

THÈSES
présentées à la
FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Christian BÈCLE

PREMIERE THÈSE

**Propriétés cristallographiques et magnétiques
des composés équiatomiques entre l'aluminium et les métaux
de terre rare**

DEUXIEME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 octobre 1968 devant la Commission d'Examen

MM. L. NÉEL

Président

R. PAUTHENET

E.-F. BERTAUT

R. LEMAIRE

} *Examineurs*

L I S T E D E S P R O F E S S E U R S

DOYEN HONORAIRE : M. MORET

DOYEN : M. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES :

MM. NEEL Louis	Chaire de Physique Expérimentale
HEILMANN René	Chaire de Chimie
KRAVTCHENKO Julien	Chaire de Mécanique Rationnelle
CHABAUTY Claude	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral
BENOIT Jean	Chaire de Radioélectricité
CHENE Marcel	Chaire de Chimie Papetière
FELICI Noël	Chaire d'Electrostatique
KUNTZMANN Jean	Chaire de Mathématiques Appliquées
BARBIER Reynold	Chaire de Géologie Appliquée
SANTON Lucien	Chaire de Mécanique des Fluides
OZENDA Paul	Chaire de Botanique
FALLOT Maurice	Chaire de Physique Industrielle
KOSZUL Jean-Louis	Chaire de Mathématiques
GALVANI O.	Mathématiques
MOUSSA André	Chaire de Chimie Nucléaire
TRAYNARD Philippe	Chaire de Chimie Générale
SOUTIF Michel	Chaire de Physique Générale
CRAYA Antoine	Chaire d'Hydrodynamique
REULOS R.	Théorie des Champs
BESSION Jean	Chaire de Chimie
AYANT Yves	Physique Approfondie
GALLISSOT	Mathématiques
Melle LUTZ Elisabeth	Mathématiques
BLAMBERT Maurice	Chaire de Mathématiques
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
MICHEL Robert	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
BONNIER Etienne	Chaire d'Electrochimie et d'Electrométallurgie
DESSAUX Georges	Chaire de Physiologie Animale
PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotechnique
YOCCOZ Jean	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
DEBELMAS Jacques	Chaire de Géologie Générale
GERBER R.	Mathématiques
PAUTHENET R.	Electrotechnique
VAUQUOIS B.	Chaire de calcul électronique

PROFESSEURS TITULAIRES (Suite)

MM.	BARJON R.	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Chaire de Physique
	SILBER R.	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Chaire d'Electronique
	DREYFUS B.	Thermodynamique
	KLEIN J.	Mathématiques
	VAILLANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chaire de Chimie
	SENGEL P. C	Chaire de Zoologie
	BARNOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
	BRISSENEAU P.	Physique
	GAGNAIRE	Chaire de Chimie Physique
Mme	KOFLER L.	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PEROUA J.C.	Physique
	RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique
	DUCROS P.	Chaire de Cristallographie Physique
	DDDU Jacques	Chaire de Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC P.	Mécanique des Fluides
	LACAZE A.	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GIDON P.	Géologie et Minéralogie
	GIRAUD P.	Géologie
	PERRET R.	Servomécanisme
Mme	BARBIER M.J.	Electrochimie
Mme	SOUTIF J.	Physique
	COHEN J.	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides
	GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées
	GLENAT R.	Chimie
	BARRA J.	Mathématiques Appliquées
	COUMES A.	Electronique
	PERRIAUX J.	Géologie et Minéralogie
	ROBERT A.	Chimie Papetière
	BIAREZ J.P.	Mécanique Physique
	BONNET G.	Electronique
	CAUQUIS G.	Chimie Générale
	BONNETAIN L.	Chimie Minérale
	DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul Numérique
	POLOUJANOFF M.	Electrotechnique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	NAPP-ZINN	Botanique
	RODRIGUES Alexandre	Mathématiques Pures
	STANDING Kenneth	Physique Nucléaire

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	LANCIA Roland	Physique Atomique
Mme	KAHANE J.	Physique
	DEPORTES C.	Chimie
Mme	BOUCHE L.	Mathématiques
	SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique
Mme	BONNIER M.J.	Chimie
	KAHANE A.	Physique Générale
	DOLIQUE J.M.	Electronique
	BRIERE G.	Physique M.P.C.
	DESRE G.	Chimie S.P.C.N.
	LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.
	VALENTIN P.	Physique M.P.C.
	BERTRANDIAS J.P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	LAURENT P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	CAUBET J.P.	Mathématiques Pures
	PAYAN J.J.	Mathématiques
Mme	BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.
	LONGEQUEUE J.P.	Physique
	NIVAT M.	Mathématiques Appliquées
	SOHM J.C.	Electrochimie
	ZADWORNY F.	Electronique
	DURAND F.	Chimie Physique
	CARLER G.	Biologie Végétale
	AUBERT G.	Physique M.P.C.
	DELPUECH J.J.	Chimie Organique
	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
	CHIBON P.	Biologie Animale
	IDELMAN S.	Physiologie Animale
	BOUVARD Maurice	Hydrologie
	RICHARD Lucien	Botanique
	PELMONT Jean	Physiologie Animale
	BLOGH D.	Electrotechnique I.P.
	BOUSSARD J. Claude	Mathématiques Appliquées I.P.
	MOREAU René	Hydraulique I.P.
	BRUGEL L.	Energétique I.U.T.
	SIBILLE R.	Construction Mécanique I.U.T.
	ARMAND Yves	Chimie I.U.T.
	SOLLIET Louis	Informatique I.U.T.
	KUHN Gérard	Energétique I.U.T.
	GERMAIN Jean-Pierre	Construction Mécanique I.U.T.
	CONTE René	Thermodynamique
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	PIERY Yvette	Biologie Animale

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. SAWCZUK A.	Mécanique des Fluides
CHEEKE J.	Thermodynamique
YAMADA O.	Physique du Solide
NATR Lubomir	B.M.P.V.
NAYLOR Arch	Physique Industrielle
SILBER Léo	Radioélectricité
NAZAKI Akihiro	Mathématiques Appliquées
RUTLEDGE Joseph	Mathématiques Appliquées
DONOHU Paul	Physique Générale
EGGER Kurt	B.M.P.V.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal et au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble avec l'aide de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur Néel, Membre de l'Institut, Directeur du Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury de thèse.

Monsieur le Professeur Pauthenet m'a proposé le sujet de cette étude et en a assuré la direction; je tiens à lui adresser mes vifs remerciements pour l'intérêt bienveillant qu'il a toujours manifesté à l'égard de mon travail et pour les conseils précieux qu'il m'a prodigués.

Je remercie Monsieur Bertaut, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour l'attitude toujours accueillante qu'il a bien voulu avoir à mon égard et pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude qui doit beaucoup à ses fructueuses suggestions.

Je ne saurais dire le prix de l'aide aussi efficace qu'amicale que j'ai trouvé dans une collaboration journalière auprès de Monsieur Lemaire, Chargé de Recherche au C.N.R.S. Sa participation enthousiaste à ce travail m'a été très profitable; je suis particulièrement heureux de l'en remercier ici.

Je tiens à remercier Monsieur Parthé, Professeur à l'Université de Philadelphie pour les nombreuses discussions que j'ai eues avec lui.

J'ai trouvé auprès des ingénieurs et techniciens du Laboratoire de Diffraction Neutronique une aide précieuse; je les en remercie et tout particulièrement l'équipe de la pile.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux ingénieurs du groupe cristallographique du Laboratoire de Métallurgie du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble qui m'ont permis de bénéficier de leurs installations de haute qualité.

