dans un état S ( $L=0$ ), peut être interprété dans le cadre de la théorie de Brillouin. Son aimantation spontanée, proche de celle de l'ion libre, la dépasse même d'environ 1,4 %. Cet excès résulte d'un effet de polarisation des spins des électrons de conduction par les spins du gadolinium ; nous verrons plus loin que cette polarisation peut être positive ou négative dans les  $RA_2$  et qu'il est important d'en tenir compte.

### b - Evolution thermique

Lorsque la température augmente, l'aimantation spontanée diminue. Ni la théorie de Brillouin, ni même une théorie plus élaborée prenant en compte les effets de champ cristallin (selon un traitement nécessairement numérique que nous verrons plus loin) ne traduisent très correctement les variations thermiques de l'aimantation en particulier à basse température.

Les écarts  $M_S(0) - M_S(T)$  sont interprétés :

- soit comme dus à des excitations magnétiques de type "excitons", c'est-à-dire des transitions entre niveaux, se propageant via les interactions d'échange entre ions magnétiques, notamment pour les  $RAI_2$  qui présentent à 0 K une grande réduction du moment (phénomène caractéristique de la prédominance des effets de champ cristallin),
- soit, dans le cas contraire de prédominance de l'échange (faible réduction du moment à 0 K et température d'ordre élevée) ou dans la limite des basses températures, comme dus à l'excitation d'ondes de spin avec, éventuellement, existence d'une bande interdite pour cause d'anisotropie.

A basse température, nous avons traité les variations thermiques de l'aimantation spontanée des composés ferromagnétiques de la série dans le cadre d'un modèle très simple d'ondes de spin. Ce modèle d'excitations collectives, dont le formalisme a été développé par plusieurs auteurs (HOLSTEIN et PRIMAKOFF, 1940 ; DYSON, 1959 ; BROOKS et al, 1968), rend compte d'abord de la décroissance thermique de l'aimantation des systèmes à faible anisotropie. La variation du moment magnétique s'explique alors sous la forme :  $[M_S(0) - M_S(T)]/M_S(0) = AT^{3/2}$ , où A dépend, entre autres paramètres, de l'intégrale d'échange  $J$ .

Sous l'effet de l'anisotropie la loi de dispersion se trouve modifiée : les ondes de spin ne peuvent plus être créées au-dessous d'une certaine énergie. L'existence de cette bande interdite de largeur  $\Delta$  a un effet notable sur l'aimantation à basse température. La variation relative de l'aimantation avec la température est alors sensiblement proportionnelle à  $T^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} [\exp(-n\Delta/kT)]/n^{3/2}$  (NIIRA, 1960). Si l'on s'en tient à des températures suffisamment basses, l'approximation, consistant à ne considérer que le premier terme de la série, est justifiée et l'ordre de grandeur de  $\Delta$  peut être estimé à partir de l'expression :  $[M_S(0) - M_S(T)]/M_S(0) \sim T^{3/2} \cdot \exp(-\Delta/kT)$ .

Nous présentons sur la figure I-8 les résultats obtenus pour  $TbAl_2$ , où la réduction de moment est faible et  $T_f$  grand, et qui, de ce fait, constitue le meilleur exemple de la série. Ainsi, à partir de mesures très précises de l'aimantation spontanée entre 1,5 K et 40 K suivant la direction de facile aimantation [111], nous avons tracé, sur un même graphique, la variation relative de l'aimantation définie plus haut,

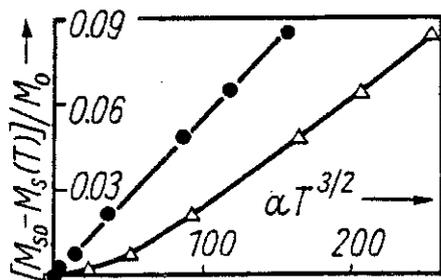


Figure I-8

- 1° - en fonction de  $T^{3/2}$  : la courbe obtenue (triangles sur la figure I-8) présente une concavité positive, indiquant l'insuffisance de la loi simple en  $T^{3/2}$  ;
- 2° - en fonction de  $T^{3/2} \exp(-\Delta/kT)$ , ce qui donne une droite lorsque  $\Delta = 1,7 \text{ meV}$  (cercles pleins figure I-8).

Outre qu'il met en évidence l'existence d'une énergie d'anisotropie dans  $\text{TbAl}_2$ , ce résultat permet de chiffrer l'énergie minimale nécessaire à l'excitation du mode acoustique des ondes de spin dans ce composé. Il a été confirmé par des mesures aux neutrons (BÜHRER et al, 1973) et correspond tout à fait, comme nous le verrons, avec le résultat de calculs de champ cristallin.

c - Une évolution thermique particulière : cas de  $\text{HoAl}_2$

La figure I-9 montre que pour  $\text{TbAl}_2$ , à l'instar de la plupart des autres  $\text{RAl}_2$ , la règle des phases est parfaitement respectée jusqu'au voisinage de la température de Curie.

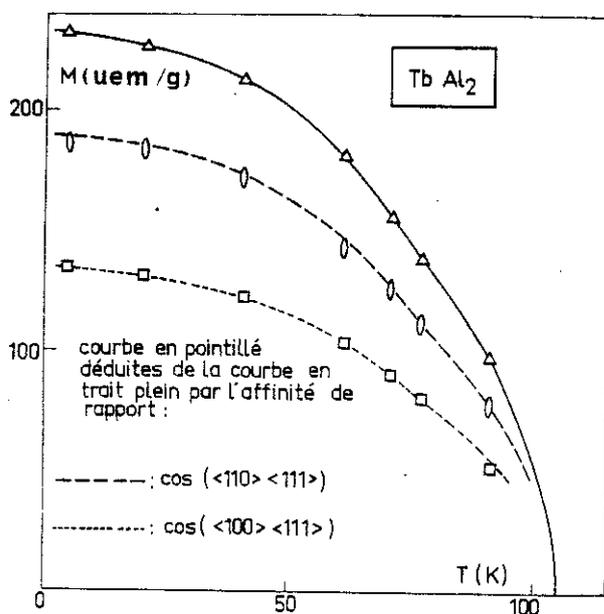


Figure I-9

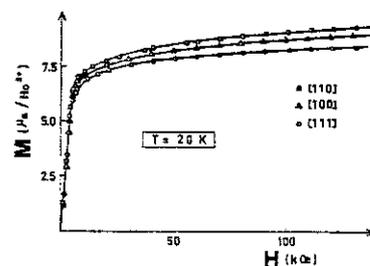


Figure I-10

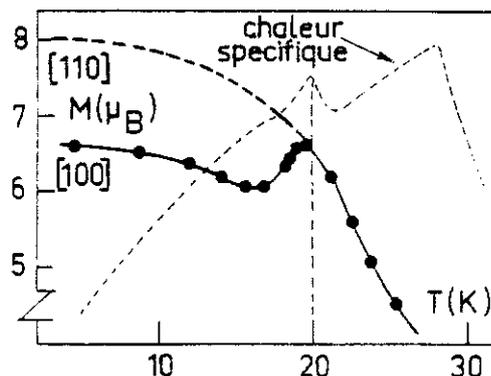


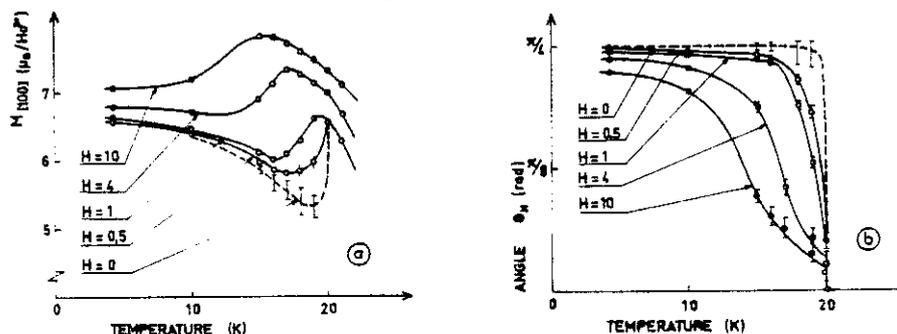
Figure I-11

Au contraire dans le composé avec l'holmium, pour lequel  $T_f = 33$  K, un phénomène particulier apparaît à 20 K. Alors que jusqu'à cette température la direction [110] est aisément reconnaissable comme de facile aimantation et la règle des phases bien vérifiée, à 20 K, brusquement, les aimantations en champ interne nul deviennent sensiblement égales selon les trois directions (figure I-10) et le restent jusqu'à la température de Curie ; ce phénomène est bien décrit par les variations thermiques des aimantations mesurées en champ interne faible ( $\approx 1$  kOe) selon les directions [110] et [100] (figure I-11) : à basse température la règle des phases est bien vérifiée mais au voisinage de 20 K les aimantations deviennent égales et le restent jusqu'à  $T_f$ . Cette particularité de comportement est à rapprocher de l'anomalie observée, à 20 K, dans la dépendance thermique de la chaleur spécifique magnétique (HILL et al, 1973) portée en pointillé fin sur la figure I-11.

Pour expliquer ces phénomènes nous avons analysé les résultats de nos mesures d'aimantation comme suit :

- 1° - en traçant la variation thermique de l'aimantation initiale selon [100] (en trait interrompu sur la figure I-12a) ; cette courbe, qui correspond, tant que la règle des phases est respectée, à la projection du moment sur l'axe [100], a été obtenue par extrapolation en champ nul des variations thermiques de l'aimantation mesurée, pour quelques valeurs faibles du champ interne selon cette direction,

figure I-12



- 2° - en remarquant que, pour chaque température inférieure à la température critique (20 K), le rapport de l'aimantation mesurée dans un champ faible  $H$  orienté selon [100] à l'aimantation spontanée (mesurée en champ nul selon [110]) permet d'accéder à l'angle  $\theta_H$  que fait le moment magnétique avec la direction [100], à condition de faire l'hypothèse que l'amplitude du moment magnétique (différente suivant son orientation - voir plus loin "anisotropie de l'aimantation") varie linéairement entre [110] et [100]. Ainsi, à partir de deux des courbes  $\theta_H(T)$  obtenues pour des champs  $H$  faibles (0,5 et 1 kOe) on a pu, par extrapolation en champ nul, tracer l'allure de  $\theta_{H=0}(T)$  (pointillé sur la figure I-12b).

Ces deux courbes semblent indiquer qu'à 20 K, en champ interne nul, existe une rotation du moment entre les directions [110] et [100] et qu'elle est soudaine. Nous avons donc interprété les phénomènes observés comme dus à un changement brutal de la direction de facile aimantation de [110] vers [100] sous l'effet de la température.

Nous verrons ultérieurement que la mise en oeuvre d'autres techniques (neutrons polarisés et mesures de couples), originales dans l'étude de ce genre de problèmes, nous a permis de confirmer cette interprétation et d'approfondir, à l'aide de calculs simples, le mécanisme de ce phénomène.

### 3 - Les températures de Curie

La proportionnalité des températures de Curie paramagnétiques  $T_p$  au facteur de de Gennes,  $G = (g-1)^2 J(J+1)$ , est approximativement vérifiée pour les composés contenant des terres rares de la seconde série (figure I-13).

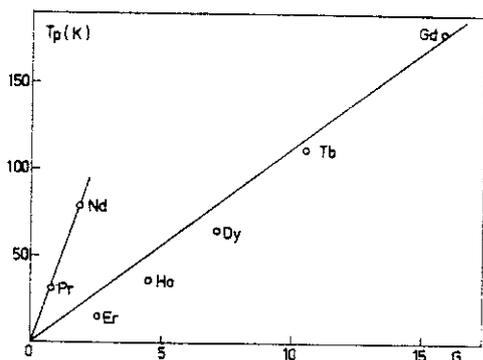


Figure I-13

Cela correspond à ce que prévoit la théorie R.K.K.Y. La forte valeur de la pente observée (figure I-13), fonde la présomption d'existence dans les  $RA_2$  d'un échange indirect via les électrons de conduction.

Cependant  $PrAl_2$  et  $NdAl_2$  s'ordonnent à des températures plus hautes que prévu : pour ces deux composés les températures de Curie paramagnétiques,  $T_p$ , sont bien proportionnelles au facteur de de Gennes, mais le facteur de proportionnalité est environ 3,4 fois plus grand que celui qui a été trouvé pour les composés  $RA_2$  contenant une terre rare lourde. Nous verrons plus loin comment ce résultat permet d'interpréter les mesures par Résonance Magnétique Nucléaire effectuées sur les composés de cette série (KAPLAN et al, 1973 ; ECKRICH et al, 1976).

## B - MESURES EN CHAMPS FORTS

Sous l'effet d'un champ interne croissant, l'aimantation mesurée évolue en mettant en jeu deux mécanismes :

- 1° - une variation du module du moment,
- 2° - une variation de la direction du moment qui tend vers celle du champ appliqué.

Ces deux mécanismes, qui coexistent le plus souvent, sont révélateurs de l'effet combiné de l'échange et du champ cristallin.

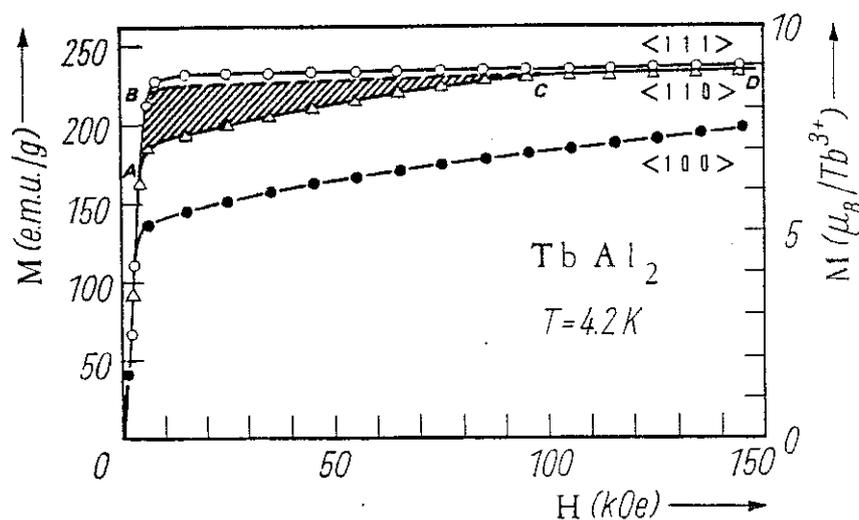
### 1 - Description des processus d'aimantation classiques

#### a - Cas où l'échange prédomine

Lorsque l'influence du champ cristallin est faible comparée à celle des interactions d'échange, le phénomène de réduction du moment, dont nous avons parlé plus haut, tend à disparaître et la variation thermique de l'aimantation est bien représentée à partir d'une loi de Brillouin. L'anisotropie de l'aimantation est donc petite (car les résultats précédents impliquent que, quelle que soit sa direction, le moment ait une valeur proche de celle de l'ion libre) et le module du moment est quasi-indépendant du champ appliqué. Le processus d'aimantation est donc caractérisé principalement par la rotation de la direction du moment vers celle du champ magnétique appliqué.

Parmi les  $RAI_2$  que nous avons étudiés, l'exemple le plus typique d'un tel comportement est fourni par  $TbAl_2$ . Le réseau des courbes d'aimantation isothermes obtenu pour ce composé à 4,2 K (déjà présenté dans sa totalité ou en partie sur les figures I-4 et I-5) est reproduit ici dans la figure I-14. On peut y remarquer que pour aligner les moments

Figure I-14



selon l'axe [110] il est nécessaire d'appliquer des champs magnétiques supérieurs à 100 kOe (champ correspondant à la cassure - repréée par le point c - de la courbe d'aimantation mesurée selon cet axe), tandis que selon l'axe [100] des champs de 150 kOe ne paraissent pas suffisants (pas de cassure apparente). Nous verrons plus loin qu'avec de tels moyens (150 kOe) l'alignement des moments selon cette dernière direction n'est possible que pour des températures supérieures à 40 K (cf. paragraphe 2-b du présent chapitre).

D'autre part, l'extrapolation en champ interne nul (CB sur la figure I-14) de la partie "champs forts" (DC) de l'isotherme tracée selon [110] montre que les valeurs intrinsèques des moments sont légèrement différentes suivant que ces derniers sont alignés selon les axes [111] ou [110] ; cette différence, qui définit l'anisotropie de l'aimantation est cependant assez faible pour justifier le fait que la partie AC de la courbe rende compte presque exclusivement d'un phénomène de rotation.

A partir de telles courbes d'aimantation, la détermination de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline ou anisotropie de l'énergie libre, entre la direction de facile aimantation et une autre direction selon laquelle l'application d'un champ accessible peut aligner le moment, est alors possible car on peut la considérer comme pratiquement indépendante du champ appliqué (cf. figure I-16, page 28).

Dans le cas idéal d'absence totale d'anisotropie de l'aimantation, cette différence d'énergie magnétocristalline (alors absolument indépendante du champ appliqué) serait mesurée simplement par l'aire comprise entre les courbes d'aimantation obtenues selon l'axe facile et l'axe difficile considéré ; mais dans le cas des  $RAI_2$  (quand la mesure est possible comme par exemple pour  $TbAl_2$ ) cette détermination doit prendre en compte l'existence d'une anisotropie de l'aimantation et l'aire à considérer devient le triangle ABC mis en évidence dans la figure I-14.

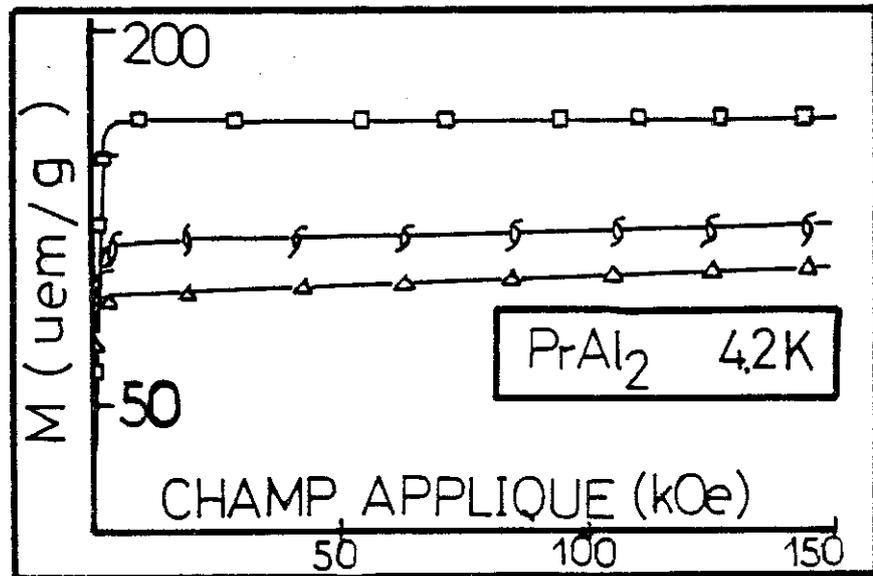
A la fin de ce chapitre (paragraphe 2-b) nous relierons l'énergie d'anisotropie magnétocristalline ainsi mesurée aux constantes d'anisotropie  $K_4$  et  $K_6$  dans le cadre de l'approximation de Trammell pour le cas particulier de  $TbAl_2$ .

b - Cas où le couplage magnétocristallin prédomine

Lorsque les interactions d'échange sont faibles par rapport aux effets de champ cristallin, la réduction anisotrope du moment devient le phénomène majeur. A la rotation du moment sous l'effet d'un champ appliqué est donc associée une variation du module du moment. Le processus d'aimantation combine ces deux phénomènes et aucune cassure n'apparaît sur les courbes d'aimantation obtenues selon les directions difficiles. La détermination directe de la différence d'énergie libre entre deux directions à partir des courbes d'aimantation est donc impossible.

Parmi les  $RAI_2$  que nous avons étudiés, l'exemple le plus typique d'un tel comportement est fourni par  $PrAl_2$ . Pour ce composé, (figure I-15) l'augmentation de l'aimantation avec le champ appliqué selon les directions difficiles reste très faible et comparable, en ordre de grandeur, à celle que l'on peut observer selon l'axe facile. Aucune cassure n'apparaît sur ces courbes sous l'effet de la température : jusqu'au voisinage de la température de Curie elles demeurent sensiblement affines l'une de l'autre.

Figure I-15



Un tel comportement souligne l'importance de l'anisotropie de l'aimantation qui intervient alors pour une grande part dans l'anisotropie de l'énergie libre. Ce résultat correspond au schéma présenté sur la figure I-16b ; deux types de variation avec le champ de l'énergie du niveau fondamental à zéro Kelvin dans les directions de facile et de difficile aimantation, sont schématisés dans la figure I-16 ; dans le premier cas (figure I-16a) le module du moment est sensiblement indépen-

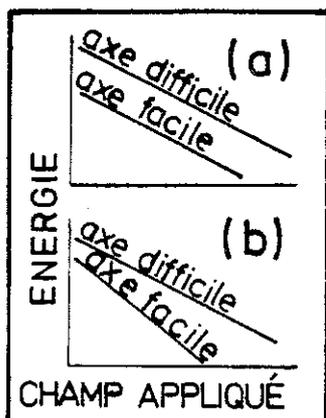


Figure I-16

dant de la direction de celui-ci (ce qui se traduit par des pentes presque égales) : pour les composés de cette catégorie, tel  $TbAl_2$  (cf. paragraphe précédent), l'anisotropie de l'énergie libre (mesurée par la distance entre les deux courbes, parallèlement à l'axe des ordonnées) est pratiquement indépendante du champ appliqué ; dans le second cas (figure I-16b) l'anisotropie du moment magnétique est grande et l'anisotropie de l'énergie croît avec le champ : c'est dans cette catégorie que peuvent se ranger  $PrAl_2$  et les composés qui lui ressemblent.

c - Classement des  $RAl_2$  selon l'intensité relative des interactions d'échange et du champ cristallin

A la lumière de tout ce qui a déjà été dit, et en particulier de l'aptitude des processus d'aimantation à révéler le type d'énergie prédominante, il est possible de proposer une telle sorte de classement pour la série que nous avons étudiée ; ainsi, en fonction de l'importance relative croissante des effets de champ cristallin, les composés obtenus respectivement avec Dy, Ho, Nd et Er peuvent être rangés dans cet ordre entre  $GdAl_2$  (aucun effet de champ cristallin) et  $PrAl_2$  (effet maximum : cf. paragraphe précédent).

Les critères de ce classement sont les suivants :

- 1° - présence ou non, sur l'une des courbes d'aimantation obtenues à basse température, d'une cassure visible significative d'un alignement du moment selon la direction du champ,
- 2° - taux d'anisotropie de l'aimantation (mesurée en champ fort) par rapport au moment,
- 3° - taux de réduction du moment observé par rapport à celui de l'ion libre  $R^{3+}$  correspondant.

Le classement cité plus haut ainsi que les éléments chiffrés qui ont permis de l'établir sont rassemblés dans le tableau I-4. Le couplage magnétocristallin s'effectue par l'intermédiaire du moment orbital L, tandis que l'échange couple entre eux les spins S ; nous avons donc porté, dans le même tableau, la valeur du rapport L/S correspondant

à chacun des ions  $R^{3+}$  considérés. Il est à remarquer que ce rapport, d'autant plus grand que les effets relatifs de champ cristallin sont plus forts, rend bien compte du classement obtenu.

Tableau I-4

	GdAl <sub>2</sub>	TbAl <sub>2</sub>	DyAl <sub>2</sub>	HoAl <sub>2</sub>	NdAl <sub>2</sub>	ErAl <sub>2</sub>	PrAl <sub>2</sub>
<u>Critère n° 1</u> cassure visible : axe où elle apparaît : valeur du champ :	-	-oui- [110] ~100 kOe	-oui- [111] ~60 kOe	-oui- <sup>*</sup> [100] ~50 kOe	-oui- [110] ~90 kOe	-oui- [100] ~90 kOe	-non-
<u>Critère n° 2</u> taux d'anisotropie de l'aimantation	-	~1,2 %	1,8 %	5,1 % <sup>*</sup>	5 %	16,6 %	27 %
<u>Critère n° 3</u> taux de réduction du moment par rapport à l'ion libre	-	2 %	2 %	9 %	24 %	14 %	9 %
L/S	0	1	2	3	4	4	5

\*Les critères reportés correspondent à T = 10 K.

Dans le cas de HoAl<sub>2</sub>, le réseau d'isothermes observé à 4,2 K (figure I-4) n'est pas aisément interprétable sans calcul : le fait qu'aucune cassure n'apparaisse sur les courbes d'aimantation ne semble cependant pas indiquer, comme pour PrAl<sub>2</sub>, une prépondérance absolue du champ cristallin par rapport à l'échange. En effet, la pente relativement importante de la courbe obtenue selon l'axe difficile [100] à 4,2 K, et, surtout, l'apparition à 10 K (c'est-à-dire  $\sim T_f/3$ ), selon cette direction, d'une cassure très nette pour un champ de 50 kOe (ordre de grandeur comparable à ce qui est observé pour DyAl<sub>2</sub> à une température correspondant à  $T_f/3$ ), avec une anisotropie de l'aimantation de 5,1 % (voisine de celle qui existe dans NdAl<sub>2</sub> à  $T_f/3$ ), nous ont conduit à situer ce composé en milieu de tableau. Cette situation pourra être vérifiée plus loin par le calcul.

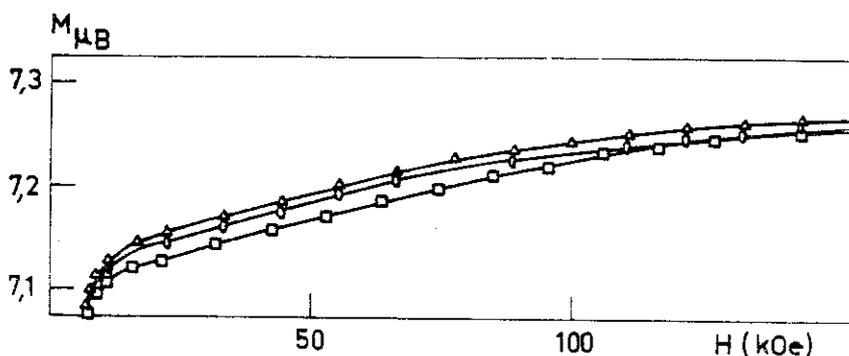
## 2 - L'anisotropie des $RAl_2$ : ses origines, son évaluation

### a - Cas de $GdAl_2$

Sur le gadolinium, qui se trouve dans un état S ( $L = 0$ ), le champ cristallin ne doit avoir aucun effet ; l'impossibilité où nous sommes de déceler une quelconque anisotropie magnétocristalline dans  $GdAl_2$  à partir des mesures d'aimantation en champ faible prouve d'ailleurs, compte-tenu de la précision expérimentale, que l'anisotropie de l'énergie ne peut y excéder  $5 \cdot 10^5$  ergs/cm<sup>3</sup> (cf., page 19).

Toutefois, lorsqu'un champ relativement fort ( $\geq 10$  kOe) est appliqué selon les trois directions cristallographiques principales, il permet de mettre en évidence une susceptibilité de l'ordre de  $0,1 \mu_B$  pour 100 kOe ainsi qu'une anisotropie de l'aimantation dont la valeur maximale peut être chiffrée à  $2,5 \cdot 10^{-2} \mu_B$ , soit à peu près  $3,5 \text{ ‰}$  du moment à saturation (figure I-17) ; pour la gamme entière des champs appliqués,  $H \geq 10$  kOe, l'aimantation mesurée est la plus grande selon [111] et la plus petite selon [100]. D'autre part l'axe [111] a été reconnu de facile aimantation par R.M.N. (KAPLAN et al, 1973) et ce résultat a été confirmé à partir des mesures de couples effectuées sur monocristal (BURD et LEE, 1977). Une énergie d'anisotropie existe donc dans  $GdAl_2$  que les constantes d'anisotropie déterminées par la dernière expérience citée (mesure de couples), permettent d'évaluer à  $\sim 10^5$  ergs/cm<sup>3</sup>, c'est-à-dire compatibles avec nos résultats.

Figure I-17''



L'origine de cette anisotropie, comme celle de la susceptibilité observée en champs forts, sont difficiles à définir. Un ordre légèrement non colinéaire des moments peut être envisagé, à l'image de ceux qui existent dans certains autres composés avec le gadolinium tels  $Gd_2Al$ , où nous avons pu le déceler indirectement (BARBARA et al, 1974), ou  $GdMg$ , où il a été directement mis en évidence par diffraction des neutrons (MORIN et al, 1978). Cependant la cause de cette éventuelle non colinéarité ou d'un autre phénomène expliquant la susceptibilité superposée et

l'anisotropie reste encore à éclaircir. A notre avis, l'hypothèse la plus envisageable est sans doute l'anisotropie de l'échange associée à un faible caractère 5d de la bande de conduction.

b - Cas de  $TbAl_2$  : approximation de Trammell

Sur la figure I-18, nous avons reporté, en fonction du champ magnétique appliqué selon les trois directions cristallographiques, les variations de l'aimantation de  $TbAl_2$  pour quelques températures inférieures à la température d'ordre. L'aire comprise entre chaque courbe isotherme et la droite de saturation afférente extrapolée jusqu'au point de champ interne nul, mesure l'énergie nécessaire à l'aimantation d'un monocristal selon la direction considérée.

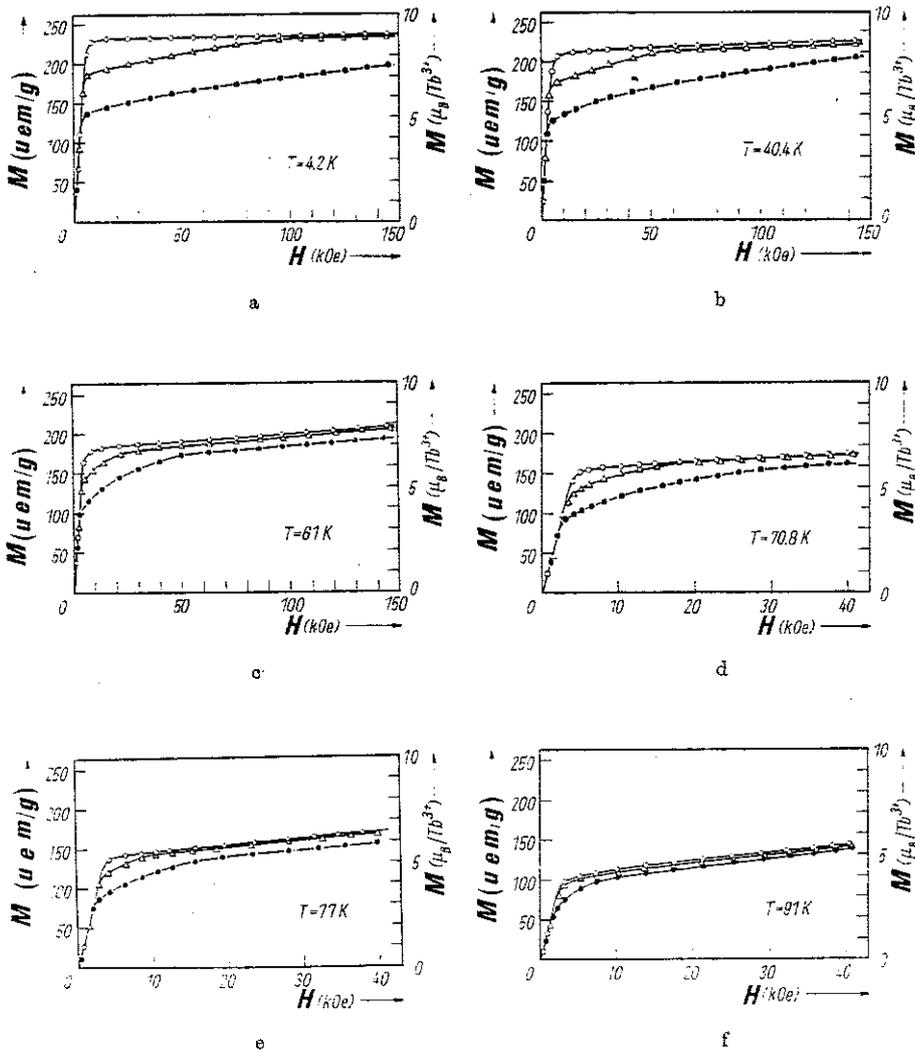


Figure I-18

La figure I-19 représente la variation thermique de l'anisotropie de l'énergie magnétocristalline ainsi mesurée, entre les deux directions de difficile aimantation et la direction facile, soit

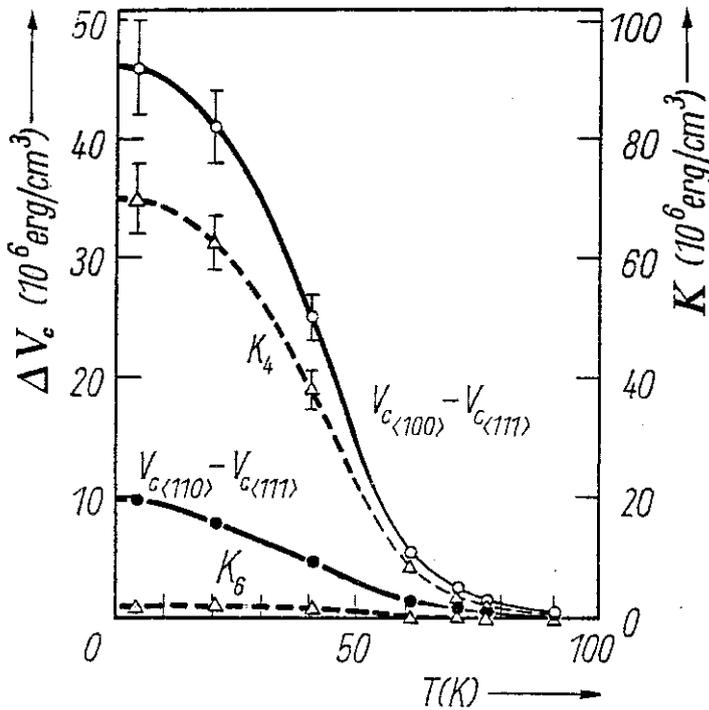


Figure I-19

$V_c[100] - V_c[111]$  et  $V_c[110] - V_c[111]$  dans la notation de Trammell. La première de ces courbes décroît d'abord faiblement entre 4,2 K et 20 K, beaucoup plus fortement entre 30 K et 60 K, puis elle s'annule lentement lorsque la température s'élève.  $V_c[110] - V_c[111]$  décroît plus rapidement que la précédente et tend vers zéro dès 70 K.

Conformément à ce qui a été dit plus haut (cf. page 26 et figure I-14), cette énergie peut être reliée à l'anisotropie de l'énergie libre :

Lorsque pour un ion terre rare en symétrie cubique dominant les effets de l'énergie d'échange qui, dans le domaine ordonné, tendent à stabiliser le moment maximum de l'ion, quelle que soit la direction des moments, et que le rôle du champ cristallin se réduit alors à lever la dégénérescence directionnelle du moment, la théorie semi-classique, développée par TRAMMELL (1963), ou sous une autre forme par CALLEN et CALLEN (1966), permet d'exprimer simplement l'énergie magnétocristalline en fonction des cosinus directeurs de l'aimantation par l'intermédiaire de deux constantes  $K_4(T)$  et  $K_6(T)$ , qui caractérisent l'anisotropie à chaque température. Ainsi :

$$V_c[xyz] = K_4(T) \left[ x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} \right] + K_6(T) \left[ 11(x^6 + y^6 + z^6) - 15(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{30}{7} \right]$$

avec  $x^2 + y^2 + z^2 = 1$  (cosinus directeurs de l'aimantation).

Compte tenu de la faible anisotropie de l'aimantation observée dans  $TbAl_2$  nous avons considéré que ce composé entre dans le cadre de l'hypothèse précédente. L'anisotropie de l'énergie entre les axes de difficile aimantation et la direction de facile aimantation peut alors s'écrire en fonction de  $K_4$  et  $K_6$  comme suit :

$$\begin{aligned} V_c[100] - V_c[111] &= (2/3)K_4 - (2/9)K_6 \\ V_c[110] - V_c[111] &= (1/6)K_4 - (35/36)K_6. \end{aligned} \quad (\text{TRAMMELL, 1963})$$

On en déduit les constantes  $K_4$  et  $K_6$  dont les variations thermiques ont été portées en trait interrompu sur la figure I-19. Partout où la précision est suffisante  $K_4(T)$  et  $K_6(T)$  ont été trouvées positives ; le rapport  $K_6(T)/K_4(T)$ , sensiblement constant et de l'ordre de  $3.10^{-2}$  au-dessous de 40 K, décroît brusquement vers 50 K car  $K_6(T)$  diminue plus rapidement que  $K_4(T)$  ; cette dernière constante évolue approximativement avec la température selon la loi de Callen et Callen (CALLEN et CALLEN, 1966).

La valeur à 0 K de ces constantes,  $K_4(0) = 7,0.10^7$  erg/cm<sup>3</sup> et  $K_6(0) = 17,0.10^5$  erg/cm<sup>3</sup>, permet de calculer le minimum d'énergie nécessaire à l'excitation du mode acoustique des ondes de spin, qui a été trouvé égal à 1,1 meV (valeur expérimentale :  $\Delta \# 1,6$  meV, cf. page 22).

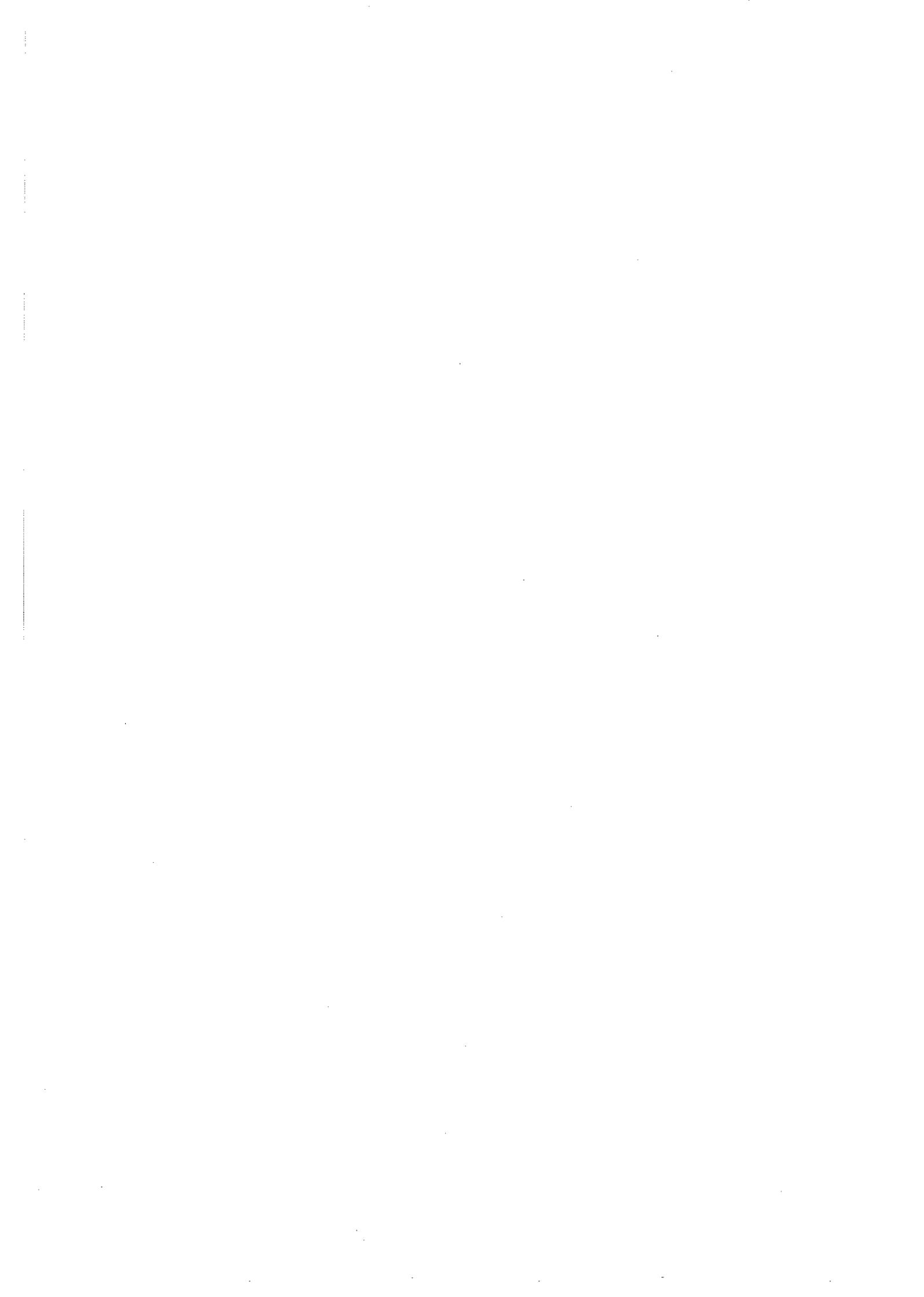
Les paramètres de champ cristallin  $B_4$  et  $B_6$  définis plus loin (cf. page 41) sont reliés aux constantes d'anisotropie  $K_4$  et  $K_6$  (TRAMMELL, 1963) ; ceux que nous avons ainsi obtenus pour TbAl<sub>2</sub>,  $B_4 = 2.10^{-4}$  meV et  $B_6 = 0,2.10^{-6}$  meV, sont très voisins des paramètres  $B_4$  et  $B_6$  que la méthode générale (cf. seconde partie, chapitre II) a permis de déterminer :  $B_4 = 3,0.10^{-4}$  meV et  $B_6 = 0,25.10^{-6}$  meV.

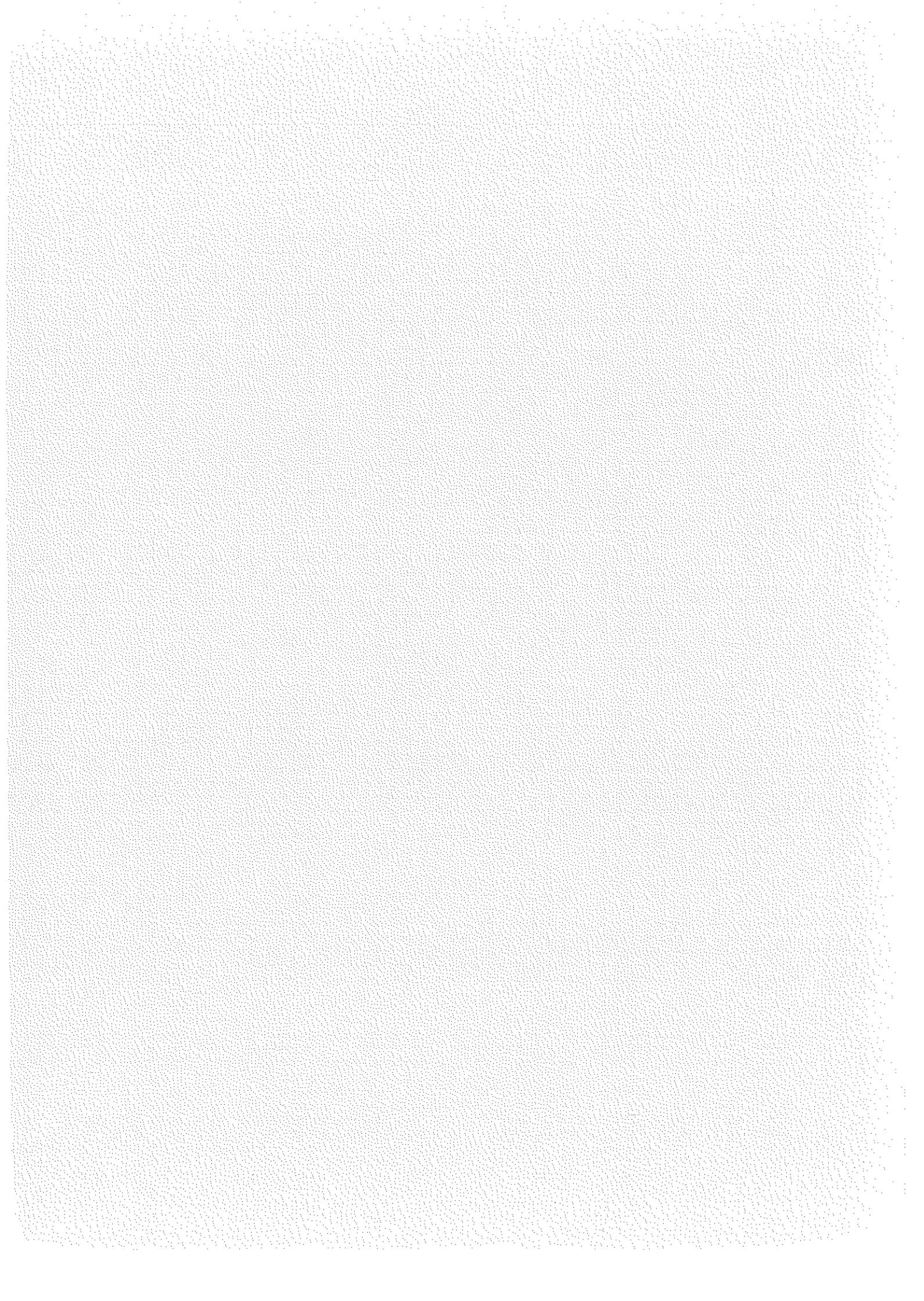
### c - Cas général

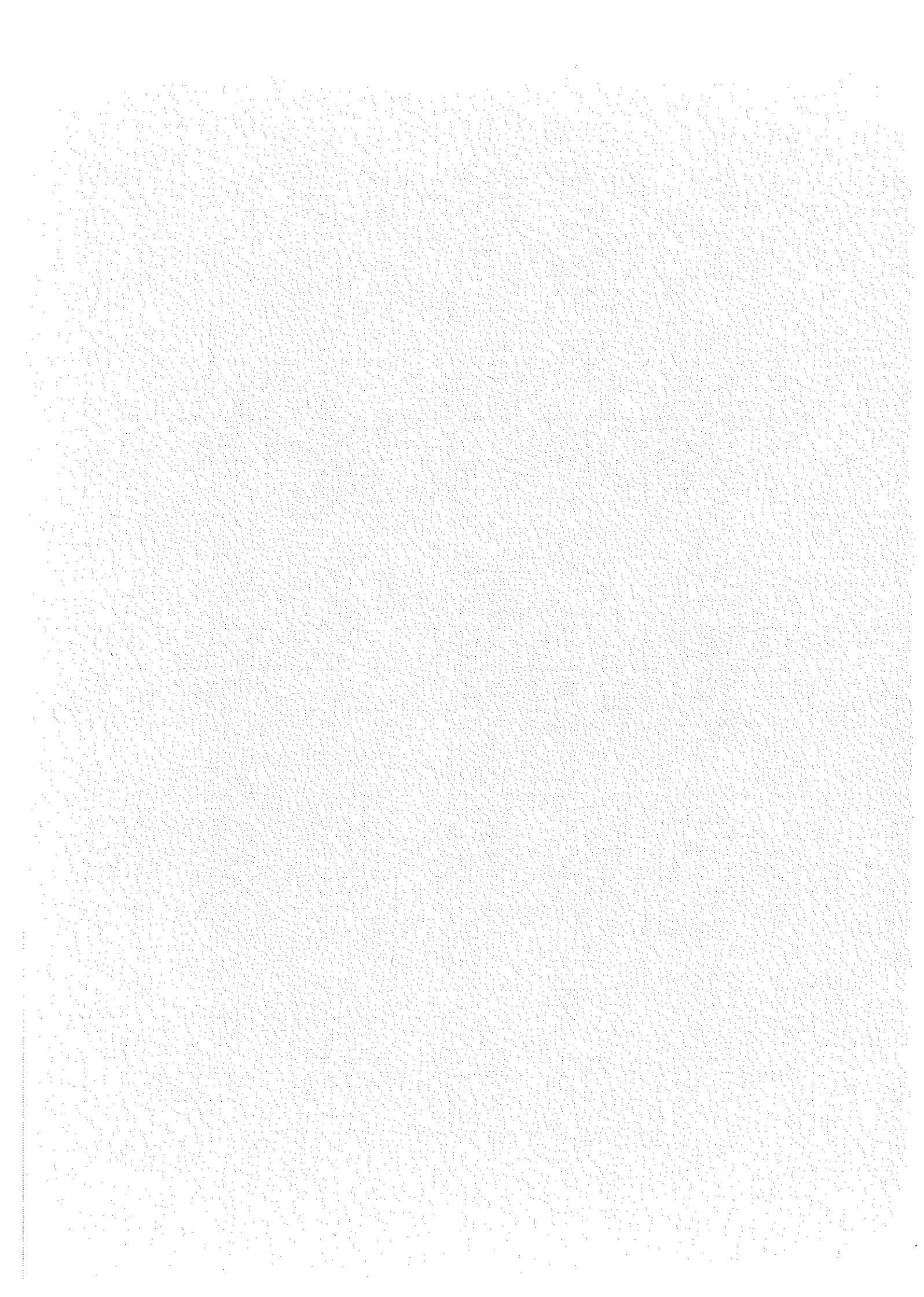
Lorsque les hypothèses des approximations de Brillouin ou Trammell ne correspondent pas à la réalité expérimentale - par exemple quand existe une réduction de moment ou une anisotropie de l'aimantation notables - l'étude quantitative des comportements observés passe par une analyse plus complexe, s'appuyant sur un modèle suffisamment précis qui doit prendre en compte, au même niveau, le champ cristallin et l'échange.

Un traitement quantique de ces deux effets est donc indispensable au même ordre de perturbation, ce qui, dans le cas général ne peut se faire que numériquement.

La seconde partie de notre travail est consacrée à cette étude.







DEUXIEME PARTIE

ETUDE QUANTITATIVE DES  $RAL_2$  FERROMAGNETIQUES

Depuis que BETHE (1929) a montré que, pour un atome dans un cristal, les valeurs propres de l'Hamiltonien, qui décrit une couche électronique incomplète, peuvent être classées suivant les représentations irréductibles du groupe ponctuel du site, la théorie du champ cristallin a fait d'énormes progrès. Il est devenu aisé d'en faire usage; surtout en ce qui concerne la couche 4f, de nombreux articles étant parus (HUTCHINGS, 1964 ; NEWMAN, 1971 ; et les références qu'ils contiennent) qui explicitent un formalisme simple pour décrire le champ cristallin dans les systèmes de terre rare et fournissent même une aide substantielle dans les applications pratiques.

C'est à partir de ces éléments, et en étroite collaboration avec plusieurs autres équipes du laboratoire travaillant elles aussi sur des composés de terre rare, qu'au fur et à mesure des besoins nous avons affiné les méthodes de calcul classiques pour que l'outil mathématique dont la présentation rapide ouvre cette étude, permette d'accéder le plus précisément possible aux grandeurs physiques à analyser.

Cependant, autant la description du champ cristallin est relativement bien connue, autant son calcul à partir de théories microscopiques est encore loin d'être totalement éclairci, car il nécessite une connaissance approfondie de la structure de bande (SCHMITT, 1979). Quelques modèles simples, comme par exemple le modèle des charges ponctuelles, réussissent, dans un nombre restreint de cas (les isolants par

exemple), à donner des résultats corrects. Le plus souvent ce n'est qu'à l'aide de paramètres phénoménologiques que l'on peut adapter le modèle à l'expérience. L'étude des propriétés magnétiques des  $RAI_2$ , objet du troisième chapitre de cette partie, nécessite donc la détermination préalable de ces paramètres (chapitre 2).

## C H A P I T R E    I

### LE MODÈLE UTILISÉ : PRÉSENTATION DE L'OUTIL MATHÉMATIQUE

Sur la couche 4f des ions  $R^{3+}$ , très asphérique mais profonde et protégée par les couches 5p et 6s, le couplage spin-orbite  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  définit un ensemble de niveaux multiplets caractérisés par les nombres quantiques L, S et J. Vis à vis de ce couplage, les effets de la symétrie de l'environnement (représentés par le champ cristallin) ou des interactions d'échange sont relativement faibles et n'en constituent qu'une perturbation.

L'action du champ cristallin sera de lever partiellement la dégénérescence de ces multiplets, tandis que, par effet Zeeman dû aux interactions d'échange et au champ extérieur appliqué, seront totalement levées les dégénérescences restantes.

#### A - FORMALISME DU COUPLAGE MAGNETOCRISTALLIN

Le potentiel électrostatique  $V(r)$  vu par un électron 4f et dû à la distribution de charges de l'environnement peut être développé en fonction des multipôles de l'électron 4f, et donc des harmoniques sphériques  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ , où  $\theta, \varphi$  ainsi que  $r$  définissent les coordonnées de l'électron 4f considéré :

$$V(r) = \sum_{l,m} \gamma_{lm} r^l Y_l^m(\theta, \varphi)$$

La sommation est limitée à  $l \leq 6$  puisqu'un électron 4f, pour lequel  $l = 3$ , ne peut avoir de multipôles d'ordre supérieur à 2l ; quant à m il est compris entre +1 et -1.

Les coefficients  $\gamma_{1m}$  du développement de  $V(r)$  ne peuvent être entièrement explicités que si l'on connaît la distribution des charges environnantes (par exemple, lorsqu'il est valide, à l'aide du modèle des charges ponctuelles).

Pour la couche 4f, l'énergie potentielle de l'ion  $R^{3+}$  dans le champ électrique du cristal est obtenue en sommant sur tous les électrons, indicés  $i$ , de cette couche, soit :

$$\mathcal{H}_c = e \sum_i V(r_i).$$

Cette énergie de couplage magnétocristallin étant généralement beaucoup plus faible que celle qui provient de l'interaction spin-orbite, nous sommes limités, dans le calcul des éléments de matrice de  $\mathcal{H}_c$  au multiplet fondamental  $J = L \pm S$ . Cette restriction simplifie considérablement les calculs. Ainsi que l'a démontré STEVENS (1952), la somme des polynômes en  $x_i, y_i, z_i$  (composantes de  $\vec{r}_i$ ) qui interviennent dans l'équation ci-dessus peut être remplacée par une somme de polynômes, fonctions des opérateurs  $J_x, J_y$  et  $J_z$  qui ont les mêmes propriétés de transformation que l'expression originale.

Il n'est pas utile de rappeler ici les règles qui régissent le passage d'une expression de la forme  $\sum_i f(x_i, y_i, z_i)$  à l'expression de l'opérateur équivalent  $O_1^m$  - selon la convention adoptée par ELLIOTT et STEVENS (1953 a et b) - ; elles peuvent être trouvées dans l'article de HUTCHINGS (1964) par exemple, ainsi que la liste complète des  $O_1^m$  obtenus ; il convient toutefois de signaler que les  $r_i^1$  doivent être remplacés par les moyennes  $\langle r^1 \rangle$  sur les fonctions d'onde 4f.

L'opérateur énergie de champ cristallin s'écrit alors sous la forme :

$$\mathcal{H}_c = \sum_{1,m} A_1^m \langle r^1 \rangle \Theta_1 O_1^m$$

où  $\Theta_1$  représente les différentes constantes de proportionnalité  $\alpha_J, \beta_J$ , et  $\gamma_J$  correspondant respectivement aux polynômes de degré 2, 4 et 6 ; ELLIOTT (1972) en a donné la valeur pour la plupart des terres rares. Quant aux quantités notées  $A_1^m$ , elles sont caractéristiques de la distribution des charges environnantes. Ce sont elles qui, le plus souvent, doivent être considérées comme des paramètres empiriques.