Je remercie avec une même pensée amicale tous mes camarades du Laboratoire, chercheurs et techniciens qui ont contribué à la réussite de ce travail, en particulier Monsieur Alaimo et l'équipe de calcul.

Mademoiselle Menéroud a assumé avec bienveillance, rapidité et compétence la tâche de dactylographier ce mémoire; qu'elle soit assurée de ma reconnaissance.

INTRODUCTION

Les éléments terre rare diffèrent les uns des autres par le nombre d'électrons 4f. Ces électrons, responsables du magnétisme, sont situés sur une couche profonde et de faible extension spatiale. La petitesse de cette couche rend négligeables les couplages directs entre les atomes qui sont en fait couplés par l'intermédiaire des électrons de conduction. L'étude des propriétés magnétiques des alliages de terre rare s'est considérablement développée au cours de ces dernières années; elle peut, en effet, fournir de précieux renseignements sur les interactions magnétiques et les moments magnétiques des porteurs. Les propriétés des composés d'une même série, où seul l'élément terre rare change, varient, en général, régulièrement d'un composé à l'autre. L'analyse des résultats permet alors de confirmer ou d'infirmer les théories déjà existantes et de discuter leurs hypothèses.

Lors d'un précédent travail⁽¹⁾, nous avons montré l'intérêt présenté par l'introduction d'atomes d'aluminium dans une matrice de terre rare : les propriétés magnétiques varient rapidement avec le pourcentage d'atomes d'aluminium alliés à la terre rare. Ces premiers résultats essentiellement qualitatifs nous ont conduit tout naturellement à entreprendre une étude systématique des alliages terre rare - aluminium. Ces alliages sont particulièrement intéressants, car l'aluminium est un métal non magnétique apportant, comme les éléments terre rare, trois électrons de conduction. Sa présence stabilise des composés intermétalliques définis qui ont des structures cristallines dans lesquelles les distances entre atomes

de terre rare sont variées. Une telle étude doit permettre de préciser l'effet de la distance et de la symétrie sur les interactions magnétiques.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous donnons un aperçu historique du sujet. Le second chapitre est consacré à la préparation des composés étudiés et à la détermination de leurs structures cristallines. Dans le troisième chapitre, nous exposons les propriétés magnétiques du composé TbAl et la recherche de sa structure magnétique. Le quatrième chapitre est relatif aux propriétés et structures magnétiques des autres composés équiatomiques. Dans un cinquième chapitre, nous discutons la forme des interactions magnétiques dans ces composés.

CHAPITRE I

HISTORIQUE

Depuis 1933, date à laquelle Rossi publie ses premiers résultats sur la structure cristalline du composé LaAl_4 ⁽²⁾, l'étude des alliages terre rare - aluminium a fait l'objet de nombreuses publications. Il faut cependant attendre 1965 pour voir les premiers diagrammes d'état publiés : système erbium - aluminium (figure 1) par Buschow et van Vucht⁽³⁾, système holmium - aluminium par Meyer⁽⁴⁾. Depuis sont connus les systèmes cérium - aluminium et praséodyme - aluminium (1966)⁽⁵⁾, lanthane - aluminium, néodyme - aluminium (figure 2), samarium - aluminium et gadolinium - aluminium (1967)⁽⁶⁾, tous étudiés par Buschow et van Vucht. Ces diagrammes permettent de dénombrer sept familles de composés définis (figures 1 et 2) : T_3Al_{11} , TAl_3 , TAl_2 , TAl , T_3Al_2 , T_2Al , T_3Al où T représente l'un des éléments terre rare. Certains de ces composés ne se rencontrent que pour quelques éléments de la série. Seuls les alliages TAl_2 ont une fusion congruente. Nous allons rapidement résumer les résultats déjà obtenus sur ces composés.

1 - COMPOSES T_3Al_{11}

Les premiers résultats cristallographiques obtenus sur ces composés sont souvent contradictoires : Rossi (1933)⁽²⁾, Nowotny (1942)⁽⁷⁾, Iandelli (1957)⁽⁸⁾ proposent pour ces alliages une composition TAl_4 et une maille quadratique alors que Gaume-Mahn et Cohen (1957)⁽⁹⁾ trouvent une structure hexagonale. En 1965, Buschow⁽¹⁰⁾ montre que cette phase présente deux

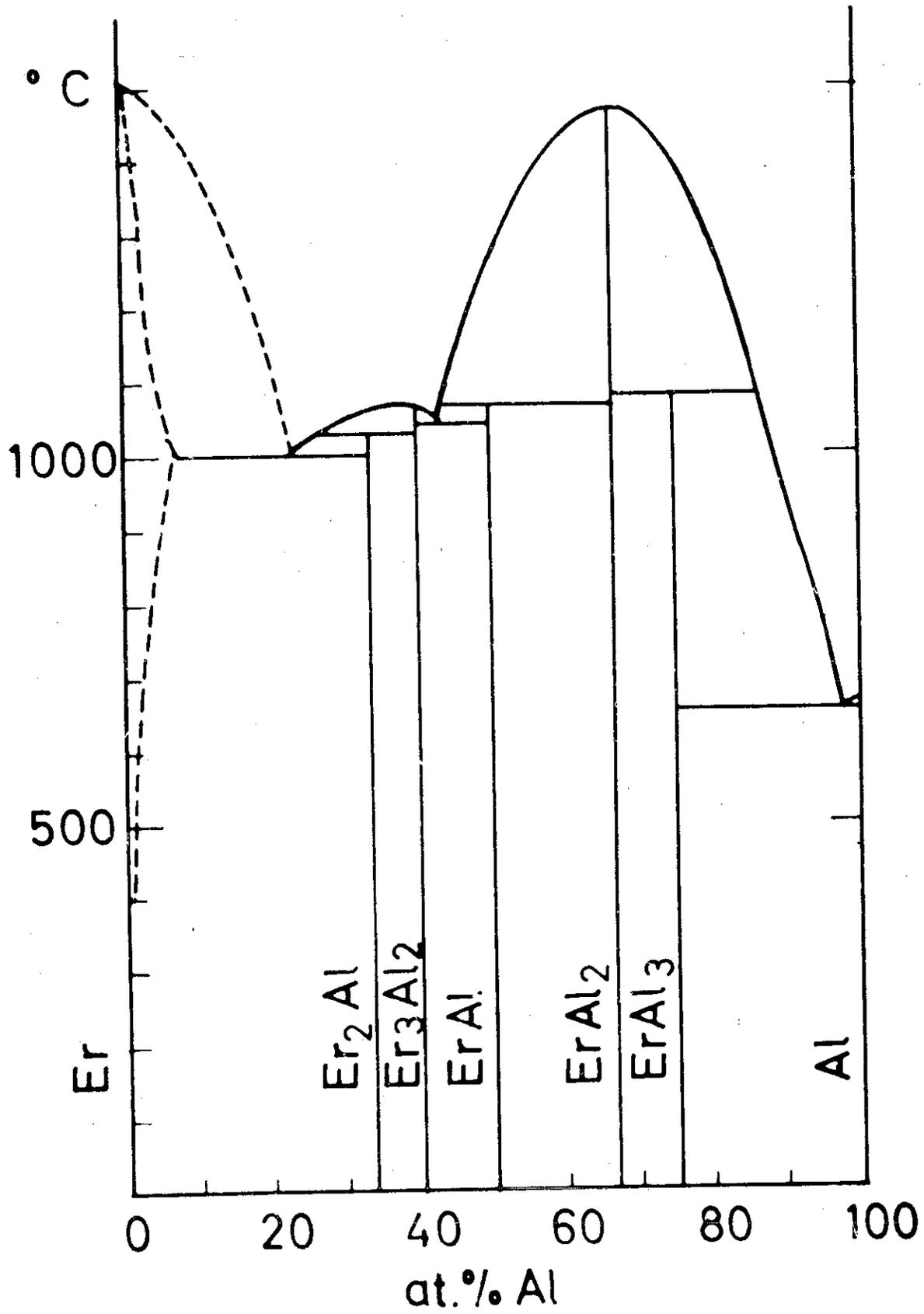


Fig. 1 : Diagramme d'état erbium - aluminium

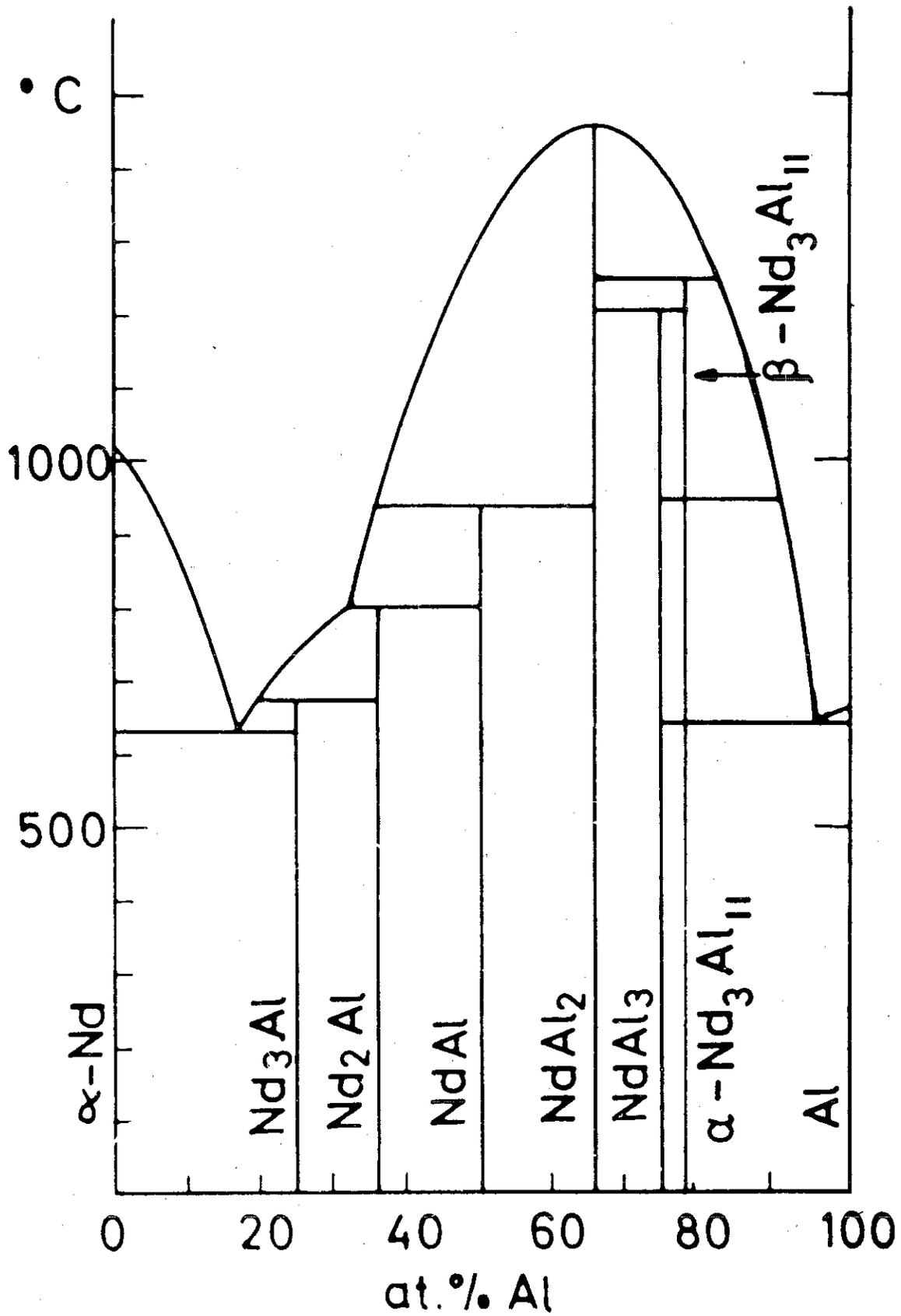


Fig. 2 : Diagramme d'état néodyme - aluminium

variétés cristallographiques : une forme haute température quadratique et une forme basse température orthorhombique. Une étude cristallographique sur monocristal (Gomez de Mesquita et Buschow)⁽¹¹⁾ a révélé que la composition exacte est T_3Al_{11} . La transition entre la phase haute température et la phase basse température est expliquée par un ordre de lacunes dans les sites d'aluminium. La structure haute température est du type $BaAl_4$ avec un désordre dans les lacunes.

Seules des mesures magnétiques sur $EuAl_4$ ont été effectuées jusqu'à présent⁽¹²⁾. $EuAl_4$ est métamagnétique, sa température d'ordre est $10^\circ K$. L'étude des paramètres cristallographiques, de la susceptibilité paramagnétique, de l'aimantation à basse température en champs forts et de la résonance paramagnétique électronique ont montré que les atomes d'euprium sont dans un état S avec une couche 4f à demi-remplie.

2 - COMPOSES TAl_3

En 1964 et 1965, Buschow et van Vucht⁽¹³⁻¹⁴⁾ discutent les structures cristallines des composés TAl_3 . Les composés avec les terres rares de plus grand rayon atomique (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) ont la structure hexagonale de type Ni_3Sn ⁽⁶⁻¹³⁾; ceux avec les terres rares de plus petit rayon métallique (Er, Tm), sont cubiques⁽¹³⁾. Ces deux types de structure sont étroitement reliés car ils sont formés par un même type de couche dont la succession est soit ABA, soit ABCA. Les atomes de taille intermédiaire (Tb, Dy, Ho) entraînent des structures à longues périodes avec un empilement des couches plus complexe : $TbAl_3$ ⁽¹⁴⁻¹⁵⁾ peut avoir les types $PaPb_3$ ou $PuAl_3$; $DyAl_3$ ⁽¹⁴⁻¹⁶⁻¹⁷⁾ les types Ni_3Ti ou $HoAl_3$; $HoAl_3$ ⁽¹⁴⁻¹⁶⁻¹⁷⁾

a les types HoAl_3 ou Cu_3Au . En conclusion, le caractère cubique des composés TAl_3 croît avec la diminution de la taille de l'atome de terre rare.

Une étude magnétique effectuée par Buschow et Fast⁽¹⁸⁾ montre que les composés GdAl_3 , TbAl_3 , DyAl_3 et HoAl_3 sont antiferromagnétiques, ErAl_3 est ferromagnétique; les autres composés ne sont pas ordonnés magnétiquement. Les constantes de couplage quadrupolaire ont été mesurées par résonance magnétique nucléaire sur LaAl_3 , CeAl_3 , PrAl_3 , GdAl_3 et TbAl_3 ⁽¹⁹⁾.