Dans la notation la plus communément utilisée, on pose :

$$A_1^m \langle r^1 \rangle \Theta_1 = B_1^m$$

d'où : 
$$\mathcal{H}_c = \sum_{1,m} B_1^m O_1^m$$

Ainsi, pour un ion terre rare dans un site de symétrie cubique, l'opérateur énergie magnétocristalline vaut :

$$\mathcal{H}_c = B_4 O_4 + B_6 O_6$$

$O_4$  et  $O_6$  étant respectivement des combinaisons linéaires des opérateurs équivalents de Stevens de type  $O_4^m$  et  $O_6^m$ . Ces combinaisons dépendent du repère choisi (HUTCHINGS, 1964).

Une autre forme d'écriture a été proposée par LEA, LEASK et WOLF (1962) :

$$\mathcal{H}_c = W \left[ x \frac{O_4}{F_4} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F_6} \right]$$

qui fait de  $W$  un facteur d'échelle de l'énergie et fait tenir à  $x$  (compris entre  $-1$  et  $+1$ ) le rôle de taux relatif des termes d'ordre 4 et d'ordre 6.

Ces deux paramètres sont définis de la manière suivante :

$$Wx = B_4 F_4$$

$$W(1 - |x|) = B_6 F_6$$

$F_4$  et  $F_6$  étant des facteurs communs à tous les éléments de matrice dont les valeurs, pour chaque terre rare, ont été tabulées (LEA et al, 1962).

## B - FORMALISME DES TERMES "ZEEMAN" : INTERACTIONS D'ECHANGE ET

### CHAMP APPLIQUE

L'état d'ordre dans les matériaux magnétiques provient des interactions d'échange entre spins atomiques dont le terme généralement prépondérant s'écrit sous la forme  $-2 \mathcal{J}_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$  (Heisenberg), où  $\mathcal{J}_{ij}$  ne dépend que de la distance entre les spins, ce qui revient à considérer a priori cette interaction comme isotrope.

Si l'on se place dans le cadre d'un modèle à un ion, c'est-à-dire en faisant l'hypothèse que l'énergie microscopique est complètement déterminée par les états quantiques du seul ion considéré (WOLF, 1957 ; YOSIDA et al, 1957 ; FOLEN et RADO, 1958 ; KANAMORI, 1963), l'interaction d'échange entre l'ion et ses voisins est alors représentée par un champ effectif,  $\vec{H}_{\text{eff}}$  agissant sur le moment de l'ion. Cette interaction s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{éch}} = - g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{H}_{\text{eff}}$$

avec  $\vec{J}$  : opérateur moment cinétique,  
et  $g_J$  : facteur de Landé.

$\vec{H}_{\text{eff}}$  peut être considéré comme un champ moléculaire local qui dépend de la valeur instantanée des moments ; l'hypothèse de Weiss consiste à le considérer comme un champ moléculaire constant,  $\vec{H}_m$ , dont la valeur serait  $\langle \vec{H}_{\text{eff}} \rangle_T$ . On a alors :

$$\vec{H}_m = \lambda \vec{M} = \lambda g_J \mu_B \langle \vec{J} \rangle$$

où  $\lambda$ , coefficient de champ moléculaire, mesure l'intensité des interactions d'échange et peut être relié,

- soit à la température de Curie paramagnétique,  $\Theta_p$ , par la relation  $\Theta_p = \lambda C$  (où  $C$  est la constante de Curie), lorsque le comportement paramagnétique est conforme à la loi de Curie-Weiss,
- soit, plus généralement, à la valeur que prend la susceptibilité  $\chi_{CC}$ , calculée, pour une température égale à la température de disparition du ferromagnétisme  $T_f$ , en supposant une absence totale d'interactions d'échange et la présence du seul champ cristallin défini par  $B_4$  et  $B_6$  (ou  $W$  et  $x$ ). En effet, à cette température, l'inverse de la susceptibilité  $1/\chi(T_f)$  est voisine de zéro. Or, avec la définition précédente de  $\chi_{CC}$ ,

$$\frac{1}{\chi(T)} = \frac{1}{\chi_{CC}(T)} - \lambda.$$

Entre le champ cristallin et le champ moléculaire existe donc la relation suivante :

$$\lambda \chi_{CC}(T_f) = 1.$$

Pour un site de symétrie cubique, la susceptibilité de champ cristallin  $\chi_{CC}$  est isotrope (BLEANEY, 1963).

Pour passer de l'Hamiltonien de type Heisenberg  $-2 \sum_{i>j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  à l'Hamiltonien d'échange dans l'approximation du champ moléculaire il faut tenir compte de la manière dont sont effectuées les sommations sur les indices  $i$  et  $j$ . Dans un cas la sommation est faite sur tous les couples  $(i, j)$  - cas Heisenberg - alors que, en champ moléculaire, chaque couple est généralement compté deux fois : première sommation sur  $i$ , seconde sur tous les voisins de chaque atome  $i$ . Il convient donc de ne pas omettre dans ce deuxième cas le terme correctif :

$$-\frac{1}{2} \lambda M^2 = -\frac{1}{2} \lambda g_J^2 \mu_B^2 \langle \vec{J} \rangle^2.$$

La description des interactions d'échange peut donc être faite par l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H}_{\text{éch}} = -g_J \mu_B \vec{H}_m \cdot \vec{J} + \frac{1}{2} \lambda M^2$$

soit 
$$\mathcal{H}_{\text{éch}} = -\lambda g_J^2 \mu_B^2 \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{J} + \frac{1}{2} \lambda g_J^2 \mu_B^2 \langle \vec{J} \rangle^2$$

avec : 
$$\lambda = \chi_{cc}^{-1} (B_4, B_6, T = T_f)$$

Nous rappelons que,  $\lambda$  peut aussi être exprimé à partir de la température de Curie paramagnétique  $\theta_p$  si celle-ci est correctement déterminée dans le cadre d'une loi de Curie-Weiss comme suit :

$$\lambda = \frac{3\theta_p}{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}$$

Les deux expressions de  $\lambda$  seront comparées au cours de l'étude (cf. page 88).

Quant au champ extérieur appliqué  $\vec{H}_{\text{ex}}$ , son effet est pris en compte simplement par un opérateur énergie de la forme :

$$\mathcal{H}_{H_{\text{ex}}} = -\vec{M} \cdot \vec{H}_{\text{ex}}$$

ou 
$$\mathcal{H}_{H_{\text{ex}}} = -g_J \mu_B \vec{H}_{\text{ex}} \cdot \vec{J}.$$

C - OUTIL MATHEMATIQUE GLOBAL

1 - Les Hamiltoniens

a - Hamiltonien à trois paramètres

Dans le cadre des approximations précédemment définies pour décrire un système d'ions terres rares, situés dans des sites de symétrie cubique non déformés et en interaction d'échange mutuelle, - ces effets agissant au même ordre de perturbation sur le multiplet fondamental,  $J = L \pm S$ , provenant du couplage spin-orbite -, nous avons utilisé l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H}^{(3)} = B_4 O_4 + B_6 O_6 - \lambda g_J^2 \mu_B^2 \langle \vec{J} \rangle \vec{J} + \frac{1}{2} \lambda g_J^2 \mu_B^2 \langle \vec{J} \rangle^2 - g_J \mu_B \vec{H}_{ex} \cdot \vec{J}$$

Il dépend, au plus, de 3 paramètres : les deux paramètres de champ cristallin  $B_4$  et  $B_6$  (ou W et x dans la notation de LEA, LEASK et WOLF (1962)) et le paramètre d'échange  $\lambda$ . Nous avons vu que ce dernier peut être lui-même rattaché à  $B_4$  et  $B_6$  ainsi qu'à la température de Curie ferromagnétique  $T_f$  obtenue expérimentalement ; entre la valeur de  $T_f$  déterminée précédemment à partir d'une définition précise (cf. page 17) et la valeur de la température où la susceptibilité diverge (celle qui permet de calculer  $\lambda$ ) il peut y avoir un écart de l'ordre de  $\pm 1^\circ$  dont nous avons à tenir compte; toutefois si, négligeant cette légère imprécision, on considère  $T_f$  comme connu, le nombre de paramètres à déterminer dans le cadre de ce modèle simple se réduit donc en fait à deux :  $B_4$  et  $B_6$ .

b - Hamiltonien à cinq paramètres

Si, en raison d'interactions magnétoélastiques associées au couplage coulombien des électrons 4f avec la bande de conduction (TSUYA et al, 1964), la symétrie du site  $R^{3+}$  n'est plus tout à fait cubique, le modèle précédent peut être affiné par l'introduction de termes supplémentaires ; dans ces conditions on doit aussi prendre en compte le couplage biquadratique qui intervient au même ordre d'approximation.

Un tel Hamiltonien, que nous noterons  $\mathcal{H}^{(5)}$ , doit donc être de la forme :

$$\mathcal{H}^{(5)} = \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{m_1} + \mathcal{H}_{m_2} + \mathcal{H}_{m.e.} + E_e$$

La somme des deux premiers termes,  $\mathcal{H}_c$  : opérateur énergie d'anisotropie magnétocristalline et  $\mathcal{H}_{m_1}$  : opérateur énergie d'échange (type Heisenberg) plus énergie de couplage avec le champ extérieur appliqué correspond à l'Hamiltonien  $\mathcal{H}^{(3)}$  explicité plus haut :

$$\mathcal{H}^{(3)} = \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{m_1}$$

Les termes nouveaux sont :

$\mathcal{H}_{m.e.}$  : opérateur énergie magnétoélastique (terme de réseau)

$\mathcal{H}_{m_2}$  : terme complémentaire, représentant le couplage quadrupolaire

$E_e$  : énergie élastique (terme de réseau).

### 1 - Ecriture des termes de réseau

Comme CALLEN et CALLEN (1963) nous avons construit l'Hamiltonien de réseau,

$$\mathcal{H}_R = E_e + \mathcal{H}_{m.e.} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} C_{0}^{\mu} \sum_i (\epsilon_i^{\mu,0})^2 - \sum_{\mu} B_{0,2}^{\mu} \sum_i \epsilon_i^{\mu,0} \mathcal{K}_i^{\mu,2}$$

pour des contraintes externes seulement, à partir d'invariants et de coefficients phénoménologiques définis ci-dessous :

- les  $\epsilon_i^{\mu,j}$  sont les diverses composantes de la déformation du cristal, obtenues par combinaisons linéaires des six composantes classiques du type  $\epsilon_{xx}$  et  $\epsilon_{xy}$  (CALLEN et CALLEN, 1963). Cependant, il convient de signaler que les  $\epsilon_{xy}$  utilisés sont des composantes tensorielles définies à partir des composantes du vecteur déplacement  $\vec{u}$  par :

$$\epsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right)$$

(CALLEN et CALLEN, 1965 ; DE LACHEISSERIE, 1970).

et pas celles, non tensorielles, définies par Voigt dont Callen et Callen font usage dans leurs calculs de 1963. Ces  $\epsilon_i^{\mu,j}$  appartiennent à l'une des trois représentations irréductibles  $\Gamma_{\mu}$  (avec  $\mu = \alpha, \gamma$  ou  $\epsilon$ ) du groupe cubique ; l'indice  $i$  peut prendre toutes les valeurs entières entre 1 et la dimension maximum de la représentation (pour  $\Gamma_{\alpha}$  la dimension maximum est 1, pour  $\Gamma_{\gamma}$  et  $\Gamma_{\epsilon}$  elle est respectivement 2 et 3) ; enfin  $j$  qui dénombre les diverses coordonnées d'un type donné vaut zéro pour des contraintes extérieures.

- Les constantes  $C_j$  (avec  $j = 0$ ) sont reliées aux constantes élastiques conventionnelles  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  comme suit :

$$C_0^\alpha = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12})$$

$$C_0^\gamma = \frac{2}{15} (C_{11} - C_{12})$$

$$C_0^\epsilon = 4C_{44}$$

(à cause de la définition tensorielle des  $\epsilon_{xy}$  (CALLEN et CALLEN, 1965)).

- Les  $\mathcal{K}_1^{\mu,1}$  (Callen et Callen, 1963) de degré 1, appartiennent à la représentation irréductible  $\Gamma_\mu$  et sont des combinaisons linéaires des opérateurs tensoriels sphériques. Seules les représentations  $\Gamma_\gamma$  et  $\Gamma_\epsilon$  contiennent des termes d'ordre 2.  $\Gamma_\alpha$  est isotrope.
- Les constantes  $B_{j,1}^\mu$  sont des coefficients phénoménologiques du couplage magnétoélastique.

Limité au terme à un ion et en négligeant la modification des termes du quatrième et du sixième ordre, l'Hamiltonien magnétoélastique peut être développé comme suit, en fonction des opérateurs sphériques de Stevens d'ordre 2 :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{m.e.} = & - \frac{n_2^2}{\sqrt{6}} B_{0,2}^\gamma (\epsilon_1^{\gamma,0} \epsilon_2^{\gamma,0} + \sqrt{3} \epsilon_2^{\gamma,0} \epsilon_2^{\gamma,0}) \\ & - \sqrt{2} n_2^2 B_{0,2}^\epsilon (\epsilon_1^{\epsilon,0} P_{yz} + \epsilon_2^{\epsilon,0} P_{xz} + \epsilon_3^{\epsilon,0} P_{xy}) \end{aligned}$$

avec :  $\epsilon_1^{\gamma,0} = \sqrt{5} (\epsilon_{zz} - \frac{\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}}{2})$

$$\epsilon_2^{\gamma,0} = \frac{\sqrt{15}}{2} (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})$$

$$\epsilon_1^{\epsilon,0} = \epsilon_{yz}, \quad \epsilon_2^{\epsilon,0} = \epsilon_{zx}, \quad \epsilon_3^{\epsilon,0} = \epsilon_{xy}$$

$$P_{xy} = \frac{1}{2} (J_x J_y + J_y J_x) \text{ et les définitions cycliques}$$

et  $n_2^2$  : coefficient fonction de J (CALLEN et CALLEN, 1963).

Remarque Une autre définition des modes de déformation externe est souvent rencontrée dans la littérature (MORIN et al, 1979 ; MULLEN et al, 1974) selon laquelle :

$$\varepsilon_2 = \frac{2}{\sqrt{30}} \varepsilon_2^{\gamma,0}, \quad \varepsilon_3 = \frac{2}{\sqrt{30}} \varepsilon_1^{\gamma,0}, \quad \varepsilon_{4,i} = \sqrt{2} \varepsilon_i^{\varepsilon,0}$$

Dans ce cas les coefficients élastiques utilisés valent :

$$C_0^{\gamma} = C_{11} - C_{12} \text{ et } C_0^{\varepsilon} = 2C_{44}.$$

Si l'on ajoute à l'énergie magnétoélastique ainsi exprimée l'énergie élastique  $E_e$ , que l'on minimise le tout par rapport aux  $\varepsilon_i^{\mu,0}$ , on peut écrire les déformations en fonction des valeurs moyennes des opérateurs de Stevens.

En remplaçant les  $\varepsilon_i^{\mu,0}$  par leurs valeurs ainsi exprimées, on obtient :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{m.e.} = & - \frac{B_1}{(C_{11} - C_{12})_0} (\langle O_2^0 \rangle O_2^0 + 3 \langle O_2^2 \rangle O_2^2) \\ & - \frac{B_2}{4(C_{44})_0} (\langle P_{xy} \rangle P_{xy} + \langle P_{yz} \rangle P_{yz} + \langle P_{zx} \rangle P_{zx}) \end{aligned}$$

De la même façon l'énergie élastique peut être écrite comme une somme de carrés de valeurs moyennes d'opérateurs du 2e ordre :

$$E_e = \frac{B_1^2}{15(C_{11} - C_{12})_0} (\langle O_2^0 \rangle^2 + 3 \langle O_2^2 \rangle^2) + \frac{B_2^2}{8(C_{44})_0} (\langle P_{xy} \rangle^2 + \langle P_{yz} \rangle^2 + \langle P_{zx} \rangle^2)$$

avec  $B_1 = \frac{15}{2} \frac{n_2^2}{\sqrt{6}} B_{0,2}^{\gamma}$  et  $B_2 = \sqrt{2} n_2^2 B_{0,2}^{\varepsilon}$ .

## 2 - Ecriture du terme complémentaire d'énergie magnétique

Le couplage quadrupolaire, peut être représenté en symétrie cubique par un terme de la forme :

$$\mathcal{H}_Q = - \sum_{i>j} K_{ij} (3Q_i Q_j + P_i P_j) - \sum_{i>j} K'_{ij} (P_i^{xy} P_j^{xy} + P_i^{yz} P_j^{yz} + P_i^{zx} P_j^{zx})$$

(SIVARDIERE, 1975)

où les indices  $i$  et  $j$  repèrent les ions en interaction et avec les définitions suivantes :

$$Q = J_z^2 - \frac{1}{3} J(J+1) \quad P = J_x^2 - J_y^2$$

et  $P^{xy} = J_x J_y + J_y J_x$  et les définitions cycliques.

En passant aux opérateurs de Stevens d'ordre 2 correspondants, tels que

$$O_2^0 = 3Q \quad O_2^2 = P$$

$$P^{xy} = 2P_{xy} \quad P^{yz} = 2P_{yz} \quad P^{zx} = 2P_{zx}$$

On obtient :

$$\mathcal{H}_Q = -\frac{1}{3} \sum_{i>j} K_{ij} \left[ O_2^0(i) \cdot O_2^0(j) + 3 O_2^2(i) \cdot O_2^2(j) \right] \\ - 4 \sum_{i>j} K'_{ij} \left[ P_{xy}(i) P_{xy}(j) + P_{yz}(i) P_{yz}(j) + P_{zx}(i) P_{zx}(j) \right]$$

Traité dans l'approximation du champ moléculaire, à l'exemple de ce qui a été fait pour l'échange de type "Heisenberg", le couplage quadrupolaire peut donc être représenté par le terme suivant :

$$\mathcal{H}_Q = -K_1 (\langle O_2^0 \rangle \cdot O_2^0 + 3 \langle O_2^2 \rangle \cdot O_2^2) - K_2 (\langle P_{xy} \rangle P_{xy} + \langle P_{yz} \rangle P_{yz} + \langle P_{zx} \rangle P_{zx})$$

### 3 - Regroupement des termes : Hamiltonien $\mathcal{H}^{(5)}$

Il apparaît que les termes d'énergie magnétoélastique  $\mathcal{H}_{m.e.}$  et de couplage quadrupolaire  $\mathcal{H}_Q$  sont isomorphes ; ils peuvent donc être regroupés comme suit :

$$\mathcal{H}_{m.e.} + \mathcal{H}_Q = -G_1 (\langle O_2^0 \rangle \cdot O_2^0 + 3 \langle O_2^2 \rangle \cdot O_2^2) \\ - G_2 (\langle P_{xy} \rangle P_{xy} + \langle P_{yz} \rangle P_{yz} + \langle P_{zx} \rangle P_{zx})$$

$$\text{si } G_1 = K_1 + \frac{B_1}{(C_{11} - C_{12})_0} \quad \text{et} \quad G_2 = K_2 + \frac{B_2}{4(C_{44})_0}$$

les  $(C)_0$  étant les constantes élastiques fondamentales en l'absence d'interactions magnétiques.

L'Hamiltonien complet s'exprime, dans le repère défini par les 3 axes quaternaires, de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(5)} = & B_4 O_4 + B_6 O_6 \\ & - \lambda g_{J^{\mu}B}^2 \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{J} + \frac{1}{2} \lambda g_{J^{\mu}B}^2 \langle \vec{J} \rangle^2 - g_{J^{\mu}B} \vec{H}_{ex} \cdot \vec{J} \\ & - G_1 (\langle O_2^0 \rangle O_2^0 + 3 \langle O_2^2 \rangle O_2^2) - G_2 (\langle P_{xy} \rangle P_{xy} + \langle P_{yz} \rangle P_{yz} + \langle P_{zx} \rangle P_{zx}) \\ & + \frac{B_1^2}{15(C_{11}-C_{12})_0} (\langle O_2^0 \rangle^2 + 3 \langle O_2^2 \rangle^2) + \frac{B_2^2}{8(C_{44})_0} (\langle P_{xy} \rangle^2 + \langle P_{yz} \rangle^2 + \langle P_{zx} \rangle^2) \end{aligned}$$

avec dans le repère choisi,  $O_4 = O_4^0 + 5 O_4^4$   
 et  $O_6 = O_6^0 - 21 O_6^4$ .

Les termes, fonction, l'un du carré de  $\langle \vec{J} \rangle$  (donc du carré du moment magnétique), les autres de combinaisons linéaires de carrés d'opérateurs du second ordre (c'est-à-dire du carré des déformations  $\epsilon$ ) sont des termes sans contribution magnétique qui peuvent être omis dans le calcul du moment ; par contre ils doivent obligatoirement intervenir lorsqu'il s'agit d'obtenir des grandeurs physiques telles que énergie moyenne, énergie libre, chaleur spécifique, etc...

Cet Hamiltonien dépend au plus de 5 paramètres :  $B_4$  et  $B_6$  (ou  $W$  et  $x$ ), paramètres de champ cristallin,  $\lambda$ , paramètre d'échange (considéré comme indépendant ou au contraire relié à  $B_4$ ,  $B_6$  et  $T_f$ ), et  $G_1$  et  $G_2$ , qui mesurent les effets magnétoélastiques et de couplage quadrupolaire. On peut noter que de ces deux derniers paramètres, seul  $G_1$  intervient lorsque le moment magnétique est colinéaire aux axes de symétrie d'ordre 4 du cube tandis que  $G_2$  est seul à donner une contribution en cas d'orientation du moment selon une direction d'ordre 3.

## 2 - Méthodes et conditions de calcul

### a - Calcul des grandeurs physiques

Tous les éléments du modèle choisi étant déterminés (c'est-à-dire les opérateurs, les valeurs moyennes d'opérateur et les paramètres), la diagonalisation de l'Hamiltonien correspondant fournit directement les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde.

L'aimantation est alors calculée en décrivant la population des différents niveaux d'énergie sous l'effet de la température à l'aide de la statistique de Boltzman ; ainsi, la probabilité d'occupation du niveau  $i$  est donnée par  $B_i = \frac{1}{Z} \exp(-(E_i - E_0)/k_B T)$ ,  $E_0$  étant l'énergie du niveau fondamental,  $E_i$  l'énergie du niveau  $i$  ( $i^e$  valeur propre) et  $k_B$  la constante de Boltzman.  $Z$ , fonction de partition du système, représente la somme d'états :

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i - E_0}{k_B T}\right).$$

L'aimantation dans la direction du champ appliqué sera donc :

$$M_H = gJ\mu_B \sum_k \langle J_k \rangle h_k$$

où les  $h_k$  sont les cosinus directeurs du champ magnétique appliqué, ( $k$  repérant, dans le système d'axes choisi, les composantes des vecteurs aimantation et champ extérieur), et où  $\langle J_k \rangle = \sum_i B_i \langle i | J_k | i \rangle$ , les états propres  $|i\rangle$  étant associés aux valeurs propres  $E_i$ .

Les moyennes thermiques des opérateurs  $O_2^0$ ,  $O_2^2$ , etc... étant obtenues de la même manière, le calcul doit être conduit de façon à être autocohérent ; c'est-à-dire que  $\langle J_k \rangle$ ,  $\langle O_2^0 \rangle$ ,  $\langle O_2^2 \rangle$ , etc... une fois calculés sont réinjectés, tels quels ou aménagés, dans l'Hamiltonien de départ, à partir duquel de nouvelles moyennes thermiques de ces opérateurs sont recalculées ; ce processus est répété autant de fois que nécessaire jusqu'à la convergence totale du système. Les résultats corrects sont ceux qui correspondent à la dernière boucle.

Les énergies, énergie interne  $U$  et énergie libre  $F$ , sont obtenues, lors de cette dernière boucle,

$$\text{la première par : } U = \sum_i E_i B_i,$$

$$\text{la seconde par : } F = E_0 - T \text{ Log } Z,$$

en tenant compte du terme correctif de champ moléculaire et, s'il y a lieu, de l'énergie élastique du système (cf. page 49).

L'entropie est alors définie par  $S = (U-F)/T$  et la chaleur spécifique s'obtient en dérivant l'énergie interne  $U$  par rapport à la température ; cette opération ne peut généralement s'effectuer que numériquement.

La dernière des grandeurs à laquelle nous ayons cherché à avoir accès est la susceptibilité. Elle a été obtenue dans un modèle limité au seul champ cristallin représenté par l'Hamiltonien  $\mathcal{H}_c$  d'après l'expression de VAN VLECK (1932).

b - Adaptation du calcul à certains problèmes particuliers

Plusieurs types de programme de calcul ont ainsi été mis au point pour répondre, au fur et à mesure des besoins, à certains problèmes posés par l'expérience.

1 - Détermination des axes de facile aimantation et calcul de l'énergie d'anisotropie

Un seul degré de liberté est alors laissé au moment magnétique : la valeur de son module.

Mais le fait que moment magnétique, champ moléculaire et, éventuellement, champ extérieur appliqué soient colinéaires ne peut constituer une solution réaliste que dans les directions de l'espace correspondant à un extremum d'énergie du système. C'est dire que, dans la quasi-totalité des cas en particulier en champ faible ou nul, les seules directions selon lesquelles peut être valablement effectué ce calcul sont les axes de symétrie du cube. L'axe choisi devient alors axe de quantification (toujours noté Oz), et son ordre de symétrie commande la forme des opérateurs à utiliser. Ainsi par exemple, pour un axe d'ordre i, l'Hamiltonien  $\mathcal{H}^{(3)}$  s'écrit :

$$\mathcal{H}_i^{(3)} = B_4 O_{4i} + B_6 O_{6i} - \lambda g_{J\mu_B}^2 \langle J_z \rangle J_z + \frac{1}{2} \lambda g_{J\mu_B}^2 \langle J_z \rangle^2 - g_{J\mu_B} |\vec{H}_{ex}| J_z$$

l'expression des opérateurs  $O_{4i}$  et  $O_{6i}$  étant celle que donne HUTCHINGS (1964).

L'aimantation calculée,  $M_H = g_{J\mu_B} \langle J_z \rangle$ , correspond dans ce cas au module du moment selon la direction  $[h,k,l]$  considérée  $[\vec{M}_{[hk1]}]$ , tandis que la détermination des trois énergies libres  $F_{[100]}$ ,  $F_{[110]}$  et  $F_{[111]}$  permet de définir la direction de facile aimantation (celle pour laquelle  $F_{[hk1]}$  est minimum) et de calculer les énergies d'anisotropie entre deux directions :

$$\Delta F = F_{[hk1]} - F_{[h'k'l']}$$

2 - Détermination des différentes solutions possibles pour  $\vec{H}$  et T donnés

Le principe de la méthode est le suivant : découpler le champ moléculaire de la direction du moment (les modules restant toujours liés par la relation  $H_m = \lambda M$ ), et calculer, pour chaque orientation de  $\vec{H}_m$ , la direction prise par le moment ainsi libéré.

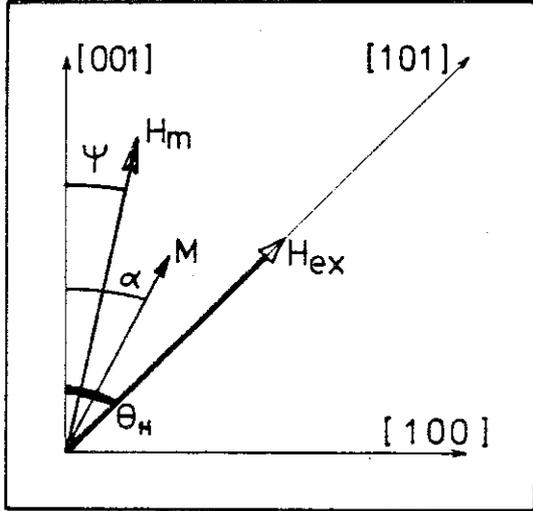


Figure II-1

La figure II-1 illustre la méthode dans le cas où champ moléculaire et moment sont astreints, par exemple, à rester dans un plan de type (010). Le calcul est effectué en champ extérieur nul,  $\vec{H}_{ex} = 0$ , ou pour un champ extérieur déterminé en direction et intensité (par exemple, comme sur la figure II-1 orienté selon la direction [011], c'est-à-dire  $\theta_H = 45^\circ$ ).

Evidemment le résultat du calcul ne correspond à une solution possible que lorsque  $\alpha = \psi$  (cf. figure II-1) ; ainsi, les interactions de la courbe  $\alpha - \psi = f(\psi)$  avec l'axe des abscisses

( $\alpha - \psi = 0$ ) définissent, pour chaque valeur de la température et du champ appliqué, les différentes solutions possibles ; le signe de la dérivée au point d'intersection détermine leur stabilité.

3 - Extension du modèle à 3 paramètres au cas d'un antiferromagnétique simple

Pour analyser le comportement d'un antiferromagnétique simple à deux sous-réseaux, où les ions magnétiques sont situés dans des sites cubiques, nous avons utilisé le système, noté  $S^{(3)}$ , de deux Hamiltoniens à trois paramètres couplés et appliqués respectivement aux opérateurs moment cinétique  $J_1$  et  $J_2$  de chaque sous-réseau, soit :

$$S^{(3)} \left\{ \begin{aligned} \mathcal{H}_1^{(3)} &= \mathcal{H}_c - g_J^2 \mu_B^2 \vec{J}_1 (\lambda_F \langle \vec{J}_1 \rangle + \lambda_A \langle \vec{J}_2 \rangle) \\ &\quad + \frac{1}{2} g_J^2 \mu_B^2 (\lambda_F \langle \vec{J}_1 \rangle^2 + \lambda_A \langle \vec{J}_1 \rangle \langle \vec{J}_2 \rangle) - g_J \mu_B \vec{H}_{ex} \vec{J}_1 \\ \mathcal{H}_2^{(3)} &= \mathcal{H}_c - g_J^2 \mu_B^2 \vec{J}_2 (\lambda_A \langle \vec{J}_1 \rangle + \lambda_F \langle \vec{J}_2 \rangle) \\ &\quad + \frac{1}{2} g_J^2 \mu_B^2 (\lambda_F \langle \vec{J}_2 \rangle^2 + \lambda_A \langle \vec{J}_1 \rangle \langle \vec{J}_2 \rangle) - g_J \mu_B \vec{H}_{ex} \vec{J}_2 \end{aligned} \right.$$

où  $\lambda_F$  et  $\lambda_A$  sont respectivement les paramètres d'échange ferromagnétique et antiferromagnétique et  $\mathcal{H}_C$  l'opérateur énergie d'anisotropie magnéto-cristalline.

Il convient de signaler que les Hamiltoniens  $\mathcal{H}^{(3)}$ , utilisés dans ce dernier cas, ont été écrits et diagonalisés dans un espace à deux dimensions constitué par le plan dans lequel tournent les moments. Cette méthode de diagonalisation permet de prendre en compte la rotation des moments sans utiliser d'opérateurs complexes (BAK, 1974 ; F. GIVORD, 1976).



## C H A P I T R E    I I

### ADAPTATION DU MODÈLE À L'EXPÉRIENCE : LES PARAMÈTRES

L'outil mathématique qui vient d'être décrit permet de calculer de nombreuses grandeurs physiques mesurables, en particulier les niveaux d'énergie, l'aimantation, la chaleur spécifique, etc..., qui dépendent des divers paramètres que contient l'Hamiltonien. Ces paramètres peuvent donc être déterminés par la comparaison des valeurs calculées et mesurées de certaines de ces grandeurs physiques. Ainsi, les transitions entre niveaux de champ cristallin, les courbes d'aimantation, ou l'évolution thermique de la chaleur spécifique, par exemple, peuvent permettre une évaluation plus ou moins précise de tout ou partie des jeux de paramètres.

- L'accès au schéma des niveaux de champ cristallin, à partir de la diffusion inélastique des neutrons, est sûrement la méthode la plus directe et permettrait sans doute la détermination la plus précise des paramètres de champ cristallin  $B_4$  et  $B_6$  ; malheureusement la mise en oeuvre de cette expérience, dans le cas particulier des  $RAI_2$ , a été délicate et est restée longtemps infructueuse, les spectres obtenus étant difficilement exploitables (HEER et al, 1974).

- La chaleur spécifique, elle, est peu sensible aux paramètres de champ cristallin et d'autant moins sensible que le nombre de niveaux (c'est-à-dire la valeur de  $J$ ) est plus grand.

- Au contraire, les aimantations mesurées sur monocristal, et leur évolution sous champ, reflètent particulièrement bien la nature du niveau fondamental ainsi que l'anisotropie de l'énergie libre.

C'est donc à partir de ces dernières que, dans un premier temps, nous avons adapté le modèle à l'expérience en déterminant un jeu complet de 3 paramètres (1er paragraphe). La détermination simultanée des 5 paramètres de l'Hamiltonien le plus complet (cf. page 49) à partir des seules courbes d'aimantation aurait été une tentative tout à fait illusoire ; en l'absence d'informations supplémentaires nous avons donc, dans une première approche, négligé les termes qui rendent compte des effets magnétoélastiques et biquadratiques, une seconde approche pouvant ensuite être mise en oeuvre à partir d'expériences complémentaires telles que les mesures des constantes élastiques, de la magnétostriction de la parastriction, etc...

Toutefois, nous avons très récemment réussi à obtenir des spectres de diffusion inélastique des neutrons, parfaitement exploitables, pour tous les composés de la série. Il nous ont permis une nouvelle détermination des paramètres  $B_4$  et  $B_6$  dont on verra dans la seconde partie de ce chapitre qu'ils sont, en quasi-totalité, tout à fait compatibles avec ceux qu'ont fournis les courbes d'aimantation.

#### A - DETERMINATION DES TROIS PARAMETRES $B_4$ , $B_6$ ET $\lambda$ A PARTIR DES COURBES D'AIMANTATION

Il convient de rappeler d'abord que  $\lambda$  n'est pas un paramètre indépendant, puisqu'il peut être relié à  $B_4$  et  $B_6$  par l'intermédiaire de la température de Curie ferromagnétique  $T_f$ , selon la relation précédemment établie :  $\lambda = \chi_{CC}^{-1}(B_4, B_6, T_f)$  (voir page 42), et que les valeurs de  $T_f$ , pour tous les  $RAl_2$  ferromagnétiques, sont connues avec une précision correcte à partir de nos mesures sur monocristaux.

La comparaison calcul-expérience, conduite à partir des courbes d'aimantation, vise donc à déterminer seulement les deux paramètres de champ cristallin  $B_4$  et  $B_6$ . Avant d'en donner les résultats, nous allons d'abord présenter le principe de la méthode utilisée pour que cette comparaison puisse assurer l'univocité de la détermination.

##### 1 - Méthode

L'aimantation mesurée comprend non seulement ce qui vient du moment propre de l'ion  $R^{3+}$ , mais aussi une contribution due à la polarisation des électrons de conduction 5d et 6s dont le modèle théorique ne tient aucun compte. Cette polarisation de la bande de conduction par

le spin de la terre rare se retranche ou s'ajoute au moment intrinsèque de la terre rare suivant que l'on a affaire aux ions de la première ou de la seconde série car elle est du signe de S (de la première à la seconde série on passe de  $J = L-S$  à  $J = L+S$ ). Elle a été mise en évidence par certaines expériences telles que les mesures d'aimantation dans  $GdAl_2$  (cf. page 20), les mesures du champ hyperfin sur le noyau de la terre rare dans plusieurs composés de la série (BERTHIER et al, 1977, 1978), ou encore les mesures du facteur de forme magnétique dans  $NdAl_2$  ou  $HoAl_2$  par exemple (BOUCHERLE et SCHWEIZER, 1977 ; BOUCHERLE, 1977) ; quant à sa valeur, elle a pu être estimée dans quelques cas comme  $GdAl_2$  ( $0,13 \mu_B$ ) ou  $NdAl_2$  ( $0,16 \mu_B$  : BOUCHERLE et SCHWEIZER, 1977).

Cette polarisation contribue à l'aimantation quelles que soient la direction et l'amplitude du champ appliqué. Si l'on néglige, comme nous l'avons fait, l'anisotropie de cette contribution, l'anisotropie de l'aimantation,  $\Delta M$ , devient une grandeur caractéristique, directement comparable à celle que permet de calculer le modèle. Les courbes (équi- $\Delta M$ ) calculées, telles que  $\Delta M_{\text{calculé}} = \Delta M_{\text{mesuré}}$ , tracées dans un plan ( $B_4, B_6$ ) fournissent alors des relations entre ces deux paramètres.

Lorsque l'anisotropie de l'aimantation est précisément mesurable entre les trois directions cristallographiques principales prises deux à deux, le nombre des relations indépendantes est suffisant pour une détermination univoque de  $B_4$  et  $B_6$ . Ce cas de figure est malheureusement assez rare pour la série des  $RAAl_2$ , où n'est accessible généralement que l'anisotropie entre deux des directions (du moins dans la zone basse température où cette anisotropie est significativement sensible à de faibles variations de  $B_4$  et  $B_6$ ). Une seule courbe (équi- $\Delta M_{\text{calc}}$ ) peut donc être tracée qui ne fournit qu'une relation entre  $B_4$  et  $B_6$  ; la détermination univoque de ces paramètres dépend alors d'une seconde relation, indépendante de la première, que nous avons dû adapter à chaque composé.

Les cas les plus favorables sont ceux où une anomalie du comportement magnétique existe pour une valeur bien définie du champ appliqué ou de la température. Ainsi, (cf. figure I-4, page 14) le champ pour lequel se produit le saut plus ou moins brutal de l'aimantation, observé selon  $[111]$  dans  $DyAl_2$  ou observé selon  $[100]$  dans  $ErAl_2$ , ou encore la température du changement d'axe de facile aimantation dans  $HoAl_2$ , ont fourni cette seconde relation indispensable, dans le cas de ces composés. Pour  $TbAl_2$ , c'est l'anisotropie de l'énergie entre les directions  $[111]$  et  $[110]$ , accessible par l'aire mesurée entre les

courbes d'aimantation correspondant à ces directions (cf. pages 26 et 32) qui a été utilisée. Nous avons, pour  $\text{NdAl}_2$ , tiré la deuxième relation entre  $B_4$  et  $B_6$  de la valeur exacte du moment de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  à 4,2 K ( $2,61 \mu_B$  sous 15,5 kOe), obtenue par affinement itératif des fonctions d'onde à partir de la mesure du facteur de forme magnétique par diffraction des neutrons polarisés

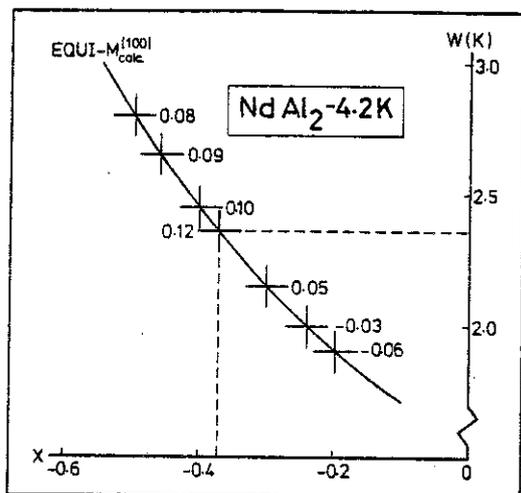


Figure II-2

(BOUCHERLE et SCHWEIZER, 1977) ; la figure II-2 présente, dans ce dernier cas, la détermination univoque de  $W$  et  $x$  ; la courbe tracée,  $\text{EQUI-M}_{\text{calc}}^{[100]}$  pour  $M_{\text{calc}}^{[100]} = 2,61 \mu_B$  sous 15,5 kOe à 4,2 K, est paramétrée en  $[\Delta M]_{[100]}^{[100]}$  calculé pour un champ appliqué de 130 kOe : les paramètres  $W$  et  $x$  obtenus correspondent à  $[\Delta M]_{[100]}^{[100]} = 0,12 \mu_B$ , valeur mesurée.

Reste  $\text{PrAl}_2$  pour lequel aucune de ces solutions n'est adaptée : au vu des courbes d'aimantation (cf. page 27) rien ne permet d'affirmer que le champ de 150 kOe, appliqué selon l'une quelconque des directions difficiles, a été capable de faire tourner le moment et ce, même au voisinage de  $T_f$  ; de plus aucune singularité n'existe dans son comportement magnétique, pas plus sous l'effet de la température que du champ. Toutefois, malgré son originalité par rapport au reste de la série,  $\text{PrAl}_2$  peut quand même être rapproché de  $\text{NdAl}_2$  sur deux plans : d'une part, la forte réduction de moment observée pour ces deux composés (cf. tableau I-3, page 18), et d'autre part les valeurs anormalement élevées de leurs températures de Curie paramagnétiques mesurées  $T_p$ , valeurs d'ailleurs cohérentes entre elles comme le montre la figure I-13, page 24. C'est sur cette ressemblance que nous nous sommes appuyés pour faire l'hypothèse que la polarisation relative des électrons de conduction est la même dans  $\text{PrAl}_2$  et  $\text{NdAl}_2$ , c'est-à-dire de l'ordre de 5 %. Ainsi, la valeur de l'aimantation spontanée à 4,2 K, soit  $M_0 = 3,1 \mu_B$ , nous a fourni, comme pour  $\text{NdAl}_2$ , la première relation entre  $B_4$  et  $B_6$ . La variation thermique de cette aimantation spontanée, généralement peu sensible à une légère variation des paramètres (car le peuplement des niveaux sous l'effet de la température rend vite la valeur du moment quasi-indépendante de l'étagement exact de ces niveaux), a pu être ici utilisée comme seconde relation à cause de la relative sensibilité à  $B_4$  et  $B_6$  de la température de Curie ferromagnétique que détermine le calcul.

2 - Résultats

Les paramètres de champ cristallin  $B_4$  et  $B_6$ , obtenus par la méthode précédemment décrite, ainsi que le paramètre d'échange  $\lambda$  qui leur est lié par l'intermédiaire de  $T_f$  sont présentés dans le tableau II-1.

Tableau II-1

	PrAl <sub>2</sub>	NdAl <sub>2</sub>	TbAl <sub>2</sub>	DyAl <sub>2</sub>	HoAl <sub>2</sub>	ErAl <sub>2</sub>
W (K)	- 4,37	2,35	0,23	- 0,21	0,16	- 0,25
x	0,75	- 0,37	0,91	0,217	- 0,31	- 0,30
$T_{f_{exp.}}$ (K)	33	79	105	64	32	14
$\lambda$ (K)	6,37	10,79	7,51	3,03	1,42	0,74
$10^4 B_4$ (K)	-546	-145	34,9	- 7,6	- 8,27	12,5
(meV)	- 47,0	- 12,5	3,0	- 0,655	- 0,713	1,08
$10^6 B_6$ (K)	-867	587	2,7	-11,9	7,96	-12,6
(meV)	- 74,7	50,62	0,23	- 1,02	0,686	1,09
$10^4 \beta$	- 7,346	- 2,911	1,224	- 0,592	- 0,333	0,444
$10^6 \gamma$	60,994	- 37,988	- 1,121	1,035	- 1,294	2,070
$B_4/\beta$	74,4	49,8	28,5	12,8	24,8	28,15
$B_6/\gamma$	- 14,2	- 15,5	- 2,33	-11,5	- 6,15	- 6,09
	J. Phys.C 1974	Phys. St. Sol. 1974	J. Phys.C 1974	non publiés	ICM 1976	J. Phys. C. 1977

a - Cohérence

Dans le même tableau II-1 nous avons reporté les valeurs des coefficients de Stevens  $\beta$  et  $\gamma$  (définis page 40) qui ont été tabulés par ELLIOTT (1972).

On peut remarquer que les signes de  $B_4$  et de  $B_6$  changent en même temps que celui du coefficient de Stevens correspondant et que les rapports  $B_4/\beta$  et  $B_6/\gamma$  restent, l'un positif et l'autre négatif, pour tous les composés étudiés.

b - Validité

Compte-tenu de la méthode utilisée pour leur détermination, les paramètres obtenus sont faits pour décrire correctement deux phénomènes, observés dans des conditions bien précises de température et de champ. Il convient donc de contrôler s'ils permettent aussi une adaptation satisfaisante du modèle au comportement magnétique global de chaque composé.

A l'exemple des résultats présentés, respectivement sur les figures II-3 et II-4, pour  $\text{PrAl}_2$  (réseau de courbes sans singularité particulière) et  $\text{HoAl}_2$  (disparition quasi-totale d'anisotropie magnéto-cristalline au-dessus de 20 K), le test a été concluant pour tous les composés sauf, dans une certaine mesure, pour  $\text{DyAl}_2$ .

Dans ce cas, l'accord calcul-expérience n'est que qualitatif à 20 K et au-dessus ; en particulier, l'évolution thermique calculée du champ de transition et de l'anisotropie de l'aimantation n'est pas conforme à la réalité. Réciproquement nous avons vérifié que des paramètres déterminés à partir de propriétés observées à haute température décrivent mal le comportement de  $\text{DyAl}_2$  à 4,2 K.

L'explication de cette inadéquation du modèle à l'expérience doit sans nul doute être trouvée dans la relative mauvaise qualité de l'approximation choisie, qui néglige l'influence de la magnétostriction ou d'un éventuel couplage quadrupolaire. A ce stade, et sans expérience de complément, il serait illusoire d'introduire les deux paramètres supplémentaires qui prennent en compte ces effets. Cette question sera revue à la lumière des résultats obtenus par spectroscopie neutronique.

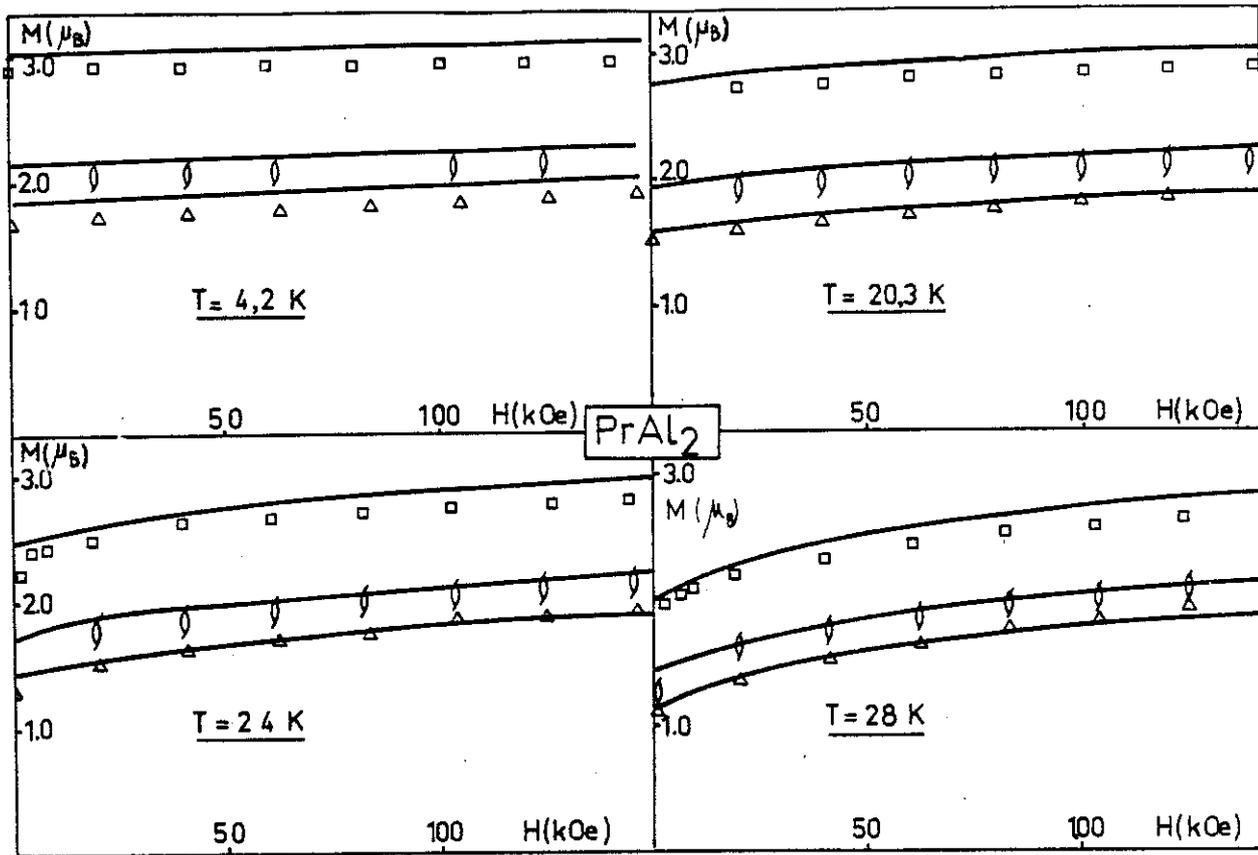


Figure II-3

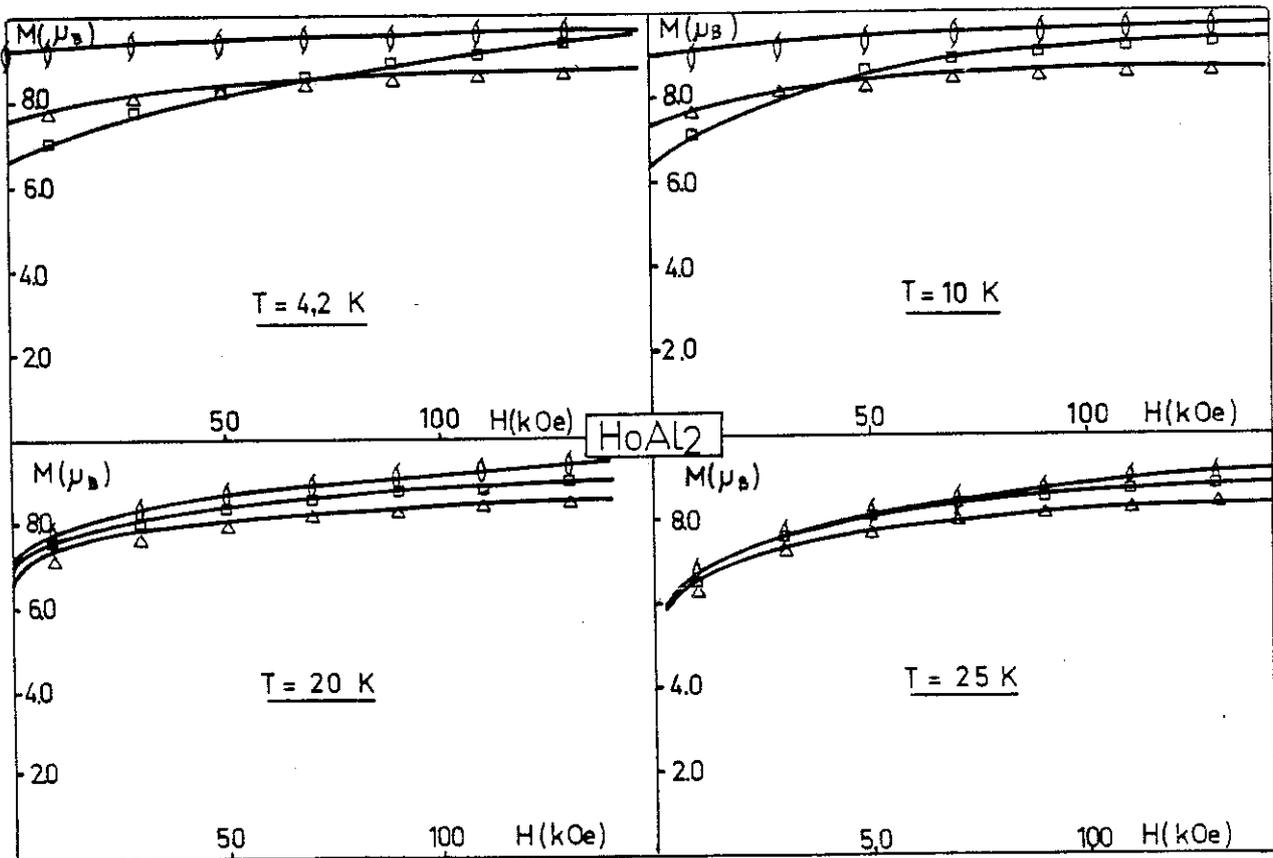


Figure II-4

c - Confrontation de nos résultats avec les autres déterminations existantes

Il nous semble nécessaire de faire d'abord remarquer que les déterminations extérieures, rassemblées dans le tableau A-1 présenté en annexe page 165, sont, pour la plupart, soit concomittantes, soit postérieures aux nôtres.

La confrontation avec elles n'est instructive que sur deux points :

- 1° - les paramètres déterminés à partir de mesures magnétiques ou de mesures d'excitations magnétiques sont assez voisins des nôtres ; dans certains de ces cas, les résultats expérimentaux ont pu être analysés directement à l'aide de nos paramètres (exemple :  $TbAl_2$  (PURWINS et al, 1973)).
- 2° - les paramètres obtenus à partir de la spectroscopie neutronique, sur  $PrAl_2$  (HENNING et al, 1977 ; FRAUENHEIM et al, 1979) et  $ErAl_2$  (HERR et al, 1974 ; HAPPEL et al, 1977) sont au contraire le plus souvent très différents des nôtres,  $B_4$  étant même du signe opposé. D'autre part nous avons pu vérifier que ces paramètres "spectroscopie" ne peuvent en aucun cas décrire nos mesures d'aimantation (axes de facile aimantation différents).

Cette disparité systématique et flagrante suivant le type de détermination, nous a conduit récemment à entreprendre, à notre tour, une étude systématique des paramètres de champ cristallin dans la série des  $RA_2$  par le moyen de la spectroscopie neutronique.

B - DETERMINATION DES PARAMETRES DE CHAMP CRISTALLIN PAR SPECTROSCOPIE NEUTRONIQUE

Utilisé d'abord dans le domaine de l'optique, le principe de la spectroscopie a été plus tard étendu à la neutronique (RAINFORD, 1968), ce qui a permis l'étude des transitions entre niveaux de champ cristallin dans les métaux.

La section efficace correspondant aux transitions entre niveaux de champ cristallin varie comme le carré du facteur de forme de l'ion considéré du fait de l'origine magnétique de ce type de transition (interaction entre le spin du neutron et le spin 4f), ce qui permet d'en différencier le spectre de celui qui correspond aux excitations dues aux phonons.

D'autre part, l'obtention de spectres de champ cristallin, riches en informations et bien définis, oblige à des conditions de mesure rigoureuses :

- 1° - température assez basse, pour qu'existent et soient décelables les transitions entre fondamental et premier excité, généralement de l'ordre de quelques Kelvin ou de quelques dizaines de Kelvin,
- 2° - échantillon paramagnétique, pour éviter que le mélange des niveaux sous l'effet des interactions d'échange n'élargisse trop les raies.

Il est donc indispensable de diluer les ions  $R^{3+}$  à étudier dans une matrice non magnétique telle que  $YAl_2$  ou  $LaAl_2$ .