3 - COMPOSES TAl_2

Parmi les alliages terre rare - aluminium, ceux de composition TAl_2 ont la structure cristalline la plus simple : ils appartiennent tous à la phase de Laves cubique de type MgCu_2 ⁽²⁰⁻²¹⁻²²⁾. Ils ont une fusion congruente vers 1450°C (figures 1 et 2). Tous ces composés sont ferromagnétiques avec des températures d'ordre entre 170°K et 5°K ⁽²³⁾. L'ordre ferromagnétique a été récemment vérifié sur NdAl_2 et DyAl_2 par diffraction neutronique⁽²⁴⁾. Jaccarino et al⁽²⁵⁾ ont déterminé par résonance magnétique nucléaire le signe de la polarisation des électrons de conduction au niveau des atomes d'aluminium. Des composés contenant deux métaux de terre rare ou un métal de transition en solution solide avec l'aluminium ont aussi donné lieu à quelques études cristallographiques et magnétiques⁽²⁶⁻²⁷⁻²⁸⁾.

4 - COMPOSES TAl

Récemment, Runnals et Lorimer⁽²⁹⁾ en préparant un monocristal de samarium métallique dans un creuset d'alumine

recristallisée, ont observé des cristaux en forme d'aiguille sur la paroi du creuset; leur composition étudiée à la sonde électronique était SmAl . Après analyse aux Rayons X, ils ont attribué à ce composé une structure de type CsCl . Ce résultat est en accord avec ceux précédemment obtenus par Landelli dès 1933⁽³⁰⁾ et Baenziger et Moriarty en 1961⁽²¹⁾. Cependant, Buschow et van Vucht⁽³⁻⁵⁻⁶⁻³¹⁻³²⁻³³⁻³⁴⁾, au cours de leur étude systématique des diagrammes d'état terre rare - aluminium, ont obtenu des résultats différents; ils ont observé pour les composés équiatomiques deux formes cristallographiques orthorhombiques, l'une pour les composés avec le lanthane et le cérium, l'autre pour les composés avec les éléments allant du praséodyme à l'erbium. Faute de monocristaux, ils n'ont pas déterminé les structures cristallines correspondantes. Stalinski et Pokrzywnicki⁽³⁵⁾, Meyer⁽⁴⁾, Kissel et Wallace⁽³⁶⁾ ont retrouvé les résultats énoncés par Buschow et van Vucht, sans parvenir non plus à résoudre les structures cristallines. Gschneidner⁽³⁷⁾ attribue ces différences à l'existence éventuelle d'une forme haute température de structure CsCl .

Pendant la durée de notre travail, deux études magnétiques ont fait l'objet de publications : l'une attribuée à GdAl un ordre antiferromagnétique sans préciser sa température d'ordre⁽³⁵⁾, l'autre décrit l'antiferromagnétisme de CeAl , PrAl et NdAl ⁽³⁶⁾.

5 - COMPOSES T_3Al_2

La structure cristalline de ces composés appartient au groupe d'espace $\text{P4}_2\text{nm}$; elle peut être décrite à partir de chaînes de prismes trigonaux formés par des atomes de terre rare, les atomes d'aluminium occupant le centre de ces prismes.

Cette structure n'existe qu'avec les éléments de terre rare allant du gadolinium au thulium. Nous avons récemment étudié dans le laboratoire leurs propriétés magnétiques⁽³⁸⁻³⁹⁻⁴⁰⁾. Les six composés ont des comportements magnétiques différents. Gd_3Al_2 est ferromagnétique; Tb_3Al_2 , Dy_3Al_2 , Ho_3Al_2 sont ferromagnétiques entre une température de transition et leur température de Curie; aux très basses températures ils présentent un caractère métamagnétique. En dessous de leurs températures de Néel, les composés Er_3Al_2 et Tm_3Al_2 sont eux aussi métamagnétiques. Dans le domaine paramagnétique tous les composés étudiés suivent une loi de Curie-Weiss avec des constantes de Curie en accord avec les valeurs théoriques. Nous avons interprété ces résultats en attribuant l'apparition de l'ordre antiferromagnétique ou non colinéaire à très basse température à un effet de champ cristallin.

6 - COMPOSES T_2Al

Cette phase n'existe que pour les éléments de numéro atomique supérieur à celui du praséodyme. Elle apparaît comme la plus riche en terre rare pour les éléments allant du samarium à l'erbium⁽⁶⁾. Buschow et van Vucht⁽⁵⁻⁶⁾ ont proposé à l'aide d'une indexation d'un cliché Debye-Scherrer une maille orthorhombique mais la structure cristalline reste encore indéterminée. A notre connaissance, aucune autre mesure n'a été effectuée sur ces composés qui n'ont donné lieu qu'à très peu d'études. Nous venons de préparer des monocristaux, la détermination de la structure cristalline est en cours.

7 - COMPOSES T₃Al

Cette composition, la plus riche en terre rare, n'a été observée que pour les premiers éléments du groupe⁽⁶⁻³¹⁾. Ce₃Al et Pr₃Al ont une forme haute température cubique de type Cu₃Au et une forme basse température hexagonale de type Ni₃Sn. La₃Al et Nd₃Al sont isotypes de Ni₃Sn. Aucune autre mesure n'a été effectuée sur ces alliages.

STRUCTURE CRISTALLINE DES COMPOSES EQUIATOMIQUES1 - PREPARATION

Les composés équiatomiques TAl ont une fusion non congruente; ils se forment par réaction péritectique dans un intervalle de température étroit, 20° pour ErAl (figure 1). Leur préparation s'avère donc délicate. Seule une trempe rapide à partir de la fusion doit permettre d'obtenir le composé exempt de toute autre phase, en évitant en particulier la formation des composés TAl_2 .

a - Préparation des échantillons polycristallins

Nous avons préparé les composés par fusion des constituants dans un four à induction. La pureté des éléments était de 99,9 % pour la terre rare et de 99,99 % pour l'aluminium. Cependant, tous les réfractaires, métaux ou oxydes, sont attaqués par l'alliage fondu, ce qui non seulement modifie la composition mais aussi introduit⁽⁴¹⁾ des impuretés. A titre d'exemple, nous avons montré⁽¹⁾ que du dysprosium fondu, maintenu à 1500°C pendant 5 minutes dans un creuset d'alumine, contenait après refroidissement 9 % d'atomes d'aluminium, le dysprosium ayant réduit l'alumine. Nous avons alors utilisé un procédé de chauffage qui supprime toute contamination due au creuset : un champ d'induction non uniforme de haute fréquence produit sur l'échantillon des forces électromagnétiques qui contrebalancent l'action de la pesanteur. Le champ d'induction est créé par un courant de forte intensité qui parcourt une

bobine conique surmontée de plusieurs spires enroulées en sens inverse (figure 3). La bobine, placée dans une enceinte étanche, est alimentée par un générateur de 10 KW, fonctionnant à une fréquence de 500 kHz. Nous avons opéré sous atmosphère d'hélium purifié à des pressions absolues variant entre un et deux bars. Avant la mise sous tension, les échantillons à allier sont placés à l'intérieur de la bobine sur le support escamotable en alumine. Les forces électromagnétiques s'exerçant sur le liquide pendant la fusion produisent un brassage très efficace qui rend le liquide parfaitement homogène. C'est à cette seule condition que le composé obtenu lors de la trempe, dans une lingotière en cuivre refroidie à l'eau, peut être formé d'une phase unique.

Chaque expérience est une réussite si la quantité d'échantillon est limitée à deux ou trois grammes. Les études de diffraction neutronique ont nécessité la préparation d'une quarantaine de grammes pour chaque composé. Après leur élaboration, les alliages ont été recuits à 900°C sous vide pendant une semaine pour les homogénéiser et supprimer les contraintes consécutives à la trempe.

b - Préparation de monocristaux

La détermination des structures cristallines des composés TAl ne pouvait s'effectuer qu'à l'aide de monocristaux. La méthode de préparation précédente ne nous a pas permis d'en isoler un, la cristallisation au cours de la trempe étant trop rapide. Nous avons alors fondu par induction les constituants dans un creuset d'alumine recristallisée, sous atmosphère d'hélium. Au moment de la fusion, vers 1400°C nous avons provoqué une détente de l'hélium, tout en coupant l'alimentation du four. Cette technique favorise l'apparition de

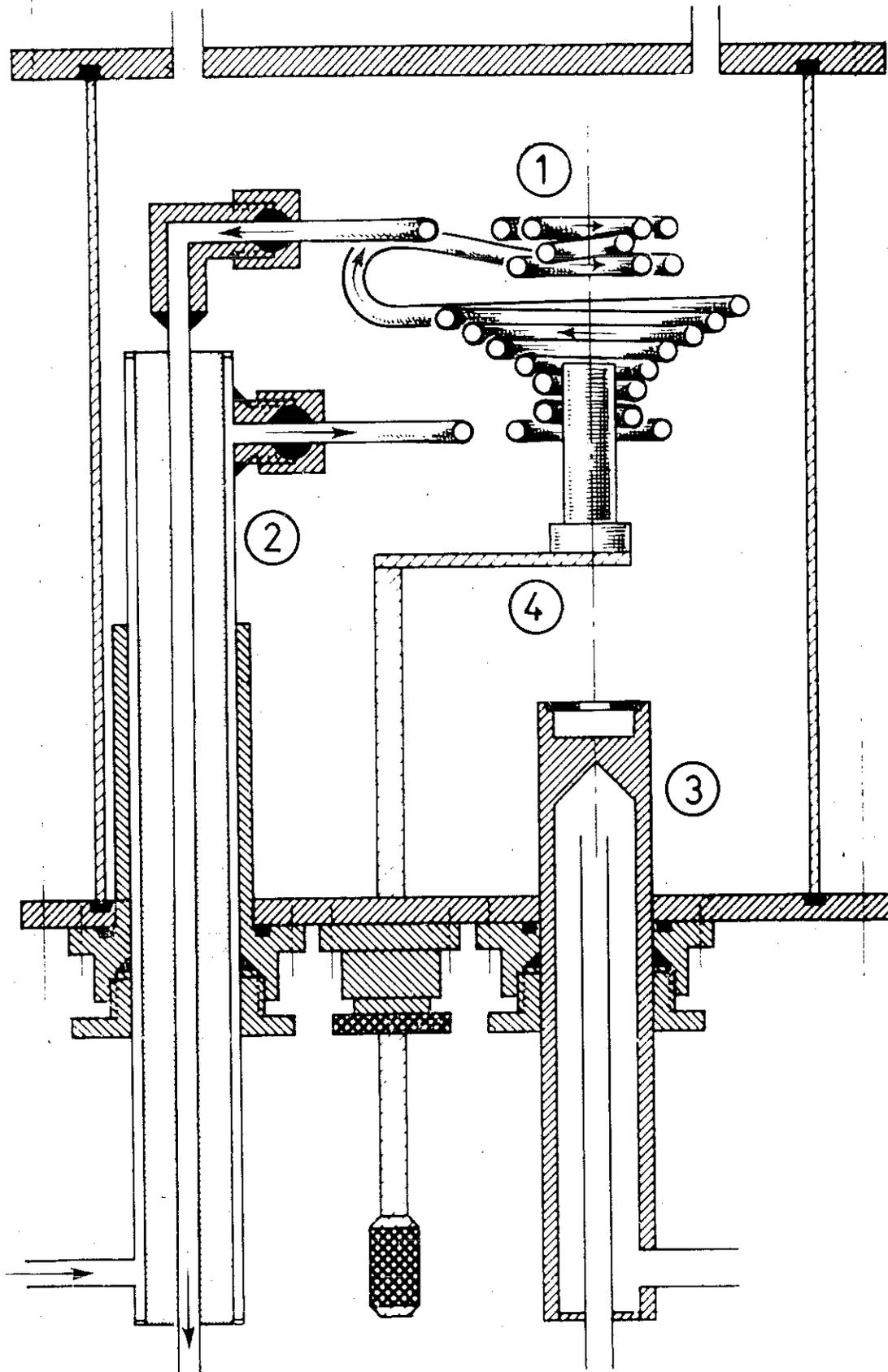


Fig. 3 : Four à lévitation. 1- bobine d'induction,
 2- coaxial, 3- lingotière, 4- support escamotable

petites cavités à l'intérieur de l'alliage en même temps qu'elle permet un refroidissement plus lent. On réunit ainsi les conditions favorables à la croissance de cristaux indépendants. Nous avons pu recueillir des cristaux en forme d'aiguille qui, tels l'améthyste dans la géode, tapissent l'intérieur de la cavité. Nous sommes parvenus à isoler un monocristal de DyAl de forme cylindrique ayant 0,02 mm de diamètre et 0,07 mm de hauteur.

Cette méthode s'est révélée efficace lors de la préparation d'autres monocristaux de composés intermétalliques : TCo_5 , T_2Co_7 , TCo_3 , Ho_4Co_3 , $TbNi$, Nd_2Al .

2 - STRUCTURE CRISTALLINE DE DyAl⁽⁴²⁾

a - Méthodes expérimentales

Le cristal sélectionné pour l'étude aux Rayons X a la forme d'un cylindre dont l'axe est parallèle à l'axe c de la maille. Les paramètres de la maille cristalline orthorhombique ont été déterminés à partir de clichés de cristal tournant : $a = 5,80 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $b = 11,40 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $c = 5,62 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Nous avons étudié à l'aide d'une chambre de Weissenberg intégrante les taches de réflexion $hk0$ et $hk1$. La radiation K_α du molybdène ($\lambda = 0,771 \text{ \AA}$) filtrée par un monochromateur de quartz a été choisie de façon à recueillir le maximum de taches et à diminuer le coefficient d'absorption. La strate équatoriale ($hk0$) a été enregistrée sous incidence normale et la strate ($hk1$) par la méthode d'équi-inclinaison. Les réflexions des différentes strates ont été recueillies par la technique des films multiples et leurs intensités mesurées avec un photomètre. Nous avons effectué les corrections

d'absorption en assimilant le cristal à un cylindre et en utilisant la méthode proposée par Bond⁽⁴³⁾; le coefficient d'absorption calculé est $\mu R = 0,6$.

Pour mesurer les intensités diffractées par les échantillons polycristallins nous avons utilisé un diffractomètre Philips; la radiation utilisée était celle du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les calculs nécessaires à l'établissement des projections et des sections de Patterson, des projections de densité électronique, et des affinements simultanés des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique individuels ont été effectués sur la machine CAE 510 du Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, à l'aide de programmes établis par Bassi⁽⁴⁴⁾. Nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique tabulés dans les Tables Internationales de Cristallographie⁽⁴⁵⁾.

b - Projection de Patterson

Nous n'avons observé ni les taches $0kl$ avec $k = 2n + 1$, ni les taches $h0l$ avec $l = 2n + 1$ (tableau 3). En raison de ces règles d'extinction la structure ne peut être décrite que dans les groupes $Pca2_1$ et $Pbcm$.

Les expériences de diffraction des rayons X par un monocristal ou un échantillon de poudre permettent de mesurer les intensités des taches de diffraction correspondant à chaque noeud du réseau réciproque.

$$I_{hkl} = K |F_{hkl}|^2$$

avec
$$F = \sum_i f_i \exp 2 \pi i (hx_i + ky_i + lz_i)$$

f_i = facteur de diffusion atomique

x_i, y_i, z_i = coordonnées du i^{e} atome

K = une constante d'appareillage.