Mais cette procédure implique à son tour que soient évalués les effets éventuels sur la valeur des paramètres des éléments suivants :

- la nature de la matrice,
- la nature du proche environnement,
- le passage de la température de Curie.

Dans ce qui suit, nous nous limiterons à un exposé très succinct de l'analyse des spectres, illustré presque uniquement du cas particulier de l'erbium ayant valeur d'exemple, avant de donner et de discuter les résultats obtenus pour tous les composés étudiés.

### 1 - Analyse des spectres

Les expériences ont été réalisées sur le spectromètre à temps de vol IN4 de l'Institut Laue-Langevin.

Le faisceau monochromatique est haché de manière quasi-aléatoire par un disque fendu tournant à grande vitesse. A chaque émission de neutrons un ensemble de compteurs analyse le nombre de neutrons diffusés en fonction du temps et de l'angle de diffusion. La distribution des temps d'arrivée au détecteur permet d'établir le spectre de transfert d'énergie, la connexion étant assurée par un ordinateur.

Les échantillons (d'un poids de l'ordre de 100 g) ont été obtenus par dilution des terres rares suivantes : Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, à la fois dans  $YAl_2$  et  $LaAl_2$ , avec des taux de dilution de 1 %, 6 %, 10 % et, pour Er dans  $YAl_2$ , un taux de 35 %. Le composé  $ErAl_2$  pur a aussi été préparé.

Les mesures ont été effectuées systématiquement au voisinage de 6 K et de 30 K. Quelques spectres ont aussi été enregistrés vers 100 K.

a - Etude préliminaire

Cette étude, qui concerne le rôle de la matrice (nature et proportion relative) et celui de l'ordre magnétique, a été conduite à partir de la confrontation de l'ensemble des spectres enregistrés.

Ainsi, nous avons pu constater que lorsque la matrice est constituée de  $YAl_2$  la définition des spectres est toujours très bonne, quel que soit l'ion  $R^{3+}$  concerné ; en particulier une ou plusieurs raies supplémentaires apparaissent lorsque la température s'élève : à cet égard

l'exemple de  $Ho_{0,06}Y_{0,94}Al_2$ , le plus éloquent de la série, est présenté sur la figure II-5 à 6 K et 30 K (mais ce phénomène est aussi apparent dans le composé à base d'erbium  $Er_{0,1}Y_{0,9}Al_2$  présenté plus loin - figure II-8).

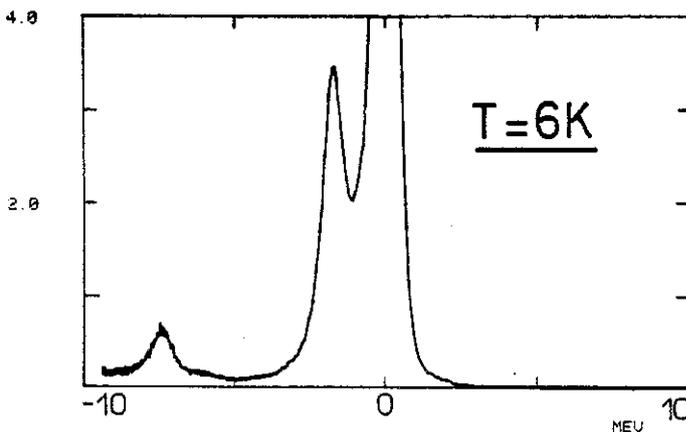
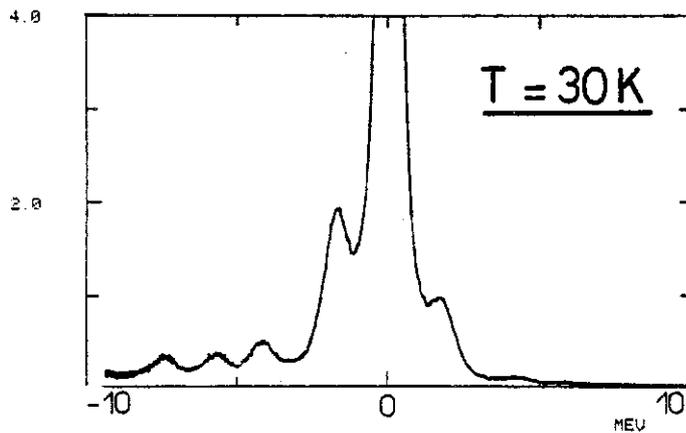


Figure II-5 :  $Ho_{0,06}Y_{0,94}Al_2$ .

Au contraire, les raies sont toujours beaucoup moins nombreuses et beaucoup plus larges lorsque la matrice est à base de lanthane ; sous l'effet de la température elles s'élargissent sensiblement, comme dans le cas de la raie unique du spectre de  $Er_{0,1}La_{0,9}Al_2$  présenté sur la figure II-6, mais ne se multiplient pas. Cela suggère que chaque raie observable est la somme de plusieurs raies élémentaires relativement larges et de ce fait non résolues.

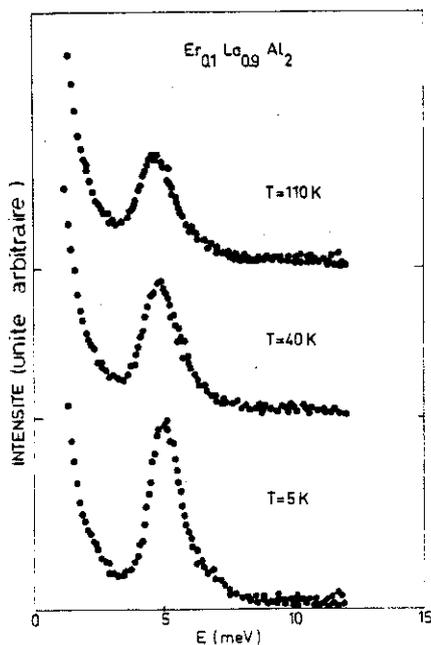


Figure II-6

La détermination des paramètres de champ cristallin n'est donc pas envisageable à partir d'une dilution dans  $\text{LaAl}_2$  ; nous l'avons effectuée à partir des échantillons  $\text{R}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$ .

Parmi les premiers voisins d'un ion  $\text{R}^{3+}$ , la proportion relative d'ions appartenant à la matrice (directement liée au taux de dilution  $x$ ) caractérise l'environnement. La comparaison des spectres correspondant à la série complète des composés du type  $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$ , où  $x$  existe avec les 5 valeurs suivantes  $x = 0,001$ ,  $x = 0,06$ ,  $x = 0,1$ ,  $x = 0,35$  et  $x = 1$ , a prouvé que l'environnement est sans influence sur la position des raies et par conséquent sur les paramètres.

Le dernier point de cette étude préliminaire concerne l'éventualité d'un effet de l'ordre magnétique. Nous avons donc tenté d'analyser le spectre de  $\text{ErAl}_2$  pur, enregistré à la température de 6 K, c'est-à-dire dans le domaine ferromagnétique, ce composé ayant été choisi, d'une part à cause de sa température d'ordre ( $T_f = 14$  K) qui caractérise l'échange le plus faible de la série, d'autre part du fait

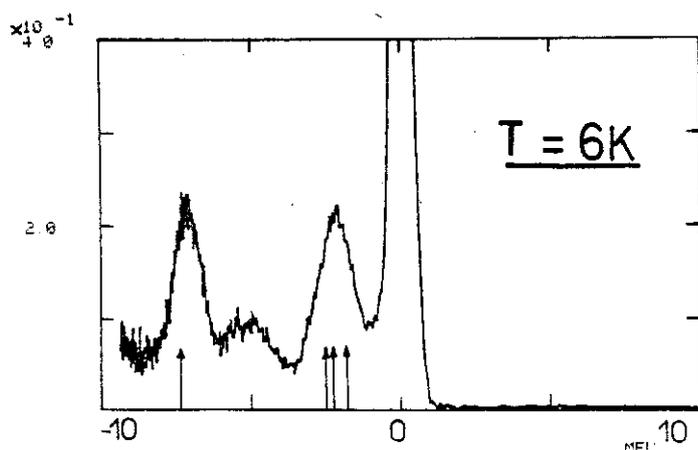


Figure II-7 :  $\text{ErAl}_2$ .

de la qualité des spectres obtenus pour l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans le domaine paramagnétique. Le résultat obtenu est présenté sur la figure II-7 : malgré un certain élargissement des raies, il s'est révélé exploitable.

Son interprétation nécessite, pour chaque couple de paramètres ( $W, x$ ) :

- d'une part le calcul de l'étagement des niveaux en présence du champ moléculaire correspondant,  $\lambda g_J \mu_B \langle \vec{J} \rangle$  (avec  $\lambda$  déduit de  $W$ ,  $x$  et  $T_f$  comme indiqué page 42).
- d'autre part le calcul des éléments de matrice non diagonaux de la forme  $\langle i | J_+ | j \rangle$ ,  $\langle i | J_- | j \rangle$  et  $\langle i | J_z | j \rangle$  dont le carré est proportionnel à la probabilité de transition entre les états  $|i\rangle$  et  $|j\rangle$ .

Ces calculs ont été effectués d'abord avec les paramètres  $W$  et  $x$  déterminés dans le domaine paramagnétique sur des échantillons dilués (cf. paragraphe suivant), puis avec des paramètres voisins. Pour les paramètres exacts du domaine paramagnétique, 4 transitions sont trouvées avoir une probabilité significative, parmi les 15 possibles à partir du niveau fondamental, ce sont les transitions correspondant à :

- 1,77 meV, dont la probabilité est proportionnelle à  $\langle 1 | J_+ | 2 \rangle^2 = 9$ ,
- 2,26 meV, probabilité proportionnelle à  $\langle 1 | J_z | 3 \rangle^2 = 4$ ,
- 2,49 meV, probabilité proportionnelle à  $\langle 1 | J_z | 4 \rangle^2 = 2,5$ ,
- 7,37 meV, probabilité proportionnelle à  $\langle 1 | J_- | 9 \rangle^2 = 4$ ,

qui sont reportées sur la figure II-7 (flèches).

Un affinement effectué en ajustant exactement la position des pics calculés sur les pics mesurés a conduit à des paramètres s'écartant en fait très peu des paramètres paramagnétiques de départ, puisque nous avons obtenu :  $\Delta W \approx + 0,004$  K, et  $\Delta x = + 0,005$ , valeurs beaucoup trop proches de l'erreur possible sur  $W$  et  $x$  (respectivement  $\pm 0,002$  K et  $\pm 0,005$ ) pour être significatives.

Le bilan de cette confrontation générale est donc que les paramètres de champ cristallin, pour les composés  $RAI_2$ , peuvent être déduits de l'analyse des spectres obtenus sur des échantillons dilués, à n'importe quel taux jusqu'à 1 %, dans une matrice de  $YAl_2$  ; de plus les paramètres restent les mêmes dans le domaine paramagnétique et le domaine ordonné.

#### b - Méthode générale de détermination des paramètres

Elle est indiquée ici sur l'exemple de  $Er_{0,1}Y_{0,9}Al_2$  mais a été utilisée de la même manière pour les autres ions  $R^{3+}$  dilués dans  $YAl_2$ .

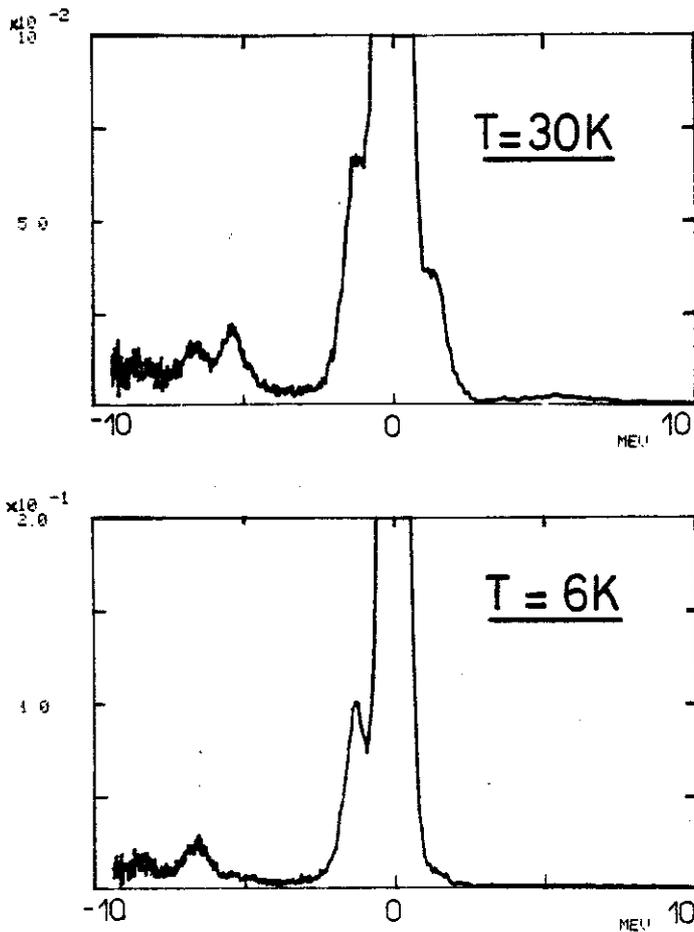


Figure II-8 :  $Er_{0,1}Y_{0,9}Al_2$ .

La figure II-8 présente les spectres à analyser, obtenus respectivement à 6 K et 30 K. A la plus basse de ces températures trois pics principaux apparaissent, qui correspondent respectivement à des énergies de 1,31 meV, 6,63 meV et 8,37 meV. A 30 K une nouvelle transition, nettement visible, existe pour 5,44 meV.

La confrontation de ces valeurs au diagramme des niveaux de champ cristallin pour  $J = 15/2$  donné sur la figure II-9a (LEA et al, 1962), ainsi que la comparaison des intensités observées et des probabilités de transition calculées pour le même  $J$  (BIRGENEAU, 1972) et

visualisées sur la figure II-9b, permettent rapidement de limiter les solutions possibles à  $W < 0$  avec  $x \approx 0,5$  ou  $x \approx -0,3$  (figure II-9).

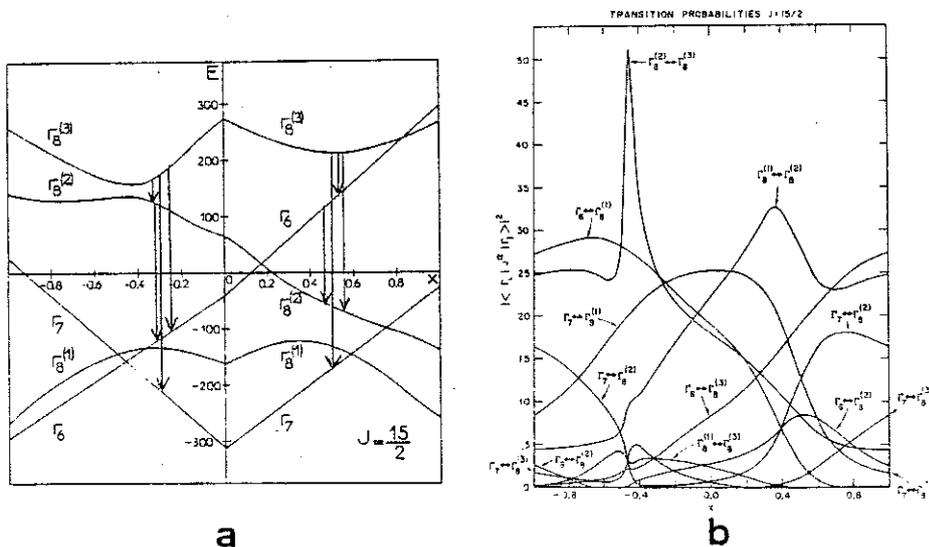


Figure II-9

Un affinement numérique (obtenu par le calcul précis des niveaux d'énergie) permet d'abord d'éliminer la première de ces solutions et conduit ensuite au couple de paramètres définitif :

$$W = -0,256 \pm 0,002 \text{ K}$$

$$x = -0,314 \pm 0,005$$

l'incertitude étant essentiellement due à l'imprécision dans le pointage des raies expérimentales.

## 2 - Résultats

Les paramètres de champ cristallin que nous avons déterminés à partir des expériences de spectroscopie neutronique sont rassemblés dans le tableau II-2.

Tableau II-2

	NdAl <sub>2</sub>	TbAl <sub>2</sub>	DyAl <sub>2</sub>	HoAl <sub>2</sub>	ErAl <sub>2</sub>	TmAl <sub>2</sub>	
W (K)	2,23	0,29	- 0,16	0,159	- 0,256	0,53	
x	-0,374	0,75	0,475	-0,31	- 0,314	0,55	
10 <sup>4</sup> B <sub>4</sub>	(K)	-139	36,2	-12,7	-8,21	13,4	48,6
	(meV)	- 12,0	3,12	- 1,09	-0,708	1,15	4,19
10 <sup>6</sup> B <sub>6</sub>	(K)	554	9,59	- 6,06	7,92	-12,7	31,5
	(meV)	47,7	0,83	- 0,522	0,682	- 1,09	2,72

Sur ce tableau n'apparaît pas le composé PrAl<sub>2</sub> pour lequel les données expérimentales se sont révélées insuffisantes, des ambiguïtés dans la détermination des paramètres ne pouvant être levées.

a - Discussion

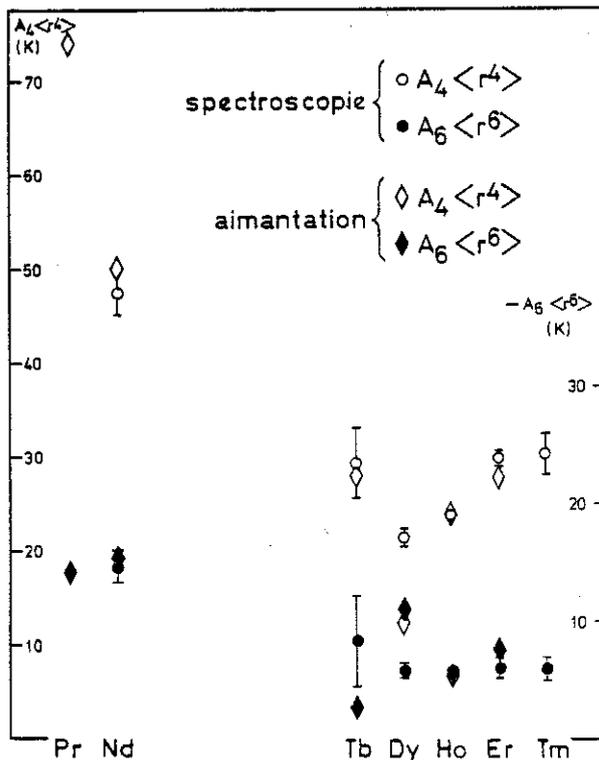
1 - Confrontation des déterminations spectroscopiques

A examiner le cas de  $\text{ErAl}_2$ , très étudié par cette méthode, la multiplicité des solutions provenant de la spectroscopie neutronique est impressionnante. Pas moins de cinq déterminations ont précédé la nôtre, donnant les résultats les plus divers (cf. tableau A-1, annexe page 165), tous différents du nôtre. Heureusement une nouvelle détermination vient de paraître (LOEWENHAUPT et al., 1980) : obtenue tout à fait indépendamment de nous elle confirme excellentement nos résultats, puisque selon ces auteurs les paramètres de  $\text{ErAl}_2$  sont exactement les mêmes que les nôtres ( $W = -0,25 \text{ K}$ ,  $x = -0,3$ ). Elle accrédite de plus notre opinion selon laquelle la disparité observée doit surtout être imputée à la mauvaise qualité des diagrammes obtenus sur les  $\text{RAl}_2$  jusqu'à une époque très récente. A l'appui de cette remarque on peut citer aussi le cas de  $\text{PrAl}_2$ , pour lequel une récente réinterprétation de diagrammes anciens, et sans doute ambigus, a abouti à des paramètres totalement différents (cf. tableau A-1, annexe page 165 (FRAUENHEIM et al, 1979)) mais beaucoup plus cohérents avec nos résultats magnétiques :

$$B_4 = 39,4 \cdot 10^{-4} \text{ meV} \quad ; \quad B_6 = -62,5 \cdot 10^{-6} \text{ meV}$$

2 - Confrontation avec les paramètres déduits des mesures d'aimantation

La figure II-10 permet de comparer nos deux déterminations des paramètres  $A_4 \langle r^4 \rangle$  et  $A_6 \langle r^6 \rangle$  (dont les définitions par rapport à  $B_4$  et  $B_6$  sont données page 41).



Globalement, l'accord semble a priori très satisfaisant, surtout eu égard à ce qu'il était avec les déterminations spectroscopiques précédentes.

Les conclusions que l'on peut tirer d'un examen approfondi, cas par cas, sont les suivantes :

Figure II-10

- 1° - les deux déterminations concordent particulièrement bien pour  $\text{HoAl}_2$ ,  $\text{ErAl}_2$  et  $\text{NdAl}_2$  ;
- 2° - elles sont tout à fait compatibles pour le terme d'ordre 4 de  $\text{TbAl}_2$  ; l'écart observé sur le terme d'ordre 6 est dû, pour sa majeure part, à la grande imprécision de sa détermination (par les 2 méthodes)  $x$  étant relativement voisin de 1 ;
- 3° - elles diffèrent notablement pour  $\text{DyAl}_2$ .

Pour  $\text{TbAl}_2$  et  $\text{DyAl}_2$  des tests de validité ont été effectués à partir des paramètres tirés de la spectroscopie utilisés pour calculer l'aimantation.

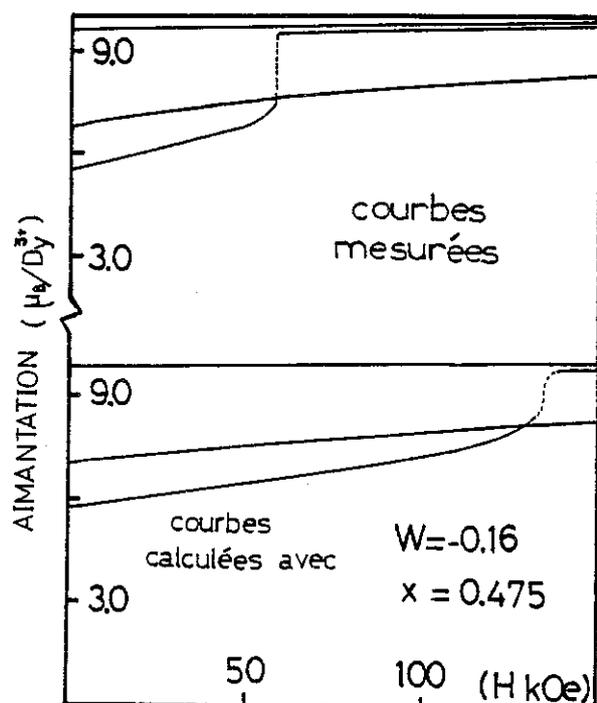


Figure II-11

Si l'accord est correct pour  $\text{TbAl}_2$ , il n'en est pas de même pour  $\text{DyAl}_2$  comme le montre la figure II-11.

Nous sommes, dans ce dernier cas, face à la situation suivante : les paramètres de champ cristallin  $B_4$  et  $B_6$ , déterminés sans ambiguïté à partir de la structure de niveaux dans le domaine paramagnétique (c'est-à-dire là où le champ cristallin est seul en cause), ne parviennent pas à refléter la réalité expérimentale du comportement magnétique dans le domaine ordonné, lorsqu'ils sont introduits dans le modèle prévu à cet effet.

Cela nous semble mettre directement en cause la validité du modèle choisi.

#### b - Choix d'un modèle pour $\text{DyAl}_2$

Le modèle qui a été utilisé jusqu'à ce stade est décrit par l'Hamiltonien à trois paramètres  $\mathcal{H}^{(3)}$  (cf. page 44), qui ne prend en compte ni l'influence de la magnétostriction ni celle d'un éventuel couplage quadrupolaire.

Disposant maintenant d'un jeu de paramètres de champ cristallin  $B_4$  et  $B_6$  directement déterminé, et de façon spécifique, par les mesures de diffusion inélastique des neutrons, il devient possible d'adapter la valeur de paramètres supplémentaires à l'ensemble des résultats de mesures d'aimantation que nous possédons.

Sur la base du modèle défini au chapitre I, où interviennent, avec le champ cristallin et l'échange de Heisenberg, les effets élastiques, magnétoélastiques et de couplage quadrupolaire, modèle décrit par l'Hamiltonien à cinq paramètres  $\mathcal{H}^{(5)}$  (cf. page 49), nous avons donc recherché les valeurs que doivent prendre les paramètres  $G_1$  et  $G_2$  pour que champ critique  $H_c$  (champ pour lequel intervient la transition observée selon l'axe [111]) et anisotropie de l'aimantation  $\Delta M_3^4$  (mesurée entre les directions [100] et [111]) soient obtenus par le calcul, conformes à l'expérience.

Sur la figure II-12 nous avons porté les valeurs de  $H_c$  et de  $\Delta M_3^4$  mesurées à différentes températures, ainsi que leur évolution thermique calculée dans le cadre de ce modèle. La réalité expérimentale est,

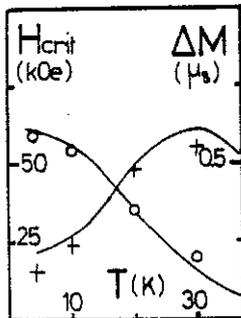


Figure II-12

on le voit, correctement prise en compte si  $G_1 = -2,5 \pm 0,2$  mK et  $G_2 = -0,3 \pm 0,3$  mK. Cette détermination de  $G_1$  et  $G_2$  est assez précise en ce qui concerne  $G_1$  dont l'influence sur la valeur du champ critique  $H_c$  est sensible ; au contraire celle de  $G_2$  est extrêmement grossière, car d'une part il affecte beaucoup moins la valeur du champ de transition et d'autre part son effet est difficilement dissociable de celui de  $G_1$ . On peut noter en outre que, contrairement à ce qui avait été le cas

pour la détermination de  $B_4$  et  $B_6$  (cf. page 57), la valeur de  $\Delta M_3^4$ , et même son évolution thermique, n'apportent vis à vis de  $G_1$  et  $G_2$  aucune information supplémentaire.

Ces deux paramètres sont, en fait, chacun la somme de deux coefficients :

$$G_1 = K_1 + \frac{B_1}{(C_{11} - C_{12})_0}$$

$$G_2 = K_2 + \frac{B_2}{4(C_{44})_0}$$

(cf. chapitre I, page 48)

le premier mesurant l'intensité du couplage quadrupolaire, tandis que le second prend en compte les phénomènes magnétoélastiques

$$\frac{B_1}{(C_{11} - C_{12})_0} \approx +1,8 \text{ mK} \quad \text{et} \quad \frac{B_2}{5(C_{44})_0} \approx +0,21 \text{ mK}$$

sont le résultat qu'a donné une estimation grossière basée, d'une part (et pour  $B_1$  seulement) sur la valeur de la distorsion spontanée de  $\text{DyAl}_2$  ( $\frac{\delta l}{l} \approx -2 \cdot 10^{-3}$ ), que nous avons obtenue à partir de la mesure de la variation thermique du paramètre de maille, et d'autre part sur les valeurs des constantes élastiques déterminées par Godet, pour la plupart des composés de la série (GODET, 1976 ; GODET et PURWINS, 1976). Cela conduit à des coefficients de couplage quadrupolaire :

$$K_1 \approx -4,3 \text{ mK} \quad ; \quad K_2 \approx -0,5 \text{ mK}$$

et suggère donc que , dans  $\text{DyAl}_2$ , existe une prédominance de l'influence du couplage quadrupolaire par rapport aux effets magnétoélastiques.

Le fait que, pour tous les autres composés, la spectroscopie neutronique donne des paramètres de champ cristallin très voisins de ceux qui avaient pu être déduits directement des courbes d'aimantation (parfois même identiques) signifie :

- soit que les phénomènes supplémentaires dont il vient d'être question (couplage quadrupolaire, effet magnétoélastique) n'existent pratiquement pas dans ces composés,
- soit que leurs influences respectives se compensent (hypothèse difficilement envisageable pour toute la série à l'exception du seul composé  $\text{DyAl}_2$ ).
- soit que la transition du premier ordre sous champ observée dans  $\text{DyAl}_2$  est le seul des comportements magnétiques rencontrés qui soit suffisamment sensible à ces phénomènes.

Pour avoir testé l'influence de ces termes complémentaires sur la température calculée du changement d'axe de facile aimantation dans  $\text{HoAl}_2$  par exemple, ou observé leur peu d'effet sur  $\Delta M_3^4$  dans  $\text{DyAl}_2$ , nous sommes tentés de pencher pour la dernière hypothèse énoncée ; toutefois l'unique élément extérieur actuellement en notre possession semble conforter la première de ces hypothèses : il s'agit des deux expériences d'onde de spins, respectivement effectuées sur  $\text{NdAl}_2$  (HOUMANN et al, 1974 ; FURRER et PURWINS, 1977) et  $\text{TbAl}_2$  (PURWINS et al, 1973) qui sont bien décrites par nos simples jeux de trois paramètres

(cf. tableau A-1, annexe page 165), alors que les spectres d'ondes de spins ont souvent constitué un excellent test quant à la nécessité d'utiliser un Hamiltonien à cinq paramètres comme, par exemple dans le cas de HoZn (PIERRE et al, 1977).

## C - CONCLUSION

La première remarque qui nous semble devoir être faite à la fin de ce chapitre concerne la qualité de la détermination des paramètres de champ cristallin à partir des courbes d'aimantation. Cette méthode a montré ici son efficacité puisqu'elle a fait pratiquement jeu égal avec la spectroscopie neutronique, traditionnellement (et fort justement) considérée comme la méthode reine... quand les spectres enregistrés ne prètent à aucune ambiguïté.

Le second bilan est celui que constitue l'ensemble des paramètres obtenus. Introduits dans les modèles décrits dans le premier chapitre ( $\mathcal{H}^{(3)}$  et  $\mathcal{H}^{(5)}$ ) ils vont, maintenant, permettre l'analyse précise des propriétés particulières et des comportements généraux observés, qui ont été présentés dans la première partie.



## CHAPITRE III

### INTERPRÉTATION QUANTITATIVE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

#### OBSERVÉES DANS LES COMPOSÉS $RAl_2$ FERROMAGNÉTIQUES

Passer en revue tous les composés les uns après les autres pour interpréter le comportement de chacun, nous a paru une procédure fastidieuse à laquelle nous avons préféré la méthode contraire qui consiste à regrouper les composés autour de chaque comportement, soit pour en analyser l'évolution, lorsqu'on passe d'un élément à l'autre, soit pour justifier la spécificité d'un processus particulier.

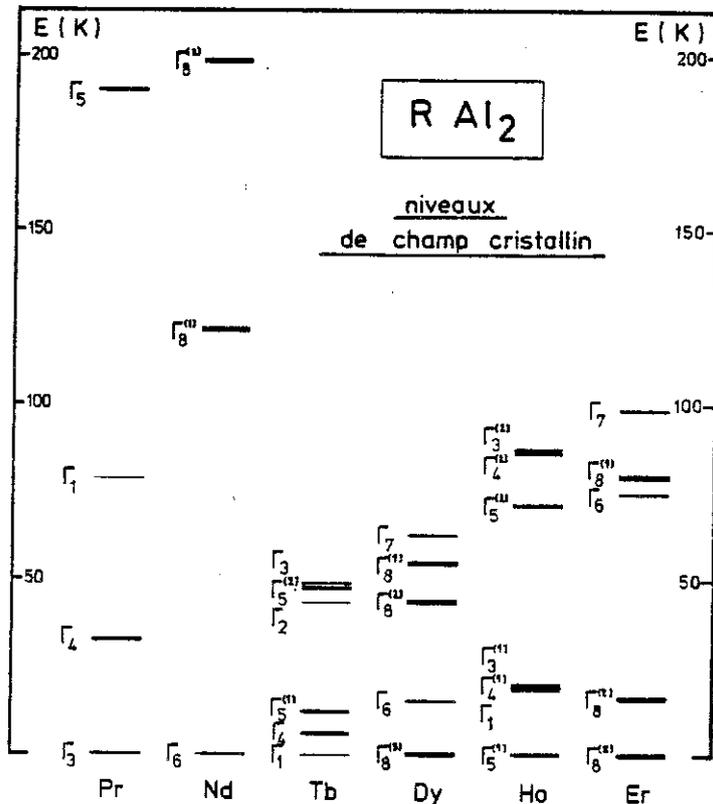
A partir du modèle précédemment décrit on accède à des propriétés diverses que nous avons divisées en deux groupes :

- 1° - celles qui font intervenir exclusivement les notions d'énergie (grandeur scalaire) et sont donc liées prioritairement à l'étagement des niveaux définis par champ cristallin plus échange,
- 2° - celles qui, par l'intermédiaire des fonctions d'onde des niveaux de plus basses énergies, touchent aux grandeurs vectorielles, c'est-à-dire en particulier les moments magnétiques.

#### A - PROPRIÉTÉS LIÉES EXCLUSIVEMENT À L'ÉNERGIE

##### 1 - Niveaux de champ cristallin

Les niveaux de champ cristallin déterminés par le calcul sont présentés sur la figure II-13 pour tous les composés de la série. L'écartement total,  $\Delta_C$ , de la décomposition du multiplet fondamental,  $J = L \pm S$ , mesure l'intensité des effets de champ cristallin. Il est trouvé maximum



pour les composés de la première série  $NdAl_2$ , et  $PrAl_2$  ; viennent ensuite dans l'ordre décroissant  $ErAl_2$ ,  $HoAl_2$ ,  $DyAl_2$  et  $TbAl_2$  (cf. tableau II-4, page 89).

Figure II-13

## 2 - Effet de l'échange sur les niveaux de champ cristallin

Calculés avec le paramètre d'échange  $\lambda = \chi_{cc}^{-1} (T_f, W, x)$  déterminé pour chaque composé (tableau II-1, page 59), les spectres de niveaux d'énergie ont été obtenus pour les trois orientations privilégiées du champ moléculaire que sont les directions cristallographiques principales (cf. page 51) : ils mettent en évidence l'anisotropie des composés. La figure II-14 présente, à titre d'exemple, les trois spectres obtenus pour  $ErAl_2$ .

Dans ce cas, le niveau fondamental d'énergie la plus basse correspond à la direction  $[111]$  (-60,04 K), viennent ensuite dans l'ordre : la direction  $[110]$  (-57,31 K) et la direction  $[100]$  (-54,26 K). A très basse température, la direction  $[111]$  est donc de facile aimantation, tandis que  $[100]$  est la direction de plus difficile aimantation. Lorsque la température augmente, les niveaux excités sont progressivement occupés et l'énergie interne  $U$  s'en trouve modifiée ; de plus il apparaît une entropie  $S$  qui doit être prise en compte. La direction de facile aimantation est alors celle qui correspond à la plus faible valeur de

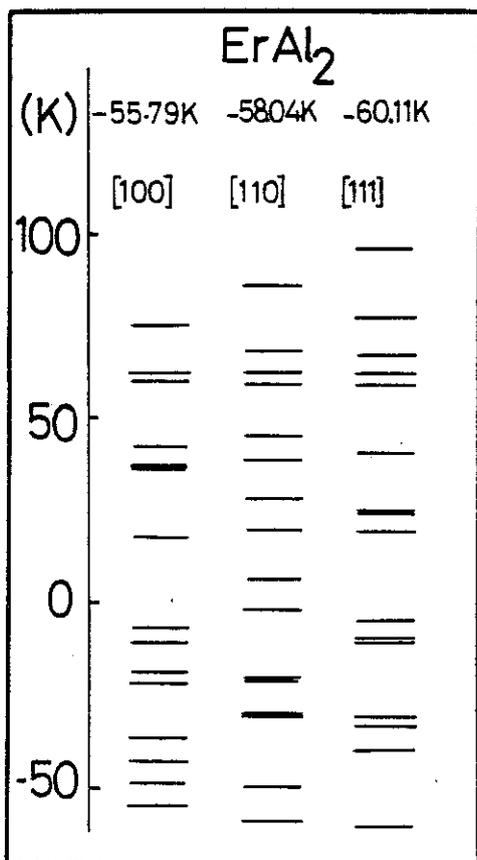


Figure II-14

l'énergie libre  $F$  ( $F = U - TS$ ), et l'énergie d'anisotropie entre deux directions est mesurée par la différence d'énergie libre entre ces deux directions. Les directions de facile aimantation, les énergies d'anisotropie entre directions cristallographiques principales, et les énergies d'anisotropie du champ moléculaire (cf. pages 27 et 28), ainsi calculées à 4,2 K pour chacun des  $RA_2$  étudiés, sont présentées dans le tableau II-3.

La figure II-14 met en évidence à la fois une distribution irrégulière des niveaux d'énergie selon chacune des directions et une distribution différente d'une direction à l'autre. La variation thermique de l'énergie libre est donc fonction de la direction du champ moléculaire, et l'anisotropie de l'énergie entre deux directions peut dans certaines conditions s'annuler et changer de signe :

c'est ce qui se produit pour  $HoAl_2$  dont l'axe de facile aimantation passe vers 20 K de [110] à [100] (cf. page 79). Ce phénomène n'intervient dans aucun autre des composés étudiés et la direction de facile aimantation y reste la même dans tout le domaine d'ordre.

Pour tous les  $RA_2$  étudiés, la décomposition spectrale, obtenue à 4,2 K selon les directions de facile aimantation, sous les effets conjugués du champ cristallin et de l'échange, est présentée sur la figure II-15. Ce résultat est à comparer à celui qui a été donné sur la figure II-13 (où le paramètre d'échange  $\lambda$  était nul) ; cette comparaison permet d'apprécier le rôle primordial de l'échange qui, dans certains cas comme ici celui de  $TbAl_2$ , est capable de multiplier par dix l'écartement maximum,  $\Delta_c$ , dû au champ cristallin seul. La distribution des niveaux peut alors devenir quasi-régulière, ce qui constitue la première condition pouvant justifier l'utilisation de l'approximation de Trammell (cf. cas de  $TbAl_2$ , page 32).

Tableau II-3

		PrAl <sub>2</sub>	NdAl <sub>2</sub>	TbAl <sub>2</sub>	DyAl <sub>2</sub>	HoAl <sub>2</sub>	ErAl <sub>2</sub>
Direction de facile aimantation		[100]	[100]	[111]	[100]	[110]	[111]
entre axe facile et premier axe difficile	$\Delta F$ (K)	13,89	2,05	5,04	-	2,31	2,06
	$\Delta E_{H_m}$ (K)	23,20	5,93	1,68	-	5,65	4,93
entre axe facile et second axe difficile	$\Delta F$ (K)	16,08	5,04	3,48	-	6,41	4,31
	$\Delta E_{H_m}$ (K)	24,77	18,54	5,10	-	9,02	9,71

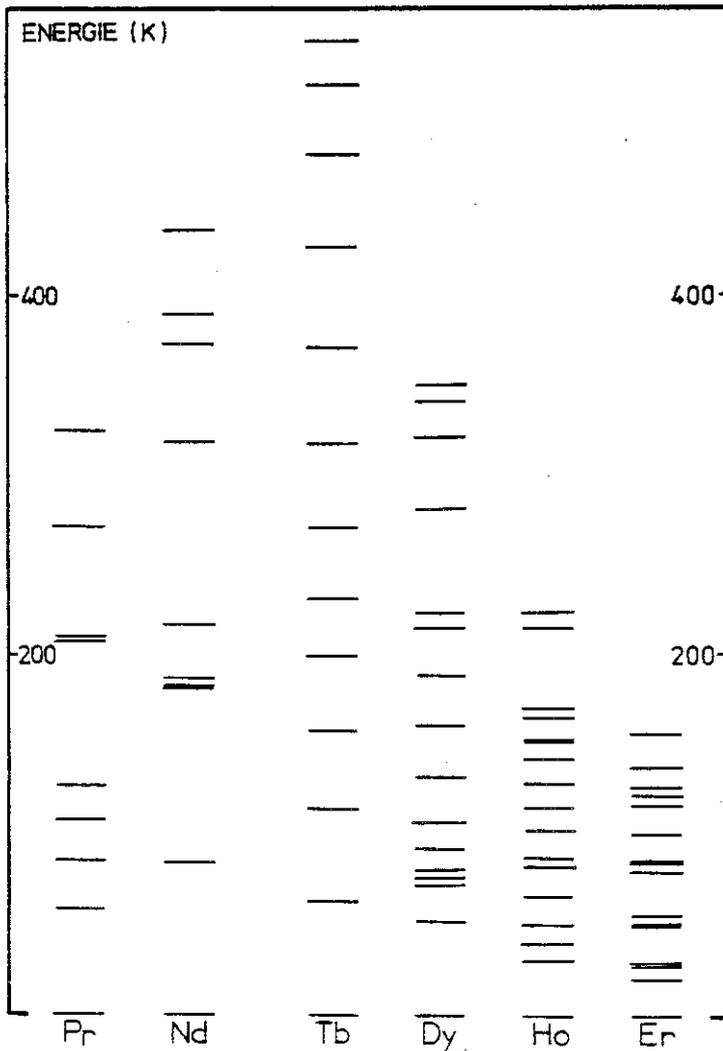


Figure II-15

3 - Etude du changement d'axe de facile aimantation dans  $\text{HoAl}_2$

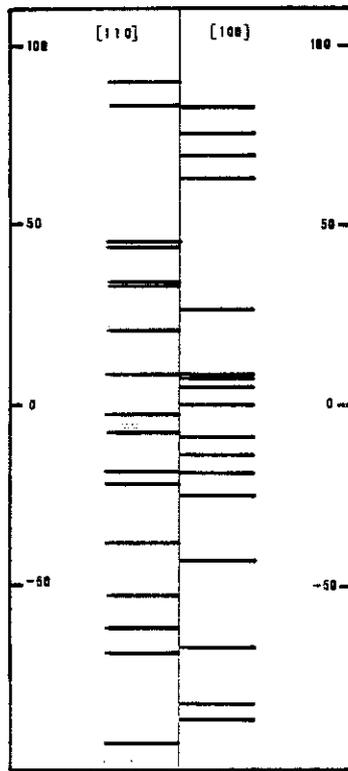


Figure II-16

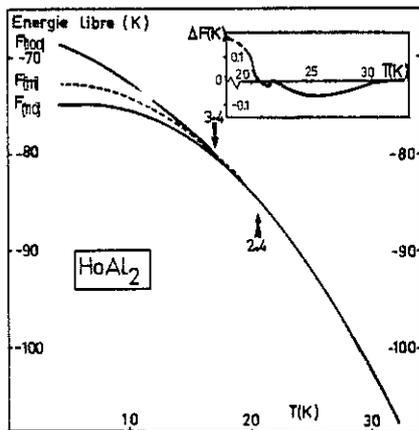


Figure II-17

de 20 K (cf. pages 22 et 23). La flèche, notée : 3-4, signale l'intersection vers 17 K de la courbe obtenue selon [100] et de celle, tracée en pointillé, correspondant à la direction [111].

Le changement d'axe, qui intervient à environ 20 K (exactement 20,7 K avec nos paramètres), est dû à la répartition particulière des niveaux les plus bas obtenus à cette température selon les directions [110] et [100] (figure II-16). La comparaison de ces deux structures montre que le niveau le plus bas reste toujours obtenu selon [110], mais que le peuplement thermique des niveaux supérieurs est à 20 K suffisant pour conduire à un bénéfice énergétique si les moments se réorientent selon [100] ; ce mécanisme, qui provient de la proximité des deux niveaux les plus bas selon cette dernière direction et de l'éloignement relatif du premier niveau excité selon [110], est aisément mis en évidence par la variation thermique de l'énergie libre calculée pour ces deux directions représentées sur la figure II-17 (la variation thermique de  $F_{[111]}$  est tracée en pointillé). Les deux courbes se croisent pour  $T = 20,7$  K (flèche notée : 2-4). La différence d'énergie libre  $\Delta F = F_{[100]} - F_{[110]}$  reste très faible, en valeur absolue, après le croisement (on peut même observer, vers 21,5 K, une brève réapparition de l'axe binaire comme de facile aimantation) ; cela explique l'isotropie remarquée des courbes d'aimantation expérimentales au-dessus

Il convient de remarquer que le changement d'axe de facile aimantation et la température à laquelle il intervient sont un des éléments qui nous ont permis de déterminer les paramètres de champ cristallin de  $\text{HoAl}_2$  ; on n'aurait donc pu tirer avantage du calcul précédent, pour confirmer l'existence de ce phénomène, si la spectroscopie neutronique n'avait conduit à des paramètres identiques.

Toutefois, les calculs restent fondés sur les approximations du modèle ; la certitude de la réalité du phénomène ne peut donc s'appuyer que sur l'évidence expérimentale.

Nos mesures d'aimantation ont pu être interprétées comme traduisant l'existence de ce changement d'axe de facile aimantation (cf. page 24) mais la température à laquelle il intervient est trop voisine de la température d'ordre du composé ( $T_f = 33 \text{ K}$ ) pour que cette interprétation soit totalement convaincante. Nous avons cherché à la confirmer.

a - Observation directe de la réorientation des moments

A cet effet nous avons entrepris, dans la zone de température comprise entre 15 K et 30 K, et dans des champs de quelques kilo-Oersteds (inférieurs au champ démagnétisant), deux types d'expériences utilisant les neutrons polarisés :

- 1° - des mesures de la dépolarisation du faisceau (qui dépend de la structure en domaines magnétiques de l'échantillon),
- 2° - des mesures du facteur de structure  $F_M$  (qui évolue avec l'orientation des moments magnétiques).

Dans les deux cas le faisceau est polarisé parallèlement à la direction [001] du cristal, selon laquelle est aussi appliqué le champ magnétique.

\* Première expérience : La polarisation du faisceau transmis, notée  $P_a$ , a été mesurée sur un cristal de fer-cobalt avec une collimation très serrée. La variation thermique de  $P_a$  est reportée sur la figure II-18 pour différentes valeurs du champ appliqué. Toutes les courbes présentent trois parties différentes :

- A basse température la dépolarisation est très importante : les domaines magnétiques, orientés le long des différents axes [110], ne sont pas parallèles à la direction de polarisation initiale (état a sur la figure II-19)

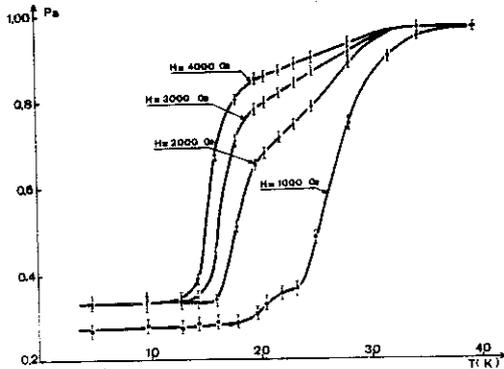


Figure II-18

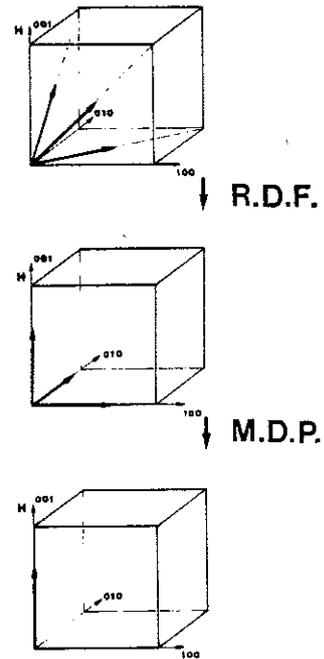


Figure II-19

- entre 14 K et 20 K, suivant la valeur du champ, la polarisation croît fortement : une Rotation rapide de la Direction de Facile aimantation (R.D.F. figure II-19), qui crée une majorité de domaines parallèles au champ appliqué, peut expliquer cette évolution.
  - à plus haute température, la polarisation continue à augmenter, mais plus lentement, jusqu'à atteindre celle du faisceau incident : la population des domaines [100] et [010], responsables de la dépolarisation, diminue progressivement par un Mécanisme de Déplacement de Parois (M.D.P. figure II-19) et s'annule à la température de Curie ; ce mécanisme provient de la diminution du champ démagnétisant quand la température augmente, le champ appliqué restant constant.
- \* Deuxième expérience : La composante du facteur de structure perpendiculaire au vecteur de diffusion (220),  $F_M^{\perp}$ , a été déterminée à partir de la mesure des intensités diffractées  $I^+$  et  $I^-$  associées aux deux états de spin + et - du neutron :  $F_M^{\perp}$  proportionnel à  $(I^+ - I^-)/P$  avec  $P = (1 + P_a)/2$ .

En cas de rotation de l'aimantation depuis la direction [110] jusqu'à la direction [001] ce facteur  $F_M^\perp$  devrait croître fortement. C'est ce qui se produit entre 10 K et 20 K comme on peut le voir sur la figure II-20, sur laquelle sont reportées les variations thermiques de

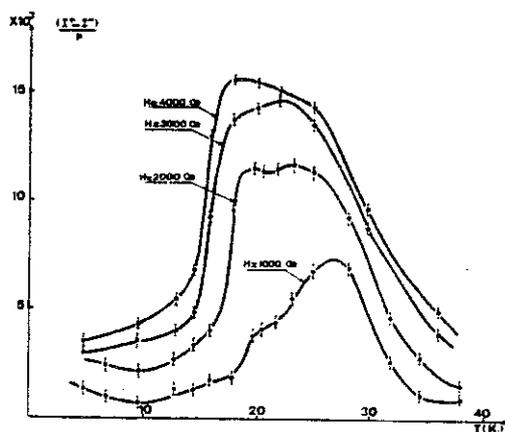


Figure II-20

$F_M^\perp$  pour quelques valeurs du champ appliqué. Deux pics successifs apparaissent au cours de cette évolution thermique : celui qui correspond à la plus grande valeur de la température, résulte de la compétition entre la diminution de l'aimantation, due à l'approche de la température d'ordre, et l'augmentation de  $F_M^\perp$  provenant du déplacement de parois entre domaines magnétiques ; celui qui intervient à température plus basse, provient d'une croissance rapide de  $F_M^\perp$  dont l'origine est évidemment la rotation de la direction

de facile aimantation (R.D.F.) depuis [110] jusqu'à [001]. Nous avons défini la température de transition comme étant l'extrapolation en champ nul, de la température associée au point d'inflexion ; ainsi quand la température croît nous avons montré que la direction de facile aimantation dans  $\text{HoAl}_2$  passe, à  $T_R = 20,6 \pm 0,9$  K, de la direction [110] à la direction [100].

Bien que cette réorientation ait toujours paru soudaine, les mesures précédentes, tout comme les mesures d'aimantation n'ont pas permis d'affirmer le caractère de la transition. Pour éclairer ce point nous avons entrepris, sur monocristal, des mesures de couple entre 4,2 K et 30 K.

#### b - Nature de la transition

Les couples ont été mesurés dans un plan (001), le champ magnétique, appliqué dans ce plan, étant de 20 kOe. Au voisinage de 20 K, l'énergie d'anisotropie est faible et un tel champ suffit à entraîner l'aimantation. Les variations angulaires des couples,  $\Gamma$ , sont reportées sur la figure II-21 en fonction de l'angle  $\varphi$  entre l'aimantation et la direction [100] pour quelques températures proches de la transition.

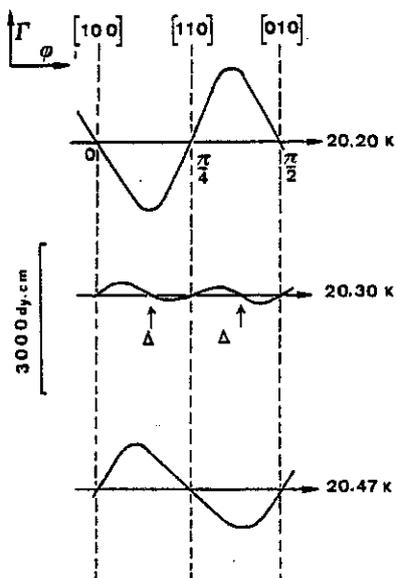


Figure II-21

A 20,2 K,  $\Gamma(\varphi)$  est sinusoïdal ; la direction de facile aimantation caractérisée à la fois par  $\Gamma = 0$  et  $\frac{d\Gamma}{d\varphi} > 0$  est  $[110]$ . A 20,47 K, la situation est inversée : la direction de facile aimantation est  $[100]$ .

Pour les températures intermédiaires  $\Gamma$  s'annule aussi dans des directions non principales, notées  $\Delta$ , dont les positions migrent, lorsque T croît, depuis les axes quaternaires jusqu'aux axes binaires (figure II-21 pour  $T = 20,3$  K) ; pendant toute la durée de cette migration des solutions stables coexistent sur les axes principaux, binaires et quaternaires. En fin de migration, lorsque  $\Delta$  arrive sur les axes d'ordre 2, l'équilibre sur ces axes est rompu ( $\frac{d\Gamma}{d\varphi}$  devient négatif) et les seules solutions stables se trouvent sur les directions d'ordre 4.

Ce mécanisme démontre que la réorientation de l'aimantation de  $\text{HoAl}_2$  est une transition du premier ordre ; il permet en outre de prévoir l'éventualité d'une hystérésis. Cette hystérésis a effectivement pu être observée (figure II-22) ; elle a été évaluée à environ 2 K.

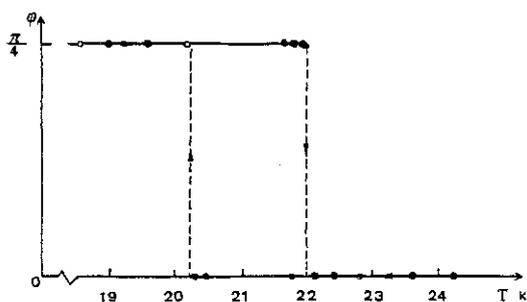


Figure II-22

Un calcul simple, utilisant une extension du modèle présenté au premier chapitre qui s'appuie sur le découplage de la direction du champ moléculaire (angle  $\psi$  par rapport à Oz) de celle du moment (angle  $\alpha$  par rapport à Oz) - cf. principe du calcul page 52 - permet de trouver dans le plan (001) les directions qui correspondent à un équilibre stable ou instable de l'aimantation en fonction de la température (figure II-23).

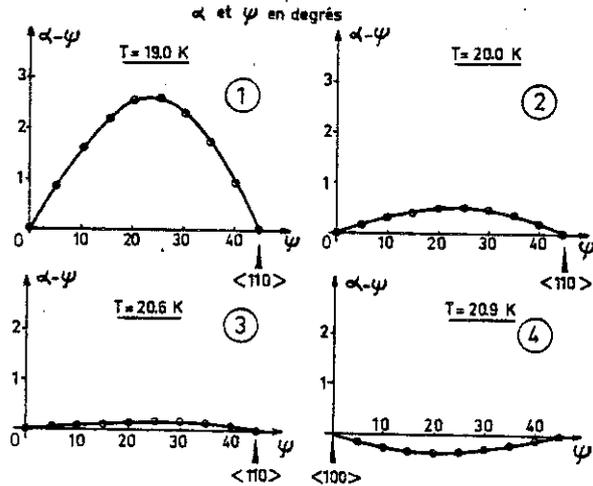


Figure II-23

développement original de l'énergie libre qui prend en compte l'anisotropie de l'aimantation nous avons montré que  $\left[\frac{d\Gamma}{d\phi}\right]_{\Delta}$  est proportionnel à la différence  $M_{[100]} - M_{[110]}$ . Cela conduit à  $\left[\frac{d\Gamma}{d\phi}\right]_{\Delta} < 0$  pour  $\text{HoAl}_2$  où  $M_{[100]} < M_{[110]}$  et à  $\left[\frac{d\Gamma}{d\phi}\right]_{\Delta} > 0$  pour  $\text{HoCo}_2$ , où  $M_{[100]} > M_{[110]}$  (GIGNOUX et al, 1975).