Le facteur de structure F est aussi la transformée de Fourier de la densité électronique. La recherche d'une structure cristalline se ramène donc à la connaissance des valeurs de F_{hkl} . Malheureusement les expériences de diffraction ne fournissent que les modules de F_{hkl} .

Patterson a mis au point une méthode permettant de déterminer les signes des facteurs de structure à partir de leurs modules. La fonction de Patterson est la transformée de Fourier des intensités; dans l'hypothèse d'une structure ponctualisée elle peut aussi s'écrire :

$$p(\vec{u}) = \sum_i \sum_k Z_i Z_k \delta[\vec{r} - (\vec{r}_k - \vec{r}_i)]$$

Z est le numéro atomique de l'atome considéré.

Les intensités $(hk0)$ suffisent pour établir la projection parallèlement à l'axe c (figure 4). Chaque vecteur de Patterson représente une distance interatomique; l'intensité des pics est proportionnelle au produit des numéros atomiques des éléments considérés. Les pics correspondant aux distances dysprosium - dysprosium sont donc approximativement vingt fois plus intenses que ceux correspondant aux distances aluminium - aluminium et cinq fois plus intenses que ceux correspondant aux distances dysprosium - aluminium. Cette méthode permet donc de positionner les atomes les plus lourds.

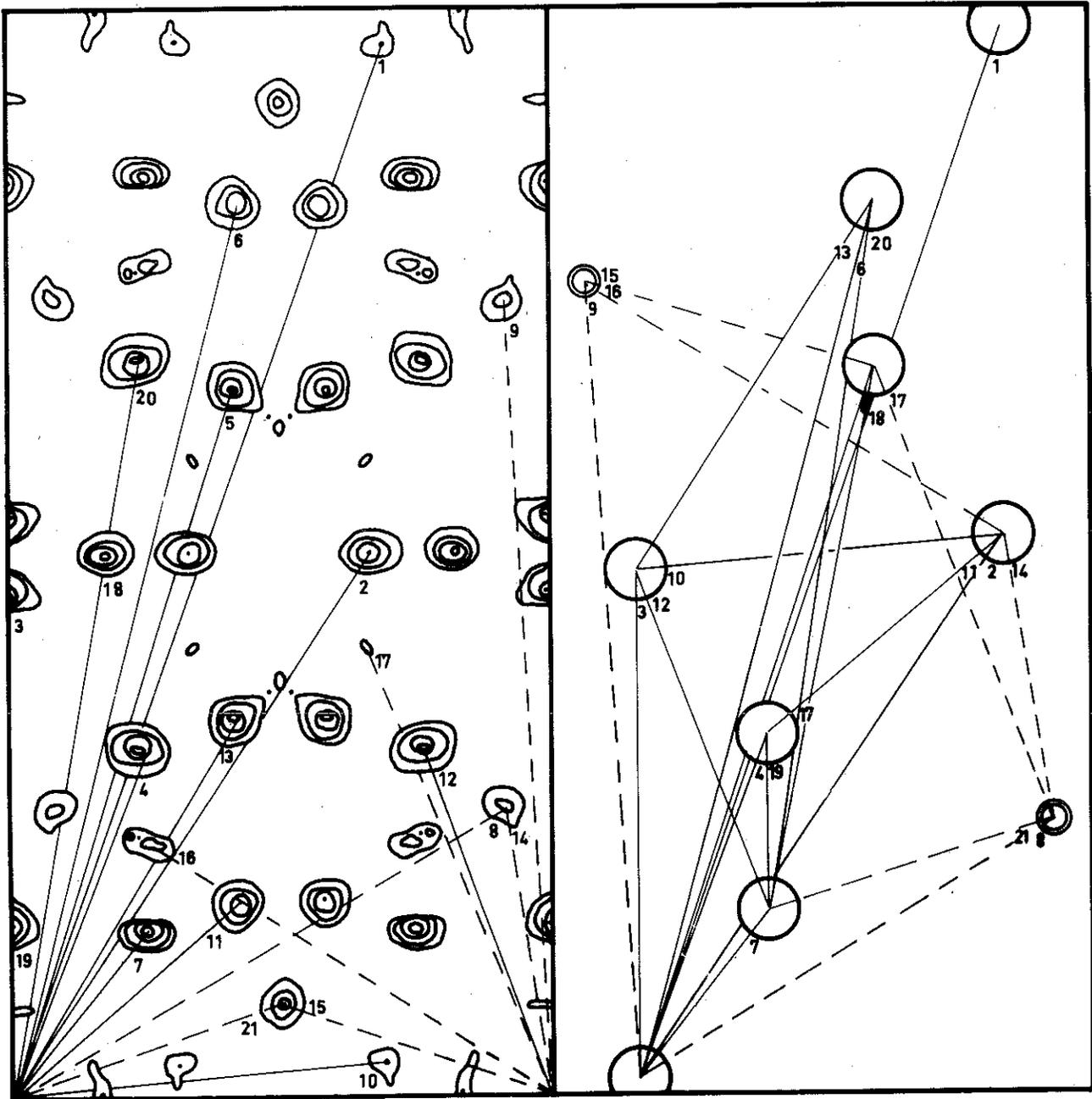


Fig. 4 : Relation entre la projection de Patterson parallèle-
ment à l'axe c et la position des atomes dans la maille DyAl

Nous avons pu déterminer ainsi les coordonnées approchées de huit atomes de dysprosium. Les intensités de certaines taches nous ont, de plus, permis de positionner quatre atomes d'aluminium se projetant deux à deux au même endroit.

c - Projection de Fourier

Des considérations d'encombrement limitent la structure à huit unités DyAl par maille; quatre atomes d'aluminium restent donc à positionner. En supposant que les huit atomes de dysprosium déjà localisés contribuent de façon prépondérante à fixer le signe des facteurs de structure, nous avons effectué une projection de la densité électronique selon l'axe c . Le contraste de cette projection est suffisant pour que l'on puisse voir de faibles taches représentant les atomes d'aluminium recherchés (figure 5). La structure est décrite dans le groupe Pbcm.

d - Affinement

Les positions de l'ensemble des atomes déterminés à partir de cette projection ont été ensuite affinées par une méthode de moindres carrés. Après affinement sur les 118 taches observées, le facteur de confiance est de

$$R = \frac{\sum |F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}}|}{\sum |F_{\text{cal}}|} = 6,6 \%$$

Les paramètres de position et de vibrations thermiques des atomes sont indiqués dans le tableau 1. Les distances interatomiques sont indiquées dans le tableau 2. Le tableau 3 donne la liste des valeurs des facteurs de structure observés et calculés après le dernier cycle d'affinement.

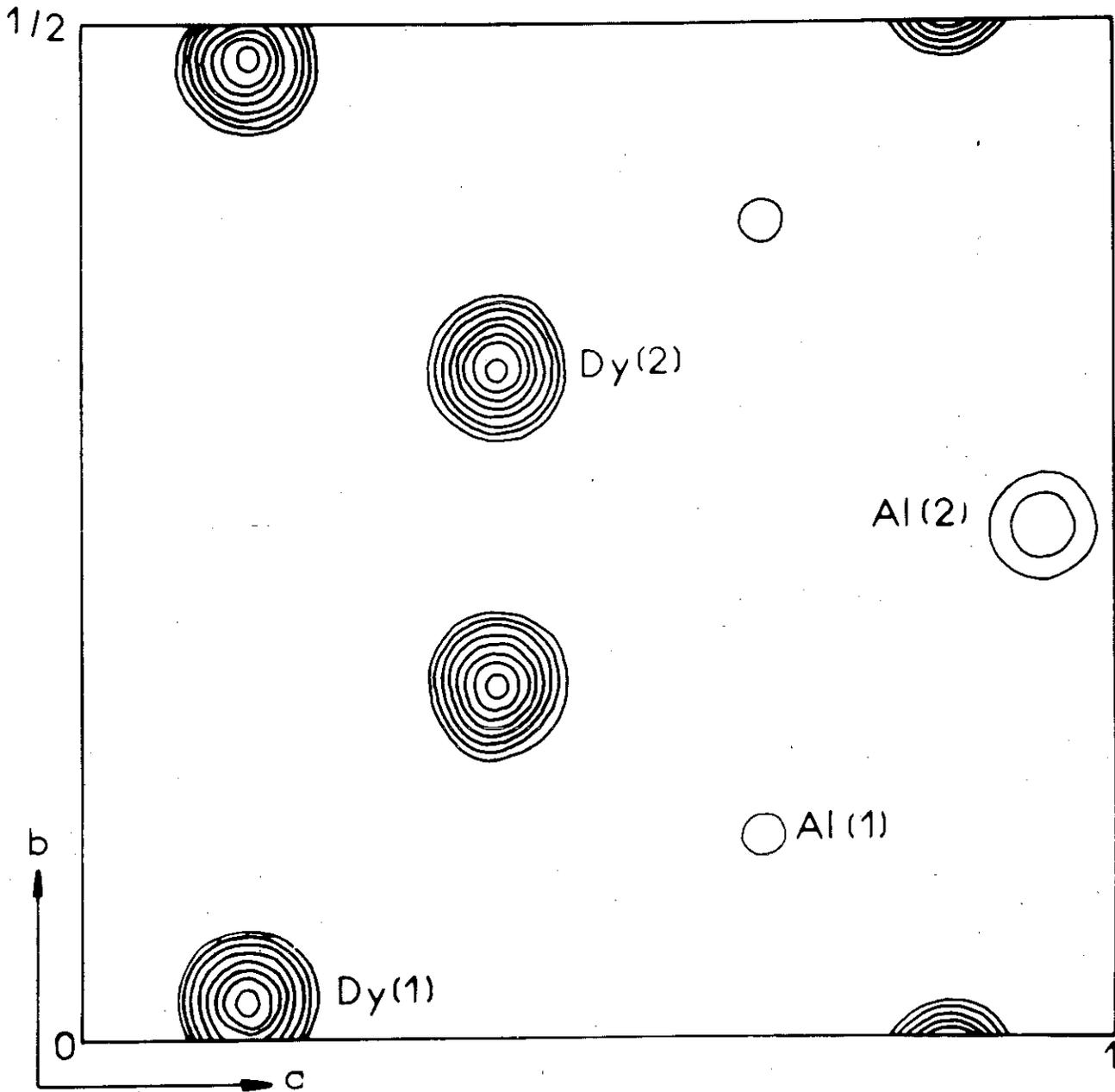


Fig. 5 : Projection de la densité électronique
selon l'axe c de la structure de DyAl

T A B L E A U 1

Coordonnées atomiques et facteurs de température de la
structure DyAl décrite dans le groupe d'espace Pbcm*

Atomes	Positions	x	y	B
Dy (1)	4 (d)	0,1604 (6)	0,0148 (4)	0,6 (0,1) Å ²
Dy (2)	4 (d)	0,4015 (6)	0,3329 (4)	0,6 (0,1)
Al (1)	4 (d)	0,6680 (26)	0,1022 (17)	1 (0,3)
Al (2)	4 (c)	0,9309 (35)	1/4	1 (0,5)

* Les valeurs entre parenthèses représentent les écarts quadratiques moyens calculés par le programme d'affinement, en vraie valeur pour B, multipliées par 10⁻⁴ pour x et y.

Nous avons vérifié ces résultats sur un échantillon polycristallin de DyAl. Les intensités observées et celles calculées sont données dans le tableau 4. Le facteur de confiance est de

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}|}{\sum I_{\text{obs}}} = 6 \%$$

T A B L E A U 2

Distances interatomiques dans DyAl

Atomes	Voisins	Nombre de voisins	Distance	
Dy(1)	Dy(1)	2	3,40 ± 0,01	° Å
Dy(1)	Dy(2)	1	3,28 ± 0,01	
Dy(1)	Dy(2)	2	3,60 ± 0,01	
Dy(1)	Al(1)	1	3,02 ± 0,03	
Dy(1)	Al(1)	1	3,11 ± 0,03	
Dy(1)	Al(1)	2	3,28 ± 0,03	
Dy(1)	Al(2)	2	3,31 ± 0,02	
Dy(1)	Al(2)	2	3,37 ± 0,02	
Dy(2)	Dy(2)	2	3,40 ± 0,01	
Dy(2)	Al(1)	1	3,06 ± 0,03	
Dy(2)	Al(1)	1	3,09 ± 0,03	
Dy(2)	Al(1)	2	3,31 ± 0,03	
Dy(2)	Al(2)	2	3,22 ± 0,02	
Dy(2)	Al(2)	2	3,51 ± 0,02	
Al(1)	Al(1)	2	4,19 ± 0,05	
Al(1)	Al(2)	2	2,67 ± 0,04	
Al(2)	Al(2)	2	2,82 ± 0,02	

T A B L E A U 3

Facteurs de structure calculés et observés de DyAl

h	k	l	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c
0	4	0	133	101	6	1	0	49	- 48
0	6	0	308	296	6	2	0	182	183
0	8	0	71	71	6	3	0	n.o.	0
0	10	0	n.o.	14	6	4	0	118	124
0	12	0	199	189	6	5	0	73	73
0	14	0	65	- 52	6	6	0	n.o.	0
1	4	0	240	237	6	7	0	45	- 40
1	5	0	45	36	6	8	0	100	106
1	6	0	90	- 83	6	9	0	n.o.	24
1	7	0	219	- 213	6	10	0	110	106
1	8	0	160	148	7	0	0	73	92
1	9	0	104	- 92	7	1	0	85	85
1	10	0	66	68	7	2	0	74	66
1	11	0	33	- 26	7	3	0	n.o.	- 10
1	12	0	65	- 56	7	4	0	57	42
1	13	0	130	- 125	7	5	0	116	- 107
1	14	0	52	- 50	7	6	0	109	104
1	15	0	86	- 81	0	4	1	290	- 282
2	1	0	157	169	0	6	1	86	- 77
2	2	0	146	- 151	0	8	1	47	51
2	3	0	109	- 106	0	10	1	226	- 234
2	4	0	71	- 74	0	12	1	134	- 119
2	5	0	204	- 202	1	2	1	174	- 164
2	6	0	n.o.	- 13	1	3	1	319	- 313
2	7	0	55	46	1	4	1	107	114
2	8	0	64	- 62	1	5	1	114	- 116
2	9	0	77	- 73	1	6	1	57	- 63
2	10	0	80	- 76	1	7	1	74	- 70
2	11	0	224	- 218	1	8	1	168	- 178
2	12	0	n.o.	24	1	9	1	142	- 149
2	13	0	n.o.	- 2	1	10	1	40	39
2	14	0	n.o.	- 28	2	1	1	302	- 314
2	15	0	n.o.	- 88	2	2	1	91	91
3	0	0	93	- 95	2	3	1	n.o.	25
3	1	0	118	- 130	2	4	1	n.o.	- 14
3	2	0	196	- 208	2	5	1	213	- 207
3	3	0	34	- 34	2	6	1	36	30
3	4	0	191	- 203	2	7	1	195	- 183
3	5	0	150	154	2	8	1	68	74
3	6	0	108	- 111	2	9	1	40	33
3	7	0	153	- 158	2	10	1	n.o.	9
3	8	0	113	- 109	2	11	1	111	- 125
3	9	0	n.o.	8	2	12	1	59	52
3	10	0	68	- 76	3	1	1	67	65
3	11	0	52	66	3	2	1	46	51
3	12	0	n.o.	- 8	3	3	1	200	- 191
3	13	0	93	- 83	3	4	1	n.o.	4
4	0	0	242	- 253	3	5	1	68	62
4	1	0	123	138	3	6	1	90	99
4	2	0	35	- 35	3	7	1	58	54
4	3	0	n.o.	29	3	8	1	138	147
4	4	0	n.o.	- 25	3	9	1	126	- 135
4	5	0	n.o.	- 4	3	10	1	66	64
4	6	0	167	- 176	3	11	1	60	49
4	7	0	97	98	4	1	1	97	93
4	8	0	n.o.	- 14	4	2	1	72	- 78
4	9	0	73	76	4	3	1	193	202
4	10	0	n.o.	- 3	4	4	1	159	145
4	11	0	n.o.	10	4	5	1	n.o.	35
4	12	0	151	- 108	4	6	1	n.o.	30
4	13	0	135	134	4	7	1	n.o.	37
5	0	0	160	161	4	8	1	n.o.	38
5	1	0	n.o.	15	4	9	1	135	144
5	2	0	n.o.	- 18	4	10	1	129	135
5	3	0	n.o.	3	5	1	1	114	120
5	4	0	n.o.	- 30	5	2	1	122	121
5	5	0	67	75	5	3	1	134	125
5	6	0	173	173	5	4	1	132	- 124
5	7	0	80	66	5	5	1	135	125
5	8	0	40	- 44	5	6	1	n.o.	- 24
5	9	0	96	93	5	7	1	73	93
5	10	0	n.o.	- 29	5	8	1	59	65
5	11	0	65	65	6	1	1	66	62
5	12	0	87	94	6	2	1	110	- 121
6	0	0	31	10	6	3	1	n.o.	- 36