L'ordre de la transition est donc uniquement lié au signe de l'anisotropie de l'aimantation.

## B - PROPRIETES LIEES A LA NATURE DES NIVEAUX DE BASSE ENERGIE

Par l'intermédiaire des fonctions d'onde des niveaux de plus basse énergie on peut accéder aux grandeurs vectorielles que sont les aimantations.

### 1 - En champ nul

#### a - Anisotropie de l'aimantation

La levée de dégénérescence des niveaux de champ cristallin par le champ moléculaire est anisotrope (cf. figure II-14 : cas de  $\text{ErAl}_2$ ) ; cette anisotropie n'est pas seulement sensible par la diversité des structures de niveaux obtenues mais aussi par la nature de ces niveaux. Par exemple, dans le cas du composé  $\text{ErAl}_2$ , les fonctions d'onde associées au niveau fondamental de chacun des étagements obtenus dans les trois directions principales (cf. figure II-14) sont les suivantes :

Ce calcul prévoit, à 20,7 K, une transition du premier ordre de la solution stable de  $\psi = 45^\circ$  à  $\psi = 0^\circ$ .

Pour clore ce paragraphe on peut remarquer qu'une réorientation de l'aimantation du même type, entre l'axe  $[110]$  et l'axe  $[100]$  a été observée dans le composé  $\text{HoCo}_2$  (GIGNOUX et al, 1975) ; cependant la transition y a été trouvée continue (AUBERT et al, 1978). Grâce à un

$$\begin{aligned} \text{direction [110]} : |\psi\rangle = & 0,9348|13/2\rangle - 0,1812|9/2\rangle + 0,2537|5/2\rangle \\ & -0,1554|1/2\rangle - 0,059|-3/2\rangle - 0,026|-7/2\rangle \\ & +0,0221|-11/2\rangle - 0,0073|-15/2\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{direction [111]} : |\psi\rangle = & -0,9226|15/2\rangle - 0,3681|9/2\rangle + 0,0635|3/2\rangle \\ & -0,0958|-3/2\rangle - 0,0122|-9/2\rangle - 0,042|-15/2\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{direction [100]} : |\psi\rangle = & 0,6114|15/2\rangle - 0,7902|7/2\rangle -0,0412|-1/2\rangle \\ & +0,0113|-9/2\rangle \end{aligned}$$

A chacune de ces fonctions d'onde est associé un moment magnétique  $M_z$  tel que  $M_z = g_J \mu_B \langle \Psi | J_z | \Psi \rangle$  ; et donc à l'anisotropie de la fonction d'onde correspond une anisotropie du moment :

$$\left. \begin{aligned} M_{[100]} &= 5,606 \mu_B \\ M_{[110]} &= 7,066 \mu_B \\ M_{[111]} &= 8,306 \mu_B \end{aligned} \right\} \text{ pour ErAl}_2$$

En fait, pour l'ion libre  $\text{Er}^{3+}$  le moment  $M = g_J \mu_B J$  vaut  $9 \mu_B$  et l'anisotropie de l'aimantation est le résultat d'une réduction anisotrope du moment. Cette réduction tend à s'estomper au fur et à mesure

que l'échange devient prépondérant, car les valeurs propres et les fonctions propres de l'Hamiltonien qui décrit le modèle deviennent isotropes quand  $W$  est petit par rapport à la température de Curie paramagnétique  $\Theta_p$  (cf. page 25) ; en particulier, la fonction d'onde du niveau fondamental tend vers  $|J\rangle$  quelle que soit la direction : c'est là la seconde condition justifiant l'utilisation de l'approximation de Trammell (cf. page 32) ;  $\text{TbAl}_2$  est proche de ce comportement (cf. figure II-24 : fonctions d'onde selon l'axe facile [111]).

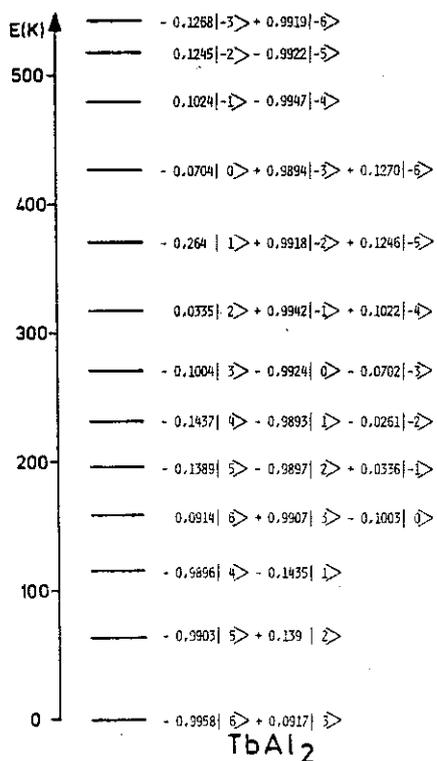


Figure II-24

b - Axe de facile aimantation

Il convient de souligner que l'énergie d'anisotropie du champ moléculaire contribue souvent pour une grande part à l'énergie d'anisotropie globale, définie, entre deux directions données, comme la différence des énergies libres correspondant à ces directions (cf. tableau II-3, page 78).

La direction de facile aimantation ne dépend que du signe de cette différence ; ainsi l'Hamiltonien décrivant ce modèle permet d'accéder aux directions de facile aimantation à l'aide de deux paramètres seulement :  $W' = \frac{W}{\Theta_p}$  et  $x$  (où  $\Theta_p = J(J+1)\lambda/3$  est déduit du paramètre d'échange  $\lambda$  exprimé en Kelvin - cf. page 59 -). Dans le plan  $(W', x)$ , peuvent être tracées, pour tous les ions  $R^{3+}$  en symétrie cubique, les lignes de changement d'axe de facile aimantation (trait plein sur les figures II-25 et II-26) et de changement d'axe de plus difficile aimantation (trait interrompu). Deux des cartes ainsi obtenues à 4,2 K sont présentées ici : celle qui concerne les ions erbium et dysprosium -  $J = 15/2$  - (figure II-25) et celle de l'holmium -  $J = 8$  - (figure II-26). Ces cartes évoluent avec la température ; par exemple le point représentant, sur la figure II-26, la situation du composé  $HoAl_2$  se trouve à 17 K sur la ligne pointillée où  $F_{[111]} = F_{[100]}$  (cf. flèche "3-4" sur la figure II-17, page 79) et à 20,7 K sur le trait plein séparant les zones "2-4-3" et "4-2-3" (flèche "2-4" figure II-17, page 79). L'observation de telles cartes, tracées pour tous les ions  $R^{3+}$  étudiés, montre en particulier que l'axe binaire n'est de facile aimantation que pour  $W'$ , strictement positif, de valeur généralement faible et pour  $|x| \lesssim 0,7$ . Ce résultat est qualitativement conforme à celui que fournit l'approximation semi-classique de TRAMMELL (1963) selon laquelle une direction  $[110]$  de facile aimantation nécessite un terme d'ordre 6 positif et suffisamment grand.

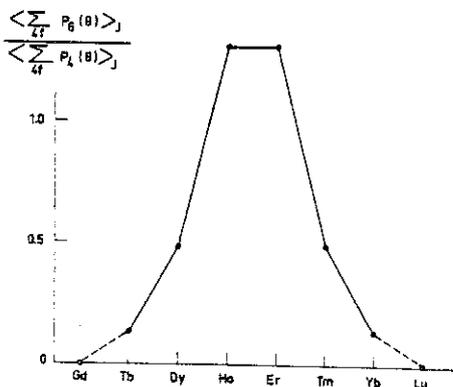


Figure II-27

D'autre part, placé dans un environnement cubique, chaque ion terre rare réagit en fonction de sa propre symétrie, qui peut être caractérisée par le rapport des moments multipolaires d'ordre 6 et d'ordre 4 ; la figure II-27 montre que ce rapport passe par un maximum pour les ions  $Ho^{3+}$  et  $Er^{3+}$ . Dans la série des  $RAI_2$ , le paramètre de champ cristallin d'ordre 6,  $B_6$ , est négatif pour  $ErAl_2$  et positif pour  $HoAl_2$  ; il n'est donc pas surprenant que ce dernier composé soit le seul à présenter un axe de facile aimantation d'ordre 2.

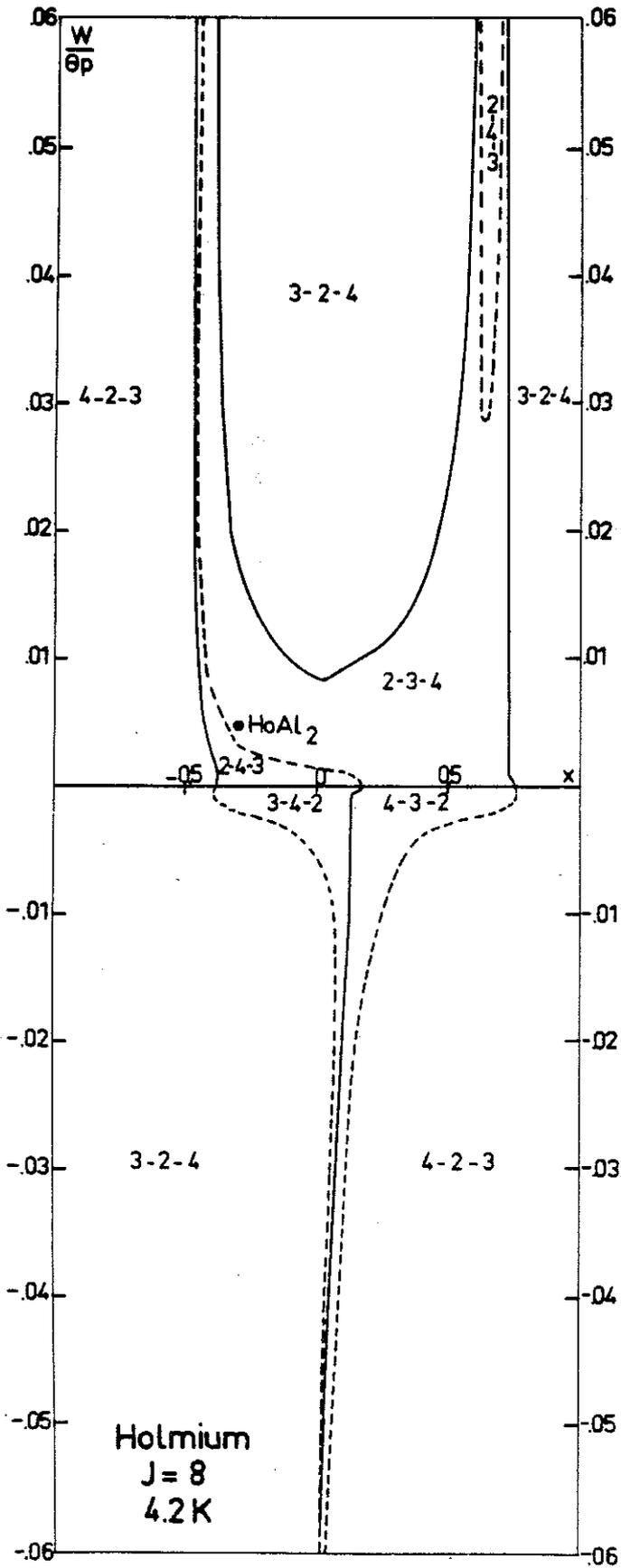


Figure II-25

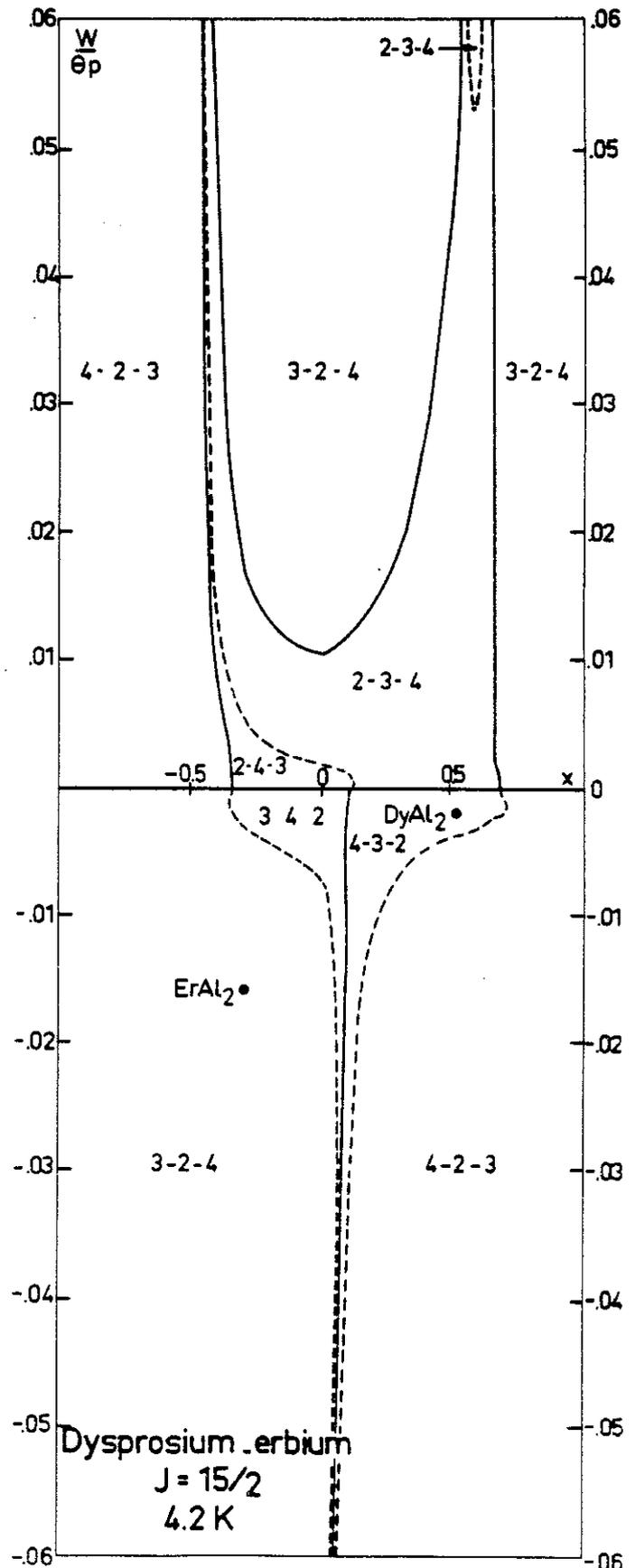


Figure II-26

c - Influence du champ cristallin sur la détermination de l'échange

Dans le calcul, l'échange est mesuré par le paramètre  $\lambda$  tel que :  $\lambda = \chi_{CC}^{-1} (B_4, B_6, T_f)$  - cf. page 42 -.

La figure II-28, qui illustre cette relation pour le cas particulier de  $NdAl_2$  donné en exemple, montre que ce sont les écarts à la linéarité de  $\chi^{-1}(T)$  qui conduisent à une différence entre la température de Curie ferromagnétique  $T_f$  et la température de Curie paramagnétique  $\Theta_p$ .

Cette dernière qui est exclusivement liée à l'amplitude des interactions d'échange vaut, d'après la loi de Curie-Weiss,

$$\Theta_p = \lambda (g_J \mu_B)^2 J(J+1)/3,$$

alors que la température ferromagnétique,  $T_f$ , affectée par le champ cristallin, peut prendre des valeurs relativement différentes (cf. tableaux A-3 concernant  $PrAl_2$  et  $NdAl_2$ , dans lesquels ce phénomène est particulièrement sensible, donnés, à titre d'exemple, en annexe page 168).

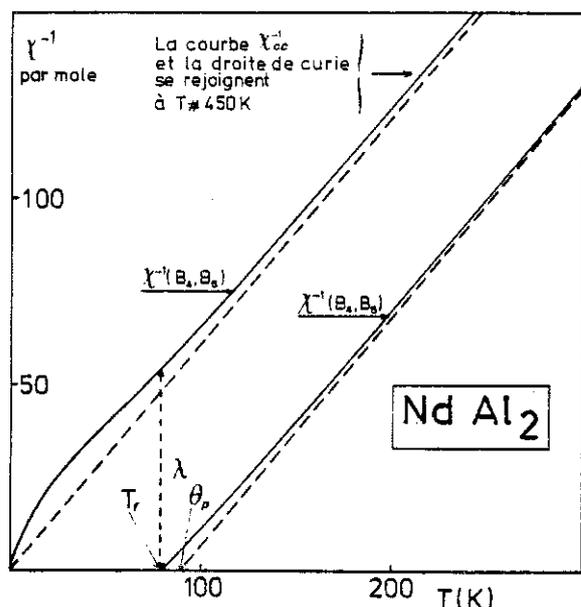


Figure II-28

La difficulté d'accéder expérimentalement à la vraie température de Curie paramagnétique  $\Theta_p$ , surtout dans les cas où l'écartement total du spectre de niveaux,  $\Delta_c$ , est de l'ordre de quelques centaines de Kelvin (par exemple pour les terres rares légères où  $\langle r^4 \rangle$  est grand) fait que la détermination de  $\lambda$  (paramètre qui mesure exclusivement l'échange) à partir de la température de Curie ferromagnétique,  $T_f$ , est toujours préférable ; d'autant plus que cette détermination permet, ensuite d'accéder à  $\Theta_p$  (cf. tableau II-4).

A partir des valeurs de  $\Theta_p$ , et connaissant l'écartement total du spectre de niveaux de champ cristallin  $\Delta_c$  (voir page 76), il est maintenant possible d'établir strictement le classement des composés en fonction de l'importance relative des effets de champ cristallin et d'échange, par la valeur du rapport  $\Delta_c/\Theta_p$  : tableau II-4.

Tableau II-4

	TbAl <sub>2</sub>	DyAl <sub>2</sub>	NdAl <sub>2</sub>	HoAl <sub>2</sub>	PrAl <sub>2</sub>	ErAl <sub>2</sub>
$\Delta_c$ (K)	48,9	62,5	199,9	86,1	190,1	98,3
$\theta_p$ (K)	105,2	64,37	89,02	34,0	42,45	15,82
$\Delta_c/\theta_p$	0,465	0,971	2,24	2,53	4,48	6,21

L'ordre obtenu est à comparer à celui qui avait été prévu directement au vu des courbes expérimentales (cf. tableau I-4, page 29).

$\theta_p$  ainsi déterminée a été aussi reportée en fonction du facteur de de Gennes G (figure II-29) comme cela avait été fait précédemment pour les valeurs expérimentales  $T_p$  (cf. figure I-13, page 24) La même disparité de comportement entre les terres rares lourdes et les terres rares légères apparaît nettement, le facteur de proportionnalité à G étant cette fois-ci environ 4 fois plus grand pour les secondes que

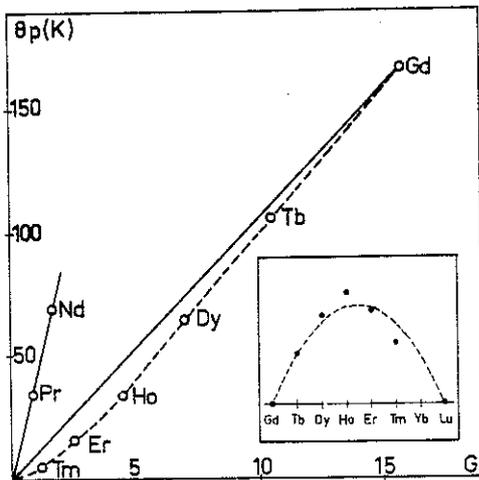


Figure II-29

pour les premières. Si l'on ne considère que les terres rares lourdes, les points représentatifs sont tous situés au-dessous de la droite passant par l'origine et le point représentatif de GdAl<sub>2</sub> ("droite de de Gennes") ; ces points définissent une courbe, représentée en pointillé sur la figure II-29, dont la distance à la droite de De Gennes, mesurée parallèlement à l'axe des températures, est maximum au voisinage des points correspondant à HoAl<sub>2</sub> et ErAl<sub>2</sub>. Cet écart de température a été reporté (encart figure II-29) en fonction du nombre d'électrons 4f de la terre

rare considérée, et comparé à la variation correspondante du moment orbital L (pointillé). Il suggère qu'à l'échange de type  $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$

(proportionnel à G) se retranche un terme d'échange proportionnel, en première approximation, au moment orbital. Cet effet, qui reste à confirmer, pourrait être relié à l'existence d'interactions biquadratiques.

La présence d'effets de polarisation orbitale a été mise en évidence dans les  $RA1_2$  à partir de mesures de résonance magnétique sur les noyaux de terre rare (BERTHIER et al, 1977). Par contre le champ hyperfin transféré sur les sites d'aluminium (KAPLAN et al, 1973 ; ECKRICH et al, 1976) varie avec le nombre d'électrons 4f proportionnellement à  $\langle S_z \rangle = [(g_J - 1)/g_J] M_{4f}$  (le facteur devant être affecté ici d'un coefficient deux fois plus grand pour les terres rares légères que pour les terres rares lourdes) ; sur les sites d'aluminium, aucune polarisation orbitale n'est donc décelée. Ce résultat confirme ce que prévoient les calculs de bande selon lesquels la cellule d'aluminium ne contient qu'un taux négligeable d'électrons de caractère d (SWITENDICK, 1973).

Bien qu'apparemment contradictoires les conclusions qui ont pu être tirées, d'une part de l'évolution des températures de Curie paramagnétiques  $\theta_p$ , et d'autre part des mesures de champ hyperfin transféré sur le noyau d'aluminium ne peuvent exclure totalement la possibilité dans les  $RA1_2$  d'un couplage entre ions terre rare par l'intermédiaire d'électrons de caractère 5d.

## 2 - Le rôle du champ magnétique : processus d'aimantation

### a - Cas général

En fonction du champ magnétique, appliqué selon la direction de facile aimantation, le moment croît en général faiblement du fait de l'évolution des coefficients de la fonction d'onde.

Dans le cas précis de  $NdAl_2$ , cette fonction d'onde, calculée pour un champ de 15,5 kOe appliqué, à 4,2 K, selon l'axe [001],

$$|\Psi\rangle = 0,880|9/2\rangle + 0,473|1/2\rangle + 0,045|-7/2\rangle$$

correspond à un moment 4f de 2,61  $\mu_B$ , et a pu être directement comparée à celle,

$$|\Psi'\rangle = 0,885|9/2\rangle + 0,451|1/2\rangle - 0,112|-7/2\rangle$$

obtenue à partir de la mesure du facteur de forme de  $NdAl_2$ , placé dans les mêmes conditions de température et de champ (BOUCHERLE et SCHWEIZER, 1977).

Selon les directions difficiles, le même phénomène de susceptibilité superposée existe ; il explique, pour la plus grande part, l'augmentation du moment lorsque celui-ci a pu être aligné dans une direction difficile. Au-dessous de ce seuil le processus d'aimantation est, comme nous l'avons dit plus haut, lié principalement à des phénomènes de rotation du moment et à la présence d'anisotropie de l'aimantation.

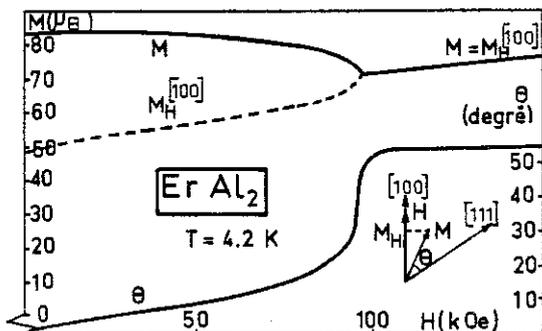


Figure II-30

Ainsi, l'évolution de l'aimantation de  $\text{ErAl}_2$ , lorsque le champ est appliqué selon la direction  $[100]$  correspond à une variation concomittante du module du moment et de sa direction (figure II-30). On peut remarquer que le changement de courbure, observé entre 70 et 90 kOe, est dû à une accélération de la rotation et non à un saut de moment. La comparaison globale calcul-expérience est présentée, pour quelques températures, sur la figure II-31.

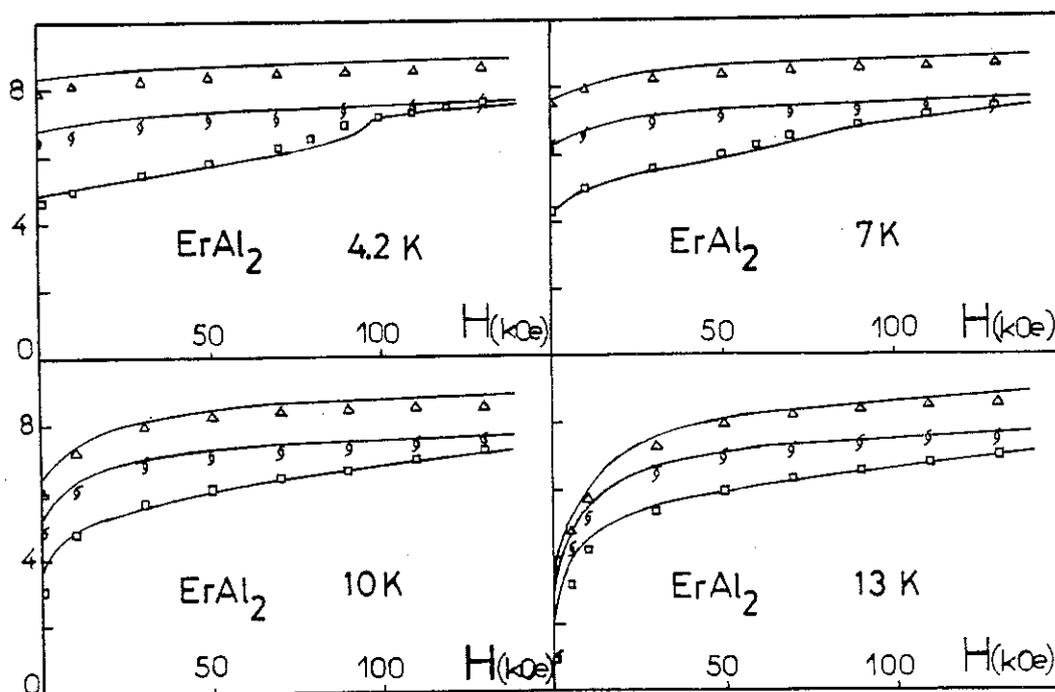


Figure II-31

Dans le cas du système à très forte anisotropie de l'aimantation qu'est  $\text{PrAl}_2$ , l'examen des courbes expérimentales ne nous a pas permis d'analyser le processus d'aimantation. Le calcul autorise la séparation des deux contributions principales ; il montre en particulier qu'un champ de 150 kOe ne peut aligner les moments selon les directions difficiles qu'au voisinage immédiat de la température de Curie :

à  $T = 30 \text{ K}$  ( $T_F = 33 \text{ K}$ ) un champ de 150 kOe parvient à peine à aligner le moment selon  $[111]$  (il reste  $6^\circ$ ) (figure II-32), tandis que, selon

$[110]$ , il ne le fait tourner que d'environ  $14^\circ$ . A  $24 \text{ K}$  (à peu près  $0,73 T_F$ ), le moment a tourné de moins de  $7^\circ$  sous l'effet du même champ de 150 kOe orienté selon  $[110]$ , et de moins de  $10^\circ$  lorsque ce champ est orienté selon  $[111]$ , le module du moment augmentant dans les deux cas d'environ 10 %. A  $4,2 \text{ K}$  où les moments restent pratiquement insensibles au champ maximum appliqué (rotation de l'ordre de  $3^\circ$  et variation du module de l'ordre de 2 %) les courbes expérimentales correspondent en fait à la simple projection du moment sur la direction du champ.

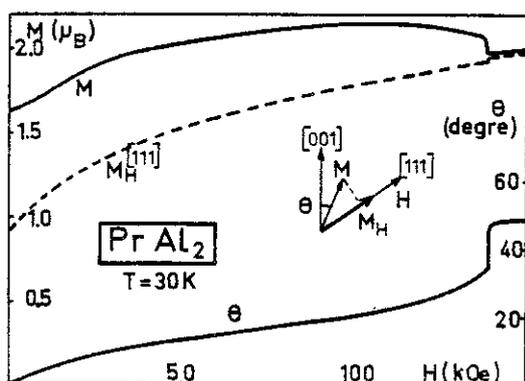


Figure II-32

Si dans les cas de  $\text{NdAl}_2$  et  $\text{PrAl}_2$ , un écart presque constant existe entre courbes calculées et mesurées (cf. figure II-3, page 61 pour  $\text{PrAl}_2$  par exemple) - mais il faut se souvenir que les paramètres ont été choisis pour cela (cf. page 58) -, pour les composés à base de terres rares lourdes, par contre, courbes calculées et mesurées coïncident quasi-exactement (voir par exemple : page 91 figure II-31 :  $\text{ErAl}_2$ , page 61 figure II-4 :  $\text{HoAl}_2$  et page 93 figure II-33 :  $\text{DyAl}_2$ ). Cela semble signifier que le calcul ne fait pas apparaître la présence d'une polarisation des électrons de conduction malgré les précautions prises à cet effet (cf. page 57) ; cette différence de comportement entre terres rares lourdes et légères peut toutefois ne pas être une conséquence des conditions de calcul, mais correspondre à une réalité, à rapprocher de celle que le report des températures de Curie paramagnétiques  $\theta_p$ , en fonction du facteur de de Gennes  $G$  a mise en évidence (cf. figure II-29, page 89) : l'intégrale d'échange entre électrons 4f et bande de conduction est trouvée environ 2 fois plus grande pour les terres rares de la première série que pour celles de la seconde série.

b - Analyse de la transition sous champ dans DyAl<sub>2</sub>

La figure II-33 présente quatre réseaux de courbes calculées, comparées à l'expérience, dans la zone des températures où existe une transition brutale selon la direction [111].

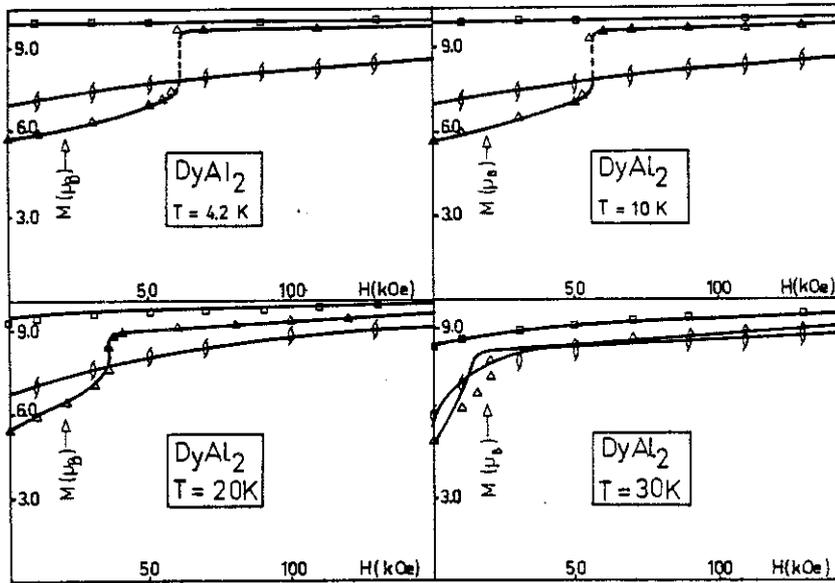


Figure II-33

L'accord calcul-expérience pour des températures plus élevées est tout à fait satisfaisant.

Le saut d'aimantation, observé à 4,2 K lorsque le champ magnétique est appliqué dans la direction [111] provient d'une brusque

réorientation du moment sans grande variation de son module, comme le montre la figure II-34. La détermination des différentes solutions possibles, en fonction de l'intensité du champ appliqué selon la direction [111], par la méthode présentée page 52, confirme sans la moindre ambiguïté le caractère du premier ordre de cette réorientation (figure II-35).

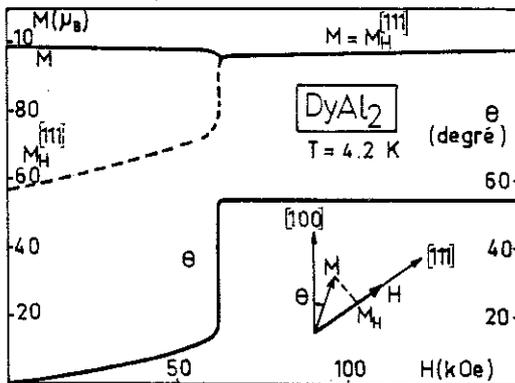


Figure II-34

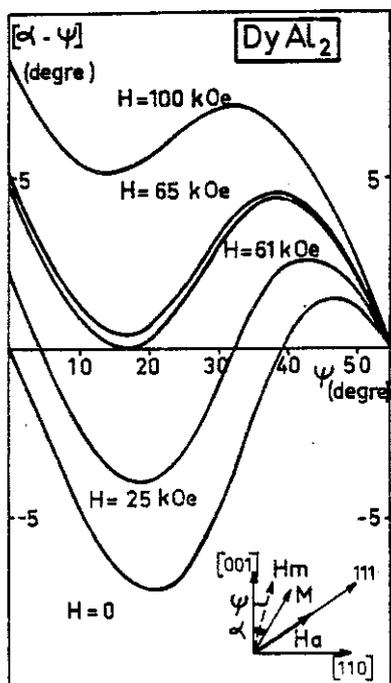


Figure II-35

A 50 K, et au-dessus, les courbes expérimentales, obtenues selon les trois directions sont très voisines les unes des autres et la transition a totalement disparu ; par contre elle existe encore à 40 K mais elle s'étale alors continuellement entre 5 et 10 kOe. On peut donc affirmer que, du premier ordre qu'elle était jusqu'à 30 K (cf. figure II-33), la transition observée est d'abord devenue du second ordre, avant de disparaître avec l'anisotropie ; cela révèle l'existence certaine d'un point tricritique situé entre 30 K et 40 K.

Lorsque le champ est appliqué selon la direction ternaire  $[111]$ , tout système ferromagnétique cubique dont les axes de facile aimantation sont les axes quaternaires peut être décrit par le modèle de Potts à trois composantes et trois dimensions (POTTS, 1952), car l'énergie d'interaction entre les trois domaines, considérés deux à deux, est alors la même.

Dans le cadre d'un tel modèle, une transition doit exister pour toutes les températures inférieures à la température de Curie  $T_f$ , mais l'ordre de cette transition a donné lieu à de nombreuses controverses (GOLNER, 1973 ; DITZIAN et OITMAA, 1974 ; STRALEY, 1974 ; RUDNICK, 1975 ; BURKHART et al, 1976). Pour le système particulier cité plus haut - c'est-à-dire un ferromagnétique cubique, dont les axes faciles sont les axes quaternaires, soumis à un champ  $\vec{H}$  appliqué selon  $[111]$  - une étude à partir de théories telles que la théorie du champ moléculaire et la théorie de Landau (MUKAMEL et al, 1976) a montré que la transition est du premier ordre à zéro Kelvin et qu'elle le reste pour de légères variations du champ  $\vec{H}$  définies pour chaque axe ternaire par les "tulipes à trois pétales" du type  $(Q T_1 T_2 T_3)$  sur la figure II-36.

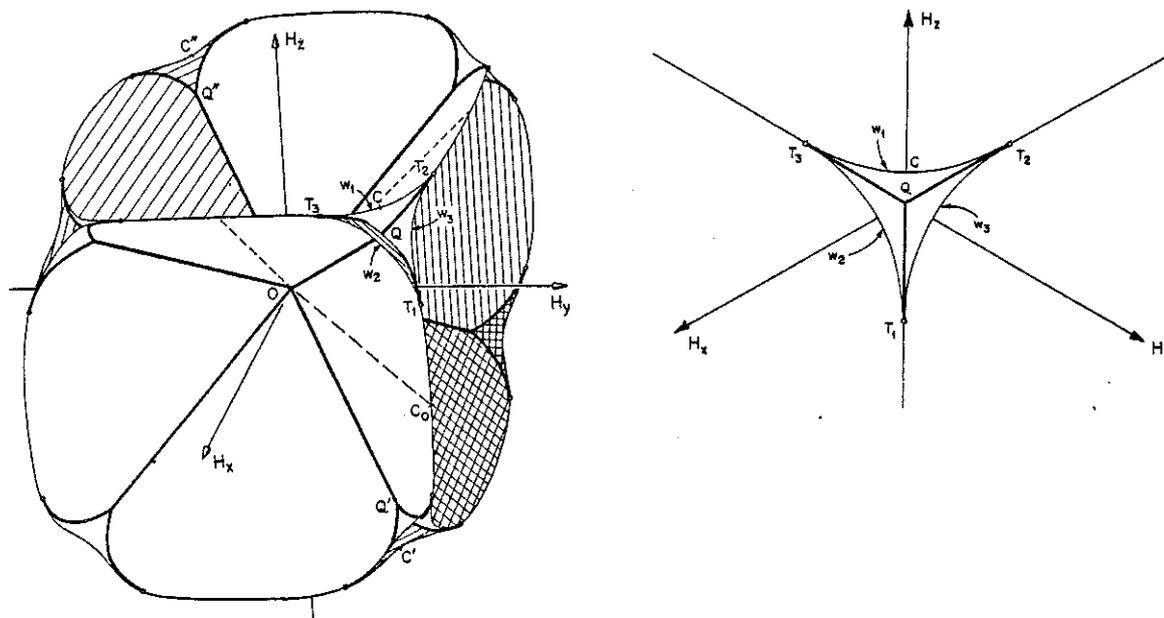


Figure II-36 : d'après MUKAMEL et al, (1976).

Lorsque l'extrémité de  $\vec{H}$  se trouve sur l'une des lignes en trait fin de la figure II-36, le champ détermine une transition ; elle est du second ordre à l'extérieur des "tulipes" et du premier ordre sur les "pétales"  $W_1$ ,  $W_2$  et  $W_3$ . Au point Q, coexistent quatre phases distinctes (point quadruple), tandis que les points  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$  sont des points tricritiques.

Comme l'introduction de termes de forme biquadratique, dont nous avons plus haut justifié l'existence dans  $DyAl_2$ , n'altère pas l'énergie d'interaction entre les trois domaines de type  $[100]$ , ce composé peut être considéré comme un bon exemple du système étudié par MUKAMEL et al. Nos résultats, qui sont en parfait accord qualitatif avec le diagramme de la figure II-36, accréditent le fait que la transition prévue par le modèle de Potts à trois états et trois dimensions, soit du premier ordre à basse température. Ils prouvent aussi que peut exister une température critique, au-dessus de laquelle la transition est du deuxième ordre.

Dans le but de localiser l'un des points tricritiques prévu par le modèle de MUKAMEL et al, nous avons appliqué un champ magnétique dans différentes directions du plan  $(\bar{1}10)$  définies par l'angle  $\theta$  qu'elles font avec la direction  $[111]$  (figure II-37). Pour  $\theta$  croissant, l'ampli-

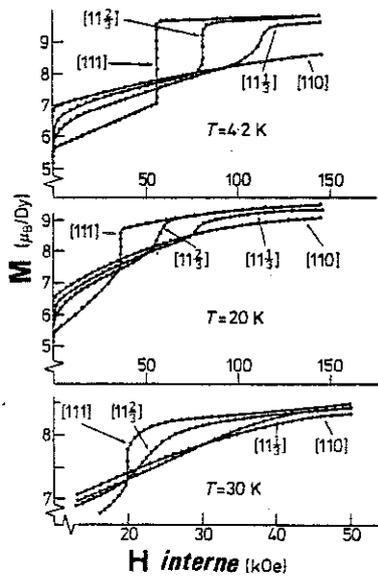
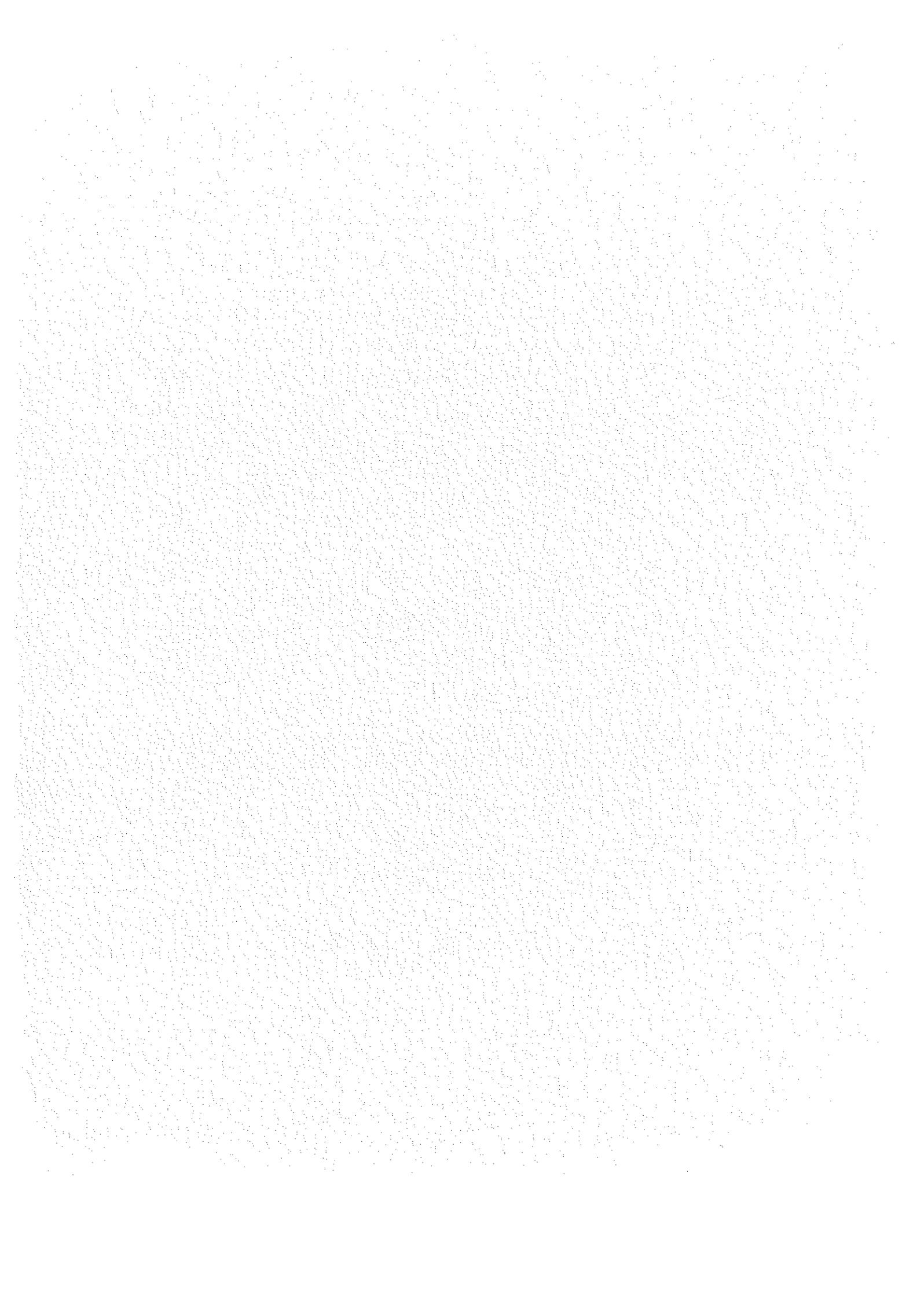
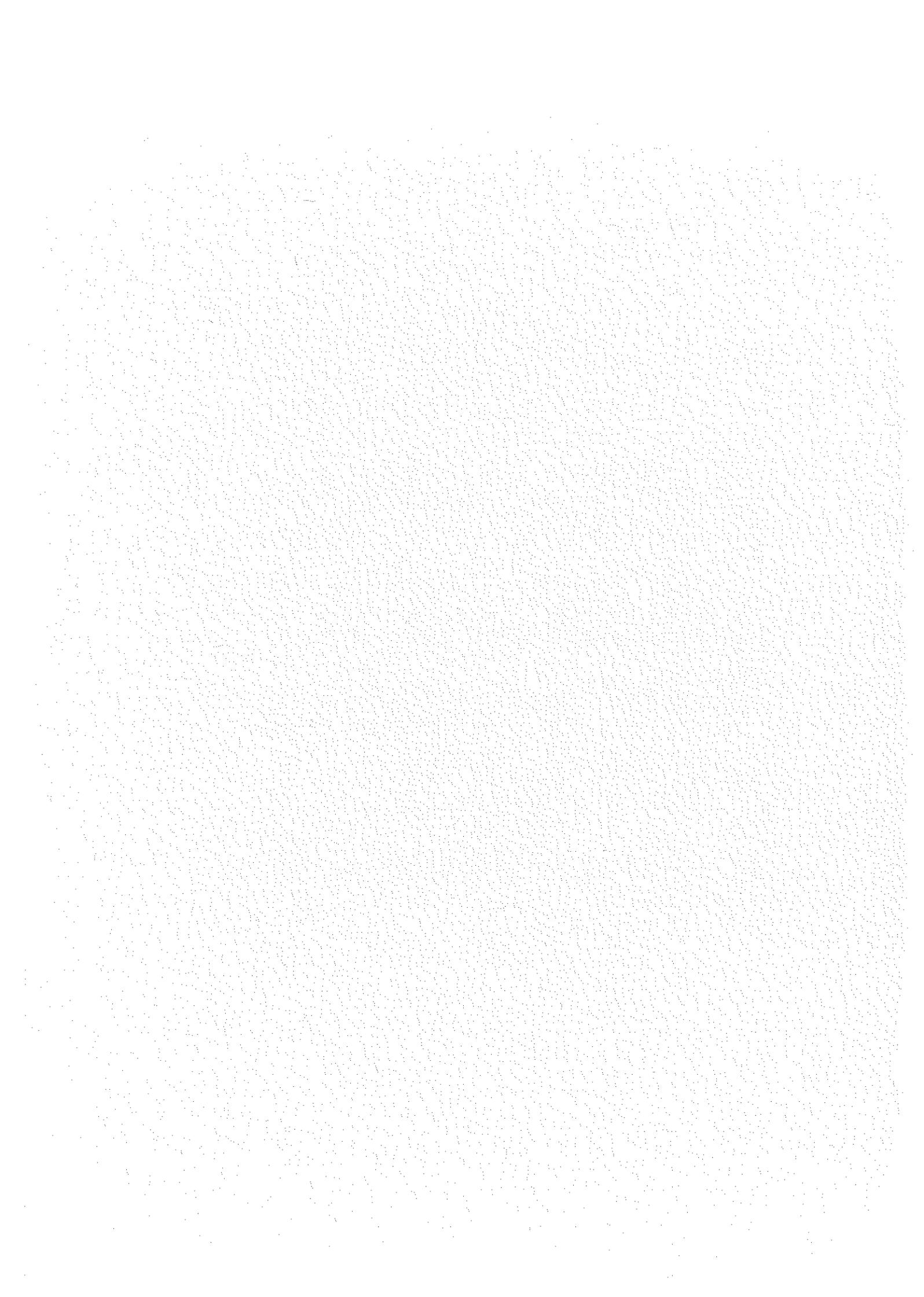


Figure II-37

tude de la discontinuité diminue et pour une valeur  $\theta_T$  la transition devient du second ordre. A 4,2 K :  $10^\circ < \theta_T < 22^\circ 9$  ; à 20 K et 30 K :  $\theta_T < 10^\circ$ .

A basse température l'angle tricritique obtenu est très supérieur à celui qui était prévu :  $\theta_T^{\text{théor.}} = 1,68^\circ$  (MUKAMEL et al, 1976). Ce désaccord résulte surtout de l'approximation de la théorie qui néglige les termes d'ordre 6 de l'anisotropie, comme le montre un calcul numérique complet.





## TROISIEME PARTIE

### LE CAS PARTICULIER DE $CeAl_2$

Le comportement particulier du cérium, par rapport aux autres terres rares, explique le grand nombre des études entreprises sur les alliages ou composés contenant cet élément. En effet, dilué dans d'autres métaux ou pur, le cérium peut se trouver dans un état de valence comprise entre 3+ et 4+ suivant les conditions de température et de pression. D'autre part, même lorsqu'il est dans l'état 3+, l'ion cérium ne possède, sur la couche 4f, qu'un électron dont le moment orbital  $L = 3$  est grand par rapport au spin  $S = 1/2$  et dont l'énergie est souvent relativement proche de l'énergie de Fermi. Cette proximité permet de fortes interactions avec les électrons s et/ou d, ce qui produit un élargissement conséquent du niveau 4f lui-même et provoque éventuellement une diffusion résonnante des électrons de conduction.

Dans  $CeAl_2$ , un minimum de résistivité a été mis en évidence au voisinage de 15 K (figure III-1), dont la cause a été attribuée à une compensation de spin par effet Kondo (BUSCHOW et VAN DAAL, 1969).

Ce résultat est à l'origine de l'intérêt suscité par  $CeAl_2$  et, après lui, par quelques autres composés intermétalliques du cérium. En effet, depuis KONDO (1964) et jusqu'à une époque récente, il était admis que l'effet Kondo ne pouvait être associé qu'aux alliages contenant des impuretés magnétiques 3d ou 4f, et pas du tout aux composés définis, systèmes magnétiques concentrés et cristallographiquement ordonnés.

Cependant les propriétés de  $CeAl_2$  à haute température ont pu être interprétées avec succès à l'aide d'un modèle à une impureté : l'ion  $Ce^{3+}$  en interaction forte avec la bande de conduction et placé dans un potentiel cristallin de symétrie cubique (CORNUT et COQBLIN, 1972). La figure III-1 témoigne de l'accord obtenu au-dessus de 15 K.

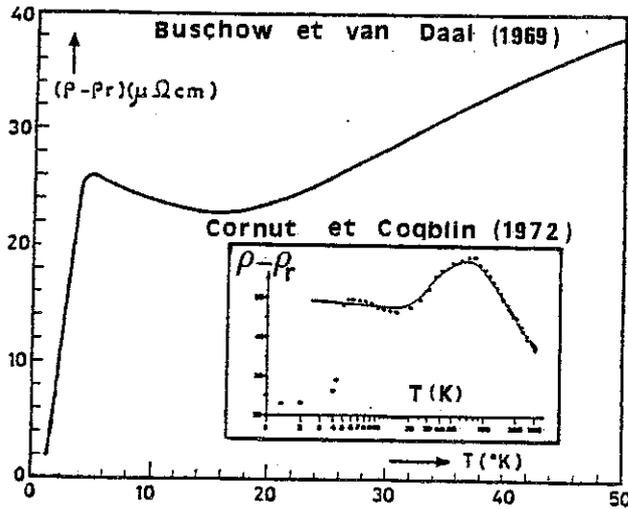


Figure III-1

A basse température au contraire, le modèle précédent ne peut traduire l'expérience (figure III-1). L'étude que nous présentons s'est attachée à éclairer ce domaine de température et se propose de donner une interprétation du comportement de  $CeAl_2$  au-dessous de 10 K.

A cet effet de nombreuses expériences ont été entreprises, notamment : aimantation en champs forts, aimantation sous pression hydrostatique, facteur

de forme magnétique, dont aucune ne nous a permis de lever parfaitement toutes les ambiguïtés. La cohérence du comportement de  $CeAl_2$  n'est clairement apparue qu'à la lumière de sa structure magnétique.

Le présent exposé est donc organisé autour de la détermination de cette structure qui, avec les discussions nécessaires, fournit la matière du chapitre central (chapitre II). Auparavant, le chapitre I fait un point rapide de la situation de départ : certitudes expérimentales et hypothèses émises ; quant au chapitre III, nous l'avons consacré, pour sa première partie à l'interprétation de la structure (qui constitue un point fondamental de notre thèse), et pour la deuxième à expliciter la cohérence du comportement de  $CeAl_2$ .

Une table des expériences que nous avons effectuées, contenant à la fois les conditions de ces expériences et les collaborations établies pour les mettre en oeuvre, est présentée en annexe.

## C H A P I T R E    I

### LA SITUATION DE DÉPART

Après le succès du modèle de Cornut et Coqblin en 1972, la littérature s'est considérablement enrichie de mesures de toutes sortes concernant les propriétés de  $\text{CeAl}_2$  aux basses températures. Cependant on se doit de constater que la compréhension de la nature du magnétisme dans cette zone n'a fait aucun pas décisif jusqu'en 1976.

Nous souhaitons rappeler ci-dessous :

- 1° - ce qu'étaient en 1976 (date de détermination de la structure magnétique) les éléments principaux d'une situation expérimentale vaste et parfois ambiguë,
- 2° - quelles hypothèses extrêmes avaient été avancées.

#### A - ELEMENTS PRINCIPAUX DE LA SITUATION EXPERIMENTALE

Ces éléments sont ceux qui constituent les certitudes expérimentales sur lesquelles ont pu, et peuvent encore, se fonder les interprétations du comportement magnétique de  $\text{CeAl}_2$ . Leur nombre nous semble pouvoir être réduit à 3 :

- la valence de l'ion cérium,
- le rôle du champ cristallin,
- l'existence d'une température critique.

## 1 - Valence du cérium dans CeAl<sub>2</sub>

La valence est le reflet de la structure électronique. Dans les composés métalliques elle mesure, par définition, le nombre d'électrons de conduction de la terre rare. Pour le cérium elle peut évoluer entre 3+ (valence normale) et 4+ (pas d'électron sur la couche 4f). Lorsqu'un composé contient du cérium dans un état de valence très différente de 3, il présente toujours des propriétés très particulières.

On peut déterminer la valence en considérant, ce qui est une hypothèse empirique, qu'elle est une fonction linéaire du rayon métallique. Pour CeAl<sub>2</sub>, il existe de nombreuses mesures du paramètre de maille à la température ambiante (WERNICK et GELLER, 1960 ; HARRIS et al, 1965 ; PEARSON, 1967). Toutes donnent un rayon métallique du cérium très compatible avec celui des autres terres rares et donc significatif d'une valence normale 3+. Une autre estimation (CORNUT, 1976) chiffre cette valence à 3,1+, mais compte-tenu de la précision de ces déterminations on ne peut que conclure à une valence très voisine de 3, à la température ambiante.

En outre, aucune transition cristallographique ou variation importante du paramètre de maille, susceptibles de traduire un changement de valence, n'existent lorsque la température tend vers zéro ; cela a été démontré par les mesures des dilatations comparées de CeAl<sub>2</sub> et LaAl<sub>2</sub> (WALKER et al, 1973).

L'hypothèse d'un phénomène de valence intermédiaire pouvant expliquer certaines des propriétés particulières de CeAl<sub>2</sub> doit donc être rejetée.

Des expériences récentes ont démontré que l'application sur CeAl<sub>2</sub> d'une pression hydrostatique de l'ordre de 65 kbar est nécessaire pour obtenir une transition de valence du cérium à la température ambiante (CROFT et al, 1979). A très basse température le même effet n'interviendrait qu'au-dessus de 30 kbar (nos mesures, 1976 ; PROBST et al, 1978 ; CROFT et al, 1979).

## 2 - Effet du champ cristallin

L'état fondamental de l'ion de Kramers Ce<sup>3+</sup>, qui correspond à  $J = 5/2$ , est six fois dégénéré. Dans CeAl<sub>2</sub> cette dégénérescence est partiellement levée par la symétrie locale ( $\bar{4}3m$ ) du champ cristallin. L'examen de la décomposition de la représentation irréductible du groupe

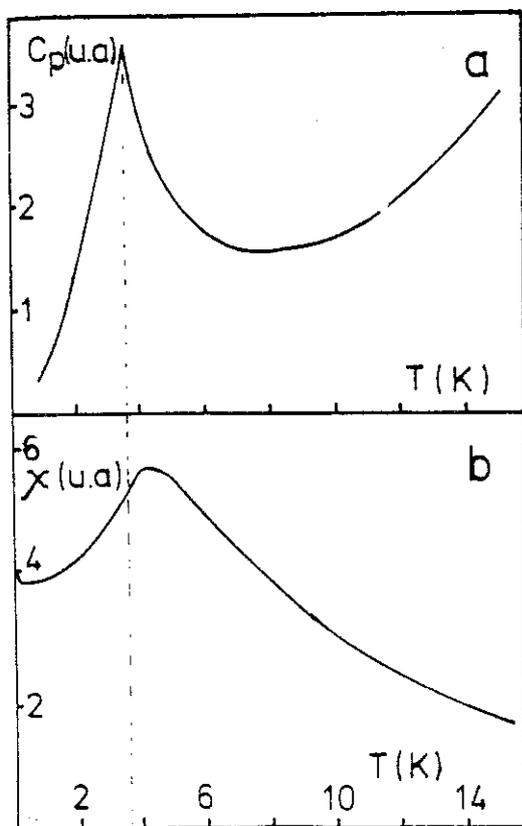
des rotations  $D_{5/2}$ , dans le groupe cubique, prévoit la décomposition du multiplet  $J = 5/2$  en un doublet  $\Gamma_7$  et un quadruplet  $\Gamma_8$  :  $D_{5/2} = \Gamma_7 + \Gamma_8$ . Ces deux niveaux sont magnétiques, et c'est à l'expérience qu'il revient d'en déterminer les positions relatives.

A partir de mesures de susceptibilité (WHITE et al, 1963 ; LETHUILLIER, Thèse 1976), le doublet a été trouvé de plus basse énergie et séparé du quadruplet par environ 200 K. De nombreuses autres mesures, portant sur des propriétés très diverses, telles que : chaleur spécifique (HILL et al, 1969 ; DEENADAS et al, 1971), résistivité (RAO et al, 1971 ; CORNUT et COUBLIN, 1972), diffraction des neutrons (RAINFORD, Thèse 1969 ; LOEWENHAUPT et al, 1977), ont confirmé cet étagement des deux niveaux, mais la plupart des auteurs s'accorde à chiffrer leur écart à environ 100 K.

### 3 - Existence d'une température critique

Toutes les grandeurs physiques mesurées sur  $CeAl_2$  présentent des anomalies au voisinage de 4 K :

- La chaleur spécifique présente un pic aigu à une température légèrement variable suivant les conditions expérimentales : 3,4 K (HILL et MACHADO DA SILVA, 1969 ; WALKER et al, 1973), 3,8 K (BERTON et al, 1977), 3,85 K (ZORIĆ et al, 1977), ou 3,9 K (BREDL et al, 1978). D'après nos propres mesures sur monocristal, le pic est trouvé à  $3,8 \pm 0,05$  K (figure III-2a).



- La susceptibilité magnétique, obtenue par une méthode de mutuelle induction sur un échantillon polycristallin, passe par un maximum assez étalé au voisinage de 4,5 K (WALKER et al, 1973). Nos propres mesures sur monocristal donnent un maximum beaucoup plus aigu à 4,2 K (figure III-2b). Toutefois les deux expériences concordent tout à fait en ce qui concerne la température du point d'inflexion de  $\chi(T)$ , côté basses températures, trouvée voisine de 3,8 K. Ce point est important car il définit la température

Figure III-2

critique de  $CeAl_2$  (FISHER, 1963). Il convient de remarquer que la température du maximum de  $\partial\chi/\partial T$  (inflexion de  $\chi(T)$ ) correspond, comme il se doit, à la température de l'anomalie de chaleur spécifique (figure III-2).

- Le coefficient de dilatation thermique présente un puits prononcé, que les mesures les plus anciennes ont d'abord situé vers 3,5 K (WALKER et al 1973). Plus récemment il a été trouvé à 3,8 K (CROFT et al, 1977).
- Les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{44}$  ont elles aussi un comportement thermique anormal vers cette même température de 3,8 K (GODET et al, 1977 ; LÜTHI et LINGNER, 1979).
- La résistivité magnétique enfin, après être passée par un maximum, s'effondre brusquement vers 4 K lorsque la température tend vers zéro.

L'existence d'une transition de phase est donc indéniable, et la température critique,  $T_{cr}$ , qui lui correspond peut être estimée à  $3,8 \pm 0,1$  K compte tenu des résultats précédents.

## B - LES HYPOTHESES

Au fur et à mesure qu'étaient publiés les résultats des expériences les plus diverses, les hypothèses concernant la nature de la phase basse température de  $CeAl_2$  ont balancé vers l'un ou l'autre des deux pôles que nous rappelons ci-dessous :

### 1 - Pôle 1 : antiferromagnétisme classique

L'antiferromagnétisme simple, quoique qualifié de faible, a été postulé pour la première fois à partir de mesures d'aimantation en champs faibles à 2,2 K et 4,2 K (SWIFT et al, 1968).

Le comportement magnétique de  $CeAl_2$  est alors compris comme la juxtaposition de deux comportements distincts : celui de la phase basses températures, où la concentration des atomes magnétiques et leur disposition régulière autorisent un ordre antiferromagnétique classique, et celui de la phase hautes températures, paramagnétique, que tous les auteurs s'accordent à reconnaître comme régie par le champ cristallin et l'effet Kondo (CORNUT et COUBLIN, 1972).

A l'appui de cette thèse il y a de nombreux résultats expérimentaux, et parmi eux surtout, l'allure typiquement métamagnétique de la variation de l'aimantation avec le champ appliqué, observée à la fois sur échantillon polycristallin (WALKER et al, 1973) et sur monocristal (nos mesures).

## 2 - Pôle 2 : disparition du magnétisme lorsque la température tend vers zéro

Selon cette thèse un phénomène domine et définit le comportement de  $\text{CeAl}_2$  dans la gamme entière des températures : c'est l'effet Kondo. Au voisinage de 3,8 K les interactions d'échange tentent d'imposer un ordre magnétique (éventuellement de même type que celui des autres  $\text{RAI}_2$ , c'est-à-dire ferromagnétique (BERTON et al, 1977)) mais n'y parviennent jamais complètement. Conformément à ce qui se produit dans le cas d'alliages Kondo dilués, le moment tend à disparaître au fur et à mesure que l'on s'approche du zéro absolu.

L'argumentation qui a étayé cette idée reposait principalement sur deux résultats :

- 1° - l'incapacité de la diffraction neutronique à déceler les raies de surstructure caractéristiques d'un ordre antiferromagnétique,
- 2° - les fortes valeurs, de la susceptibilité à  $T = 0$  K, et surtout du  $\gamma$  de chaleur spécifique, évalué à environ  $200 \text{ mJ/mole.K}^2$  (TOURNIER et HOLTZBERG, 1977).

D'autres indices pouvaient aussi accréditer cette opinion, par exemple : le gain d'entropie  $R \log 2$ , correspondant au doublet  $\Gamma_7$  fondamental et logiquement attendu vers 4 K, que l'on obtient seulement au voisinage de 14 K (WALKER et al, 1973) ou le comportement de l'aimantation sous pression (nos mesures).

## 3 - Le noeud du problème

Ordre magnétique simple d'un côté ou disparition du moment magnétique à basse température de l'autre, aucune de ces deux solutions ne pouvait convaincre absolument. Le point central, où se cristallisait leur contradiction, était le désaccord fondamental entre le verdict négatif de la diffraction des neutrons, et la convergence des présomptions en faveur d'un ordre magnétique, à partir de toutes les autres expériences. Car, si l'on ne se limite pas à l'antiferromagnétisme classique, nombreux sont les résultats qui militaient en faveur de l'existence d'une structure magnétique : en particulier, tous ceux qui ont prouvé l'existence d'une température critique (cf. plus haut), mais aussi la mise en évidence d'une distorsion en champs forts (CROFT et al, 1977), ainsi que le pic inélastique observé à 2,5 K et attribué aux magnons (LOEWENHAUPT et STEGLICH, 1977).

Au vu de nos propres résultats expérimentaux : aimantation sur monocristal et facteur de forme d'une part, tout à fait compatibles avec l'ordre magnétique, et aimantation sous pression hydrostatique d'autre part, semblant indiquer la présence d'un autre phénomène, il nous a paru indispensable de faire, dans les meilleures conditions possibles, une nouvelle tentative de détermination de l'éventuelle structure magnétique de  $\text{CeAl}_2$ .

## CHAPITRE 2

### LA STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE CeAl<sub>2</sub>

Dans l'hypothèse d'existence à très basse température d'un moment magnétique intrinsèque en champ nul, ce moment, selon nos mesures (1975), vaut sensiblement  $0,7 \mu_B$ . Les raies de surstructure caractéristiques d'un ordre antiferromagnétique simple sont alors aisément détectables par un diffractomètre aux performances normales. Que ces raies n'aient pu être observées implique donc : soit que l'hypothèse de départ n'est pas bonne, c'est-à-dire que dans CeAl<sub>2</sub> à basse température le moment du cérium est nul ou très réduit, soit que l'ordre n'est pas antiferromagnétique simple, car on peut s'attendre alors à des raies plus nombreuses et donc plus petites.

Dans un cas comme dans l'autre, une nouvelle tentative de détection de raies magnétiques n'a de sens que si les conditions expérimentales qui peuvent être réunies sont particulièrement favorables, notamment pour ce qui est de la sensibilité. C'est pourquoi, grâce à ses performances tout à fait spéciales en matière de pouvoir de résolution, le multidétecteur D1B, mis au point à l'I.L.L. par P. Convert, a constitué l'élément indispensable à notre entreprise.

#### A - MISE EN EVIDENCE D'UN ORDRE DES MOMENTS ET DETERMINATION DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE

Deux étapes ont été nécessaires pour lever toutes les ambiguïtés de cette détermination :

- 1° - une étude sur poudre jusqu'à 1,9 K,
- 2° - une étude sur monocristal jusqu'à 0,4 K.

## 1 - L'étude sur poudre

### a - Procédure expérimentale

L'expérience que nous avons mise en oeuvre a très largement tiré profit, ainsi que nous l'avons dit, des multiples avantages du diffractomètre ultrasensible D1B de l'I.L.L. ( CONVERT, 1975).

Ces avantages sont les suivants :

- 1° - la situation de l'appareil sur un guide de neutrons installé en sortie du réacteur à haut flux. Le fond continu est ainsi très sensiblement réduit, tandis que le flux neutronique reste important ( $0,9 \cdot 10^6$  neutrons par  $\text{cm}^2$  et par seconde). La longueur d'onde utilisée, de 2,397 Å, est obtenue à l'aide d'un monochromateur de graphite monocristallin.
- 2° - l'emploi d'un cryostat spécialement adapté dont la queue centrale, en vanadium, produit une diffraction cohérente négligeable : des écrans de cadmium, placés sur les parois extérieures des queues en aluminium, au voisinage de l'entrée et de la sortie du flux de neutrons, éliminent les pics de Bragg de l'aluminium sans masquer les raies de diffraction de l'échantillon. Ce cryostat permet de refroidir l'échantillon jusqu'à 1,7 K dans un flux d'hélium gazeux.
- 3° - l'usage d'un multicompteur en quart de cercle, de 1 m 50 de rayon, constitué de 400 cellules, qui permet d'enregistrer simultanément  $80^\circ$  de diagramme. Cette solution autorise, en chaque point du diagramme, des temps de comptage très longs. Dans notre cas, chaque diagramme a été enregistré pendant 12 heures.

L'échantillon, réduit en poudre, remplit un tube en vanadium de 8 mm de diamètre placé dans le cryostat au centre du multicompteur.

### b - Résultats

Deux diagrammes ont été enregistrés, l'un à 8,2 K, l'autre à 1,9 K, dans la zone comprise entre  $2\theta = 5^\circ$  et  $2\theta = 85^\circ$ . Ces diagrammes, respectivement reproduits sur les figures III-3a et III-3b, présentent trois pics principaux, dont le plus grand atteint une intensité voisine de  $2,4 \cdot 10^6$  coups, et qui correspondent aux réflexions nucléaires (220), (311) et (222). En outre, la qualité du bruit de fond, de valeur moyenne  $10^5$  coups, permet de remarquer dans le diagramme obtenu à 1,9 K, et reporté sur la figure III-3b, la présence de nombreuses raies de Bragg très faibles (à peine 1 % des raies nucléaires) qui n'existent pas dans le diagramme obtenu à 8,2 K (figure III-3a).

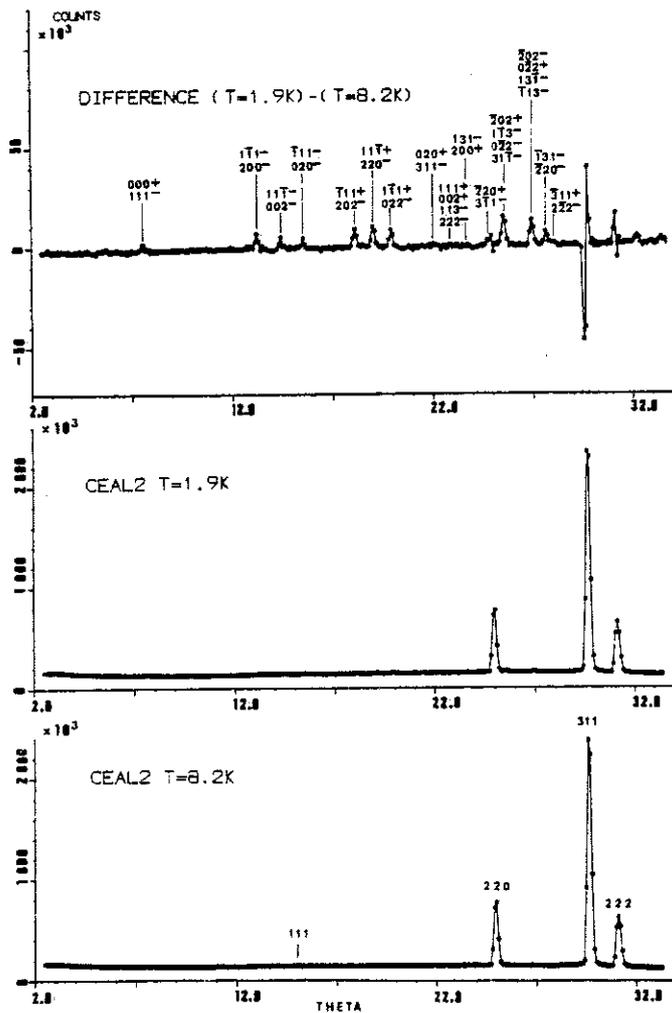


Figure III-3

Pour mettre en évidence ces réflexions supplémentaires nous avons effectué, point par point, la différence entre les 2 diagrammes enregistrés. Le "diagramme différence" est reproduit sur la figure III-3c ; il présente les pics de Bragg caractéristiques de l'ordre magnétique recherché que les expériences précédentes, moins sensibles, n'avaient pu détecter.

c - Interprétation

- 1 - Le vecteur de propagation qui a permis une indexation correcte du "diagramme différence" (comme le prouve l'accord entre  $\theta_{\text{calculé}}$  et  $\theta_{\text{observé}}$  reportés

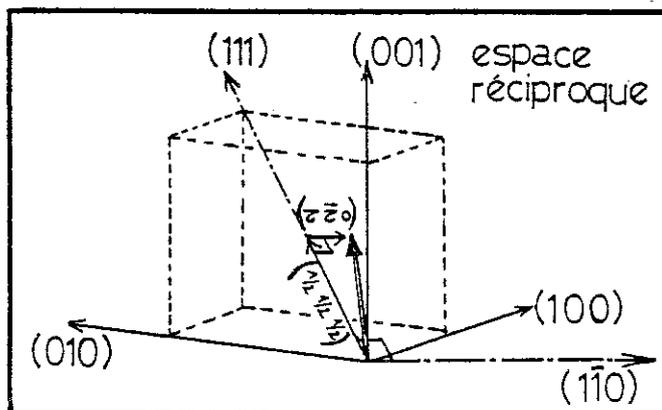
sur le tableau III-1), est le vecteur  $\vec{q} = (0,612, 0,388, 0,5)$ . Les réflexions magnétiques observées, reportées sans le tableau III-1 et repérées sur le diagramme de la figure III-3c, sont notées  $(hkl)^\pm$  suivant qu'au vecteur du réseau réciproque associé à la réflexion nucléaire autorisée  $(hkl)$  on ajoute ou on retranche le vecteur de propagation  $\vec{q}$  pour obtenir la réflexion magnétique correspondante.

$\vec{q} = (0,612, 0,388, 0,5)$  peut être considéré comme la somme des deux vecteurs :  $\vec{q}_c = (1/2, 1/2, 1/2)$  et  $\vec{q}_t = (\tau, \bar{\tau}, 0)$ , avec  $\tau = 0,112$ , respectivement parallèles aux directions orthogonales  $(111)$  et  $(1\bar{1}0)$  du réseau réciproque (figure III-4).  $\vec{q}_c$  traduit un couplage antiferromagnétique des moments entre plans  $(111)$  successifs.  $\vec{q}_t$  décrit la périodicité de la structure selon la direction  $[1\bar{1}0]$ .

- 110 -  
Tableau III-1

hkl	F  <sup>2</sup> (calc)	F  <sup>2</sup> (obs)	$\frac{  F ^2(\text{obs}) -  F ^2(\text{calc}) }{\sigma}$	$\theta$ (calc)	$\theta$ (obs)
			$\sigma$		
000 <sup>+</sup> 111 <sup>-</sup>	151 } 302 151	310 ± 100	0.08	7.53	7.54
111 <sup>-</sup> 200 <sup>-</sup>	740 } 1480 740	1784 ± 400	0.76	13.13	13.20
111 <sup>-</sup> 002 <sup>-</sup>	735 } 1470 735	1276 ± 285	0.68	14.36	14.37
111 <sup>-</sup> 020 <sup>-</sup>	731 } 1462 731	1155 ± 258	1.19	15.50	15.48
111 <sup>+</sup> 202 <sup>-</sup>	2202 } 4404 2202	3986 ± 630	0.66	18.04	18.11
111 <sup>+</sup> 220 <sup>-</sup>	2363 } 4726 2363	5326 ± 825	0.73	18.99	19.03
111 <sup>+</sup> 022 <sup>-</sup>	2494 } 4988 2494	5225 ± 830	0.29	19.89	19.91
020 <sup>+</sup> 311 <sup>-</sup>	244 } 488 244	n(obs) < 400	1.22	22.00	
111 <sup>+</sup> 002 <sup>+</sup> 113 <sup>-</sup> 222 <sup>-</sup>	3 } 272 } 550 272 3	777 ± 387	0.59	22.80	22.85
131 <sup>-</sup> 200 <sup>+</sup>	293 } 586 293	n(obs) < 400	1.47	23.59	
220 <sup>+</sup> 311 <sup>-</sup>	3516 } 7032 3516	7230 ± 402	0.49	24.70	24.70
202 <sup>+</sup> 113 <sup>-</sup> 022 <sup>-</sup> 311 <sup>-</sup>	3497 } 13 988 3497 3497 3497	16 842 ± 2500	1.14	25.45	25.52
202 <sup>-</sup> 022 <sup>+</sup> 131 <sup>-</sup> 113 <sup>-</sup>	3453 } 13 812 3453 3453 3453	13 079 ± 915	0.80	26.88	26.92
131 <sup>-</sup> 220 <sup>-</sup>	3436 } 6872 3436	5708 ± 634	1.84	27.58	27.61
311 <sup>+</sup> 222 <sup>-</sup>	628 } 1256 628	718 ± 350	1.54	27.90	28.00

Figure III-4



Cela signifie que les moments des ions cérium, appartenant à des plans  $(1\bar{1}0)$  consécutifs, sont :

- soit déphasés les uns par rapport aux autres, le long d'une direction  $[1\bar{1}0]$ , de manière à former des hélices,
- soit modulés en amplitude de façon à s'inscrire dans une sinusoïde se propageant le long de cette même direction  $[1\bar{1}0]$ .

2 - Les intensités des réflexions magnétiques observées ont permis de répondre aux questions suivantes :

- 1° - la structure est-elle hélicoïdale ou sinusoïdale ?
- 2° - dans le premier cas quel est l'axe de l'hélice ?  
dans le second cas quelle est la direction des moments ?
- 3° - quel est le déphasage entre les deux atomes de cérium qui constituent le motif : atome en  $(0, 0, 0)$  et atome en  $(1/4, 1/4, 1/4)$  ?

Nous avons, pour cela, calculé les intensités qui devraient être celles des 36 réflexions  $(hkl)^\pm$  prises en compte (figure III-3c et tableau III-1), dans les différentes structures possibles. Les solutions d'abord envisagées ont été les plus simples pour chaque type de structure, c'est-à-dire avec l'axe de l'hélice ou la direction des moments orientés selon les directions cristallographiques principales du cube. En outre plusieurs valeurs du déphasage entre les 2 atomes de cérium du motif ont été essayées.

Parmi tous ces modèles, un seul correspond à des intensités compatibles avec celles qui ont été mesurées ; il s'agit d'une structure modulée sinusoïdalement en amplitude avec tous les moments parallèles à la direction  $[111]$  (figure III-5) et un déphasage de  $\pi/4$  entre les atomes du motif. L'amplitude de la sinusoïde correspond alors à un moment maximum de  $0,89 \pm 0,05 \mu_B$ .

Le tableau III-1 présente l'accord entre les intensités observées et calculées dans le cas de la structure sinusoïdale retenue. Le résidu calculé est de 14 % : c'est un bon résultat, compte-tenu du peu de précision dans la mesure des raies magnétiques.

3 - Le fond continu obtenu dans les diagrammes enregistrés à 8,2 K et 1,9 K diminue sensiblement lorsque l'on passe de la température la plus haute à la température la plus basse. Cet effet peut être attribué à la disparition de la diffusion paramagnétique des moments du cérium.

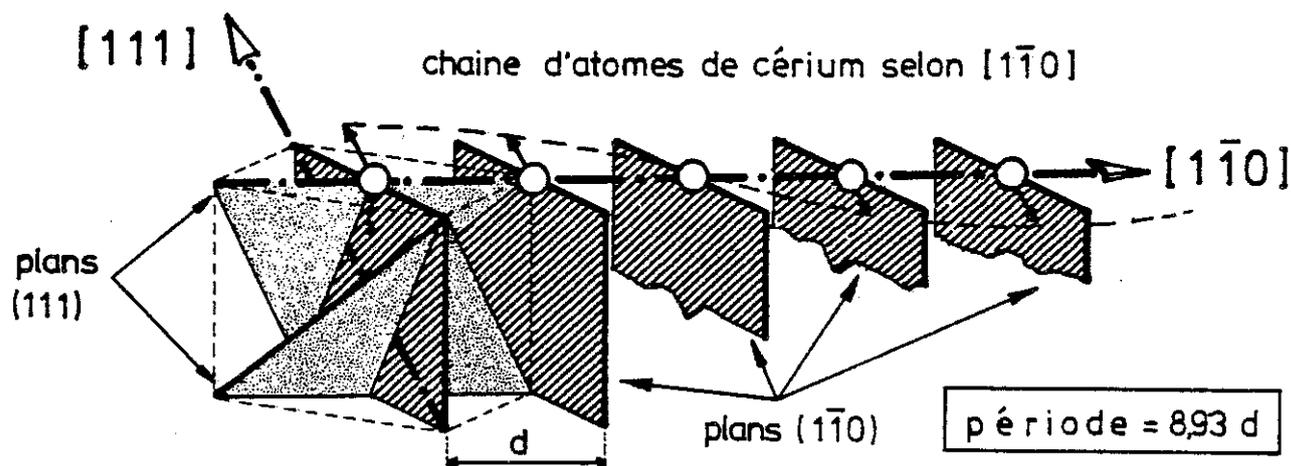


Figure III-5

La différence mesurée est de 0,020 barn par stéradian et par atome de cérium, ce qui correspond à un moment paramagnétique de  $0,63 \mu_B/\text{Ce}$ .

#### d - Premier bilan

L'expérience sur poudre qui vient d'être présentée a fourni les deux résultats fondamentaux qu'on attendait d'elle. Elle a démontré :

- 1° - qu'un ordre magnétique existe bien dans  $\text{CeAl}_2$  au-dessous de  $T_{\text{cr}} \approx 3,8 \text{ K}$ ,
- 2° - que la structure magnétique de  $\text{CeAl}_2$ , quoiqu'à aimantation résultante nulle, ne correspond pas à de l'antiferromagnétisme simple ; et cela explique les difficultés rencontrées pour la mettre en évidence.

La modulation sinusoïdale des moments, qui semble caractériser cette structure à 1,9 K, a cependant de quoi surprendre : Le cérium dans  $\text{CeAl}_2$  est un ion de Kramers, de valence normale, pour lequel le champ cristallin définit un fondamental magnétique, le doublet  $\Gamma_7$  (cf. chapitre I). Il entre donc tout à fait dans le cadre de l'étude théorique de ELLIOTT (1961) et KAPLAN (1961), qui ont montré que, lorsqu'un ion magnétique anisotrope possède un moment intrinsèque, une modulation sinusoïdale des moments ne peut exister que par effet thermique, et donc n'être observée qu'au voisinage de la température d'ordre (c'est-à-dire pour  $T_{\text{cr}}/2 \lesssim T < T_{\text{cr}}$ ). A plus basse température, la diminution d'entropie conduit obligatoirement à une altération de la sinusoïde, qui se déforme jusqu'à devenir une modulation en créneaux où tous les moments sont pleins :

c'est la structure magnétique antiphase. Une telle structure est caractérisée, dans un diagramme de diffraction neutronique, par l'existence de raies de Bragg correspondant aux divers harmoniques constituant la décomposition de Fourier de l'onde carrée. Le thulium et l'erbium métalliques (KOEHLER et al, 1962 ; BRUN et al, 1970 ; KOEHLER, 1972) ainsi que le composé  $\text{ErNi}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$  (GIGNOUX et GOMEZ-SAL, 1974) sont des exemples de corps où de telles raies ont été mises en évidence.

On peut donc penser que la structure simplement sinusoïdale de  $\text{CeAl}_2$ , à laquelle notre étude sur poudre a abouti, constitue l'harmonique du premier ordre (le fondamental) d'une structure périodique plus complexe, de type antiphase ; la faible valeur du moment magnétique ( $0,89 \mu_B$ , cf. paragraphe précédent) rendant impossible la détection des harmoniques d'ordres supérieurs (d'intensités notablement plus petites) par notre expérience sur l'échantillon polycristallin. Par ailleurs, un comportement conforme à la théorie d'Elliott et Kaplan ne peut être définitivement écarté car notre expérience a été effectuée à 1,9 K, c'est-à-dire exactement à  $T_{cr}/2$  ; dans ce cas la structure devrait évoluer à plus basse température vers une structure antiphase.

Ces deux hypothèses constitueraient la seule alternative envisageable, si le cérium était une terre rare normale, et si  $\text{CeAl}_2$  ne présentait aucune anomalie de comportement. Tel n'est pas le cas. Le minimum de résistivité observé vers 15 K, les fortes valeurs de la susceptibilité et du  $\gamma$  de chaleur spécifique à basse température, le comportement de l'aimantation sous pression (cf. Chapitre 4), et surtout le gain d'entropie  $R \log 2$  obtenu à 10 degrés au-dessus de la température critique, sont des arguments qui autorisent une troisième hypothèse, celle selon laquelle la structure obtenue traduirait l'existence d'un effet Kondo dans le domaine ordonné.

Les résultats de l'expérience sur poudre restent donc ambigus, et il convient de les compléter par une expérience sur monocristal effectuée jusqu'à plus basse température

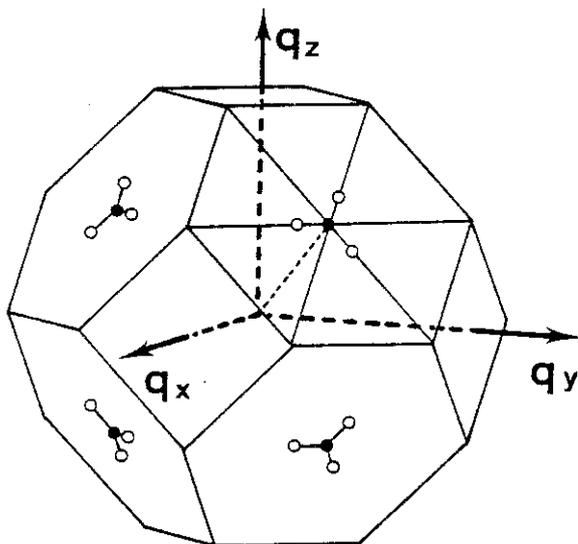
## 2 - L'étude sur monocristal

Effectuée sur un gros monocristal de  $0,4 \text{ cm}^3$  (préparé au C.E.N.G. en collaboration avec J.X. Boucherle, cf. page 10), l'étude mise en oeuvre s'est assignée trois objectifs principaux :

- 1° - vérifier l'interprétation des résultats de l'expérience sur poudre, c'est-à-dire l'existence d'une structure modulée en amplitude plutôt qu'en phase,
- 2° - rechercher les éventuels harmoniques d'ordre 3 (les premiers à devoir apparaître après le fondamental en cas de structure anti-phase) en descendant à une température beaucoup plus basse que  $T_{cr}/2$ ,
- 3° - étudier l'évolution thermique de la structure magnétique et du moment au-dessous de  $T_{cr}$ .

### a - Procédure expérimentale

Compte-tenu de ces objectifs, la détermination des conditions expérimentales a requis un soin particulier, car, aux difficultés inhérentes à la faible valeur du moment, accrues du fait que l'on cherche à mettre en évidence des harmoniques beaucoup plus petits que le fondamental, s'ajoutent les problèmes qui proviennent de la gamme de températures inhabituelle et des contraintes spécifiques à la diffraction sur monocristal.

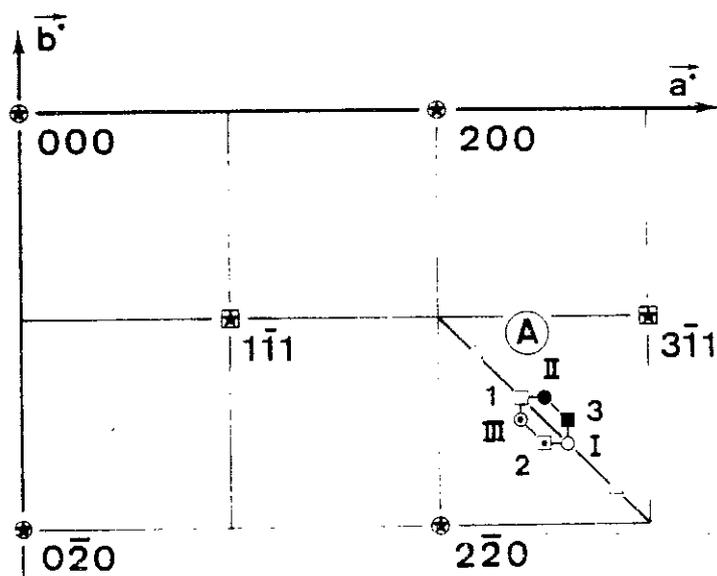


La première opération, lorsqu'on travaille sur monocristal, est de différencier les domaines magnétiques qui correspondent aux divers vecteurs de propagation  $\vec{q}$  équivalents. Dans  $\text{CeAl}_2$ , les vecteurs  $\vec{q}$ , dont un seul avait été représenté sur la figure III-4, aboutissent sur la limite de la première zone de Brillouin centrée sur chaque réflexion nucléaire autorisée ( $h$ ,  $k$  et  $l$  de même parité). Cette première zone est représentée sur la figure III-6. Les cercles clairs, au nombre de 24, repèrent les extrémités des vecteurs de pro-

pagation  $\vec{q}$  équivalents, générés par 8 vecteurs de type  $(1/2, 1/2, 1/2)$  dont les extrémités, sur la figure III-6, sont notées par des cercles sombres. Sur chaque face hexagonale de la zone de Brillouin aboutissent ainsi 3 vecteurs  $\vec{q}$  provenant de la même réflexion nucléaire, et 3 vecteurs  $\vec{q}$  provenant de la réflexion nucléaire voisine. Ces 6 extrémités ne se recouvrent pas deux à deux et forment des hexagones réguliers dans les plans des faces hexagonales des zones de Brillouin.

La figure III-7 présente une projection du réseau réciproque obtenue parallèlement à la direction  $(001)$ . Sur cette figure apparaissent notamment, les réflexions nucléaires symbolisées par des étoiles inscrites, soit dans un cercle pour  $l = 0$ , soit dans un carré pour  $l = 1$ , et les satellites magnétiques du premier ordre, définis par les vecteurs  $\vec{q}$  dont il vient d'être question, reportés pour une seule région, notée A (cube compris entre les plans  $h = 2$  et  $h = 3$ ,  $k = \bar{1}$  et  $k = \bar{2}$  et  $l = 0$  et  $l = 1$ ), du réseau réciproque. Trois de ces satellites, repérés par les cercles I, II et III, correspondent à la réflexion nucléaire  $2\bar{2}0$  du plan  $l = 0$  avec les trois vecteurs de propagation :  $\vec{q}_1 = (1/2 + \tau, 1/2 - \tau, 1/2)$ ,  $\vec{q}_2 = (1/2, 1/2 + \tau, 1/2 - \tau)$  et  $\vec{q}_3 = (1/2 - \tau, 1/2, 1/2 + \tau)$ , tandis que les trois autres satellites, repérés par les carrés 1, 2 et 3, correspondent à la réflexion nucléaire  $3\bar{1}1$  du plan supérieur,  $l = 1$ , avec les vecteurs de propagation opposés aux précédents, c'est-à-dire :  $-\vec{q}_1$ ,  $-\vec{q}_2$  et  $-\vec{q}_3$ . L'hexagone, formé par les extrémités de ces 6 vecteurs, est situé dans le plan médiateur du segment reliant les points  $2\bar{2}0$  et  $3\bar{1}1$ , c'est-à-dire dans un plan perpendiculaire à la direction  $(111)$  ; il est donc déformé par la projection - parallèle à  $(001)$  - représentée sur la figure III-7.

Figure III-7



Deux satellites d'ordre 3, qui devraient exister en cas de structure magnétique antiphase, se trouvent dans la région A à la même cote,  $l = 0,5$ , que le cercle I et le carré 1 ; ce sont les satellites provenant respectivement des réflexions nucléaires  $1\bar{3}\bar{1}$  et 402. Ils sont repérés par les triangles sur la figure III-7.

Une mesure d'intensité du flux diffracté, effectuée point par point dans le plan  $l = 0,5$  (médiateur de la région A), le long de la diagonale représentée sur la figure III-7, entre les points  $3\bar{2}\frac{1}{2}$  et  $2\bar{1}\frac{1}{2}$ , devrait déceler à la fois les satellites du premier ordre notés  $2\bar{2}0^+$  et  $3\bar{1}1^-$  (cercle I et carré I) et les satellites du troisième ordre (triangles) notés  $1\bar{3}\bar{1}^+$  et  $402^-$  s'ils existent.

Beaucoup de régions équivalentes à A, contenant des réflexions de Bragg magnétiques, existent autour de chaque plan de type  $l = \frac{2n+1}{2}$  où  $n$  peut prendre toutes les valeurs entières. L'exploration systématique d'un grand nombre de ces régions, correspondant notamment aux différentes orientations des moments, implique l'utilisation d'un spectromètre possédant un système de comptage capable de se déplacer sur une calotte sphérique et pas seulement sur un arc de cercle. De plus des variations simultanées des angles  $\theta$  (angle de Bragg) et  $\omega$  (qui définit la rotation du cristal par rapport à son axe vertical) sont indispensables.

Tous ces impératifs ont été remplis par l'emploi du spectromètre DN3 du Laboratoire de Diffraction Neutronique (C.E.N.G.) fonctionnant sur le réacteur Siloé. Ce spectromètre à 2 axes est équipé d'un compteur sur bras levant et peut être piloté par ordinateur ; ainsi les mesures sont possibles en tout point de l'espace réciproque. La longueur d'onde utilisée est  $\lambda = 1.1 \text{ \AA}$ .

L'échantillon, orienté avec un axe [001] vertical, a été refroidi dans un cryostat à hélium 3. La gamme des températures, comprises entre 0,4 K et 4,2 K, a ainsi été accessible au prix d'un fond continu relativement important dû à la diffraction de Bragg des parois d'aluminium du cryostat. Ce handicap a été sensible pour la mesure des intensités intégrées qui doit être effectuée avec le détecteur grand ouvert. Par contre pour la détection des harmoniques d'ordres 1 et 3, un très bon rapport signal-bruit a été obtenu, grâce à une collimation rigoureuse à l'entrée du compteur.

b - Résultats

1 - Les harmoniques

Les résultats des mesures d'intensité, effectuées point par point dans le plan  $l = 0,5$  le long de la diagonale reliant les points  $3\bar{2}\frac{1}{2}$  et  $2\bar{1}\frac{1}{2}$  (voir figure III-7), sont présentés à titre d'exemple sur la figure III-8 pour les deux températures  $T = 0,42$  K et  $T = 1,53$  K.

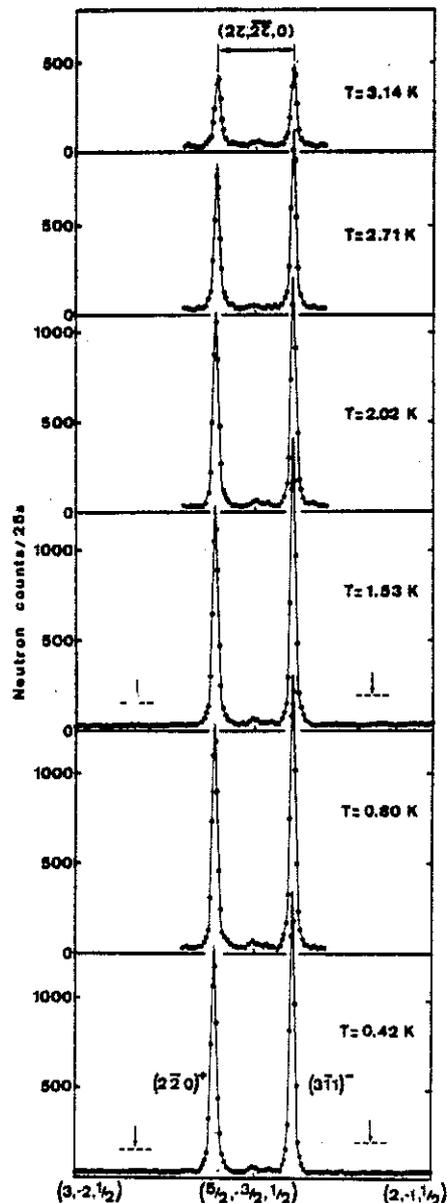


Figure III-8

La première constatation qui s'impose au vu de ces diagrammes, c'est la présence des satellites correspondant à l'harmonique 1 (fondamental) à l'endroit où on les attendait. La distance qui les sépare permet une mesure très précise de la composante  $\tau$  du vecteur de propagation  $\vec{q}$  :  $\tau = 0,110 \pm 0,002$ , valeur en bon accord avec le résultat de la précédente expérience sur poudre.

La seconde constatation, tout aussi évidente, c'est l'absence des satellites du troisième ordre, caractéristiques d'une éventuelle structure antiphase. La flèche verticale signale, sur les diagrammes à  $T = 0,42$  K et  $T = 1,53$  K de la figure III-8, en quelle position auraient dû apparaître ces réflexions magnétiques. Quant au pointillé horizontal sous chaque flèche, il indique la valeur estimée de leur intensité dans une structure en créneaux : 1/10 environ de l'intensité des harmoniques du 1er ordre, soit approximativement quatre fois plus que l'intensité moyenne du fond continu. L'absence de ces satellites a été vérifiée dans toutes les régions explorées, quels que soient les domaines magnétiques impliqués, tant dans les plans  $l = 3/2$  ou  $l = 5/2$  que dans le plan  $l = 1/2$ , et aussi bien pour la plus basse température atteinte  $T = 0,42$  K qu'à la température intermédiaire  $T = 1,53$  K.

## 2 - Les effets de la température

Sur la même figure III-8, nous avons reporté les diagrammes enregistrés, à différentes températures inférieures à 4,2 K. L'ensemble de ces diagrammes, rangés de haut en bas par ordre de températures décroissantes, permet d'apprécier l'influence de la température sur l'intensité des satellites du premier ordre et de mesurer précisément cette influence sur le module de la composante  $\tau$  du vecteur de propagation. Dans la limite de la précision expérimentale cette dernière influence est négligeable :  $\tau$  reste sensiblement constant sur toute la gamme de températures explorée (figure III-9).

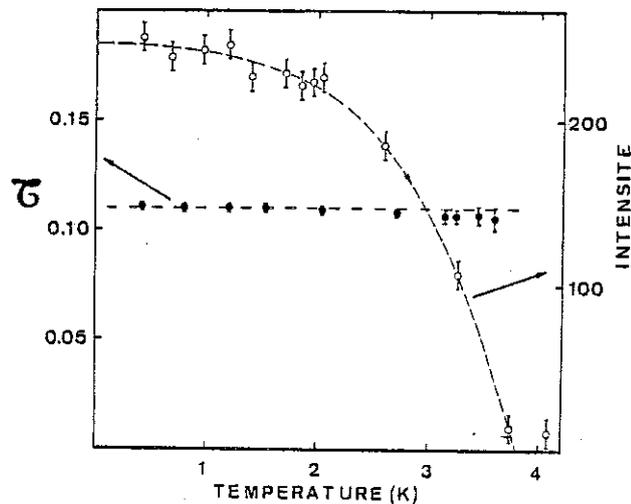


Figure III-9

Quant à l'évolution thermique de l'intensité des satellites du premier ordre (seuls observés), elle a été déterminée sur la réflexion magnétique  $1\bar{1}1^+$ , une des moins affectées par les raies parasites en provenance du cryostat, à partir des mesures d'intensité intégrée. Cette variation thermique est, elle aussi, reportée sur la figure III-9 : lorsque la température augmente, l'intensité, d'abord sensiblement constante, décroît lentement à partir de 1,5 K jusqu'à devenir non mesurable pour une température de l'ordre de 3,8 K, en excellent accord avec la valeur retenue de la température critique (cf. chapitre 1, page 104).

## 3 - Autres résultats

Sept réflexions magnétiques seulement ont pu être mesurées avec une précision suffisante. Ces intensités permettent toutefois de confirmer la structure modulée sinusoïdale avec les moments orientés le long des axes de symétrie d'ordre 3, ainsi que le couplage antiferromagnétique entre les deux réseaux de Bravais 0, 0, 0 et 1/4, 1/4, 1/4.

Le facteur de confiance obtenu est de 3,9 % (tableau III-2). Par contre, l'incertitude dans la détermination des intensités des pics nucléaires n'a pas permis de préciser la valeur du moment magnétique plus que ne l'avait fait l'expérience sur poudre.

h k l	$ F _{obs.}^2$	$\sigma F _{obs.}^2$	$F_{calc.}$
1 $\bar{1}$ 1 -	3401	500	3352
2 0 0 -	3362	450	3352
$\bar{1}$ 1 1 -	3147	530	3310
0 2 0 -	3235	600	3310
1 1 $\bar{1}$ +	11729	800	10702
3 1 $\bar{1}$ +	15725	900	15928
2 0 $\bar{2}$ +	14992	780	15636

Tableau III-2

Enfin, il convient de signaler l'existence d'une faible raie, au centre de la plupart des régions explorées. Ainsi, dans la région A, une telle raie est visible en  $5/2$ ,  $3/2$ ,  $1/2$ . Une discussion approfondie sur l'origine de ces pics sera faite au paragraphe suivant.

### c - Les enseignements de l'expérience

Le résultat fondamental de notre étude est que la structure magnétique de  $CeAl_2$  est et reste une structure antiferromagnétique sinusoidalement modulée dans toute la gamme des températures inférieures à la température critique,  $T_{cr} \neq 3,8$  K. Contrairement à ce que pouvaient laisser prévoir les théories classiques, aucune transition ni tendance vers une structure de type antiphase n'est perceptible, selon nos mesures, jusqu'à une température de 0,42 K, c'est-à-dire de l'ordre de  $T_{cr}/10$ . De plus, au-dessous de cette température, deux expériences moins directes, mais a priori capables de déceler une telle transition, ont été récemment effectuées sur  $CeAl_2$  : l'évolution thermique de la chaleur spécifique jusqu'à 20 mK (AMBRÜSTER et STEGLICH, 1978) d'une part, et les mesures d'orientation nucléaire réalisées jusqu'à 5 mK (BENOIT et al, 1978) d'autre part montrent qu'aucune transition n'intervient jusqu'à ces températures extrêmement basses ( $\sim T_{cr}/1000$ ). On peut donc conclure cette première étude neutronique sur  $CeAl_2$  par la description précise de la structure magnétique obtenue.

Cette structure (voir figure III-10) consiste en des plans  $(1\bar{1}0)$  (hachurés sur la figure III-10), avec les moments magnétiques antiparallèles orientés le long d'une direction  $[111]$ . D'autre part, le long des directions  $[1\bar{1}0]$ , qui sont perpendiculaires aux plans  $(1\bar{1}0)$  et donc en particulier à la direction des moments comprise dans ces plans, les chaînes d'atomes de cérium portent des moments d'amplitude variable dont les extrémités s'inscrivent dans une sinusoïde (en grisé sur la figure III-10).

La période de cette modulation sinusoïdale (transverse par rapport à la direction des moments) correspond à la composante  $\tau$  du vecteur de propagation  $\vec{q}$ .  $\tau$  est constant sur toute la gamme des températures explorées et vaut  $0.110 \pm 0.002$  ; ce qui est voisin de  $1/9$  et donne pour la longueur d'onde de la sinusoïde une valeur  $\lambda_s$  proche de  $9a/\sqrt{2}$ , soit  $\sim 51$  Å.

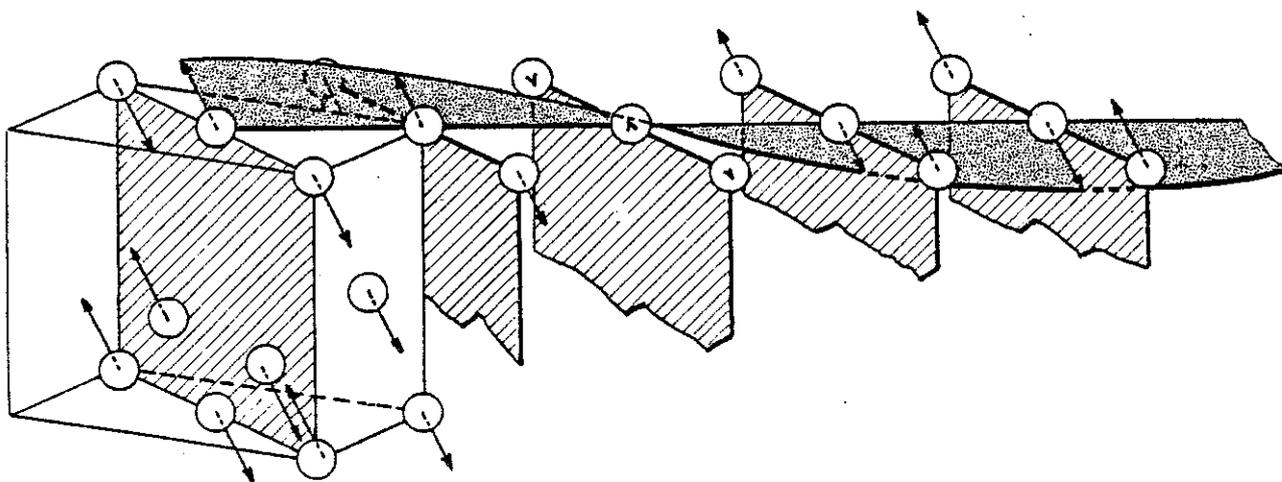


Figure III-10

## B - CRITIQUE DE LA STRUCTURE OBTENUE

Cette critique sera conduite tant du point de vue de la théorie, par confrontation à des considérations de symétrie utilisant la théorie des groupes, qu'à partir de l'expérience en comparant nos résultats (ceux, présentés ci-dessus et certains autres, déduits d'expériences complémentaires) à ceux qui, récemment obtenus à Brookhaven, ont été interprétés comme caractérisant une structure de type multi-q (SHAPIRO et al, 1979).

### 1 - Théorie des groupes

Le groupe d'espace cristallographique est le groupe Fd3m ; le motif est constitué de deux atomes en 0, 0, 0 et 1/4, 1/4, 1/4. Les seuls éléments de symétrie qui laissent invariant le vecteur  $\vec{q}$  sont l'identité (E) et un axe d'ordre 2 ( $C_{2b}$ ) parallèle à la direction  $|1\bar{1}0|$ . Le groupe  $G_q$  constitué de {E, 0 0 0} et de { $C_{2b}$ , 1/4 1/4 1/4} possède deux représentations uni-dimensionnelles irréductibles, que nous noterons  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ . Les représentations hexa-dimensionnelles  $\Gamma$  des composantes  $\vec{m}_{qi}^{(1)}$  et  $\vec{m}_{qi}^{(2)}$  des moments magnétiques des deux réseaux de Bravais peuvent être exprimées en fonction de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  :

$$\Gamma = 3(\Gamma_1 + \Gamma_2).$$

Il est possible de montrer (ROSSAT-MIGNOD, 1979) que, pour la structure magnétique, la solution générale est non colinéaire. Toutefois, deux types de structures colinéaires modulées sont possibles :

- 1° - une structure modulée longitudinalement avec les moments parallèles à la direction  $[1\bar{1}0]$ ,
- 2° - des structures modulées transversalement avec les moments perpendiculaires à cette même direction  $[1\bar{1}0]$ .

Dans les deux cas, le couplage entre les deux réseaux de Bravais est soit parallèle soit antiparallèle.

La structure magnétique obtenue expérimentalement pour  $CeAl_2$  est modulée transversalement, avec les moments orientés perpendiculairement à la direction  $[1\bar{1}0]$ , et un couplage antiferromagnétique entre les 2 réseaux de Bravais ; elle est donc tout à fait compatible avec les considérations de symétrie explicitées par la théorie des groupes.

2 - Structure multi-q pour CeAl<sub>2</sub> ?

Comme nous l'avons dit plus haut, les vecteurs de propagation  $\vec{q}$  dans CeAl<sub>2</sub> aboutissent sur la surface de la première zone de Brillouin (figure III-11) et il y a vingt quatre composantes dans l'étoile des  $\vec{q}$ . La description que nous avons faite de la structure magnétique de CeAl<sub>2</sub> était fondée sur l'indépendance mutuelle de ces différents vecteurs  $\vec{q}$ , la symétrie cubique globale étant restituée par la coexistence de 24 domaines magnétiques équivalents.

Dans un article récent, SHAPIRO et al (1979) ont proposé, pour CeAl<sub>2</sub>, une structure multi-q. La justification invoquée a été l'observation de faibles pics de surstructure en position  $\vec{q}_c = 1/2, 1/2, 1/2$  (figure III-12a) qui traduiraient l'existence d'un

couplage, trois par trois, des vecteurs  $\vec{q}$  initiaux (notés  $\vec{q}_i$ ). Nous avons nous-même observé de tels pics en centre de zone - quoique d'intensité plus faible - ; ils ont été signalés au paragraphe précédent (cf. page 119) et, à titre d'exemple, l'un d'entre eux peut être décelé en  $5/2, -3/2, 1/2$  sur la figure III-12b.

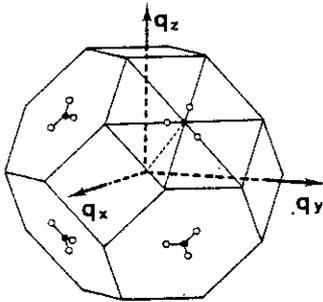


Figure III-11

Dans l'optique de Shapiro et al, trois vecteurs  $\vec{q}_i$ , associés à la même direction [111], et correspondant à trois directions de modulation [110] différentes - c'est-à-dire ceux qui aboutissent sur la même face hexagonale de

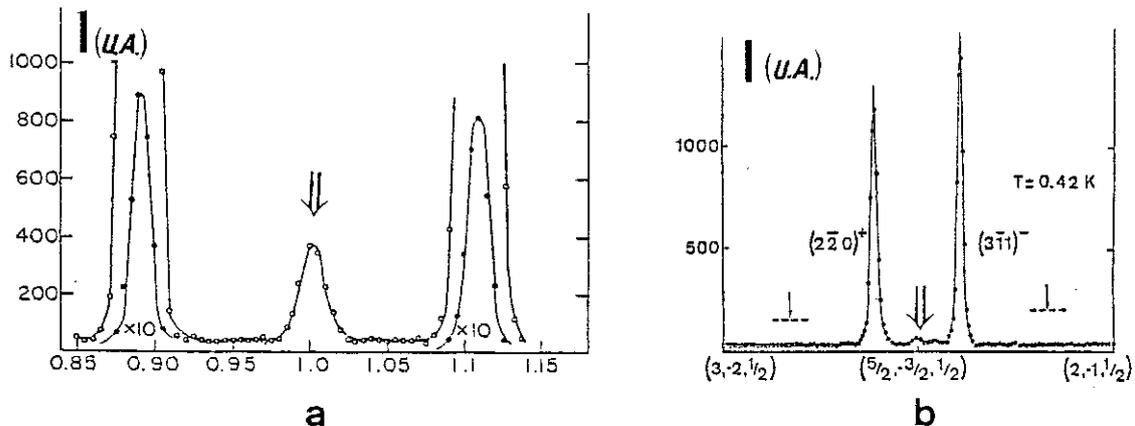


Figure III-12

la première zone de Brillouin (figure III-11) - par exemple :

$\vec{q}_1 = (1/2 + \tau, 1/2 - \tau, 1/2)$ ,  $\vec{q}_2 = (1/2 - \tau, 1/2, 1/2 + \tau)$  et

$\vec{q}_3 = (1/2, 1/2 + \tau, 1/2 - \tau)$  - seraient couplés pour donner une raie en position  $\vec{q}_c = \vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{q}_3$  (position repérée par les cercles sombres sur la surface de la première zone de Brillouin - figure III-11).

L'intensité de cette raie serait alors telle que  $\vec{m}_{\vec{q}_c}(T) = \vec{m}_{\vec{q}_i}^3(T)$ , résultat que vérifient bien les variations thermiques des intensités, déduites des mesures effectuées à Brookhaven, et présentées sur la figure III-13.

Cette interprétation pose à nouveau le problème du couplage entre différents vecteurs de propagation ; ainsi, le néodyme métal a été d'abord présenté comme l'exemple d'une structure magnétique modulée

incommensurable "triple-q" (BAK et LEBECH, 1978), mais des expériences récentes - analyse de polarisation d'une part (MOON et al, 1979) et confrontation des diffractions des rayons X et des neutrons d'autre part (LEBECH et al, 1979) - ont montré que cette structure "triple-q" n'était pas le modèle correct de structure magnétique. Cependant des structures magnétiques multi-q ont été mises en évidence de façon indirecte dans un certain nombre de composés dont la structure est commensurable, par exemple :

DyCu (WINTENBERGER et al, 1971 et 1972),  
HoRh (CHAMARD-BOIS, Thèse, 1974),  
NdZn (MORIN et DE COMBARIEU, 1975).

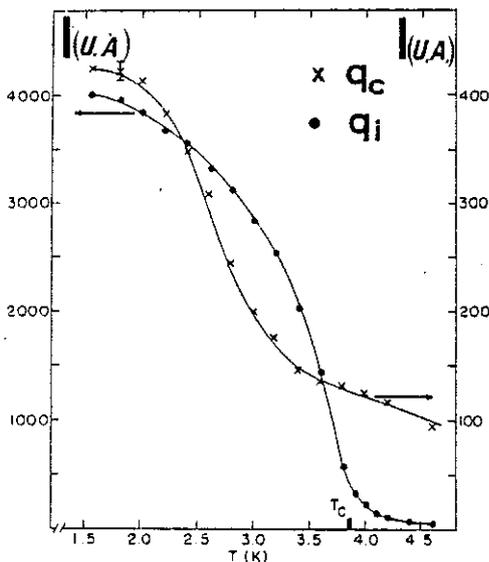


Figure III-13

Dans le cas de CeAl<sub>2</sub> nous avons effectué des expériences qui prouvent que les raies de surstructure en  $\vec{q}_c = (1/2, 1/2, 1/2)$  ne sont pas dues au couplage de différents vecteurs  $\vec{q}_i$ . Nous les attribuons plutôt à la présence, dans CeAl<sub>2</sub>, d'une autre structure magnétique d'énergie voisine, en proportion variable d'un échantillon à l'autre, notamment en fonction du taux d'impuretés qu'il contient.

Cette interprétation nous a été inspirée par les résultats des expériences de diffraction que nous avons effectuées sur les composés de formule  $Ce_{1-x}Pr_xAl_2$ . En effet, dans le diagramme de poudre obtenu pour le composé contenant 9 % ( $x = 0,09$ ) de praséodyme, une raie  $5/2 \ 3/2 \ 1/2$ , caractéristique d'une structure antiferromagnétique type II, est apparue, et elle a été trouvée deux fois plus grande pour le composé correspondant à  $x = 0,145$ . Ce résultat a été compris comme traduisant l'existence de régions, plus ou moins nombreuses suivant la proportion d'atomes de praséodyme alliés, dans lesquelles la modulation selon  $[1\bar{1}0]$  a disparu laissant la place à une structure de type  $CeAl_2$  sans modulation, c'est-à-dire antiferromagnétique. Cela revient à penser que les "impuretés" de praséodyme sont capables, dans les systèmes ternaires, de bloquer la propagation de la modulation ; de là à émettre l'hypothèse que d'autres impuretés ou des tensions internes peuvent avoir, dans  $CeAl_2$ , des effets locaux semblables, et donc donner lieu à des réflexions du même type, il n'y a qu'un pas que nous avons fait. Mais cette hypothèse demande à être vérifiée tant pour ce qu'elle récuse que pour ce qu'elle avance.

a - La structure multi-q récusée

En ce qui concerne ce premier volet il convient de trouver des expériences capables de différencier les deux interprétations en présence : structure multi-q ou nodules antiferromagnétiques sans modulation autour des défauts. Contrairement au cas du néodyme cité plus haut, et compte-tenu du fait que les interprétations invoquées se réfèrent, toutes deux, à des phénomènes d'origine magnétique, l'étude par diffraction neutronique, utilisant l'analyse de polarisation, n'est pas ici la mieux adaptée, car elle ne peut que rejeter ou accepter, en bloc, les deux solutions. Au contraire, l'application d'une contrainte uniaxiale sera capable de différencier certaines composantes de Fourier  $\vec{m}_{\vec{q}_i}$  qui, dans le cristal non perturbé, sont également distribuées. Ainsi, au cas où la structure magnétique serait bien une structure multi-q, les  $\vec{m}_{\vec{q}_i}$  couplés entre eux sous contrainte nulle, resteraient couplés sous faible contrainte ; en particulier pour une structure triple-q, les intensités relatives des trois pics magnétiques, correspondant aux trois positions  $\vec{q}_i$  autour de chaque position  $\vec{q}_c$ , ne devraient donc pas dépendre de la contrainte appliquée. A l'opposé, si aucun couplage n'existe entre les différents  $\vec{q}_i$  (structure simple-q), les intensités relatives des trois pics considérés doivent varier sous l'effet d'une contrainte uniaxiale, même faible, à condition qu'elle ne soit pas appliquée selon une direction de symétrie des trois  $\vec{m}_{\vec{q}_i}$  correspondants.

Nous avons appliqué une contrainte uniaxiale selon  $[11\bar{2}]$  sur un cristal parallélépipédique dont les faces avaient été taillées selon des plans respectivement perpendiculaires aux directions  $[111]$ ,  $[1\bar{1}0]$  et  $[11\bar{2}]$ . La contrainte est appliquée perpendiculairement au plan de diffraction, la charge étant transmise à l'échantillon par l'intermédiaire de deux pistons d'acier dur, gainés de téflon pour réduire la friction sur les faces du cristal. La charge effectivement appliquée est déterminée par un système de jauges de contraintes placées dans un pont, capable de mesurer les déformations au voisinage même de l'échantillon. Tout cet ensemble a été monté à l'intérieur d'un cryostat classique puis placé au centre du spectromètre deux axes D1A de l'Institut Laue-Langevin à Grenoble. Les expériences de diffraction des neutrons ont été effectuées à la longueur d'onde de  $1,91 \text{ \AA}$  avec un monochromateur Ga (311) ; comme nous le verrons plus loin, la divergence du faisceau ( $6^\circ$ ) a permis l'observation de pics qui ne se trouvaient pas exactement dans le plan de diffraction.

Les intensités magnétiques ont été observées au voisinage des positions  $q_c = (1/2, 1/2, 1/2)$  et  $q_c = (1/2, 1/2, \bar{1}/2)$ . Comme nous l'avons dit plus haut (cf. page 115) et comme le rappelle la figure III-11, les satellites magnétiques sont, dans l'espace réciproque, situés sur des hexagones constitués par deux triangles équilatéraux provenant de deux zones de Brillouin adjacentes. Un de ces hexagones est représenté sur la figure III-14 : celui qui se trouve autour du point  $(5/2, \bar{3}/2, 1/2)$  du réseau réciproque (symbolisé par un carré). Des mesures d'intensités régulièrement espacées ont été effectuées le long de la direction  $[1\bar{1}0]$  autour du point  $(5/2, \bar{3}/2, 1/2)$ , c'est-à-dire perpendiculairement à la contrainte appliquée selon  $[11\bar{2}]$ . Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure III-14, pour trois valeurs différentes de la contrainte appliquée. Pour la contrainte la plus faible,  $\sigma = 20 \text{ bar}$ , on peut observer quatre raies magnétiques. Deux d'entre elles, les plus extérieures, qui correspondent à  $\delta = \pm 0,109 \neq \pm\tau$ , proviennent des deux extrémités de l'hexagone et se trouvent dans le plan de diffraction. Les deux autres raies, en positions intermédiaires, sont associées aux quatre points de l'hexagone qui ne se trouvent pas dans le plan de diffraction ; elles sont séparées l'une de l'autre par une distance  $2\delta = 0,109$ , ce qui correspond bien à  $\tau/2$ . Grâce à la divergence verticale importante du faisceau, la quasi-totalité de l'intensité de ces raies peut être mesurée avec le compteur dans le plan horizontal ; sous contrainte nulle l'intensité de ces raies intermédiaires est approximativement le double de celle des raies magnétiques situées en  $\pm\tau$ , puisqu'elle correspond à la superposition de deux réflexions. A 114 bar, les pics à  $\pm\tau/2$  poussent, tandis que ceux à

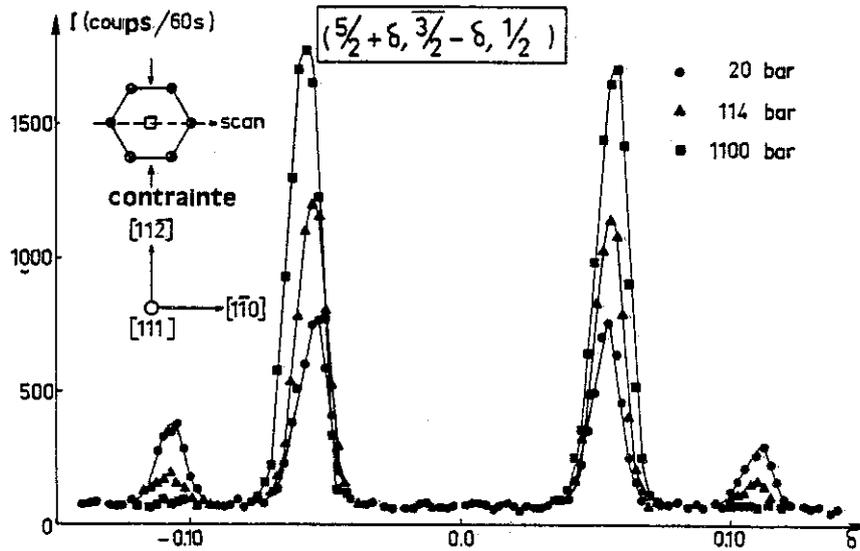


Figure III-14

$\tau$  diminuent sensiblement ; ces derniers disparaissent complètement sous contrainte plus forte. Cette variation rapide des intensités relatives prouve, sans ambiguïté possible, que les  $\vec{m}_{\vec{q}_i}$  ne sont pas couplés.

L'argument, selon lequel l'application d'une contrainte est capable de détruire un éventuel couplage, peut être rejeté si l'on considère que l'énergie élastique par atome de cérium, estimée à partir des constantes élastiques mesurées dans  $\text{CeAl}_2$  (LÜTHI et LINGNER, 1979), est de l'ordre de 0,4 K à 1000 bar, c'est-à-dire très inférieure à l'énergie correspondant à la température d'ordre  $T_{\text{cr}} = 3,8$  K. Notre conclusion, à partir de cette étude, est donc l'affirmation du caractère simple- $q$  de la structure magnétique de  $\text{CeAl}_2$ .

b - Coexistence de différentes phases magnétiques dans  $\text{CeAl}_2$

Les conclusions de l'étude du système  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Al}_2$  nous ont conduits à effectuer des mesures de diffraction neutronique sur un monocristal de  $\text{CeAl}_2$  sous pression hydrostatique. A 25 kbar, toutes les réflexions correspondant aux vecteurs  $\vec{q}_1$  ont disparu, et des raies très intenses peuvent être observées en position  $\vec{q}_c$  (figure III-15). De telles raies, qui sont caractéristiques d'un simple antiferromagnétique type II, ont été mesurées dans différentes zones de Brillouin.

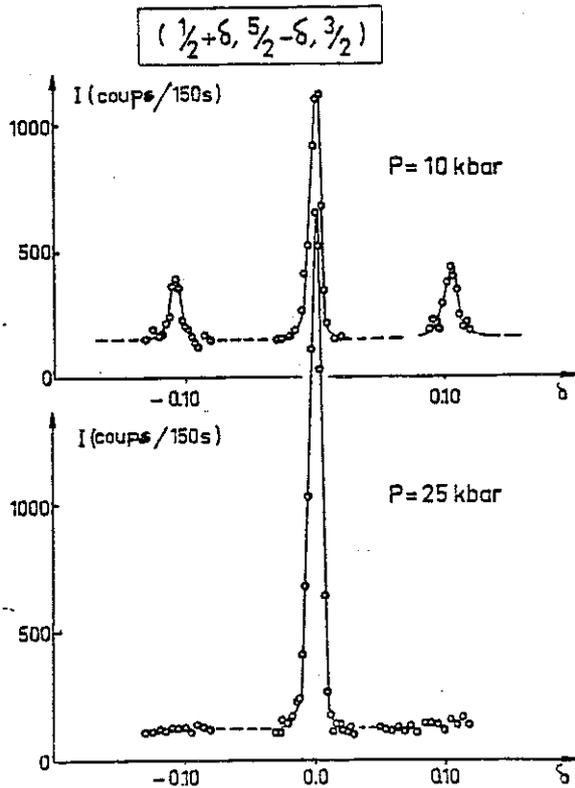


Figure III-15

Lorsque la pression diminue, les deux phases  $\vec{q}_i$  et  $\vec{q}_c$  coexistent (cf. figure III-15, pour  $P = 10$  kbar). Cette hystérésis de pression peut expliquer l'existence, à la pression atmosphérique, de résidus de la phase haute pression qui sont stabilisés par des impuretés ou des défauts ponctuels.

En outre, la figure III-16 montre que les températures de Néel de la phase antiferromagnétique simple et les températures critiques de la phase sinusoidalement modulées sont différentes ; les premières conduisent à une température de Néel,  $T_N$ , de l'ordre de 2,8 K à la pression atmosphérique. La variation thermique de la raie observée en position  $\vec{q}_c$  par SHAPIRO et al (1979) peut, aussi, être expliquée par une telle phase antiferromagnétique simple.

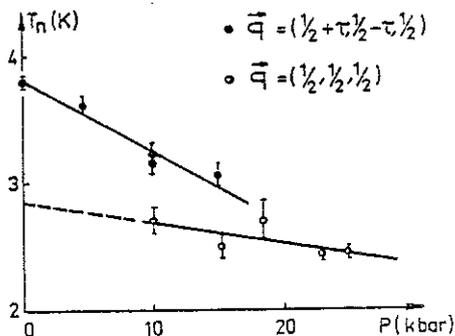


Figure III-16

C - CONCLUSION

A la fin de l'étude qui vient d'être présentée, l'image que l'on peut avoir de  $\text{CeAl}_2$  est beaucoup plus précise et plus cohérente :

- d'abord, la certitude de l'existence d'un ordre magnétique à basse température coupe court à toutes les controverses ;
- ensuite, le type d'ordre magnétique qui apparaît vers 3,8 K et demeure inchangé jusqu'à, au moins, 400 mK, éclaire d'un jour nouveau un comportement apparemment ambigu, en particulier sur deux points :
  - 1 - par les nombreux couplages antiferromagnétiques que cet ordre contient (entre plans (111), entre réseaux de Bravais, et le long de la sinusoïde elle-même), il permet de comprendre que certaines propriétés puissent paraître celles d'un antiferromagnétique normal,
  - 2 - par l'existence d'une modulation des moments (qui explique la difficulté de la mise en évidence des raies magnétiques), il reflète l'anomalie de ce composé.

Il convient toutefois de développer une analyse détaillée, qui explicite la relation de cause à effet entre ce phénomène (modulation des moments) et le caractère "anormal" de  $\text{CeAl}_2$ .

## C H A P I T R E     I I I

### LA PHASE BASSE TEMPÉRATURE

L'objet de ce chapitre est l'interprétation de la structure magnétique dans le but :

- d'une part de définir la nature de la phase basse température (P.B.T.) de  $\text{CeAl}_2$ ,
- d'autre part d'éclairer les divers comportements observés de ce composé.

#### A - INTERPRETATION DE LA STRUCTURE : LES MECANISMES QUI REGISSENT LA PHASE BASSE TEMPERATURE

Depuis que l'explication de la première structure hélicoïdale, mise en évidence dans  $\text{MnAu}_2$  (HERPIN et al, 1959), a conduit à la découverte théorique des structures spirales (VILLAIN, 1959 ; KAPLAN, 1959 ; YOSHIMORI, 1959), des configurations de moments variées et originales ont été observées, en particulier sur des composés à base de terre rare (KOEHLER, 1972).

Parmi elles, l'arrangement sinusoïdal des moments a donné lieu à de nombreuses études, tant expérimentales que théoriques (ELLIOTT, 1961 ; KAPLAN, 1961 ; KOEHLER et al, 1962 ; BRUN et al, 1970 ; GIGNOUX et al, 1972 ; GIGNOUX et GOMEZ-SAL, 1976 ; ROSSAT-MIGNOD, 1979), qui ont abouti à la définition précise des critères d'existence et de stabilité (ou d'instabilité) thermique de telles structures.

Pour qu'une structure modulée en amplitude existe et reste stable à des températures très inférieures à la température d'ordre, trois conditions doivent être remplies qui concernent respectivement :

- la nature de l'échange,
- le type d'énergie d'anisotropie et son intensité,
- et le caractère du niveau fondamental.

1 - Structure à longue période : compétition d'échange

Historiquement la première à avoir été énoncée et démontrée (VILLAIN, 1959 ; YOSHIMORI, 1959), cette condition stipule que la présence simultanée d'interactions d'échange de signes opposés, entre ions premiers voisins et ions d'un voisinage plus lointain (second, troisième, etc...), est nécessaire pour que puisse exister une structure à longue période.

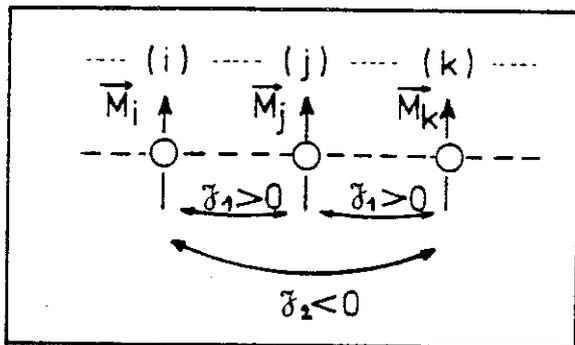


Figure III-17

Sur l'exemple, le plus simple, d'une chaîne linéaire d'atomes i, j, k, etc... (figure III-17), où existent seulement deux interactions d'échange  $\mathcal{J}_1$  et  $\mathcal{J}_2$ , l'une positive entre premiers voisins  $\mathcal{J}_1$ , et l'autre négative, entre second voisins,  $\mathcal{J}_2$ , on peut comprendre aisément, en effet, que deux moments successifs quelconques, ceux portés par i et j par exemple, subissent nécessairement l'effet de ces deux interactions antagonistes. L'énergie d'échange qui s'écrit :

$E_i = - 2(\mathcal{J}_1 \vec{M}_i \cdot \vec{M}_j + \mathcal{J}_2 \vec{M}_i \cdot \vec{M}_k)$ , sera minimisée, soit par l'ouverture de l'angle entre moments consécutifs (structure de type hélimagnétique), soit par diminution inégale du module de ces moments (structure de type sinusoidal).

La P.B.T. de  $CeAl_2$  doit donc être le siège d'une compétition entre interactions d'échange de signes opposés. Si la présence d'interactions positives n'est pas, a priori, très surprenante compte-tenu du comportement général de la série des  $RAI_2$  (cf. première partie), l'existence simultanée de fortes interactions négatives reste encore inexpliquée. Des tentatives ont été faites pour mettre en évidence de telles inter-

actions dans d'autres composés, dont  $GdAl_2$  et  $ErAl_2$ , mais elles semblent avoir toujours abouti au résultat contraire. Si le cas de  $CeAl_2$  est spécifique, la présence d'interactions négatives pourrait, peut-être, être associée à un mécanisme collectif de diffusion résonnante.

2 - Structure colinéaire : anisotropie uniaxiale forte

Les structures hélicoïdales comme les structures modulées nécessitent une compétition entre interactions d'échanges positives et négatives ; cependant, alors que les premières requièrent une anisotropie telle que les moments restent dans des plans préférentiels ( $K < 0$ ), les secondes impliquent l'existence d'une forte anisotropie uniaxiale ( $K > 0$ ).

Le rôle important joué par l'anisotropie dans la définition des structures non colinéaires ou modulées a été théoriquement étudié par ELLIOTT (1961) et KAPLAN (1961).

Le comportement de  $CeAl_2$ , tel qu'il a pu être observé sur des échantillons monocristallins, a révélé le caractère grandement anisotrope de ce composé : cf. mesures d'aimantation (figure III-18) et variations thermiques de la chaleur spécifique sous champ (BREDL et STEGLICH, 1978) (figure III-19). Cela peut être jugé surprenant car, conformément à ce qui a été dit au chapitre I (page 103), le fondamental de champ cristallin est un doublet  $\Gamma_7$ , niveau qui est absolument isotrope (SCHUMACHER et HOLLINGSWORTH, 1966).

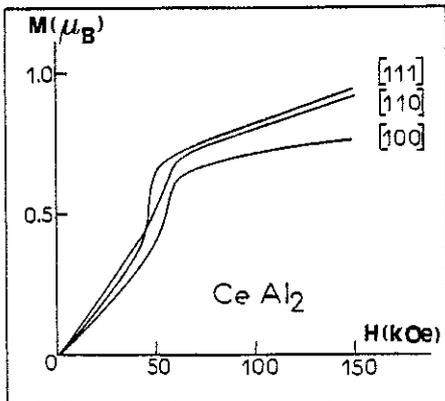


Figure III-18

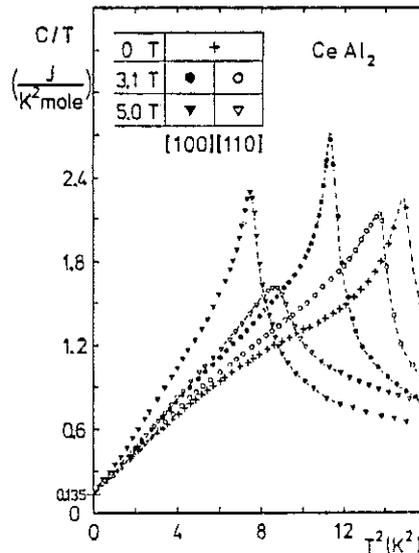


Figure III-19

L'anisotropie observée doit donc être induite par le champ. De plus, l'existence de la structure magnétique modulée prouve que l'anisotropie demeure importante, même en champ magnétique appliqué nul ; il faut donc que le champ moléculaire soit, à lui seul, suffisant pour induire cette anisotropie. L'extension du modèle de champ cristallin, adapté au cas d'un antiferromagnétisme simple à deux sous-réseaux (cf. page 52), a permis de montrer qu'un échange, mesuré par la somme des coefficients,  $\lambda_A$  (entre sous-réseaux adjacents), et  $\lambda_F$  (à l'intérieur de chaque sous-réseau), et correspondant à une température de Néel d'environ 6,5 K, est suffisant pour induire, par polarisation du  $\Gamma_8$ , une énergie d'anisotropie du même ordre de grandeur que l'énergie d'échange (voir figure III-33, page 147).

### 3 - Structure sinusoïdale : forte interaction avec la bande de conduction

La troisième condition, rendant envisageable une structure à modulation sinusoïdale des moments, est que l'amplitude de ces derniers puisse être réduite par rapport à celle qui correspond au doublet de Kramers  $\Gamma_7$ .

Si cette réduction est d'origine thermique (ELLIOTT, 1961 ; KAPLAN, 1961), une structure modulée en amplitude peut être stable dans un certain voisinage de la température d'ordre (domaine dans lequel le moment n'est pas saturé soit approximativement  $T_{cr}/2 \leq T < T_{cr}$ ), c'est-à-dire tant que l'énergie libre peut être fortement abaissée par le terme d'entropie. Puis lorsque la température s'abaisse, une transition doit intervenir vers une autre structure, compatible avec l'existence d'un moment plein, comme cela a été observé, notamment dans le cas du thullium métallique (KOEHLER et al, 1962 ; BRUN et al, 1970).

Pour  $CeAl_2$ , la saturation du moment se produit au voisinage de 2 K (cf. figure III-9, page 118), mais la transition vers une autre structure n'est pas observée malgré la diminution d'entropie associée à cette saturation. Cela signifie que l'état oscillant est stable, non pas pour raison d'énergie libre minimum, mais parce que c'est l'énergie interne du système elle-même (associée au niveau fondamental) qui favorise cette stabilité.

Ce "cas de figure" a été envisagé et discuté pour les ions "non-Kramers" (GIGNOUX et al, 1977), car il implique l'existence, comme niveau fondamental, d'un singulet de champ cristallin. Une réduction du moment magnétique induit peut alors intervenir indépendamment de tout effet d'entropie, comme cela se produit pour  $TbNi_{0,6}Cu_{0,4}$  (GIGNOUX et al, 1972).

En conséquence, la structure magnétique de  $CeAl_2$  paraît être en totale contradiction avec le concept de dégénérescence de Kramers, qui ne permet pas l'existence d'un niveau fondamental de champ cristallin non magnétique.

La réalité est que ce concept a été élaboré pour des ions isolés et non pas pour des métaux. Comme on l'a dit dès l'introduction de cette étude sur  $CeAl_2$ , l'ion  $Ce^{3+}$  dans ce composé interagit très fortement avec la bande de conduction (ce qui conduit en particulier à l'effet Kondo). Il n'est donc pas tout à fait étonnant que le théorème de Kramers, bien qu'il soit souvent appliqué à des métaux, ne soit pas valable dans le cas particulier de  $CeAl_2$ .

L'état de base de  $CeAl_2$  doit, en fait prendre en compte, non seulement les caractéristiques de l'ion 4f  $Ce^{3+}$ , mais aussi celles de la bande de conduction : cet état de base nous l'avons donc relié à l'existence de l'effet Kondo à haute température. Il serait alors la conséquence du fort couplage,  $-J_{sf} \vec{S} \vec{\sigma}$ , entre le spin  $\vec{S}$  de l'ion et la polarisation  $\vec{\sigma}$  des électrons de conduction.

Un tel couplage, dans le cas simple d'un modèle de Heisenberg  $S_z = \sigma_z = \pm \frac{1}{2}$ , conduit par addition des spins à un système singulet-triplet qui peut décrire l'effet Kondo (NOZIERES, 1974) si le singulet est fondamental (c'est-à-dire à la condition que  $J_{sf}$  soit négatif). Si la bande de conduction est décrite dans son intégralité, la séparation,  $\Delta_K$ , entre ces deux niveaux, permet de définir une température de Kondo  $T_K$ , telle que  $k_B T_K = \Delta_K$  ; elle est le plus souvent très faible et donc négligeable devant les interactions d'échange entre atomes.

Dans  $CeAl_2$  ce n'est pas le cas : la réduction observée des moments implique une compétition entre échange et effet Kondo, c'est-à-dire des températures caractéristiques comparables. En effet, les interactions d'échange entre atomes de cérium lèvent la dégénérescence du triplet et en mélangent les états avec le singulet ; suivant les ordres de grandeur respectifs des énergies mises en jeu, le moment du

cérium peut évoluer entre zéro (cas où  $\lambda M^2 \ll k_B T_K$ ) et la valeur maximum correspondant au moment du doublet initial (cas où  $\lambda M^2 \gg k_B T_K$ ) ; si le champ moléculaire varie d'un site à l'autre (effet de la compétition des échanges positif et négatif, cf. page 130), le moment varie d'un site à l'autre et une structure modulée peut exister.

Ce premier exemple, ainsi prouvé, de compétition entre échange et effet Kondo, qu'a constitué la P.B.T. de  $CeAl_2$ , a sans doute contribué à l'existence des nombreux développements théoriques actuels sur le réseau Kondo à basse température, qui peuvent être classés en quatre groupes suivant le type d'approche utilisée :

- modèles de champ moléculaire (BREDL et al, 1978 ; BENOIT et al, 1978b ; BENOIT et al, 1979),
- modèle s-f unidimensionnel (DONIACH, 1977 ; JULLIEN et al, 1977 et 1978),
- méthode de groupe de renormalisation (JULLIEN et al, 1979a et b),
- méthode basée sur l'intégrale fonctionnelle permettant d'obtenir un diagramme de phase du réseau Kondo (LACROIX, 1979 ; LACROIX et CYROT, 1979),

Pour analyser certains résultats expérimentaux nous avons nous-même établi, en collaboration avec C. Lacroix-Lyon-Caen, un modèle simple présenté plus loin (cf. page 150) qui est basé sur l'approximation du champ moléculaire.

## B - LA PHASE BASSE TEMPERATURE ET LES PROPRIETES OBSERVEES

L'objet de ce paragraphe est de relier les propriétés observées de  $CeAl_2$  à la structure qui vient d'être établie et à l'interprétation physique que nous en avons donnée.

Les théories actuelles ne sont pas suffisantes pour traiter simultanément les effets de champ cristallin et la compétition entre fluctuations de type Kondo et ordre magnétique. Nous avons donc tenté de dégager les comportements physiques se rattachant plus particulièrement à l'un ou à l'autre de ces deux phénomènes.

Dans une première partie nous rechercherons ce qui peut s'expliquer dans un modèle classique de champ cristallin seul, tandis que la seconde partie sera consacrée aux propriétés dites "anormales" de  $CeAl_2$ , à partir d'un modèle simple prenant en compte l'état fondamental particulier défini plus haut.

1 - Antiferromagnetisme et champ cristallin

a - Approche qualitative

Les mécanismes d'aimantation, en champs forts, d'une substance antiferromagnétique sont un moyen simple d'évaluer l'énergie d'anisotropie par rapport à celle des interactions d'échange entre sous-réseaux. Ils consistent essentiellement, soit en une rotation de la direction d'antiferromagnétisme, qui s'oriente perpendiculairement au champ, ce qui caractérise une anisotropie faible, soit en une rotation brutale, dans le sens du champ appliqué, des moments de l'un des sous-réseaux, phénomène typique d'un comportement forte anisotropie. Sous l'effet du champ cristallin, les rotations s'accompagnent souvent d'une variation du module des moments, qui doit être sensible aussi lorsque le champ appliqué augmente (cf. première partie).

En champs plus faibles, ces mécanismes sont souvent précédés d'un processus de déplacement des parois qu'il convient de ne pas négliger sous peine d'interprétations erronées.

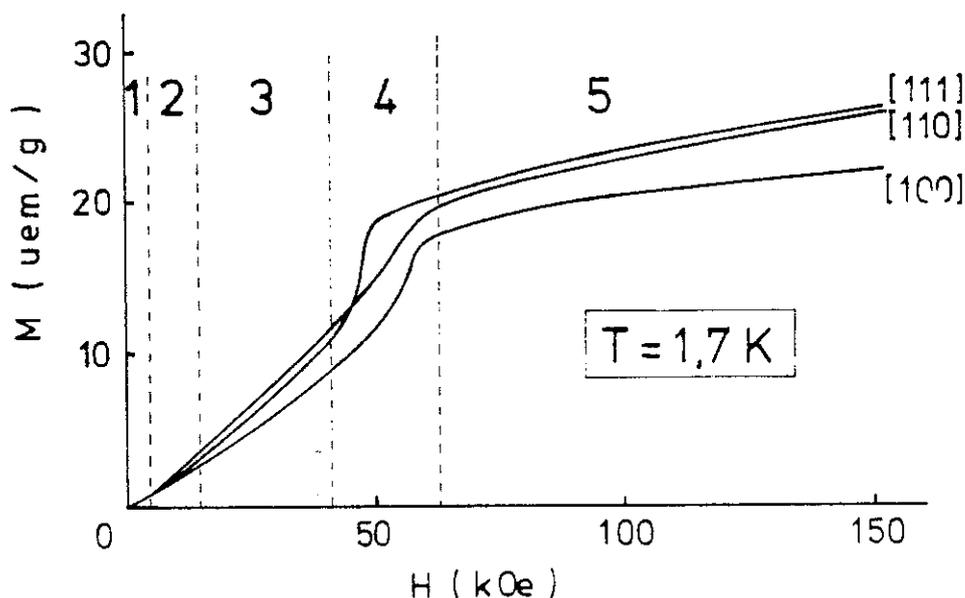


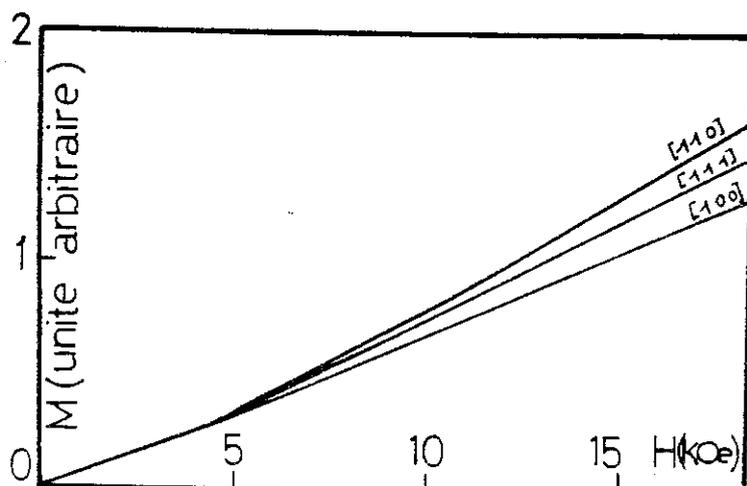
Figure III-20

Dans le cas de  $CeAl_2$ , les courbes d'aimantation, déterminées selon les trois directions principales [100], [110] et [111], peuvent être divisées en plusieurs zones suivant la valeur du champ appliqué, comme l'indique la figure III-20. Les deux premières zones (1 et 2), correspondant à des champs appliqués faibles, sont celles où peuvent se développer prioritairement les effets liés à l'existence des domaines. Les zones suivantes (3 et 4) sont caractérisées par la rotation des moments, éventuellement accompagnée de la variation de leurs modules. La dernière zone enfin, au-dessus de 60 kOe, est caractéristique d'un comportement paramagnétique sous champ.

### 1 - Les effets de domaine

Les monocristaux antiferromagnétiques cubiques sont magnétiquement isotropes, car ils sont divisés en domaines dans lesquels la direction d'antiferromagnétisme ([111] pour  $CeAl_2$ ) occupe toutes les directions équivalentes. Quelle que soit l'orientation du champ magnétique faible appliqué la susceptibilité,  $\chi$ , est égale à  $1/3(\chi_{//} + 2\chi_{\perp})$ .

Les domaines sont séparés par des parois, généralement beaucoup plus étroites que les parois de Bloch d'un ferromagnétique. En outre, l'énergie mise en jeu par le champ appliqué, proportionnelle à  $(\chi_{\perp} - \chi_{//})H^2$ , reste faible même pour des champs assez élevés, ce qui rend les parois antiferromagnétiques difficiles à déplacer ; les phénomènes associés à de tels déplacements ne se manifestent donc que dans des champs non négligeables.



L'aimantation de  $CeAl_2$  mesurée à 1,7 K dans des champs relativement faibles (figure III-21) illustre le comportement qui vient d'être décrit : un champ de l'ordre de 5 kOe est nécessaire pour que s'amorce le mécanisme de déplacement des parois, comme le démontre l'isotropie de l'aimantation mesurée au-dessus de cette valeur.

Figure III-21

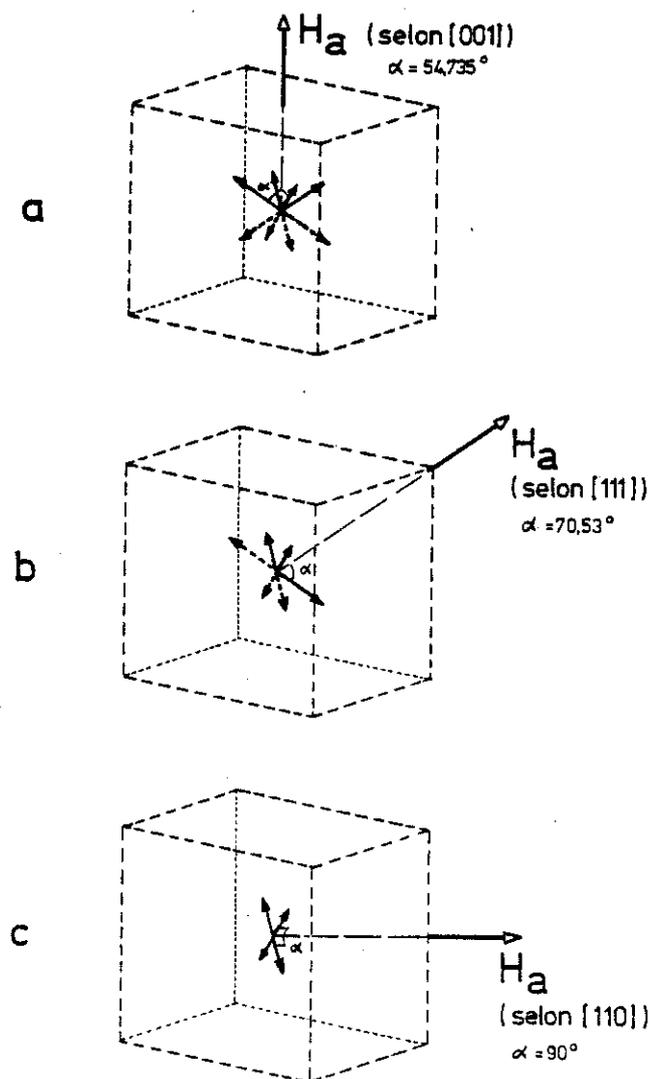


Figure II -22

Au-dessous de 5 kOe les déplacements des parois s'effectuent de manière à favoriser, parmi les huit domaines existants, celui ou ceux pour lesquels la direction d'antiferromagnétisme fait, avec le champ, l'angle le plus voisin de  $\Pi/2$ . Ainsi, lorsque le champ est appliqué selon une direction de symétrie quaternaire, les huit domaines sont dans une situation équivalente (figure III-22a) ; aucun déplacement de paroi ne doit intervenir et la susceptibilité, due à un faible phénomène de rotation des moments, reste en parfaite continuité avec celle de la zone précédente (ce qui peut être vérifié sur la figure III-21). Un champ appliqué selon une direction ternaire va, au contraire, tendre à éliminer les deux domaines parallèles au champ au profit des six autres (figure II-22b), la susceptibilité doit donc rompre avec son évolution précédente et croître jusqu'à

atteindre en fin de processus une valeur  $\chi^{(3)}$  de l'ordre de  $8/9 \chi_{\perp}$  (à  $T = 0$  K) ; de même le champ appliqué selon une direction binaire fera disparaître les quatre domaines faisant avec elle de petits angles au profit des quatre autres situés dans le plan perpendiculaire (figure III-22c), la susceptibilité devra donc croître plus vite que les deux précédentes, sa valeur finale,  $\chi^{(2)}$ , étant (toujours à zéro Kelvin) égale à  $\chi_{\perp}$ .

La figure III-21 est qualitativement conforme au comportement décrit. En particulier les variations de l'aimantation selon  $[111]$  et  $[110]$  présentent, vers 5 kOe, la rupture de pente attendue, tandis que selon  $[100]$  l'aimantation évolue continuellement ; de plus, la position relative des courbes correspond à l'ordre prévu. Il est illusoire

d'essayer de trouver un accord plus quantitatif entre l'expérience et le modèle utilisé ici (simple antiferromagnétisme à zéro Kelvin) dont la simplicité tranche par rapport à la complexité de la structure magnétique de  $CeAl_2$ .

On peut remarquer toutefois que des mesures de  $\chi(H)$  ont été effectuées sur un autre monocristal, selon la direction  $[110]$  seulement (COCHRANE et al, 1978), qui font apparaître une hystérésis vers 5 kOe, ce qui confirme notre interprétation (figure III-23) ; elles nous fournissent, en outre, un ordre de grandeur du champ pour lequel le processus de déplacement des parois semble terminé :  $H_d \approx 10$  kOe. Cette valeur coïncide avec celle pour laquelle le couple de torsion mesuré par ces mêmes auteurs devient brusquement non nul (figure III-24), l'isotropie magnétique d'une structure multidomaine entraînant la nullité du couple de torsion. Il convient de signaler que cette conclusion n'est pas celle à laquelle parviennent les auteurs des mesures (COCHRANE et al, 1978) qui invoquent un couplage magnétoélastique.

Figure III-23

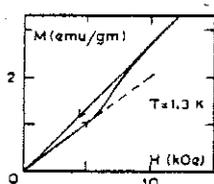
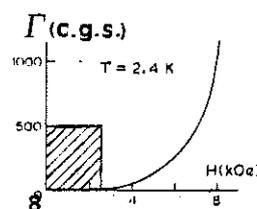


Figure III-24



d'après COCHRANE et al (1978).

Les variations de  $M/H$  en fonction de  $T$  pour plusieurs valeurs de  $H$  (figure III-25) ont été déduites des courbes  $M(H)$  isothermes du type de celle qui est présentée sur la figure III-20. Lorsque le champ

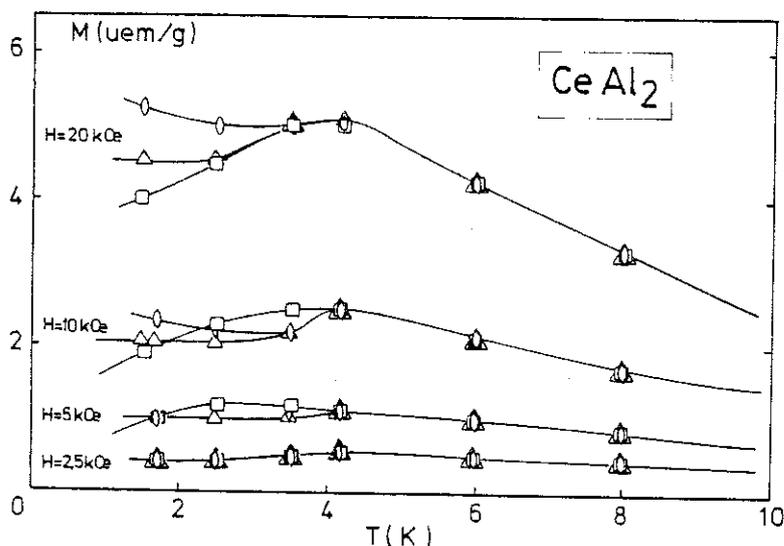
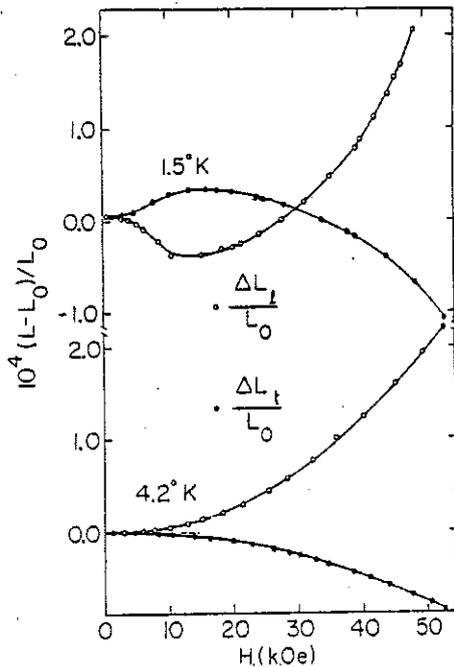


Figure III-25

augmente on passe d'une situation totalement isotrope (pour  $H < 5$  kOe) à une situation de plus en plus anisotrope, où la position relative des courbes, sur toute la gamme des températures étudiées, ne correspond à l'ordre attendu (voir plus haut) que pour des champs compris entre 10 et 20 kOe. Cette valeur estimée,  $10 \text{ kOe} < H_d < 20 \text{ kOe}$ , peut être rapprochée encore de celle pour laquelle l'anomalie de longueur mesurée à très



basse température passe par un minimum (figure III-26) (CROFT et al, 1978), le comportement de  $\Delta L/L_0$  pouvant aussi bien être interprété par un effet de déplacement de parois que par un mécanisme de rotation de la direction d'antiferromagnétisme comme il l'a été d'abord par les auteurs de ces mesures ; mais le mécanisme de rotation de la direction d'antiferromagnétisme est caractéristique d'un modèle à faible anisotropie incompatible avec la structure de  $\text{CeAl}_2$ .

Figure III-26 : (CROFT et al, 1978).

## 2 - Le métamagnétisme

Au-dessus de 15 kOe les aimantations mesurées à 1,7 K selon les trois directions cristallographiques principales (figure III-27) continuent à croître dans le même ordre que précédemment. Dans des champs compris entre 45 et 60 kOe suivant la direction, se produit la transition métamagnétique. Relativement brutale lorsque le champ est appliqué selon [100] et [111], cette transition caractérise un comportement de type forte anisotropie ; elle est par contre beaucoup plus progressive pour H parallèle à [110], ce qui est cohérent avec le fait que les seuls domaines existant en champ moyen sont perpendiculaires au champ.

Dans la phase paramagnétique, une anisotropie de l'aimantation apparaît :  $M_{[111]} > M_{[110]} > M_{[100]}$  ; cet échelonnement est différent de celui des susceptibilités initiales, un croisement des courbes mesurées selon [110] et [111] est donc obligatoire, il intervient vers

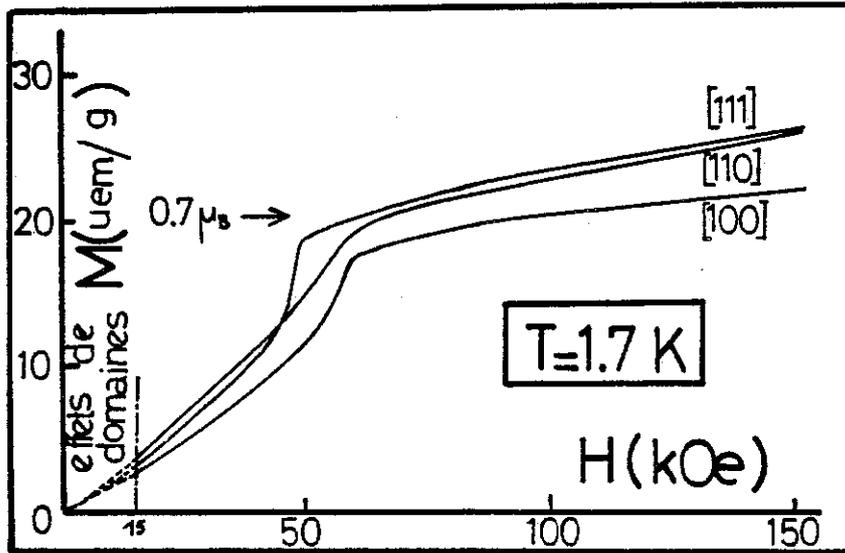


Figure III-27

45 kOe. En champs élevés, l'aimantation continue à croître presque linéairement avec le champ ; sa valeur mesurée selon  $[111]$  est de  $0,7 \pm 0,05 \mu_B$  à 60 kOe, et de  $0,55 \pm 0,05 \mu_B$  extrapolée en champ nul.

La transition métamagnétique entre la phase paramagnétique et la phase ordonnée évolue avec la température, pour chaque direction du champ appliqué. Si l'on définit le champ de transition comme étant celui pour lequel les courbes d'aimantation présentent un point d'inflexion, on peut, à partir de nos mesures, tracer dans le plan "champ-température" la frontière entre ces phases (triangles sur la figure III-28).

D'autres mesures ont, elles-aussi, permis de déterminer cette transition de phases : dilatation thermique sur échantillon polycristallin (CROFT et al, 1978), chaleur spécifique sur monocristal (le champ étant appliqué selon les directions  $[110]$  et  $[100]$  : mesures de BREDL et al, (1978a et b) ; le champ étant appliqué selon  $[111]$  : nos mesures).

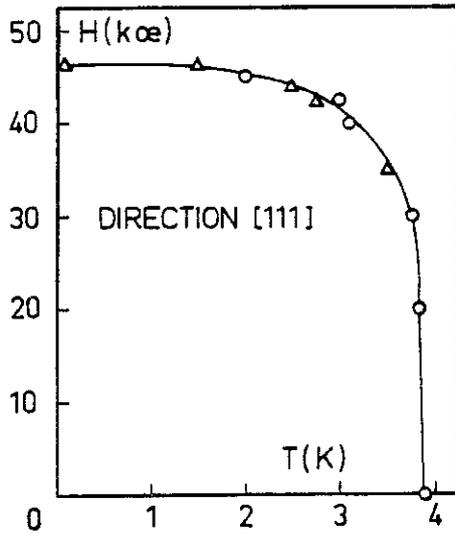


Figure III-28

La ligne de transition de phase qui joint les points correspondant aux deux déterminations différentes (aimantation : triangles, chaleur spécifique : cercles) est présentée sur la figure III-28 pour la direction [111] du champ appliqué. Le point à 70 mK a été obtenu à partir de la courbe d'aimantation mesurée au C.R.T.B.T. sur l'appareil mis au point par Génicon.

b - Analyse à partir de modèles simples

La structure magnétique de  $CeAl_2$  caractérise un comportement "forte anisotropie" compatible avec les processus d'aimantation. Pourtant le doublet  $\Gamma_7$ , niveau fondamental fourni par le champ cristallin, est absolument isotrope. Contrairement aux autres composés de la série, la forte anisotropie magnétique de  $CeAl_2$  aurait-elle une autre origine que magnétocristalline ?

L'analyse de certains résultats expérimentaux au moyen de modèles simples ne prenant en considération que le champ cristallin et l'échange, peut aider à éclairer cette situation.

Le coefficient de Stevens d'ordre 6 étant nul pour  $Ce^{3+}$ , seul le paramètre de champ cristallin d'ordre 4 intervient dans  $CeAl_2$ . Sa valeur,  $B_4 = 0,29$  K, a été choisie telle, que le niveau excité  $\Gamma_8$  soit à 100 K au-dessus du fondamental  $\Gamma_7$ , conformément aux résultats d'expériences effectuées dans le domaine paramagnétique (cf. page 103). En notation de Lea, Leask et Wolf cela donne  $W = 17,4$  K et  $x = 1,0$ .

1 - Modèle à un seul sous-réseau

Il s'agit ici de ne considérer qu'un seul sous-réseau magnétique, soumis à un champ effectif qui varie proportionnellement à son aimantation propre.

Cette méthode nous a permis d'expliquer certains résultats, comme l'anisotropie de l'aimantation en champs forts, ou la dispersion des points expérimentaux du facteur de forme magnétique, en utilisant directement, pour  $\text{CeAl}_2$ , l'Hamiltonien  $\mathcal{H}^{(3)}$  défini page 44.

Les mesures du facteur de forme de  $\text{CeAl}_2$  ont été effectuées avant la détermination de la structure magnétique, avec un but précis : le magnétisme de  $\text{CeAl}_2$ , composé Kondo, est-il complètement localisé, ou bien comprend-il une partie importante de magnétisme diffus ?

L'expérience a été effectuée sur le diffractomètre à neutrons polarisés D5 de l'I.L.L. Les résultats de diffraction des neutrons polarisés peuvent être examinés de deux manières :

- dans l'espace réciproque où les facteurs de structure magnétiques, déduits des intensités  $I(hkl)$  des réflexions de Bragg, peuvent être comparés à ceux que fournit un modèle ;
- dans l'espace direct, où l'on obtient par transformée de Fourier la densité qui est à l'origine de la diffraction.

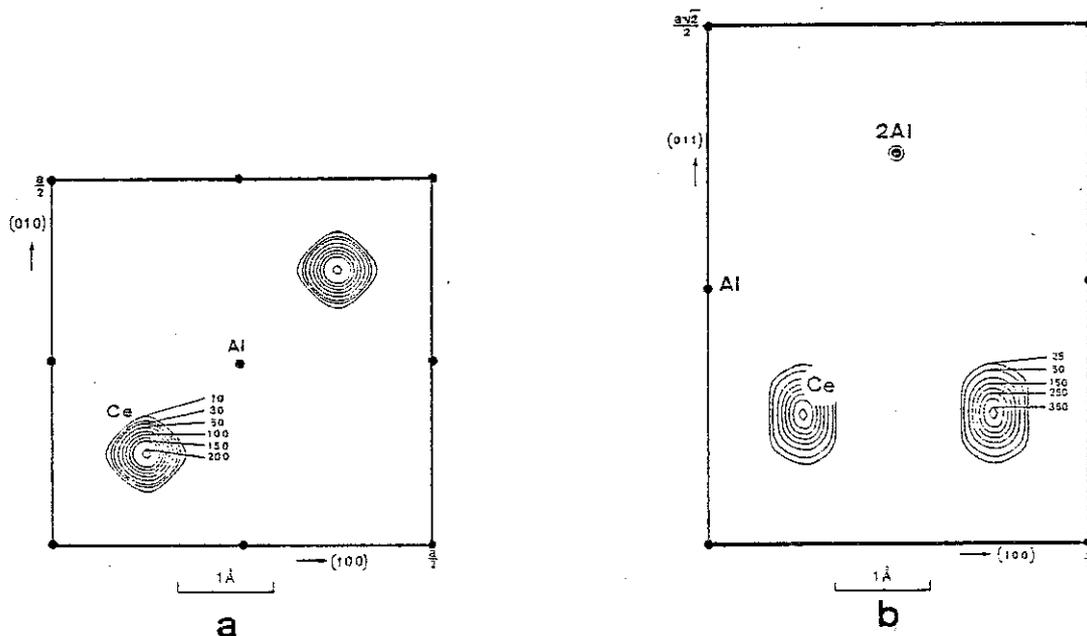


Figure III-29

L'étude des cartes de densité d'aimantation de  $\text{CeAl}_2$  a permis de mettre en évidence puis de séparer deux contributions à l'aimantation : l'une, localisée sur les atomes de terre rare, l'autre, diffuse, créée par la polarisation des électrons de conduction. La figure III-29 présente les densités d'aimantation totales dans  $\text{CeAl}_2$ , projetées sur les plans (001) (a) et (01 $\bar{1}$ ) (b). Le fait que la plus grande part de l'aimantation ait été trouvée localisée sur les atomes de cérium justifie l'emploi du modèle ionique envisagé et répond à la question première que nous nous posions au sujet de la localisation du magnétisme d'un composé Kondo.

Dans l'espace réciproque, l'analyse des amplitudes magnétiques a pu être effectuée en utilisant la méthode des opérateurs tensoriels (LOVESEY et RIMMER, 1969). Selon cette approche, les fonctions d'onde du niveau fondamental, provenant du  $\Gamma_7$ , et obtenues par la diagonalisation de l'Hamiltonien  $\mathcal{H}^{(3)}$ , sont reliées aux facteurs de structure, d'une part par l'intermédiaire de quantités qui dépendent seulement de la configuration 4f de l'ion libre (tabulées pour les terres rares (LANDER et BRUN, 1970)), et d'autre part à partir des intégrales radiales  $\langle j_k \rangle$  qui s'expriment en fonction de  $f(r)$ , répartition radiale des électrons (ces intégrales  $\langle j_k \rangle$  ont été calculées récemment pour l'ion libre, par la méthode relativiste de Dirac-Fock (DESCLAUX, 1974)).

A partir des facteurs de structure mesurés, on peut calculer les amplitudes de diffusion,  $\mu f(\vec{h})$ , pour un atome, que nous avons reportées en fonction de  $\sin\theta/\lambda$  (cercles pleins sur la figure III-30). Pour  $\sin\theta/\lambda > 0,39 \text{ \AA}^{-1}$ , région où il n'y a plus de contribution de l'aimantation diffuse, nous obtenons le facteur de forme  $f(\vec{h})$  de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dans la structure  $\text{RAl}_2$ , qui peut être comparé, au modèle de champ cristallin décrit plus haut.

L'ajustement de ce modèle aux résultats expérimentaux peut se faire à partir du coefficient de champ moléculaire,  $\lambda$ , seul paramètre libre, si l'on admet que le champ moléculaire dans ce modèle n'est pas directement lié à la température d'ordre déterminée expérimentalement. De plus il est clair que l'aimantation obtenue sous 48 kOe ne provient que d'une partie du moment fourni par le champ cristallin ; il n'est donc pas possible de déterminer la valeur du moment dans ce champ et par conséquent de normaliser la fonction d'onde.

Les comparaisons entre les calculs et les mesures sont faites dans la figure III-30.

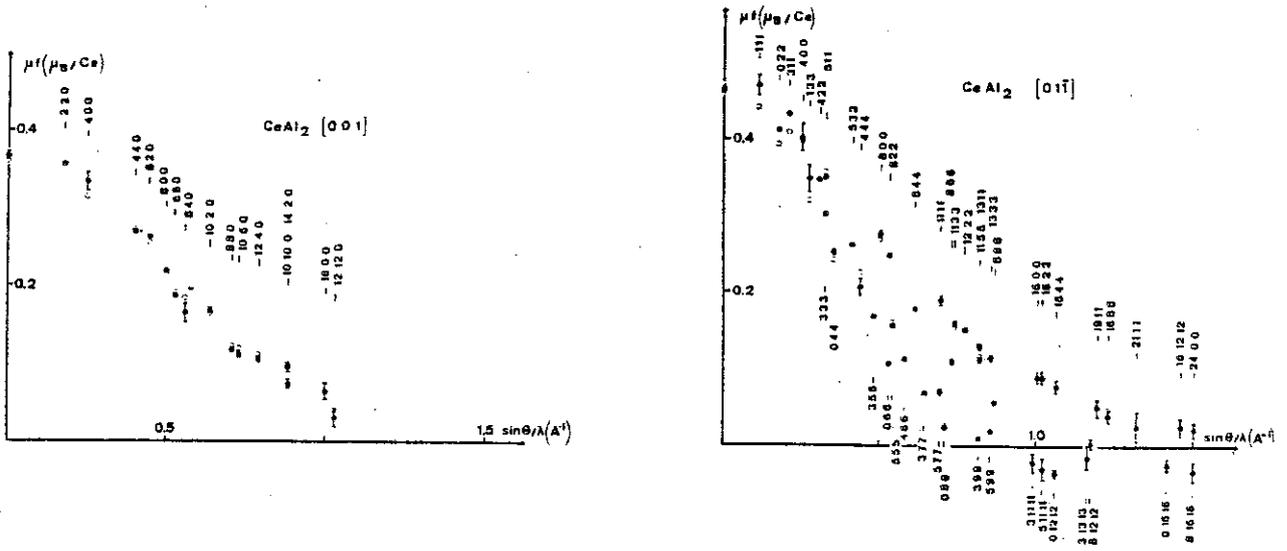


Figure III-30

Le très bon accord obtenu pour  $\sin\theta/\lambda$  supérieur à  $0,3 \text{ \AA}^{-1}$  prouve la validité du modèle de champ cristallin utilisé et justifie la valeur relative du paramètre d'échange ajusté sur l'expérience,  $\lambda = 75 \text{ kOe}$ , par rapport au paramètre de champ cristallin,  $B_4 \approx 0,29 \text{ K}$ , considéré comme connu. Cette qualité d'accord est d'autant plus frappante, et elle souligne d'autant mieux le rôle du champ cristallin, que la grande dispersion des points expérimentaux, obtenue lorsque le champ est appliqué parallèlement à  $[01\bar{1}]$  est spectaculaire (résultat dû à la grande valeur relative du moment orbital  $L$  par rapport au spin  $S$ ) ; en particulier les fonctions d'onde, caractéristiques des seuls effets de champ cristallin et d'échange, respectivement :

$$\Psi[001] = 0,945|5/2, 3/2\rangle - 0,328|5/2, -5/2\rangle$$

et

$$\Psi[01\bar{1}] = 0,691|5/2, 5/2\rangle - 0,627|5/2, 1/2\rangle - 0,358|5/2, -3/2\rangle$$

sont donc capables de rendre très correctement compte du facteur de forme magnétique de  $CeAl_2$ .

Les seuls écarts calcul-expérience se produisent pour les faibles valeurs de  $\sin \theta/\lambda$  (au-dessous de  $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ ) ; ils indiquent que, outre la densité d'aimantation  $4f$ , il existe dans la maille une densité diffuse, qui peut être attribuée à une polarisation, par le spin de la terre rare, des électrons de conduction de caractère  $5d$ , le signe de l'écart observé correspondant à une polarisation positive.

## 2 - Le modèle à deux sous-réseaux

Ce modèle,  $S^{(3)}$ , décrit avec l'outil mathématique (cf. page 52) nous a permis d'interpréter qualitativement les mesures de chaleur spécifique sous champ effectuées, au Laboratoire des Basses Températures du C.E.N.G., sur monocristal. Les champs utilisés, entre 0 et 70 kOe, ont été appliqués selon la direction  $[111]$ . Les courbes expérimentales sont présentées sur la figure III-31.

En champ nul on observe une anomalie  $\lambda$ , semblable à celle qui a été mise en évidence il y a une dizaine d'année (HILL et MACHADO DA SILVA, 1969) ; l'amplitude du pic,  $6,8 \text{ J/mole.K}$ , est sensiblement la même que celle qui a été trouvée par BERTON et al (1977) et BREDL et STEGLICH (1978). La forme du pic ainsi que sa position ne sont pas très affectées par le champ, jusqu'à 20 kOe ; à partir de 30 kOe, le pic se déplace vers les basses températures et son amplitude diminue. Dans un champ de 45 kOe, la température critique  $T_{cr}(H)$ , définie par la position du pic, est de 1,9 K, alors que pour les champs de 47,5 kOe et plus, ce pic n'est plus observé : s'il existe il se trouve au-dessous de 1,5 K.

Les valeurs observées de  $T_{cr}(H)$  ont été reportées (cercles) sur la figure III-28 (page 141) où elles définissent une ligne de transition de phases tout à fait compatible avec celle que l'on peut déduire des courbes d'aimantation. Pour des températures voisines de zéro Kelvin, le champ de transition vaut à peu près 46 kOe (figure III-28) : le pic de chaleur spécifique ne devrait donc plus exister à 47,5 kOe et au-dessus.

Cependant à 40 kOe, une seconde anomalie, plus large, apparaît au pied de la précédente, vers 4,5 K. Cette anomalie migre vers les hautes températures sous l'effet de champs croissants, alors même que le pic  $\lambda$  disparaît vers les basses températures : à 47,5 kOe et au-dessus elle demeure seule. Cette seconde anomalie, qui a été aussi observée sur des monocristaux de  $\text{CeLaAl}_2$  (BREDL et STEGLICH, 1978),

Figure III-31

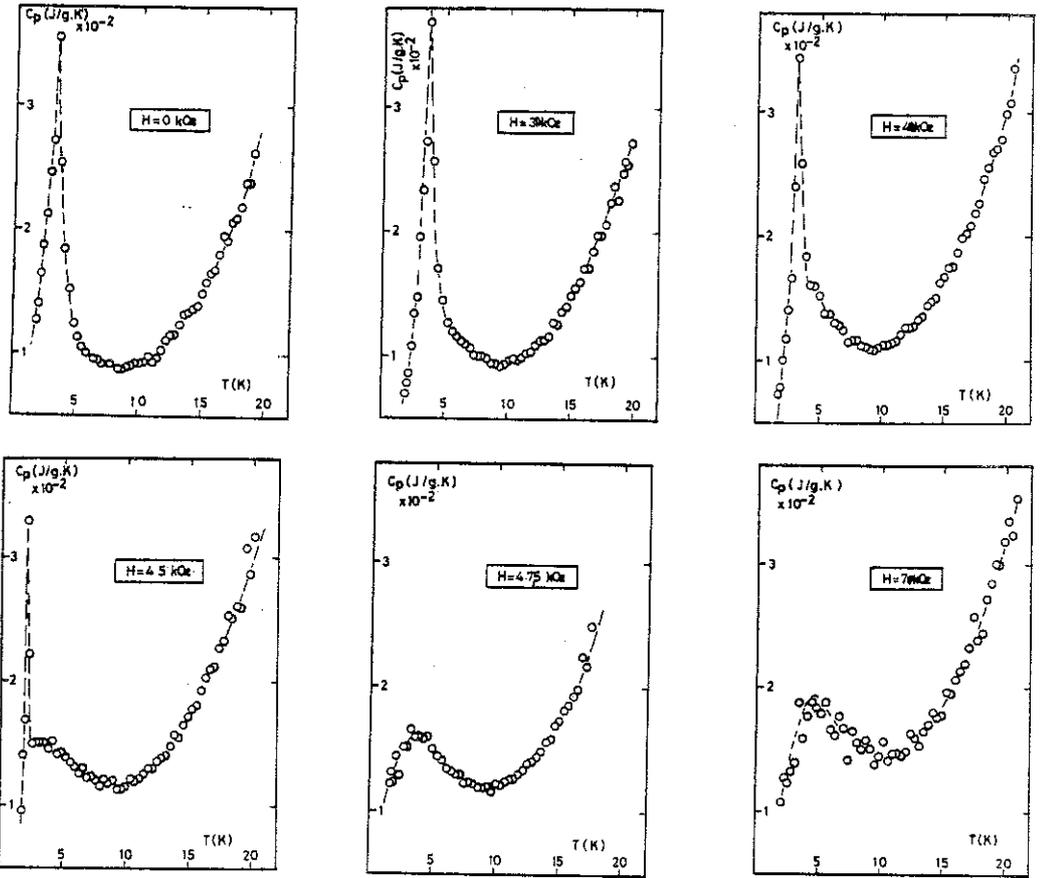
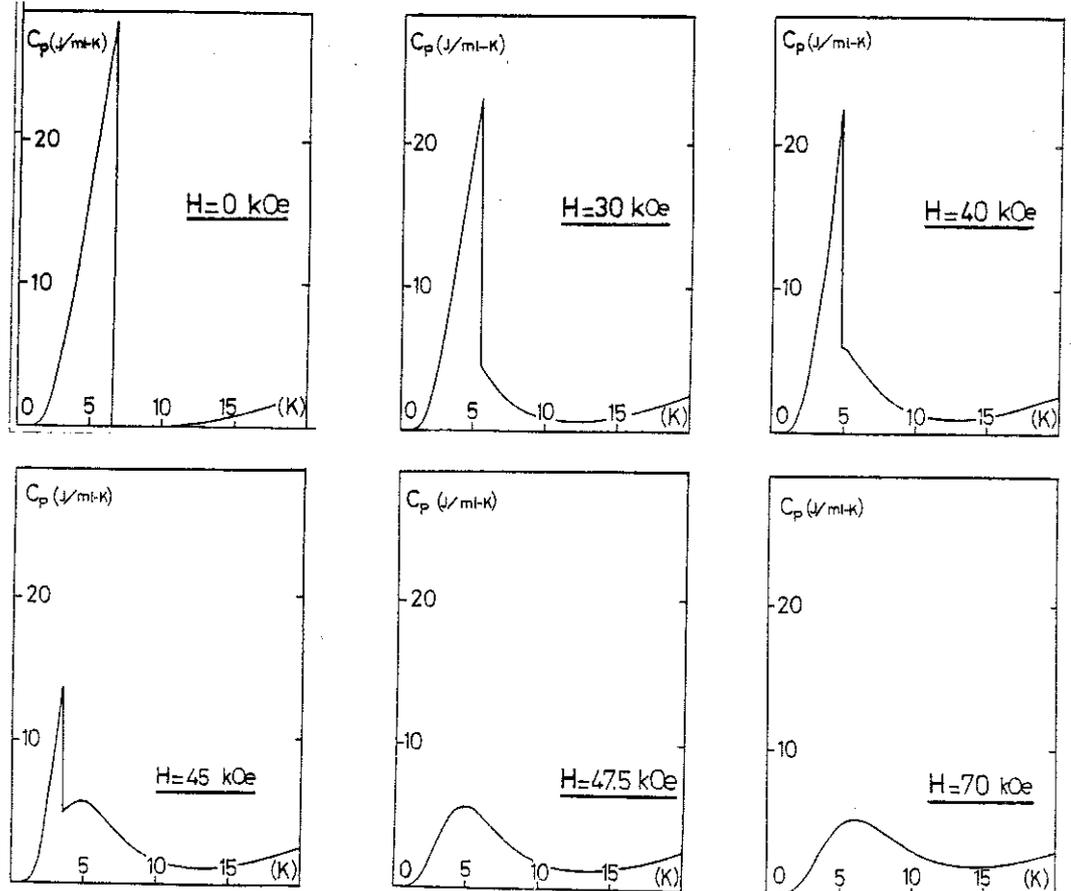


Figure III-32



provient de l'effet de la température sur les deux niveaux issus du  $\Gamma_7$  dans le champ magnétique appliqué.

Ces résultats ont été qualitativement retrouvés à partir du modèle à deux sous-réseaux qui ne prend en compte que l'échange et le champ cristallin (figure III-32). La valeur de  $\lambda_A$  (paramètre d'échange antiferromagnétique, cf. page 52) a été ajustée à partir de la valeur du champ de transition à zéro Kelvin (46,5 kOe) tandis que la somme  $\lambda_A + \lambda_F$ , qui dans un modèle antiferromagnétique est directement liée à la température de Néel  $T_N$ , a été ici évaluée à partir de  $T_{N_0} \neq T_{cr}/0,57$  qui serait celle de  $CeAl_2$  non affectée par l'effet Kondo (cf. page 152).

D'autre part ce modèle à deux sous-réseaux permet d'évaluer l'anisotropie de champ cristallin dans  $CeAl_2$  ; celle-ci résulte du mélange, par le champ moléculaire, des états issus des niveaux  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_8$ . Le niveau fondamental  $\Gamma_7$  étant isotrope, l'anisotropie de champ cristallin de  $CeAl_2$  devrait croître avec le champ moléculaire total ou, ce qui revient au même, avec la température de Néel. C'est bien ce que démontre le calcul ; les différences d'énergie libre  $\Delta F_2^3$  entre les configurations de moments correspondant à une direction d'antiferromagnétisme orientée le long d'un axe ternaire ou le long d'un axe binaire d'une part, et  $\Delta F_4^3$  entre un axe ternaire et un axe quaternaire d'autre part, augmentent très sensiblement en fonction de  $T_{N_0}$  (figure III-33). Pour  $T_{N_0} \approx 6,6$  K (valeur évaluée de la température de Néel du système antiferromagnétique que constituerait  $CeAl_2$  en l'absence d'effet Kondo) on obtient  $\Delta F_2^3 \neq 2,2$  K, alors que pour  $T_{N_0} \neq T_{cr}$  (= 3,9 K)  $\Delta F_2^3$  vaut 1 K. Dans le premier cas,

l'énergie d'anisotropie est supérieure à l'énergie d'échange entre les deux sous-réseaux  $\lambda_A = 1,5$  K, ce qui indique que les effets de champ cristallin sont à eux seuls suffisants pour conférer à  $CeAl_2$  un comportement de type forte anisotropie.

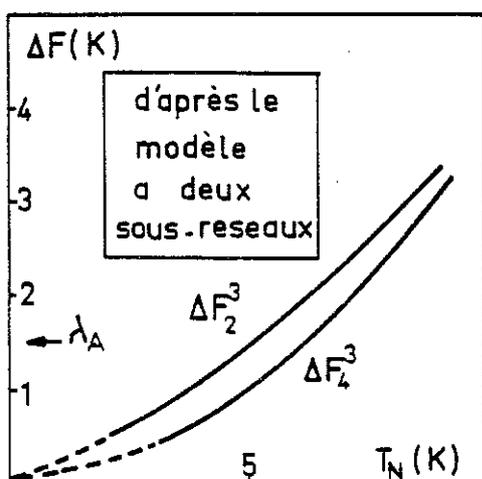


Figure III-33

Les variations isothermes du moment en fonction du champ à 1,7 K, dans le modèle à deux sous-réseaux, pour  $\lambda_A = 1,4$  K et  $\lambda_F = 3,3$  K ( $T_{N_0} = 3,9$  K), et pour  $\lambda_A = 1,5$  K et  $\lambda_F = 5,4$  K ( $T_{N_0} = 6,6$  K), sont comparées entre elles et à l'expérience dans la figure III-34, afin de montrer l'influence d'une anisotropie grandissante sur la forme des

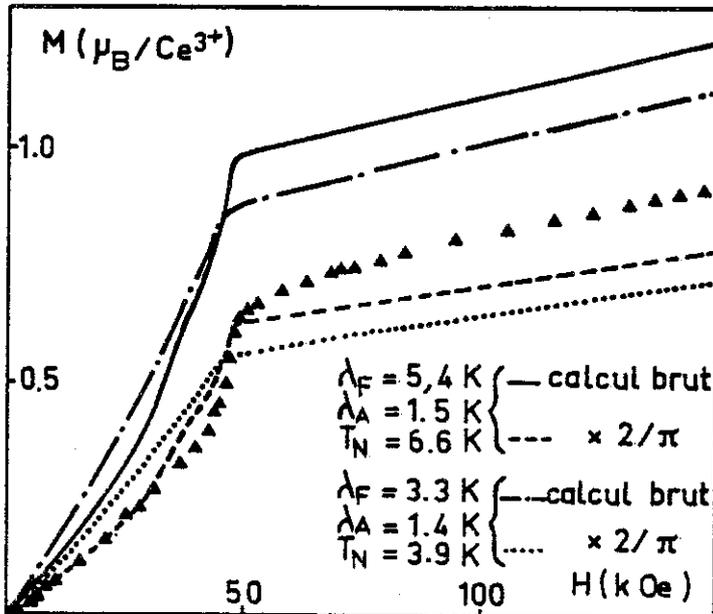


Figure III-34

courbes d'aimantation ; cette influence est classique : sous l'effet d'une anisotropie croissante la transition métamagnétique devient plus brutale. Notons cependant qu'une affinité de rapport  $2/\pi$  (valeur moyenne d'une demi-période de sinusoïde - cf. structure  $CeAl_2$ ), appliquée à la courbe correspondant à  $T_{N_0} = 6,6$  K, conduit à une courbe théorique se superposant bien aux points expérimentaux en champs faibles ; la différence obtenue en champs forts a le bon signe pour pouvoir être attribuée à la polarisation des électrons de conduction.

Ces résultats suggèrent que l'anisotropie, capable de stabiliser la structure modulée de  $CeAl_2$ , peut provenir simplement du champ cristallin et de l'échange ; cependant, il est clair que l'hypothèse d'un "métamagnétisme Kondo", où le module du moment 4f (et non plus son orientation) varierait fortement pour un champ égal au champ critique, ne peut être totalement écartée. Un tel phénomène de moment induit par le champ peut dans certains cas expliquer le métamagnétisme de composés Kondo ; il semble toutefois plus réaliste d'admettre que, dans  $CeAl_2$ , la transition observée sous champ est principalement une réorientation angulaire des moments.

## 2 - Compétition entre échange et effet Kondo

L'état de base de  $\text{CeAl}_2$  résulte à la fois, de l'échange entre ions  $\text{Ce}^{3+}$ , et d'une forte interaction entre électrons 4f et bande de conduction, à condition que l'intégrale d'échange  $\mathcal{J}_{sf}$  soit négative. A chacun de ces deux phénomènes est associée une température caractéristique : respectivement température de Néel et température de Kondo (définie page 133).

Après avoir évalué ces températures, à partir de l'expérience analysée au moyen d'un modèle très simple, nous tenterons d'établir un lien entre la réduction de moment, conséquence directe de cet état de base et les propriétés de  $\text{CeAl}_2$  jusque là qualifiées "d'anormales".

### a - Le signe de l'intégrale d'échange

Le minimum de résistivité observé dans  $\text{CeAl}_2$  (figure III-1), qui a caractérisé la présence d'un effet Kondo dans ce composé, implique que  $\mathcal{J}_{sf}$  soit négatif (BUSCHOW et VAN DAAL, 1969) ; cependant ce résultat a pu être mis en évidence directement à partir de nos mesures du facteur de forme magnétique.

La polarisation diffuse des électrons de conduction, observée pour  $\sin\theta/\lambda < 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ , est positive (cf. page 145). Comparé à celui d'autres composés  $\text{RAl}_2$  (tableau III-3, où les valeurs en  $\text{\AA}^2$  correspondent à une projection), le signe de cette polarisation,  $\rho_D$ , est anormal : on attendrait une aimantation diffuse du signe de celle de  $\text{NdAl}_2$  et du signe opposé à celle de  $\text{HoAl}_2$ , car le couplage entre J et S change de la première à la seconde série ( $\vec{S} = (g-1)\vec{J}$ ) ; c'est le contraire qui est observé.

Le signe de l'intégrale d'échange  $\mathcal{J}_{sf}$  est donc négatif pour les terres rares de la seconde série et positif pour celles de la première série, à l'exception de  $\text{CeAl}_2$ .

Tableau III-3

Système	Valeur de $\rho_D$	$g_j^{-1}$	Références extérieures
CeAl <sub>2</sub> [001]	0,020 (8) $\mu_B/\text{Å}^2$	-1/7	Boucherle et Schweizer, 1977
CeAl <sub>2</sub> [01 $\bar{1}$ ]	0,021 (7) $\mu_B/\text{Å}^2$	-1/7	
NdAl <sub>2</sub> [001]	-0,09 (2) $\mu_B/\text{Å}^2$	-3/11	
	-0,030 (5) $\mu_B/\text{Å}^3$		
HoAl <sub>2</sub> [01 $\bar{1}$ ]	0,80 (10) $\mu_B/\text{Å}^2$	+1/4	Boucherle, 1977

b - Les températures caractéristiques

1 - Modèle utilisé

Le couplage s-f, qui est responsable à la fois de l'effet Kondo et de l'ordre magnétique par l'intermédiaire des interactions RKKY, peut s'écrire  $-\gamma \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}_i$ , où  $\gamma$  est un couplage négatif constant,  $S_i$  et  $\sigma_i$  étant respectivement les spins de l'ion et de l'électron de conduction sur le site i. Pour la suite  $\rho$  désignera la densité d'état au niveau de Fermi.

La méthode que nous avons choisie, prévue pour traiter le cas d'une impureté Kondo isolée (SCHLOTTMANN, 1978), permet d'en calculer l'aimantation en fonction du champ et la température par l'expression :

$$M = \frac{1}{\pi} \text{Im} \Psi \left( \frac{1}{2} + \frac{\Omega + iH}{2\pi k_B T} \right) \quad (1)$$

où  $\Omega$ , très peu sensible à H et à T, est égal à  $k_B T_K$  à zéro Kelvin.

A basse température et en champs faibles, cette équation se réduit à  $M = H/k_B T_K$ , avec  $T_K$  proportionnel à  $|\rho\gamma|^{1/2}/|\rho\tilde{\gamma}|$ .

Pour appliquer cette méthode à CeAl<sub>2</sub>, nous avons supposé que chaque atome de cérium constitue une impureté, soumise au champ moléculaire des impuretés voisines, qui agit alors comme un champ extérieur. L'aimantation,  $M_i$ , du site i s'exprime alors, à partir de (1), en fonction du champ moléculaire,  $\vec{H}_i$ , sur le site, qui vaut :

$$\vec{H}_i = - \gamma \vec{\sigma}_i = \gamma^2 \sum_j \chi_{ij} \cdot \vec{S}_j,$$

où  $\chi_{ij}$  est la susceptibilité de la bande de conduction. En référence à  $\text{CeAl}_2$ , où l'anisotropie est grande et où existe une compétition d'échanges de signes contraires (cf; page 130), nous considérons dans ce modèle, d'une part tous les spins comme parallèles, et d'autre part que  $\chi(q)$ , transformée de Fourier de  $\chi_{ij}$ , est maximum pour  $q = q_0 \neq 0$ ,  $\chi(3q)$ ,  $\chi(5q)$ , etc... étant très inférieurs à  $\chi(q_0)$ . Ainsi, l'aimantation calculée, si elle existe, sera modulée avec une période généralement incommensurable,  $1/q_0$ , ce qui la met en accord qualitatif avec la structure expérimentale.

Un développement de l'expression (1) en fonction des puissances de  $H_i$  conduit à une équation self-consistante dont la solution est  $M(q_0)$ , mais il existe une valeur critique de  $|\rho\gamma|$  au-dessus de laquelle  $M(q_0)$  est toujours égal à zéro. Au-dessous de cette valeur, une solution non nulle,  $M(q_0)$ , existe jusqu'à zéro Kelvin mais elle n'est calculable facilement que pour  $M(q_0)$  petit c'est-à-dire au voisinage de la température d'ordre  $T_{cr}$ .

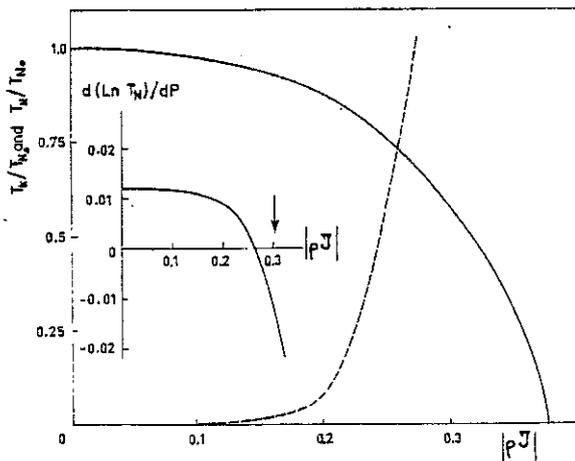


Figure III-35

La figure III-35 montre la variation de  $T_{cr}/T_{N_0}$  et de  $T_K/T_{N_0}$  en fonction de  $|\rho\gamma|$ , où  $T_{N_0}$  est la température critique en l'absence d'effet Kondo. Trois régions peuvent y être distinguées :

- 1)  $|\rho\gamma| < 0,2$  :  $T_K$  est faible et la température d'ordre est peu réduite par l'effet Kondo ;
- 2)  $0,2 < |\rho\gamma| < 0,37$  : la température de Kondo devient du même ordre de grandeur que la température d'ordre ; cette dernière est alors fortement réduite ;
- 3) - pour les valeurs plus grandes de  $|\rho\gamma|$  : l'effet Kondo l'emporte et il n'y a plus du tout d'ordre magnétique.

2 - Evaluation de  $T_{N_0}$  et  $T_K$

Le modèle précédent peut permettre une détermination de  $T_{N_0}$  et  $T_K$  dans  $CeAl_2$ , à partir de  $T_{cr}$ , si l'on connaît la valeur de  $|\rho\tilde{\chi}|$ .

Nous avons évalué ce produit, d'une part grâce aux résultats des mesures de résistivité sous pression (NICOLAS-FRANCILLON et al, 1972) qui permettent d'obtenir une relation entre  $d(\log T_{cr})/dP$  et  $|\rho\tilde{\chi}|$  (encart dans la figure III-35), et d'autre part grâce à la détermination de  $d(\log T_{cr})/dP$  pour  $CeAl_2$ .

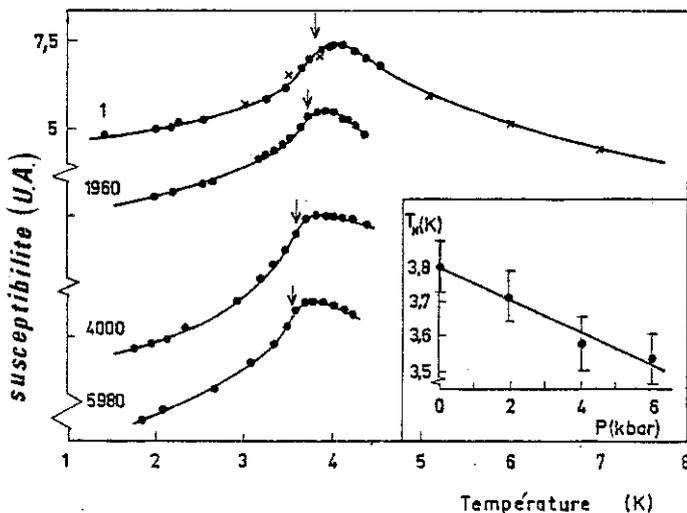


Figure III-36

Cette détermination, effectuée dans une première étape à partir de mesures de susceptibilités sous pression (figure III-36), a été confirmée et précisée récemment par des mesures de diffraction neutronique sous pression. L'évolution obtenue de la température critique avec la pression est présentée sur la figure III-37 ; on en déduit :

$$d(\log T_{cr})/dP = 1,38 \cdot 10^{-2} \text{ kbar}^{-1}$$

ce qui correspond (figure III-35) à  $|\rho\tilde{\chi}| = 0,30$ .

Pour une telle valeur de  $|\rho\tilde{\chi}|$ , la réduction de la température d'ordre,  $T_{cr}/T_{N_0}$ , est trouvée égale à 0,57 et  $T_K/T_{N_0}$  vaut sensiblement 2.

Soit, pour  $T_{cr} = 3,8 \text{ K}$  :  $T_{N_0} \approx 6,6 \text{ K}$  et  $T_K \approx 13 \text{ K}$ .

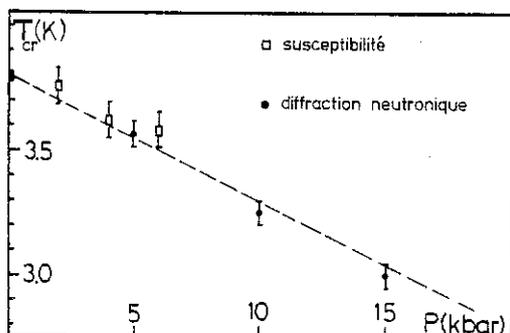


Figure III-37

A partir des résultats des mesures de résistivité (STEGLICH et al, 1977) et de chaleur spécifique (BREDL et al, 1978), la température de Kondo de  $CeAl_2$  a été estimée du même ordre de grandeur ( $5 \pm 2 \text{ K}$ ).

Ces valeurs sont de deux ordres de grandeur supérieures à celle obtenue pour l'alliage dilué  $Ce_xLa_{1-x}Al_2$  (BADER et al, 1975 et références

incluses). Cet effet peut être expliqué par une faible augmentation de  $\chi$ , due à un plus grand mélange des états 4f avec ceux de la bande de conduction, quand les ions lanthane sont remplacés par les ions cérium.

c - Influence de la réduction des moments

Un autre aspect de la P.B.T. de  $CeAl_2$  est la réduction inhomogène des moments.

L'entropie  $S(T)$  d'un tel système peut être considérée comme la moyenne arithmétique des entropies de chacun de ses sites  $i$  :

$$S(T) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i(T)$$

Dans le cas d'une impureté Kondo de spin 1/2, la chaleur spécifique a été calculée, avec ou sans champ magnétique, à partir d'un modèle très simple, par SCHOTTE et SCHOTTE (1975). Elle vaut en champ nul :

$$C = \frac{k_B}{\pi} \frac{T_K}{T} \left[ 1 - \frac{T_K}{2\pi T} \cdot \psi' \left( \frac{1}{2} + \frac{T_K}{2\pi T} \right) \right]$$

ce qui donne lieu à une anomalie de type Schottky pour  $T = T_K$ , avec une variation totale d'entropie :

$$\Delta S = \int_0^{\infty} \frac{C}{T} dT = k_B \text{ Log } 2.$$

En présence d'un champ magnétique, l'entropie maximum  $k_B \text{ Log } 2$  est atteinte à des températures inférieures à  $T_K$ , et d'autant plus basses que le champ magnétique est plus grand.

Pour ce qui est de  $CeAl_2$ , à l'instar de ce qui a été fait plus haut, le champ appliqué est remplacé par le champ moléculaire  $H_i$  en chaque site  $i$ . A  $T \ll T_K$ , les contributions à l'entropie totale des sites de fort champ moléculaire sont de l'ordre de  $k_B \text{ Log } 2$ , tandis que celles de faible champ moléculaire sont sensiblement nulles. Si l'on considère que la structure magnétique sinusoïdale de  $CeAl_2$  peut être décrite, de ce point de vue, comme étant constituée de 2/3 de sites avec un champ moléculaire maximum et de 1/3 avec un champ moléculaire nul (analogie avec la valeur moyenne  $2/\pi$  d'une demi-période de sinusoïde), on trouve :

$$S(T_{cr}) = (2/3) R \text{ Log } 2.$$

Expérimentalement (BREDL et al, 1978), cette valeur,  $S = (2/3) R \text{ Log } 2$ , a été obtenue pour  $T = 4,7 \text{ K}$ , température proche de  $T_{\text{cr}} = 3,8 \text{ K}$ , le faible écart étant couramment observé pour les systèmes antiferromagnétiques classiques (figure III-38). Ce résultat :

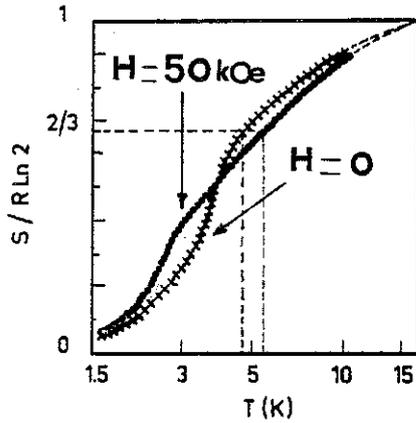


Figure III-38

- 1° - Confirme que la réduction de moment observée est intrinsèque et non d'origine thermique,
- 2° - indique que les moments ne subissent aucune discontinuité sensible au passage de la température d'ordre.

L'entropie  $R \text{ Log } 2$  est atteinte à environ 15 K, température pour laquelle les fluctuations thermiques deviennent le phénomène prépondérant.

Cette discussion peut être étendue aux mesures sous champ magnétique (figure III-38). Dans le domaine ordonné, le champ magnétique appliqué s'ajoute au champ moléculaire, et l'entropie s'en trouve augmentée ; cependant l'entropie totale  $R \text{ Log } 2$  n'est toujours atteinte que vers 15 K. Ce résultat montre qu'un champ magnétique de l'ordre de 50 kOe est capable de détruire l'ordre antiferromagnétique mais qu'il n'est pas assez fort pour détruire l'effet Kondo.

#### d - Rôle de la pression

L'application d'une pression hydrostatique sur  $\text{CeAl}_2$  a les effets principaux suivants :

- 1° - diminution du paramètre de maille (figure III-39) : la compressibilité a été trouvée de  $1,327 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$  ;
- 2° - diminution de  $T_{\text{cr}}$  (cf. figure III-37, page 152) ;
- 3° - légère diminution de la composante  $\tau$  (cf. figure III-40) ;
- 4° - disparition de la phase  $\text{CeAl}_2$  modulée à  $P = 24 \text{ kbar}$ , au profit d'une structure antiferromagnétique type II ;
- 5° - changement de valence à la température ambiante sous une pression de 65 kbar (CROFT et JAYARAMAN, 1979).

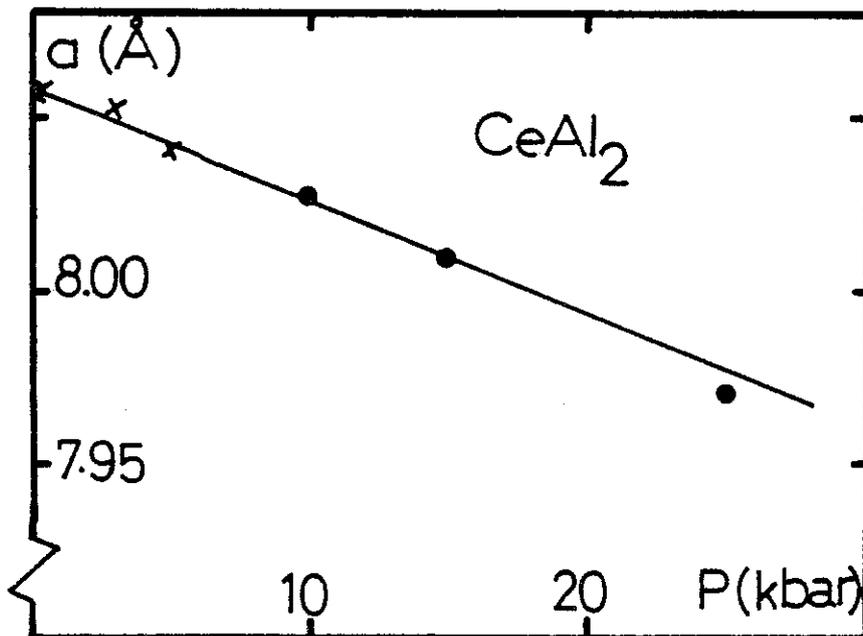


Figure III-39

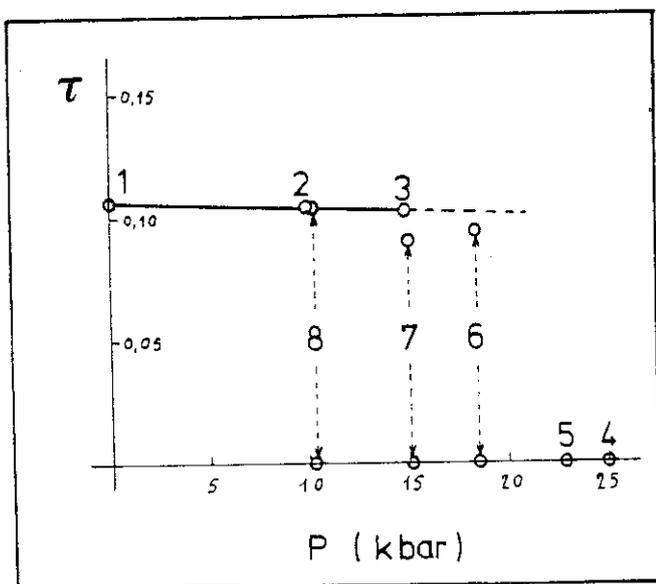


Figure III-40

Dans la phase antiferromagnétique type II, mise en évidence sous forte pression par des mesures de diffraction neutronique sur monocristal, le nombre de domaines magnétiques non équirépartis a rendu impossible la détermination du module des moments. Cependant, des mesures d'aimantation, effectuées sur monocristal jusqu'à 6 kbar (figure III-41), et sur échantillon polycristallin jusqu'à 18 kbar (figure III-42), indiquent une diminution du moment du cérium sous l'effet de la pression (par extrapolation le moment s'annulerait vers  $P = 40$  kbar

à 1,7 K, ce qui correspond à un changement de valence et concorde avec le résultat récemment obtenu à la température ambiante (CROFT et JAYARAMAN, 1979)).

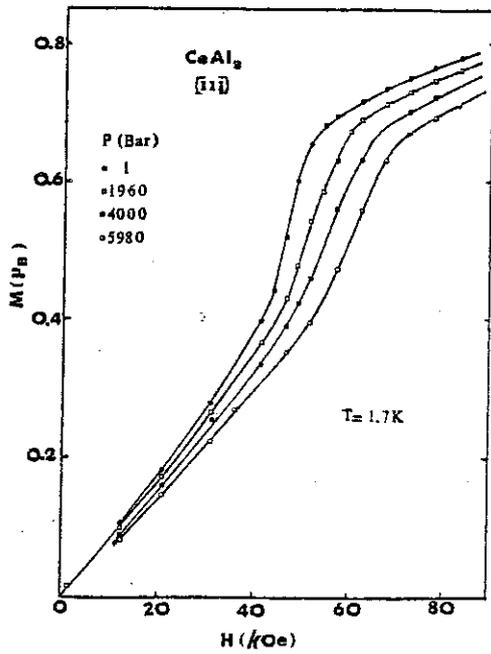


Figure III-41

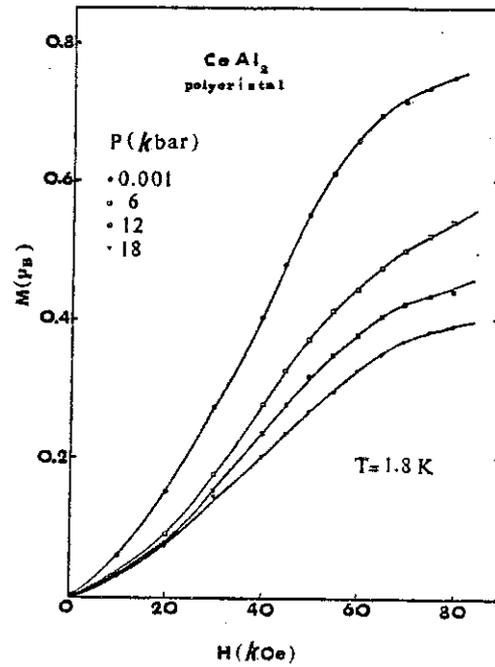
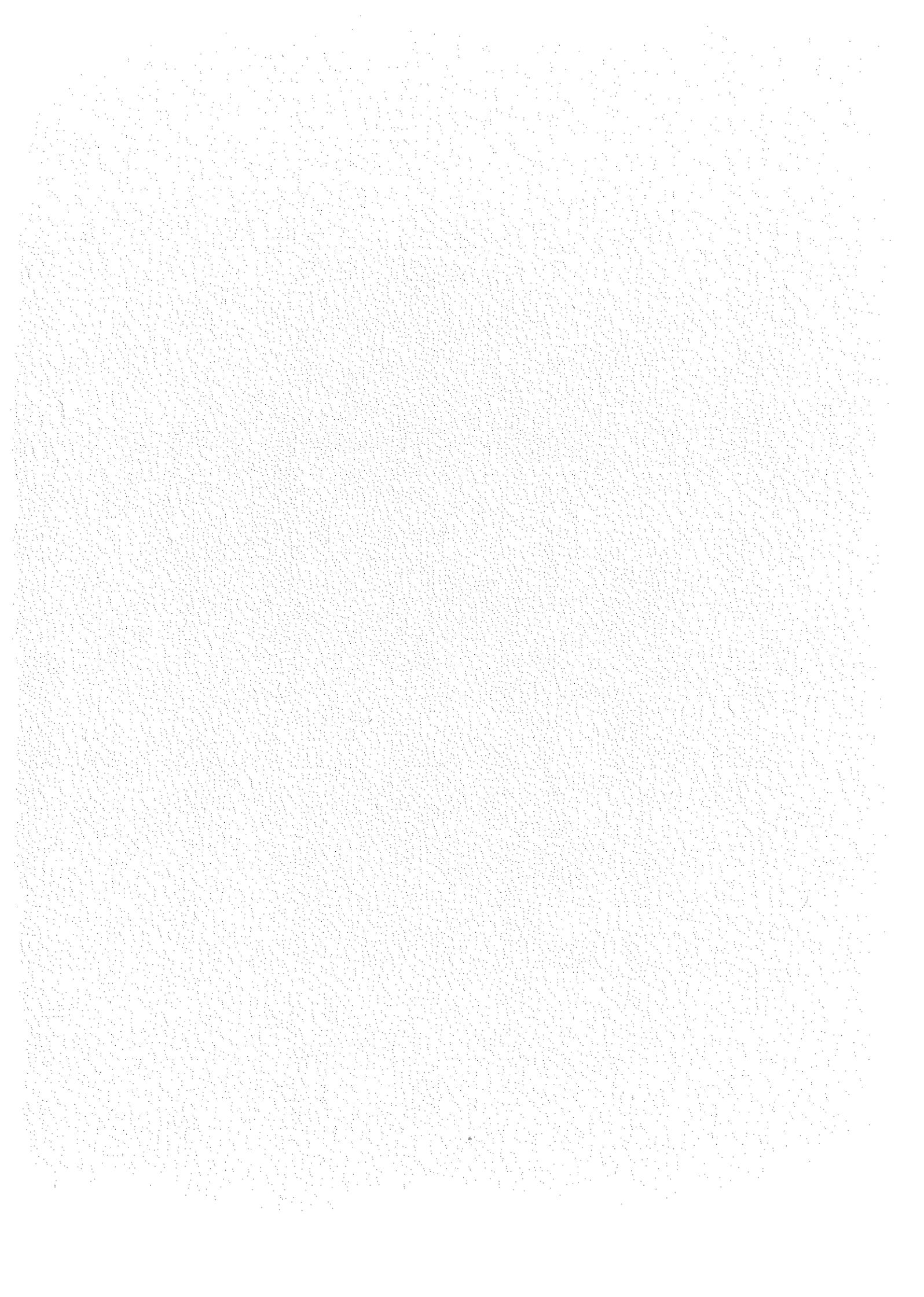
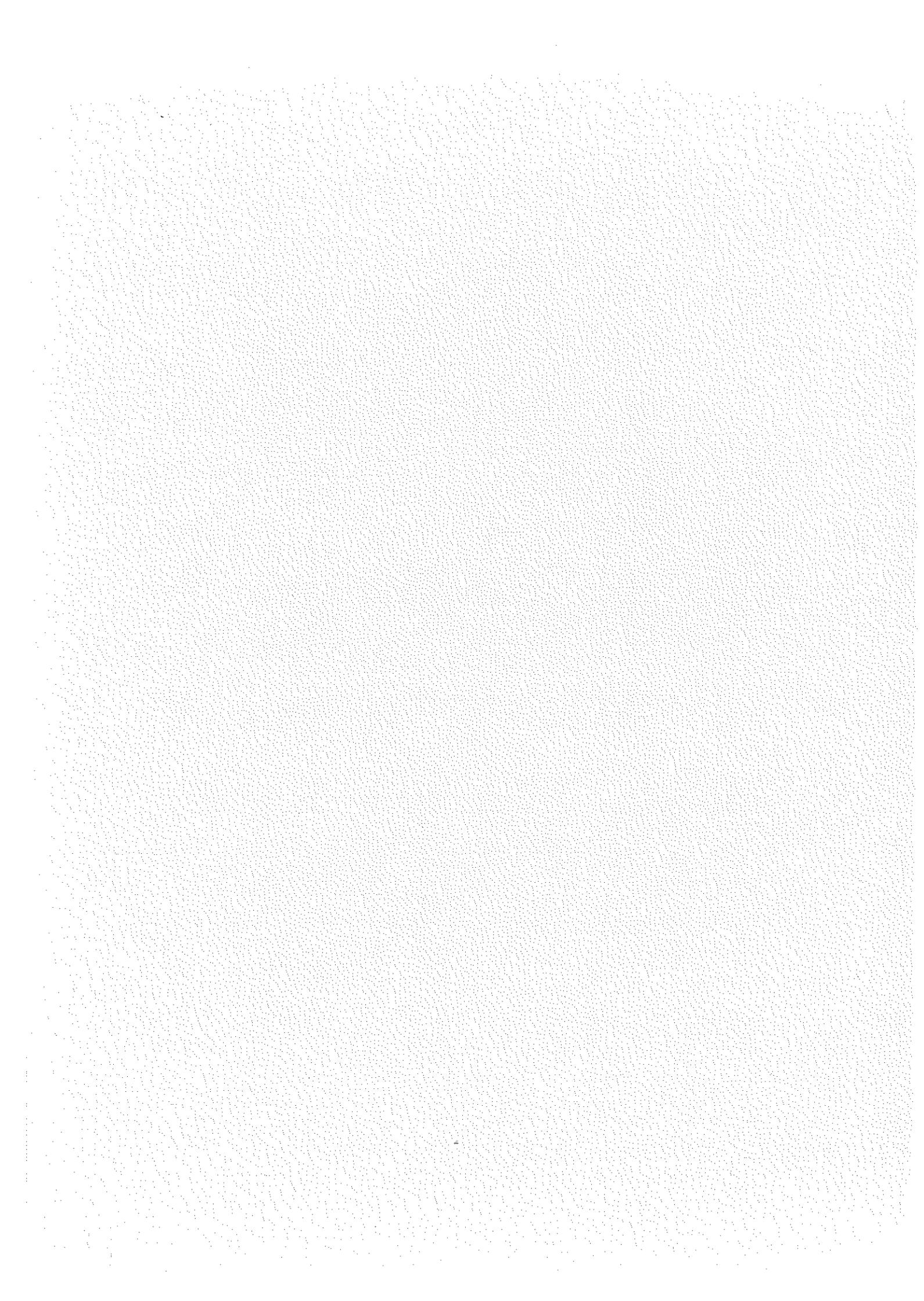


Figure III-42

Des mesures d'aimantation sous fortes pressions, effectuées sur monocristal, sont indispensables pour connaître la valeur exacte du moment dans la phase antiferromagnétique type II.





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

L'étude qui vient d'être présentée visait à approfondir les comportements magnétiques des  $RA1_2$  ; elle a été conduite à partir des courbes d'aimantation mesurées, en champs forts, sur monocristaux. De nombreuses autres expériences ont dû aussi être entreprises pour résoudre des problèmes spécifiques ; elles sont répertoriées en annexe. Parmi ces expériences complémentaires, celles qui utilisent les techniques neutroniques (diffraction élastique, diffusion inélastique, ou diffraction des neutrons polarisés) se sont révélées particulièrement importantes.

Par rapport au but à atteindre notre contribution a été double :

- d'une part, nous avons analysé en détails les propriétés magnétiques des composés  $RA1_2$  ferromagnétiques ;
- d'autre part, nous avons réussi à mettre en évidence la nature de la phase basse température du composé Kondo  $CeAl_2$ .

### I - POUR CE QUI CONCERNE LES $RA1_2$ FERROMAGNETIQUES :

- 1 - Nous avons montré que, dans la quasi-totalité des cas, les effets du champ cristallin et de l'échange ne peuvent être pris en compte qu'ensemble, et doivent être traités au même ordre de perturbation dans un Hamiltonien contenant donc trois paramètres au moins : ceux du champ cristallin,  $B_4$  et  $B_6$ , et celui de l'échange,  $\lambda$ . Deux paramètres supplémentaires,  $G_1$  et  $G_2$ , qui permettent la prise en considération des termes d'échange biquadratique et/ou de couplage magnétoélastique, peuvent permettre d'affiner la description du modèle lorsque le nombre d'informations est suffisant.

- 2 - Nous avons fait la preuve que le choix initial des courbes  $M(H)$  sur monocristaux, comme grandeur physique très bien adaptée à la détermination des paramètres  $B_4$ ,  $B_6$  et  $\lambda$ , a été particulièrement judicieux.
- 3 - Nous avons établi une méthode simple qui a permis la détermination univoque de ces paramètres, en s'affranchissant autant que possible de la contribution de la polarisation des électrons de conduction.
- 4 - Nous avons réussi à déterminer directement les paramètres  $B_4$  et  $B_6$  par spectroscopie neutronique pour la plus grande partie de la série ; cette expérience, qui semble pouvoir mettre un point final à la controverse que des mesures trop imprécises avait fait naître, confirme notre première détermination.
- 5 - Nous avons évalué l'ordre de grandeur des termes biquadratiques et magnétoélastiques dans le cas particulier de  $DyAl_2$  où, compte tenu du nombre d'informations expérimentales, cela était possible, à condition de faire l'hypothèse que le désaccord relatif "aimantations-spectre de niveaux" provient de ces termes.
- 6 - Nous avons souligné l'influence du champ cristallin sur la valeur des températures de Curie ferromagnétiques qui sont fortement réduites pour certains composés.
- 7 - Nous avons mis en évidence, pour les température de Curie paramagnétiques  $\theta_p$ , des composés de la deuxième série, un écart systématique à la loi de de Gennes ; cet écart est, en première approximation, proportionnel au moment orbital de l'ion terre rare.
- 8 - Nous avons compris les processus d'aimantation de tous les composés étudiés malgré la diversité des comportements apparents.
- 9 - Nous avons prouvé l'existence d'une réorientation brutale des moments magnétiques sous l'effet de la température dans  $HoAl_2$ . Par de nombreux moyens, tant expérimentaux que théoriques, nous avons précisément analysé cette transition, et démontré son caractère du premier ordre.
- 10 - Nous avons illustré le modèle théorique de Potts par l'exemple de  $DyAl_2$ , dont la réorientation brutale des moments, sous l'effet du champ, nous a permis de confirmer, pour les très basses températures, les prédictions basées sur une théorie de champ moyen, et d'infirmer celles qu'ont faites des théories plus élaborées.

## II - POUR CE QUI EST DE LA PHASE BASSE TEMPERATURE DE CeAl<sub>2</sub>,

l'élément déterminant de notre étude a été la mise en évidence, au-dessous de 3,8 K, d'un ordre complexe des moments, correspondant à une structure magnétique modulée en amplitude.

Compte tenu des implications théoriques d'un tel ordre, dans un composé comme CeAl<sub>2</sub>, où l'existence d'un effet Kondo est prouvée à haute température, la détermination de cette structure magnétique a requis le plus grand soin et la plus grande rigueur. Ainsi, le succès de notre expérience sur poudre au cours de laquelle, grâce au pouvoir de résolution du diffractomètre D1B, les premières raies de surstructure, caractéristiques de l'ordre magnétique de CeAl<sub>2</sub>, ont pu être observées, a ouvert une voie qui s'est révélée longue ; de nombreuses expériences de diffraction neutronique, effectuées, sur monocristaux, dans diverses conditions adaptées à chaque problème particulier, ont dû être menées à bien pour que soit assurée, dans ses moindres détails, la structure magnétique de CeAl<sub>2</sub>.

Ces expériences ont permis :

- 1 - de confirmer le caractère uniaxial de cette structure (modulation des moments en amplitude et non en phase) ;
- 2 - de démontrer l'absence des satellites d'ordre trois, qui caractériseraient une structure antiphase (structure "normale" pour un système de Kramers anisotrope à structure magnétique incommensurable) ;
- 3 - d'apprécier le rôle de l'entropie dans l'existence et la stabilité d'une telle structure, par l'étude des effets thermiques entre 3,8 et 0,4 K ;
- 4 - par application de contraintes uniaxiales faibles, d'infirmier la présence dans la structure, d'un couplage entre plusieurs vecteurs de propagation  $\vec{q}$  (comme cela a été avancé par des chercheurs de Brookhaven) ;
- 5 - de mettre en évidence, à partir d'expériences sous pression hydrostatique entre 0 et 25 kbar, l'existence d'une structure antiferromagnétique de type II, dont l'énergie est voisine de celle de la structure modulée.

En outre, l'effet d'impuretés a pu, aussi, être évalué grâce à l'étude, sur échantillons polycristallins, d'alliages de type  $Ce_{1-x}Pr_xAl_2$ .

La structure magnétique précisément déterminée nous a ensuite permis d'envisager certains des mécanismes qui régissent la phase basse température de  $CeAl_2$  :

- 1 - la compétition entre échanges positif et négatif qui justifie la structure longue période ;
- 2 - la polarisation du niveau  $\Gamma_8$  grâce à l'échange qui peut induire l'anisotropie uniaxiale observée ;
- 3 - la forte interaction entre électrons 4f et bande de conduction (reliée à l'effet Kondo) qui conduit à un niveau fondamental de type nouveau, capable d'expliquer la réduction des moments (modulation d'amplitude).

Une expérience complémentaire, la détermination du facteur de forme magnétique par diffraction des neutrons polarisés, a accrédité cette thèse, en mettant directement en évidence le signe négatif de l'intégrale d'échange  $\mathcal{J}_{sf}$  entre les spins des électrons 4f et des électrons de conduction.

La conséquence de cette interprétation est l'existence pour  $CeAl_2$  d'un nouvel état de base résultant à la fois de deux phénomènes antagonistes : l'échange entre ions  $Ce^{3+}$  et l'effet Kondo.

Nous avons pu évaluer les températures caractéristiques de ces deux phénomènes,  $T_{N_0}$  et  $T_K$ , qui ont été trouvées comparables. En outre, nous avons montré que la température d'ordre de  $CeAl_2$ , notée  $T_{cr}$ , est nettement inférieure à  $T_{N_0}$  en raison de l'effet Kondo.

Enfin, à la lumière de ce nouvel état de base, la diversité des comportements observés de  $CeAl_2$  a pu trouver une certaine cohérence.

Plusieurs autres composés de cérium sont actuellement étudiés, dans différents laboratoires, en vue de vérifier le caractère général de la phase basse température que nous avons mise en évidence au cours de ce travail.

ANNEXES



Tableau A-1 : Paramètres de champ cristallin.

(déterminations extérieures antérieures à 1980).

		mesures magnétiques	excitations magnétiques	chaleur spécifique	SPECTROSCOPIE NEUTRONIQUE				
PrAl <sub>2</sub>	10 <sup>4</sup> B <sub>4</sub> (meV)	- 71	- 38		47,2				-39,4
	10 <sup>6</sup> B <sub>6</sub> (meV)	- 80	- 54		-156				-62,5
	Réf.	Tanigawa et al, 1979	Purwins et al, 1976		Henning et al, 1977				Frauenhein et al, 1979
NdAl <sub>2</sub>	10 <sup>4</sup> B <sub>4</sub> (meV)	- 10	- 10						
	10 <sup>6</sup> B <sub>6</sub> (meV)	40	40						
	Réf.	Bak, 1974	Houmann et al, 1974						
TbAl <sub>2</sub>	10 <sup>4</sup> B <sub>4</sub> (meV)		*						
	10 <sup>6</sup> B <sub>6</sub> (meV)		*						
	Réf.		Purwins et al, 1973						
ErAl <sub>2</sub>	10 <sup>4</sup> B <sub>4</sub> (meV)	1,0		-1,53 5,60	1,6	-1,7	-1,95	1,88	- 0,8
	10 <sup>6</sup> B <sub>6</sub> (meV)	- 1,5		0,66 -13,7	-0,6	0,57	-0,42	0,5	- 1,8
	Réf.	Bak, 1974		Inoue et al, 1977	Heer et al, 1974				Happel et al, 1977

\*Nos paramètres ont été utilisés par les auteurs pour rendre compte de leur expérience.

Tableau A-2 : Grandeurs caractéristiques (déterminations extérieures).

	$M_s$ ( $\mu_B/R^{3+}$ )	$\theta_f$ (K)	$\theta_p$ (K)	$M_{eff}$ ( $\mu_B$ /atome)	$C$ u.e.m.K mole
PrAl <sub>2</sub>	2,6(1), 2,94(2c), 2,60(3a), 2,55(3b) 2,65(4)	36(5), 38(2b), 34(2c), 31,8(8a), 37(9a), 31(10a), 31(8e), 38(9b)	32(7a), 30(7b), 29,5(7d)	2,5(7a), 3,46(7b) 3,6(7d)	1,5(7a)
NdAl <sub>2</sub>	2,1(1), 2,5(2a), 2,27(3a)	68(5), 65(2a), 77,2(8a) 76(9a), 76(10a)	61(6), 70(7b)	3,1(6), 3,62(7b)	1,4(6)
GdAl <sub>2</sub>	6,83(1), 7,15(3a), 7,0(3c)	176(5), 153(8a,8e), 170(8b), 182(9a) 173(10a), 178(10b), 171(9c)	168(7b), 180(7c)	7,94(7b) 7,92(7c)	
TbAl <sub>2</sub>	7,56(1), 8,6(3a), 8,1(3c) 9,2(2d)	120(5), 121(9a), 98(8c) 111(10a), 114(9c)	110(7b), 108(7c)	9,81(7b) 9,82(7c)	
DyAl <sub>2</sub>	8,7(1), 9,1(2a), 9,62(3a)	54(5), 62(2a), 70(9a) 62(10a)	68(6), 64(7b)	9,7(6), 10,7(7b)	13,5(6)
HoAl <sub>2</sub>	7,86(1), 9,16(3a), 8,1(2d)	29(5), 42(9a), 28(8c), 29(10a)	30(7b)	10,7(7b)	
ErAl <sub>2</sub>	6,95(1), 8,5(2c), 7,05(3a), 9,0(11) 9,0(3c)	20(5), 14(2c), 24(9a), 10,2(8d) 12(10a), 12,5(11), 14,5(9c)	14(7a), 14(7b) 16(7c)	9,2(7a), 9,46(7b) 9,56(7c)	10,6(7a)

Ces valeurs ont été obtenues sur des échantillons polycristallins.

- |                        |   |   |
|------------------------|---|---|
| $\theta_p, C, M_{eff}$ | { | <ul style="list-style-type: none"><li>6 - à partir de mesures de susceptibilité dans quelques kOe par la méthode de Gouy (Nereson et al, 1966),</li><li>7 - même type de mesure que réf. 6 mais la méthode utilisée est la méthode de Faraday (a : Nereson et al, 1968 ; b : Swift et al, 1968 ; c : Buschow et al, 1967, jusqu'à 650 K).</li></ul>   |
| $M_s$                  | { | <ul style="list-style-type: none"><li>1 - à partir de mesures magnétiques, par extrapolation de M en fonction de 1/H depuis des champs de 14 kOe jusqu'à des champs infinis (Williams et al, 1962);</li><li>3 - à partir du même type de mesures, et de méthode que réf. 1 (méthode de Faraday et "Honda plot"), a : dans un champ de 19 kOe (Swift et al, 1968) ; b : champ inconnu (Mader et al, 1969) ; c : dans des champs pouvant varier de 200 Oe à 30 kOe (Buschow et al, 1967),</li><li>4 - à partir du "fit" d'une courbe de chaleur spécifique (Mc Dermott et al, 1969)</li></ul>   |
| $M_s$ et $\theta_f$    | { | <ul style="list-style-type: none"><li>2 - à partir de l'intensité des raies magnétiques de diffraction des neutrons (a : Nereson et al, 1966 ; b : Olsen et al, 1967 ; c : Nereson et al, 1968 ; d : Milhouse et al, 1972),</li><li>11 - à partir du spectre Mössbauer observé entre 4 K et 20 K (Wiedemann et al, 1967),</li></ul>   |
| $\theta_f$             | { | <ul style="list-style-type: none"><li>5 - à partir de mesures magnétiques par extrapolation des isothermes H/M fonction de <math>M^2</math> (Williams et al, 1962),</li><li>8 - par des mesures de chaleur spécifique : soit température du maximum observé dans <math>\Delta C_p</math> (a : Deenadas et al, 1971 ; c : Hill et al, 1973 ; d : Inoue et al, 1977 ; e : Wallace et al, 1969), soit température à laquelle la transition est complète (b : Deenadas et al, 1971),</li><li>9 - à partir de mesures magnétiques par la méthode de Faraday en extrapolant <math>M^2</math> vers zéro. a : champ appliqué 19 kOe (Swift et al, 1968) ; b : champ inconnu (Mader et al, 1969) c : champ appliqué voisin de 1 kOe (Buschow et al, 1967),</li><li>10 - à partir de la température de cassure des courbes de résistivité ; (a : Van Daal et al, 1969 ; b : Sakurai et al, 1977).</li></ul> |

W	-1.000	-0.900	-0.800	-0.700	-0.600	-0.500	-0.400	-0.300	-0.200	-0.100	0.000	.100	.200	.300	.400	.500	.600	.700	.800	.900	.500	
.500	33.2	33.7	34.3	35.0	35.8	36.6	37.4	38.3	39.3	40.3	41.4	42.5	43.7	44.9	46.2	47.5	48.8	50.1	51.4	52.7	54.0	55.3
1.000	34.9	35.4	36.1	36.9	37.7	38.6	39.5	40.5	41.5	42.5	43.6	44.7	45.8	47.0	48.2	49.4	50.6	51.8	53.0	54.2	55.4	56.6
1.500	36.7	37.2	37.9	38.7	39.5	40.3	41.1	42.0	42.9	43.8	44.7	45.6	46.5	47.5	48.4	49.4	50.3	51.3	52.2	53.2	54.1	55.1
2.000	38.5	39.0	39.7	40.5	41.3	42.1	42.9	43.8	44.6	45.5	46.4	47.3	48.1	49.0	49.9	50.8	51.6	52.5	53.3	54.2	55.0	55.9
2.500	40.3	40.8	41.5	42.3	43.1	43.9	44.7	45.5	46.3	47.1	47.9	48.7	49.5	50.3	51.1	51.9	52.7	53.5	54.3	55.1	55.9	56.7
3.000	42.1	42.6	43.3	44.1	44.9	45.6	46.4	47.2	48.0	48.7	49.5	50.3	51.1	51.9	52.6	53.4	54.2	55.0	55.8	56.5	57.3	58.1
3.500	43.9	44.4	45.1	45.9	46.6	47.4	48.1	48.9	49.6	50.4	51.1	51.9	52.6	53.4	54.1	54.9	55.6	56.4	57.1	57.9	58.6	59.4
4.000	45.7	46.2	46.9	47.6	48.3	49.0	49.7	50.4	51.1	51.8	52.5	53.2	53.9	54.6	55.3	56.0	56.7	57.4	58.1	58.8	59.5	60.2
4.500	47.5	48.0	48.7	49.4	50.1	50.8	51.5	52.2	52.9	53.6	54.3	55.0	55.7	56.4	57.1	57.8	58.5	59.2	59.9	60.6	61.3	62.0
5.000	49.3	49.8	50.5	51.2	51.9	52.6	53.3	54.0	54.7	55.4	56.1	56.8	57.5	58.2	58.9	59.6	60.3	61.0	61.7	62.4	63.1	63.8
5.500	51.1	51.6	52.3	53.0	53.7	54.4	55.1	55.8	56.5	57.2	57.9	58.6	59.3	60.0	60.7	61.4	62.1	62.8	63.5	64.2	64.9	65.6
6.000	52.9	53.4	54.1	54.8	55.5	56.2	56.9	57.6	58.3	59.0	59.7	60.4	61.1	61.8	62.5	63.2	63.9	64.6	65.3	66.0	66.7	67.4
6.500	54.7	55.2	55.9	56.6	57.3	58.0	58.7	59.4	60.1	60.8	61.5	62.2	62.9	63.6	64.3	65.0	65.7	66.4	67.1	67.8	68.5	69.2
7.000	56.5	57.0	57.7	58.4	59.1	59.8	60.5	61.2	61.9	62.6	63.3	64.0	64.7	65.4	66.1	66.8	67.5	68.2	68.9	69.6	70.3	71.0
7.500	58.3	58.8	59.5	60.2	60.9	61.6	62.3	63.0	63.7	64.4	65.1	65.8	66.5	67.2	67.9	68.6	69.3	70.0	70.7	71.4	72.1	72.8
8.000	60.1	60.6	61.3	62.0	62.7	63.4	64.1	64.8	65.5	66.2	66.9	67.6	68.3	69.0	69.7	70.4	71.1	71.8	72.5	73.2	73.9	74.6
8.500	61.9	62.4	63.1	63.8	64.5	65.2	65.9	66.6	67.3	68.0	68.7	69.4	70.1	70.8	71.5	72.2	72.9	73.6	74.3	75.0	75.7	76.4
9.000	63.7	64.2	64.9	65.6	66.3	67.0	67.7	68.4	69.1	69.8	70.5	71.2	71.9	72.6	73.3	74.0	74.7	75.4	76.1	76.8	77.5	78.2
9.500	65.5	66.0	66.7	67.4	68.1	68.8	69.5	70.2	70.9	71.6	72.3	73.0	73.7	74.4	75.1	75.8	76.5	77.2	77.9	78.6	79.3	80.0
10.000	67.3	67.8	68.5	69.2	69.9	70.6	71.3	72.0	72.7	73.4	74.1	74.8	75.5	76.2	76.9	77.6	78.3	79.0	79.7	80.4	81.1	81.8

PRATIQUER - ALPHABETIQUE ?

TEMPERATURE DE CUIRE FERRONNERIE : 33.00

TEMPERATURE DE CUIRE PAPAFAGETTONE COPRESOPHANTE CALCULEE DANS UN MODELE DE CHAMP MOLECULAIRE DE WFISS

W	-1.000	-0.900	-0.800	-0.700	-0.600	-0.500	-0.400	-0.300	-0.200	-0.100	0.000	.100	.200	.300	.400	.500	.600	.700	.800	.900	.500	
-0.500	33.2	33.7	34.3	35.0	35.8	36.6	37.4	38.3	39.3	40.3	41.4	42.5	43.7	44.9	46.2	47.5	48.8	50.1	51.4	52.7	54.0	55.3
-1.000	34.9	35.4	36.1	36.9	37.7	38.6	39.5	40.5	41.5	42.5	43.6	44.7	45.8	47.0	48.2	49.4	50.6	51.8	53.0	54.2	55.4	56.6
-1.500	36.7	37.2	37.9	38.7	39.5	40.3	41.1	42.0	42.9	43.8	44.7	45.6	46.5	47.5	48.4	49.4	50.3	51.3	52.2	53.2	54.1	55.1
-2.000	38.5	39.0	39.7	40.5	41.3	42.1	42.9	43.8	44.6	45.5	46.4	47.3	48.1	49.0	49.9	50.8	51.6	52.5	53.3	54.2	55.0	55.9
-2.500	40.3	40.8	41.5	42.3	43.1	43.9	44.7	45.5	46.3	47.1	47.9	48.7	49.5	50.3	51.1	51.9	52.7	53.5	54.3	55.1	55.9	56.7
-3.000	42.1	42.6	43.3	44.1	44.9	45.6	46.4	47.2	48.0	48.7	49.5	50.3	51.1	51.9	52.6	53.4	54.2	55.0	55.8	56.5	57.3	58.1
-3.500	43.9	44.4	45.1	45.9	46.6	47.4	48.1	48.9	49.6	50.4	51.1	51.9	52.6	53.4	54.1	54.9	55.6	56.4	57.1	57.9	58.6	59.4
-4.000	45.7	46.2	46.9	47.6	48.3	49.0	49.7	50.4	51.1	51.8	52.5	53.2	53.9	54.6	55.3	56.0	56.7	57.4	58.1	58.8	59.5	60.2
-4.500	47.5	48.0	48.7	49.4	50.1	50.8	51.5	52.2	52.9	53.6	54.3	55.0	55.7	56.4	57.1	57.8	58.5	59.2	59.9	60.6	61.3	62.0
-5.000	49.3	49.8	50.5	51.2	51.9	52.6	53.3	54.0	54.7	55.4	56.1	56.8	57.5	58.2	58.9	59.6	60.3	61.0	61.7	62.4	63.1	63.8
-5.500	51.1	51.6	52.3	53.0	53.7	54.4	55.1	55.8	56.5	57.2	57.9	58.6	59.3	60.0	60.7	61.4	62.1	62.8	63.5	64.2	64.9	65.6
-6.000	52.9	53.4	54.1	54.8	55.5	56.2	56.9	57.6	58.3	59.0	59.7	60.4	61.1	61.8	62.5	63.2	63.9	64.6	65.3	66.0	66.7	67.4
-6.500	54.7	55.2	55.9	56.6	57.3	58.0	58.7	59.4	60.1	60.8	61.5	62.2	62.9	63.6	64.3	65.0	65.7	66.4	67.1	67.8	68.5	69.2
-7.000	56.5	57.0	57.7	58.4	59.1	59.8	60.5	61.2	61.9	62.6	63.3	64.0	64.7	65.4	66.1	66.8	67.5	68.2	68.9	69.6	70.3	71.0
-7.500	58.3	58.8	59.5	60.2	60.9	61.6	62.3	63.0	63.7	64.4	65.1	65.8	66.5	67.2	67.9	68.6	69.3	70.0	70.7	71.4	72.1	72.8
-8.000	60.1	60.6	61.3	62.0	62.7	63.4	64.1	64.8	65.5	66.2	66.9	67.6	68.3	69.0	69.7	70.4	71.1	71.8	72.5	73.2	73.9	74.6
-8.500	61.9	62.4	63.1	63.8	64.5	65.2	65.9	66.6	67.3	68.0	68.7	69.4	70.1	70.8	71.5	72.2	72.9	73.6	74.3	75.0	75.7	76.4
-9.000	63.7	64.2	64.9	65.6	66.3	67.0	67.7	68.4	69.1	69.8	70.5	71.2	71.9	72.6	73.3	74.0	74.7	75.4	76.1	76.8	77.5	78.2
-9.500	65.5	66.0	66.7	67.4	68.1	68.8	69.5	70.2	70.9	71.6	72.3	73.0	73.7	74.4	75.1	75.8	76.5	77.2	77.9	78.6	79.3	80.0
-10.000	67.3	67.8	68.5	69.2	69.9	70.6	71.3	72.0	72.7	73.4	74.1	74.8	75.5	76.2	76.9	77.6	78.3	79.0	79.7	80.4	81.1	81.8



## NOS MESURES SUR LES $RA_2$ FERROMAGNÉTIQUES

- Susceptibilité dans le domaine paramagnétique à l'aide d'une balance de translation (tous les  $RA_2$ ).
- Aimantations sous champs intenses (S.N.C.I.) selon les trois principales directions de chaque  $RA_2$  et pour  $1,5 \leq T \leq 300$  K. Dans le cas de  $DyAl_2$  des directions non principales ont, aussi, été mesurées (collaboration avec P. BAK, Copenhague).
- Mesure de la dépolarisation et de l'intensité d'un faisceau de neutrons polarisés diffractés par un monocristal de  $HoAl_2$  pour plusieurs valeurs de la température et du champ appliqué (étude effectuée à Mélusine, C.E.N.G., en collaboration avec J.X. BOUCHERLE et J. SCHWEIZER).
- Mesures du couple magnétique dans  $HoAl_2$  à l'aide d'une balance de torsion (avec B. MICHELUTTI, Laboratoire Louis Néel).
- Mesures de chaleur spécifique pour plusieurs valeurs du champ appliqué entre 1,5 et 300 K dans  $DyAl_2$  (avec MM. BONJOUR et LAGNIER du Service des B.T. du C.E.N.G.).
- Mesure du paramètre de maille de la plupart des  $RA_2$  entre 1,5 et 300 K à l'aide, soit d'une chambre à focalisation (avec M. UEHARA, Laboratoire Louis Néel), soit d'un diffractomètre à rayons X (avec F. SAYETAT du Laboratoire de Cristallographie).
- Diffusion inélastique des neutrons sur les alliages  $R_xY_{1-x}Al_2$  et  $R_xLa_{1-x}Al_2$  pour la plupart des terres rares étudiées pour  $6 \leq T \leq 300$  K (collaboration avec A.P. MURANI de l'I.L.L.).

## NOS MESURES SUR $CeAl_2$

- Aimantation suivant les trois directions principales d'un monocristal entre 1,7 et 30 K, pour des champs atteignant 150 kOe (S.N.C.I.).
- Aimantation selon la direction [111] sous champ fort, à 70 mK (avec J.L. GENICON du C.R.T.B.T.).
- Susceptibilité paramagnétique entre 4,2 K et 300 K (avec P. LETHUILLIER, Laboratoire Louis Néel).
- Susceptibilité selon [111] entre 70 mK et 10 K (avec B. CORNUT du C.R.T.B.T.).
- Chaleur spécifique sous champ ( $0 \leq H \leq 70$  kOe et  $1,5 < T < 30$  K) sur polycristal et sur monocristal (collaboration avec MM. BONJOUR et LAGNIER du Service des B.T. du C.E.N.G.).
- Diffraction des neutrons polarisés sur monocristal pour deux valeurs du champ appliqué selon [111] ou [110] (étude faite à l'I.L.L. sur D5 en collaboration avec J.X. BOUCHERLE et J. SCHWEIZER).
- Diffraction neutronique sur échantillon polycristallin à l'I.L.L., en collaboration avec J.X. BOUCHERLE, J.L. BUEVOZ et J. SCHWEIZER pour  $T \geq 1,9$  K, plus A. BENOIT et J. FLOUQUET pour la zone des très basses températures ( $T \approx 70$  mK) sur D1B.
- Diffraction neutronique sur monocristal entre 4,2 K et 0,42 K à l'aide du diffractomètre 2 axes à bras levant DN3, du Laboratoire de D.N. du C.E.N.G. (collaboration avec J.X. BOUCHERLE, J.L. BUEVOZ et J. SCHWEIZER).
- Diffraction neutronique, dans les mêmes conditions sur des monocristaux de  $CeAl_2$  et de grenat d'yttrium : étude de la largeur de la raie  $\frac{5}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2}$  de  $CeAl_2$  (en collaboration avec J.X. BOUCHERLE, J.L. BUEVOZ et J. SCHWEIZER).
- Aimantation d'un monocristal sous pression hydrostatique et champ fort ( $p \leq 6$  kbar,  $H \leq 150$  kOe) (collaboration avec H. BARTHOLIN, S.N.C.I.).

- Aimantation sous pression quasi-hydrostatique (utilisation de "clamps" ;  $p \leq 18$  kbar,  $H \leq 150$  kOe) d'un échantillon polycristallin (collaboration avec D. FLORENCE, S.N.C.I.).
- Susceptibilité initiale sous pression hydrostatique ( $p \leq 6$  kbar) sur un monocristal avec  $H // [111]$  (collaboration avec H. BARTHOLIN, S.N.C.I.).
- Diffraction neutronique, sous pression hydrostatique, jusqu'à 5 kbar sur monocristal ( $1,5 \leq T \leq 10$  K) (collaboration avec J.X. BOUCHERLE et C. VETTER) à l'I.L.L. sur D1A.
- Diffraction neutronique sous pression quasi-hydrostatique (utilisation de "clamps",  $p \leq 25$  kbar) sur monocristal entre 1,5 et 10 K (collaboration avec J.X. BOUCHERLE et C. VETTER) à l'I.L.L. sur D1A.
- Diffraction neutronique sous contraintes uniaxiales, ( $p \leq 5$  kbar), appliquées selon  $[11\bar{2}]$  pour  $1,5 \leq T \leq 10$  K (collaboration avec J.X. BOUCHERLE et C. VETTER) à l'I.L.L. sur D1A.

LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

AUXQUELLES A DONNÉ LIEU NOTRE TRAVAIL

DETERMINATION DES PARAMETRES DE CHAMP CRISTALLIN

B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL, H.G. PURWINS, E. WALKER

Magnetocrystalline anisotropy in the cubic  $TbAl_2$  compounds

Phys. Stat. Sol., 1974, (a) 22, 553-558.

B. BARBARA, J.X. BOUCHERLE, M.F. ROSSIGNOL

Influence of magnetization anisotropy and cell distortion on the crystal field parameters determined on a single crystal of  $NdAl_2$

Phys. Stat. Sol., 1974, (a) 25, 165-170.

H.G. PURWINS, E. WALKER, B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL, P. BAK

Magnetization, magnetocrystalline anisotropy and the crystalline electric field in (rare earth) $Al_2$  compounds

J. Phys. C : Sol. Stat. Phys., 1974, 7, 3573.

H.G. PURWINS, E. WALKER, B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL, A. FURRER

Single crystal magnetization of  $ErAl_2$  and interpretation in terms of the crystalline field

J. Phys. C : Sol. Stat. Phys., 1976, 9, 1025-30.

B. BARBARA, J.X. BOUCHERLE, M.F. ROSSIGNOL, J. SCHWEIZER

Crystal field and exchange in the cubic  $HoAl_2$  compounds

Physica, 1977, 86-88B, 83-84.

B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL, H.G. PURWINS, E. WALKER

Study of crystalline field in the rare-earth aluminium Laves phases by measurements of magnetization in high magnetic field

Colloque Inter. du C.N.R.S., n° 242, Grenoble, 18-20 sept. 1974, pp. 51-56.

EXPERIENCES COMPLEMENTAIRES

B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL, M. UEHARA  
Spontaneous cell distortion due to the crystal field in some rare earth  
 $Al_2$  Laves phases  
Physica, 1977, 86-88B, 183-184.

B. BARBARA, J.X. BOUCHERLE, J.P. DESCLAUX, M.F. ROSSIGNOL, J. SCHWEIZER  
Rare earth wave function determination by polarized neutron diffraction  
in  $REAL_2$   
Cryst. Field Effects in Metals and Alloys, 1977, 168-173.

Y. BERTHIER, R.A.B. DEVINE, B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL  
Mechanism of magnetic coupling in rare earth- $Al_2$  and rare earth-Zn  
compounds  
Phys. Rev. B, 1978, 18, 3, 1504.

PROPRIETES DES DIVERS  $RA1_2$  FERROMAGNETIQUES

H.G. PURWINS, E. WALKER, B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL  
Low temperature magnetization of  $TbAl_2$  single crystals  
Phys. Letters, 1973, 45A, 427-428.

B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL, H.G. PURWINS, E. WALKER  
Magnetization behaviour of  $DyAl_2$  and  $GdAl_2$   
Cryst. Field Effects in Metals and Alloys, 1977.

B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL, P. BAK  
First order transitions and tricritical points in  $DyAl_2$  : realisation  
of the three-state Potts model  
J. Phys. C. Lett. : Sol. Stat. Phys., 1978, 11, 1183-86.

B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL, J.X. BOUCHERLE  
Magnetic behaviour of  $HoAl_2$  single crystal  
Phys. Letters, 1975, 55A, 321-322.

B. BARBARA, J.X. BOUCHERLE, M.F. ROSSIGNOL, J. SCHWEIZER  
Observation of a reorientation of the holmium moments in  $HoAl_2$  with  
polarized neutron diffraction  
Proc. of the Neutron Scattering Conf., juin 1976, Gatlinburg (Te).

B. BARBARA, D.K. RAY, M.F. ROSSIGNOL, F. SAYETAT  
Evaluation of the biquadratic pair coupling from the magnetic anisotropy  
in rare earth intermetallic compounds : HoAl<sub>2</sub>  
Sol. Stat. Commun., 1977, 21, 513-515.

B. BARBARA, J.X. BOUCHERLE, B. MICHELUTTI, M.F. ROSSIGNOL  
First order reorientation in HoAl<sub>2</sub>  
Sol. Stat. Commun., 1979, 31, 7, 447.

CeAl<sub>2</sub>

B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL, H.G. PURWINS, E. WALKER  
High field magnetization of single crystal CeAl<sub>2</sub>  
Sol. Stat. Commun., 1975, 17, 1525-28.

B. BARBARA, H. BARTHOLIN, D. FLORENCE, M.F. ROSSIGNOL, E. WALKER  
Magnetization measurements on a single crystal of CeAl<sub>2</sub> under high  
magnetic field and hydrostatic pressure  
Physica, 1977, 86-88B, 177-178.

B. BARBARA, J.X. BOUCHERLE, J.L. BUEVOZ, M.F. ROSSIGNOL, J. SCHWEIZER  
The magnetic behaviour of CeAl<sub>2</sub> at low temperature  
Inst. Phys. Conf., 1978, 37, 319-322.

B. BARBARA, J.X. BOUCHERLE, J.L. BUEVOZ, M.F. ROSSIGNOL, J. SCHWEIZER  
On the magnetic ordering of CeAl<sub>2</sub>  
Sol. Stat. Commun., 1977, 24, 481-485.

B. BARBARA, J.X. BOUCHERLE, J.L. BUEVOZ, M.F. ROSSIGNOL, J. SCHWEIZER  
Neutron diffraction studies of CeAl<sub>2</sub> at low temperature  
J. de Phys., 1979, 40, C5-321.

B. BARBARA, M. CYROT, C. LACROIX-LYON-CAEN, M.F. ROSSIGNOL  
Magnetic properties of CeAl<sub>2</sub> at low temperature  
J. de Phys., 1979, 40, C5-340.

B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL, J.X. BOUCHERLE, J.L. BUEVOZ, J. SCHWEIZER  
Magnetic ordering and anomalous ground state in CeAl<sub>2</sub>  
J. Appl. Phys., 1979, 50, 3, 11, 2300.

B. BARBARA, J.X. BOUCHERLE, J.L. BUEVOZ, M.F. ROSSIGNOL, J. SCHWEIZER  
Evolution of CeAl<sub>2</sub> modulated structure in presence of magnetic defects  
Proc. of the Neutron Scattering Conf., août 1979, Jülich,  
J. Magn. Magn. Mat., 1979, 14, 221.

B. BARBARA, J.X. BOUCHERLE, M.F. ROSSIGNOL et C. VETTIER

Multiple  $q$  structure or coexistence of different magnetic phases in  $\text{CeAl}_2$  ?  
to be published.

R É F É R E N C E S

H. AMBRÜSTER et F. STEGLICH  
Sol. Stat. Commun., 27, 873 (1978).

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

G. AUBERT, D. GIGNOUX, F. GIVORD et B. MICHELUTTI  
Sol. Stat. Commun., 25, 85 (1978).

S.D. BADER, N.E. PHILLIPS, M.B. MAPLE et C.A. LUENGO  
Sol. Stat. Commun., 16, 1263 (1975).

P. BAK  
Risø Report, n° 312 (1974) ;  
et J. Phys. C, 7, 4097 (1974).

P. BAK et B. LEBECH  
Phys. Rev. Lett., 40, 800 (1978).

B. BARBARA, M.F. ROSSIGNOL et E. SIAUD  
C.R. Acad. Sc. Paris, 278, 513 (1974).

K.P. BELOV et A.N. GORYAGA  
Fiz. Metal. Metall. Akad., 1, 3 (1956).

A. BENOIT, J. FLOUQUET, M. RIBAUTL et M. CHAPELLIER  
Sol. Stat. Commun., 26, 319 (1978a).

A. BENOIT, J. FLOUQUET, M. RIBAUTL, F. FLOUQUET, G. CHOUTEAU et  
R. TOURNIER  
J. Phys., 39, L94 (1978b).

A. BENOIT, J. FLOUQUET et M. RIBAUTL  
J. Phys., 40, C5-328 (1979).

- Y. BERTHIER, R.A.B. DEVINE, J. PIERRE et P. MORIN  
Proc. Conf. on Rare Earths and Actinides, U.K. Durham (1977).
- Y. BERTHIER, R.A.B. DEVINE et E. BELORIZKY  
Phys. Rev., 17, 4137 (1978).
- A. BERTON, J. CHAUSSY, G. CHOUTEAU, B. CORNUT, J. PEYRARD et R. TOURNIER  
dans "Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena",  
Ed. R.D. Parks (Plenum Press, N.Y.), p. 471 (1977).
- H.A. BETHE  
Ann. Phys., 3, 133 (1929).
- R.J. BIRGENEAU  
J. Phys. Chem. Solids, 33, 59 (1972).
- B. BLEANEY  
Proc. Roy. Soc., A, 276, 19 (1963).
- J.X. BOUCHERLE  
Thèse, Université de Grenoble (1977).
- J.X. BOUCHERLE et J. SCHWEIZER  
Physica, 86-88B, 174 (1977).
- C.D. BREDL et F. STEGLICH  
J. Mag. Mag. Mat., 7, 286 (1978).
- C.D. BREDL, F. STEGLICH et K.D. SCHOTTE  
Z. Physik, B29, 327 (1978).
- M.S.S. BROOKS, D.A. GOODINGS et H.I. RALPH  
J. Phys. C, 1, 132 (1968).
- T.O. BRUN, S.K. SINHA, N. WAKABAYASHI, G.H. LANDER, L.R. EDWARDS et  
F.H. SPEDDING  
Phys. Rev., B1, 1251 (1970).
- W. BÜHRER, M. GODET, H.G. PURWINS et E. WALKER  
Sol. Stat. Commun., 13, 881 (1973).
- J. BURD et E.W. LEE  
J. Phys. C, 10, 4581 (1977).
- T.W. BURKHARDT, H.J.F. KNOPS et M. DEN NIJS  
J. Phys. A, 9, L179 (1976).

K.H.J. BUSCHOW et J.H.N. VAN VUCHT  
Z. Metall., 56, 9 (1965).

K.H.J. BUSCHOW et J.H.N. VAN VUCHT  
Z. Metall., 57, 162 (1966).

K.H.J. BUSCHOW, J.F. FAST, A.M. VAN DIEPEN et H.W. DE WIJN  
Phys. Stat. Sol., 24, 715 (1967).

K.H.J. BUSCHOW et J.H.N. VAN VUCHT  
Philips Research Rep., 22, 233 (1967).

K.H.J. BUSCHOW et H.J. VAN DAAL  
Phys. Rev. Lett., 23, 408 (1969).

E.R. CALLEN et H.B. CALLEN  
Phys. Rev., 129, 578 (1963).

E.R. CALLEN et H.B. CALLEN  
Phys. Rev., 2, 455 (1965).

H.B. CALLEN et E.R. CALLEN  
J. Phys. Chem. Solids, 27, 1271 (1966).

CASTEELS

J. Less Comm. Met., 12, 210 (1967).

R. CHAMARD-BOIS

Thèse, Université de Grenoble (1974).

R.W. COCHRANE, F.T. HEDGCOCK, J.O. STRÖM-OLSEN et G. WILLIAMS  
J. Mag. Mat., 7, 137 (1978).

P. CONVERT

Thèse d'Université, Université de Grenoble (1975).

G.J. COCK, L.W. ROELAND, H.G. PURWINS, E. WALKER et A. FURRER  
Sol. Stat. Commun., 15, 845 (1974).

B. CORNUT

Thèse, Université de Grenoble (1976).

B. CORNUT et B. COUBLIN

Phys. Rev., 5, 4541 (1972).

M. CROFT, I. ZORIC, J. MARKOVICS et R.D. PARKS  
and "Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena",  
Ed. R.D. Parks (Plenum Press, N.Y.), p. 475 (1977).

M. CROFT, I. ZORIC et R.D. PARKS  
Phys. Rev., 18, 345 (1978).

M. CROFT et A. JAYARAMAN  
Sol. Stat. Commun., 29, 9 (1979).

H.J. VAN DAAL et K.H.J. BUSCHOW  
Sol. Stat. Commun., 7, 217 (1969).

C. DEENADAS, A.W. THOMPSON, R.S. CRAIG et W.E. WALLACE  
J. Phys. Chem. Solids, 32, 1853 (1971).

J.P. DESCLAUX  
Communication privée.

R.V. DITZIAN, et J. OITMAA  
J. Phys. A, 7, L61 (1974).

S. DONIACH  
Physica, 91B, 231 (1977).

F.J. DYSON  
Phys. Rev., 102, 1217 (1959).

K. ECKRICH, E. DORMANN, A. OPPELT et K.H.J. BUSCHOW  
Z. Physik, B23, 157 (1976).

R.J. ELLIOTT et K.W.H. STEVENS  
Proc. Roy. Soc. A, 215, 437 (1952).

R.J. ELLIOTT et K.W.H. STEVENS  
a - Proc. Roy. Soc. A, 218, 553 (1953).  
b - Proc. Roy. Soc. A, 219, 387 (1953).

R.J. ELLIOTT  
Phys. Rev., 124, 346 (1961).

R.J. ELLIOTT  
"Magnetic Properties of Rare Earth Metals", (Plenum Press, Londres et  
New York), 1972.

M.E. FISHER

J. Math. Phys., 4, 124 (1963) et les références incluses.

V.J. FOLEN et G.T. RADO

J. Appl. Phys., 29, 438 (1958).

Th. FRAUENHEIM, W. MATZ et G. FELLER

Sol. Stat. Commun., 29, 805 (1979).

A. FURRER et H.G. PURWINS

Phys. Rev., 16, 2131 (1977).

D. GIGNOUX, R. LEMAIRE et D. PACCARD

Phys. Letters, 41A, 187 (1972).

D. GIGNOUX et J.C. GOMEZ-SAL

Phys. Letters, 50A, 63 (1974).

D. GIGNOUX, F. GIVORD et R. LEMAIRE

Phys. Rev., 12, 3878 (1975).

D. GIGNOUX et J.C. GOMEZ-SAL

J. Mag. Mag. Mat., 1, 203 (1976).

D. GIGNOUX, J.C. GOMEZ-SAL et R. LEMAIRE

Sol. Stat. Commun., 21, 637 (1977).

F. GIVORD

Thèse, Université de Grenoble (1976).

H. GODET, E. WALKER et H.G. PURWINS

J. Less Common. Metals, 30, 301 (1973).

M. GODET

Helv. Phys. Acta, 46, 770 (1974)

et Thèse, Université de Genève (1976).

M. GODET et H.G. PURWINS

Helv. Phys. Acta, 49, 821 (1976).

M. GODET et H.G. PURWINS

Sol. Stat. Commun., 21, 761 (1977).

G. GOLNER

Phys. Rev., B8, 3419 (1973).

H. HAPPEL, P.V. BLANCKENHAGEN, K. KNORR et A.P. MURANI  
dans "Crystal Field Effects in Metals and Alloys", Ed. A. Furrer,  
p. 273 (1977).

R. HARRIS, R.C. MANSEY, G.V. RAYNOR  
J. Less. Common Metals, 9, 270 (1965).

K. HENNING, L.P. KAUN, B. LIPPOLD, S. MATTHIES, W. MATZ, W. DREXEL,  
P. SEIFERT et N.I. MOREVA  
Sol. Stat. Commun., 21, 297 (1977).

A. HERPIN, P. MERIEL et J. VILLAIN  
C.R. Acad. Sc. Paris, 249, 1334 (1959).

H. HERR, A. FURRER, E. WALKER, A. TREYRAUD, H.G. PURWINS et J. KJEMS  
J. Phys. C, 7, 1207 (1974).

R.W. HILL et J.M. MACHADO DA SILVA  
Phys. Letters, 30A, 13 (1969).

T.W. HILL, W.E. WALLACE, R.S. CRAIG, et T. INOUE  
J. Sol. Stat. Chem., 8, 364 (1973).

T. HOLSTEIN et H. PRIMAKOFF  
Phys. Rev., 58, 1098 (1940).

J.G. HOUMANN, P. BAK, H.G. PURWINS et E. WALKER  
J. Phys. C, 7, 2691 (1974).

R.E. HUNGSBERG et K.A. GSCHNEIDNER  
J. Phys. Chem. Solids, 33, 401 (1972).

M.T. HUTCHINGS  
Sol. Stat. Phys., 16, 227 (1964).

T. INOUE, S.G. SANKAR, R.S. CRAIG, W.E. WALLACE et K.A. GSCHNEIDNER  
dans "Crystal Field Effects in Metals and Alloys", Ed. A. Furrer  
(Plenum Press, N.Y.), p. 143 (1977)  
et J. Phys. Chem. Solids, 38, 487 (1977).

R. JULLIEN, J. FIELDS et S. DONIACH  
Phys. Rev. Lett., 38, 1500 (1977).

R. JULLIEN, J. FIELDS et S. DONIACH  
Phys. Rev., B16, 4889 (1978).

R. JULLIEN, P. PFEUTY, J.N. FIELDS et S. DONIACH  
J. Phys., 5, C5-293 (1979a).

R. JULLIEN, P. PFEUTY, A.K. BHATTACHARJEE et B. COQBLIN  
Proc. of the M.M.M. Conf., New York, (1979b).

J. KANAMORI  
Prog. Theor. Phys., 30, 275 (1963).

J. KANAMORI  
dans "Magnetism", Vol. I, Ed. Rado et Suhl, (Academic Press, 1963), p. 127.

T.A. KAPLAN  
Phys. Rev., 116, 888 (1959).

T.A. KAPLAN  
Phys. Rev., 124, 329 (1961).

N. KAPLAN, E. DORMANN, K.H.J. BUSCHOW et D. LEBENDAUM  
Phys. Rev., B7, 40 (1973).

W.C. KOEHLER, J.W. CABLE, E.O. WOLLAN et M.K. WILKINSON  
Phys. Rev., 126, 1672 (1962).

W.C. KOEHLER  
dans "Magnetic properties of rare earth metals", Ed. R.J. Elliott  
(Plenum Press, N.Y.), 1972.

J. KONDO  
Prog. Theor. Phys., 32, 37 (1964).

J.S. KOUVEL  
Gren. El. Res. Lab. Report n° 57, RL1799 (1957).

J.S. KOUVEL, C.D. GRAHAM, J.R. BECKER et J.J. BEKCEK  
J. Appl. Phys., 29, 518 (1958).

E. du TREMOLET de LACHEISSERIE  
Ann. Phys., 5, 267 (1970).

C. LACROIX  
Thèse, Université de Grenoble (1979).

C. LACROIX et M. CYROT  
Phys. Rev., 20, 1969 (1979).

- G.H. LANDER et T.O. BRUN  
J. Chem. Phys., 53, 1387 (1970).
- K.R. LEA, M.J.M. LEASK et W.P. WOLF  
J. Phys. Chem. Solids, 23, 1381 (1962).
- B. LEBECH, J. ALS-NIELSEN et K.A. McEWEN  
Phys. Rev. Lett., 43, 65 (1979).
- R. LEMAIRE  
"Le Cobalt", 32, 132 (1966).
- P. LETHUILLIER  
Thèse, Université de Grenoble, (1976).
- M. LOEWENHAUPT et F. STEGLICH  
Physica, 86-88B, 187 (1977).
- M. LOEWENHAUPT, K. BABERBESCHKE et H. SCHENER  
Sol. Stat. Commun., 33, 175 (1980).
- S.W. LOVESEY et D.E. RIMMER  
Rep. Prog. Phys., 32, 333 (1969).
- B. LÜTHI et C. LINGNER  
Z. Physik, B34, 157 (1979).
- K.H. MADER, E. SEGAL et W.E. WALLACE  
J. Phys. Chem. Solids, 30, 1 (1969).
- McDERMOTT et MARKLUND  
J. Appl. Phys., 40, 1007 (1969).
- A. MEYER  
J. Less. Common Metals, 10, 121 (1966).
- A.H. MILHOUSE, H.G. PURWINS et E. WALKER  
Sol. Stat. Commun., 11, 707 (1972).
- R.M. MOON, W.C. KOEHLER, S.K. SINHA, C. STASSIS et G.R. KLINE  
Phys. Rev. Lett., 43, 65 (1979).
- P. MORIN et A. de COMBARIEU  
Sol. Stat. Commun., 17, 975 (1975).

P. MORIN, J. PIERRE, D. SCHMITT et D. GIVORD  
Phys. Letters, 65A, 156 (1978).

P. MORIN, J. ROUCHY, D. SCHMITT et E. du TREMOLET de LACHEISSERIE  
J. Phys., C5, 40, 101 (1979).

D. MUKAMEL, M.E. FISHER et E. DOMANY  
Phys. Rev. Lett., 87, 565 (1976).

M.E. MULLEN, B. LÜTHI, P.S. WANG, E. BUCHER, L.D. LONGINOTTI, J.P. MAITA  
et H.R. OTT  
Phys. Rev., 10, 186 (1974).

L. NEEL  
J. Phys. Rad., 5, 241 (1944).

N. NERESON, C. OLSEN et G. ARNOLD  
J. Appl. Phys., 37, 4575 (1966).

N. NERESON, C. OLSEN et G. ARNOLD  
J. Appl. Phys., 39, 4605 (1968).

D.J. NEWMAN  
Adv. Phys., 20, 197 (1971).

M. NICOLAS-FRANCILLON, A. PERCHERON, J.C. ACHARD, O. GOROCHOV, B. CORNUT,  
D. JEROME et B. COQBLIN  
Sol. Stat. Commun., 11, 845 (1972).

K. NIIRA  
Phys. Rev., 117, 129 (1960).

P. NOZIERES  
J. Low Temp. Phys., 17, 31 (1974).

C.E. OLSEN, G. ARNOLD et N. NERESON  
J. Appl. Phys., 38, 1395 (1967).

W.B. PEARSON  
"Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys",  
Vol. 2, (Pergamon), 1967).

J. PIERRE, D. SCHMITT, P. MORIN et B. HENNION  
J. Phys. F, 7, 1965 (1977).

R.B. POTTS

Proc. Camb. Phil. Soc., 48, 106 (1952).

C. PROBST et J. WITTIG

J. Mag. Mag. Mat., 9, 62 (1978).

H.G. PURWINS

Z. Physik, 233, 27 (1970).

H.G. PURWINS, J.G. HOUMANN, P. BAK et E. WALKER

Phys. Rev. Lett., 31, 1585 (1973).

H.G. PURWINS, W.J.L. BUYERS, T.M. HOLDEN et E.C. SVENSSON

AIP Conf. Proc., 29, 259 (1976).

B.D. RAINFORD

D. Phil. Thesis, Oxford (1969).

V.U.S. RAO et W.E. WALLACE

Phys. Rev., 2, 4613 (1970).

J. ROSSAT-MIGNOD

J. Phys., C5, 40, 95 (1979).

J. RUDNICK

J. Phys. A, 8, 1125 (1974).

J. SAKURAI, T. ISHIMASA et Y. KOMURA

J. Phys. Soc. Japan, 43, 1589 (1977).

P. SCHLOTTMANN

J. Mag. Mag. Mat., 7, 72 (1978).

D. SCHMITT

Thèse, Université de Grenoble (1979).

K.D. SCHOTTE et U. SCHOTTE

Phys. Letters, 55A, 38 (1975).

D.P. SCHUMACHER et C.A. HOLLINGSWORTH

J. Phys. Chem. Solids, 27, 749 (1966).

S.M. SHAPIRO, E. GUREWITZ, R.D. PARKS et L.C. KUPFERBERG

Phys. Rev. Lett., 43, 1748 (1979).

J. SIVARDIERE

J. Mag. Mag. Mat., 1, 23 (1975).

F. STEGLICH, W. FRANZ, W. SEUKEN et M. LOEWENHAPT  
Physica, 86-88B, 503 (1977).

K.W.H. STEVENS  
Proc. Phys. Soc. A, 65, 209 (1952).

J.P. STRALEY  
J. Phys. A, 7, 2173 (1974).

W.M. SWIFT et W.E. WALLACE  
J. Phys. Chem. Solids, 29, 2053 (1968).

A.C. SWITENDICK  
Proc. 10th Rare Earth Res. Conf. (Carefree, Arizona), vol. I, p. 235  
(1973).

S. TANIGAWA, T. TSUCHIDA et Y. NAKAMURA  
J. Phys. Soc. Japan, 46, 1488 (1979).

K.N.R. TAYLOR  
Adv. Phys., 20, 511 (1971).

R. TOURNIER et F. HOLTZBERG  
dans "Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena",  
Ed. R.D. Parks (Plenum, N.Y.) (1977).

G.T. TRAMMELL  
Phys. Rev., 131, 932 (1963).

N. TSUYA, A.E. CLARK et R.M. BOZORTH  
C.I.M. Nottingham, 250 (1964).

J. VILLAIN  
J. Phys. Chem. Solids, 11, 303 (1959).

J.H. VAN VLECK  
The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities (Oxford University  
Press, 1932).

W.E. WALLACE, R.S. CRAIG, A. THOMPSON, C. DEENADAS, M. DIXON, M. AOYAGI  
et N. MARZOUK  
Coll. "Eléments de terres rares", p. 427 (1969).

E. WALKER, H.G. PURWINS, M. LANDOLT et F. HULLIGER  
J. Less Common Metals, 33, 203 (1973).

P. WEISS

J. Phys., 4, 473 (1905).

J.H. WERNICK et S. GELLER

Trans. Metall. Soc., A.I.M.E., 218, 866 (1960).

J.A. WHITE, H.J. WILLIAMS, J.H. WERNICK et R.C. SHERWOOD

Phys. Rev., 131, 1039 (1963).

W. WIEDEMAN et W. ZINN

Phys. Letters, 24A, 506 (1967).

H.J. WILLIAMS, J.H. WERNICK, E.A. NESBITT et R.C. SHERWOOD

J. Phys. Soc. Japan, B1, 17, 91 (1962).

M. WINTENBERGER, R. CHAMARD-BOIS, M. BELAKHOVSKY et J. PIERRE

Phys. Stat. Sol. (b), 48, 705 (1971).

M. WINTENBERGER et R. CHAMARD-BOIS

Acta Cryst., A28, 341 (1972).

W. WOLF

Phys. Rev., 108, 1152 (1957).

A. YOSHIMORI

J. Phys. Soc. Japan, 14, 807 (1959).

K. YOSHIDA

Phys. Rev., 106, 893 (1957).

K. YOSHIDA et M. TACHIKI

Prog. Theor. Phys., 17, 331 (1957).

I. ZORIC, J. MARKOVICS, L. KUPFERBERG, M. CROFT et R.D. PARKS

dans "Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena",  
Ed. R.D. Parks (Plenum, N.Y.), p. 479 (1977).

## TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<u>PREMIÈRE PARTIE : PRÉSENTATION DES <math>RAI_2</math></u>	6
<u>CHAPITRE I : METHODES EXPERIMENTALES</u>	7
A - <u>Les monocristaux de <math>RAI_2</math></u>	7
1 - cristallographie	7
2 - métallurgie	10
B - <u>Mesures magnétiques</u>	11
<u>CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	13
A - <u>Mesures en champs faibles</u>	15
1 - grandeurs accessibles	15
a - définitions (à partir de l'expérience)	15
b - résultats	17
2 - effet de la température sur l'aimantation spontanée	20
a - situation à basse température	20
b - évolution thermique	20
c - une évolution thermique particulière : cas de $HoAl_2$	22
3 - les températures de Curie	24
B - <u>Mesures en champs forts</u>	25
1 - description des processus d'aimantation classique	25
a - cas où l'échange prédomine	25
b - cas où le couplage magnétocristallin prédomine	27
c - classement des $RAI_2$ selon l'intensité relative des interactions d'échange et du champ cristallin	28
2 - l'anisotropie des $RAI_2$ ; ses origines, son évolution	30
a - cas de $GdAl_2$	30
b - cas de $TbAl_2$ : approximation de Trammell	31
c - cas général	33

	Pages
<u>DEUXIÈME PARTIE : ÉTUDE QUANTITATIVE DES <math>RAl_2</math> FERROMAGNETIQUES</u>	37
<u>CHAPITRE I : LE MODELE UTILISE : PRESENTATION DE L'OUTIL</u>	
<u>MATHEMATIQUE</u>	39
A - <u>Formalisme du couplage magnétocristallin</u>	39
B - <u>Formalisme des termes "Zeeman" : interaction d'échange et champ appliqué</u>	41
C - <u>Outil mathématique global</u>	44
1 - les Hamiltoniens	44
a - Hamiltonien à trois paramètres	44
b - Hamiltonien à cinq paramètres	44
2 - méthodes et conditions de calcul	49
a - calcul des grandeurs physiques	49
b - adaptation du calcul à certains problèmes particuliers	51
<u>CHAPITRE II : ADAPTATION DU MODELE A L'EXPERIENCE : LES PARAMETRES</u>	55
A - <u>Détermination des trois paramètres <math>B_4</math>, <math>B_6</math> et <math>\lambda</math> à partir des courbes d'aimantation</u>	56
1 - méthode	56
2 - résultats	59
a - cohérence	60
b - validité	60
c - confrontation de nos résultats avec les autres déterminations existantes	62
B - <u>Détermination des paramètres de champ cristallin par spectroscopie neutronique</u>	62
1 - Analyse des spectres	63
a - étude préliminaire	64
b - méthode générale de détermination des paramètres	66
2 - Résultats	68
a - discussion	69
b - choix d'un modèle pour $DyAl_2$	70
C - <u>Conclusion</u>	73

CHAPITRE III : <u>INTERPRETATION QUANTITATIVE DES PROPRIETES</u>	
<u>MAGNETIQUES OBSERVEES DANS LES COMPOSES <math>RAI_2</math></u>	
<u>FERROMAGNETIQUES</u>	75
A - <u>Propriétés liées exclusivement à l'énergie</u>	75
1 - niveaux de champ cristallin	75
2 - effets de l'échange sur les niveaux de champ cristallin	76
3 - étude du changement d'axe de facile aimantation dans $HoAl_2$	79
a - observation directe de la réorientation des moments	80
b - nature de la transition	82
B - <u>Propriétés liées à la nature des niveaux de basse énergie</u>	84
1 - en champ nul	84
a - anisotropie de l'aimantation	84
b - axe de facile aimantation	86
c - influence du champ cristallin sur la détermination de l'échange	88
2 - le rôle du champ magnétique : processus d'aimantation	90
a - cas général	90
b - analyse de la transition sous champ dans $DyAl_2$	93
<u>TROISIÈME PARTIE : LE CAS DE <math>CeAl_2</math></u>	99
<u>CHAPITRE I : LA SITUATION DE DEPART</u>	101
A - <u>Eléments principaux de la situation expérimentale</u>	101
1 - valence du cérium dans $CeAl_2$	102
2 - effet du champ cristallin	102
3 - existence d'une température critique	103
B - <u>Les hypothèses</u>	104
1 - pôle 1 : antiferromagnétisme classique	104
2 - pôle 2 : disparition du magnétisme lorsque la température tend vers zéro	105
3 - le noeud du problème	105

	Pages
<u>CHAPITRE II : LA STRUCTURE MAGNETIQUE DE CeAl<sub>2</sub></u>	107
A - <u>Mise en évidence d'un ordre des moments et détermination de la structure magnétique</u>	107
1 - l'étude sur poudre	108
a - procédure expérimentale	108
b - résultats	108
c - interprétation	109
d - premier bilan	112
2 - l'étude sur monocristal	114
a - procédure expérimentale	114
b - résultats	117
c - les enseignements de l'expérience	119
B - <u>Critique de la structure obtenue</u>	121
1 - théorie des groupes	121
2 - structure multi-q pour CeAl <sub>2</sub> ?	122
a - la structure multi-q récusée	124
b - coexistence de différentes phases magnétiques dans CeAl <sub>2</sub>	126
C - <u>Conclusion</u>	128
 <u>CHAPITRE III : LA PHASE BASSE TEMPERATURE</u>	 129
A - <u>Interprétation de la structure : les mécanismes qui régissent la phase basse température</u>	129
1 - structure à longue période : compétition d'échange	130
2 - structure colinéaire : anisotropie uniaxiale forte	131
3 - structure sinusoidale : forte interaction avec la bande de conduction	132
B - <u>La phase basse température et les propriétés observées</u>	134
1 - antiferromagnétisme et champ cristallin	135
a - approche qualitative	135
b - analyse à partir de modèles simples	141
2 - compétition entre échange et effet Kondo	149
a - le signe de l'intégrale d'échange	
b - les températures caractéristiques	150
c - influence de la réduction des moments	153
d - rôle de la pression	154
 <u>CONCLUSION</u>	 159

	Pages
<u>ANNEXES</u>	163
A-1 - Paramètres de champ cristallin	165
A-2 - Grandeurs caractéristiques	166
A-3 - Température de Curie paramagnétique déterminée à partir de $\lambda = \chi^{-1} (T_f, B_4, B_6)$	168
A-4 - Table des expériences effectuées et des collaborations établies	170
A-5 - Liste des publications et communications auxquelles a donné lieu notre travail	173
<u>RÉFÉRENCES</u>	177