T A B L E A U 4

h k l	I_{cal}^*	I_{obs}	h k l	I_{cal}^*	I_{obs}	
0 2 0	14	16	2 4 0	5	n.o.	
1 1 0	28	40	2 0 2	3	n.o.	
1 2 0	64	75	0 4 2	0	} 39	
0 2 1	29	31	2 1 2	17		
1 1 1	37	40	1 5 1	22		
1 2 1	85	87	3 0 0	4	n.o.	
1 3 0	3	5	2 4 1	0	} 99	
2 0 0	0	n.o.	3 1 0	13		
0 4 0	7	} 171	2 2 2	14		
2 1 0	38		176	0 6 0	34	
0 0 2	126		} 245	1 4 2	38	
1 3 1	251	3 2 0		32	28	
1 4 0	64	} 416		3 1 1	6	} 44
0 4 1	90		1 6 0	5		
1 0 2	13		410	0 6 1	4	
2 1 1	225	} 27	2 5 0	29	} 3	
0 2 2	24		2 3 2	3		
1 1 2	32		27	0 2 3		6
2 2 1	17	24	1 6 1	5	n.o.	
1 4 1	26	} 134	1 1 3	9	n.o.	
2 3 0	11		127	3 2 1	4	n.o.
1 2 2	97		} 0	3 3 0	1	n.o.
2 3 1	0	n.o.		2 5 1	57	52
1 5 0	0	n.o.		1 2 3	23	20
1 3 2	0	n.o.	1 5 2	0	n.o.	

* $I_{cal}^* = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} p |F|^2$ où p est la multiplicité et F le facteur de structure.

Cette nouvelle structure est celle du type que Buschow avait appelé ErAl. Les intensités calculées pour le composé ErAl isotype de DyAl sont en bon accord avec celles observées par Buschow et van Vucht; l'indexation qu'ils avaient donnée dans leur tableau 3 correspond à l'arrangement Pbcm, bien que l'ordre des paramètres de maille corresponde à l'arrangement Pmca.

3 - STRUCTURE DE CeAl⁽⁴⁶⁾

a - Méthode expérimentale

La structure de CeAl a été étudiée à partir des intensités diffractées par un échantillon polycristallin; la radiation utilisée était celle du cuivre. Pour éviter une orientation préférentielle pendant les mesures d'intensités au diffractomètre à rayons X, l'échantillon a été réduit en poudre très fine et aggloméré dans de la colle araldite et après séchage à nouveau broyé.

Les paramètres de la maille sont $a = 9,27 \pm 0,01 \text{ \AA}$
 $b = 7,68 \pm 0,01 \text{ \AA}$ $c = 5,76 \pm 0,01 \text{ \AA}$; son volume est sensiblement identique à celui de la maille de DyAl. Nous avons observé les règles d'existence suivantes : pour les raies hkl, $h + k = 2n$ pour les raies h0l, $l = 2n$; elles sont caractéristiques des groupes Cmc2₁, Ama2 et Cmcm.

b - Section de Patterson

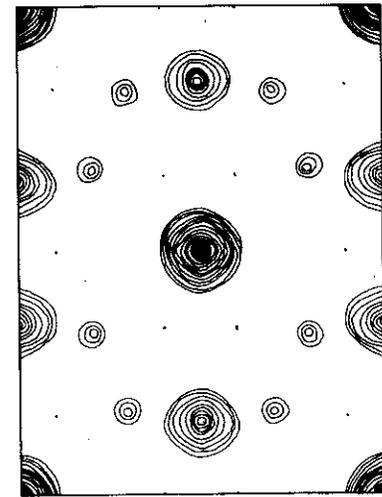
Le cliché de poudre de CeAl, à la radiation du chrome, permet d'apprécier les intensités des principales raies de diffraction : aucune des raies d'indices de Miller différents

ne sont superposées. Nous avons pu alors effectuer des sections de Patterson - Harker parallèles au plan (ab). Cette méthode n'avait pu être utilisée pour la détermination de la structure de DyAl, le cliché de poudre présentant de nombreux multiplets. L'étude des sections de Patterson - Harker donne une représentation spatiale de la fonction de Patterson : l'écart de cote entre une tache et la tache à l'origine représente exactement la différence de cote entre deux atomes. Nous avons effectué des sections pour les valeurs $w = 0$, $w = 0,25$ et $w = 0,50$ (figure 6). Malgré le faible nombre de réflexions observées, elles présentent un contraste suffisant pour les rendre exploitables. Les sections effectuées en cote $w = 0$ et $w = 0,50$ présentent des taches de forte intensité permettant de situer l'un par rapport à l'autre, d'une part les atomes de cérium situés dans un même plan et d'autre part ceux séparés de $c/2$; les taches d'intensité plus faible permettent de situer les atomes d'aluminium. D'après la faiblesse des intensités des taches de la section $w = 0,25$, nous avons conclu qu'il n'existe pas d'atomes de cérium ayant une différence de coordonnée z de $c/4$. Seuls des atomes d'aluminium doivent satisfaire à cette condition.

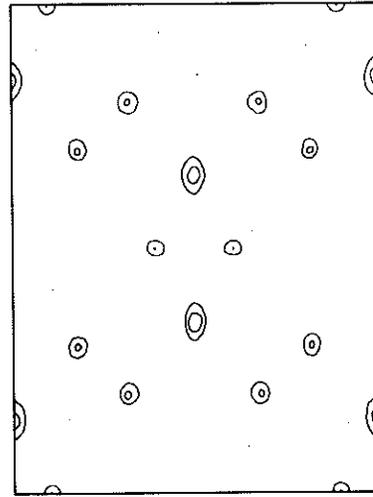
Ces remarques nous ont permis de positionner huit atomes de cérium qui se répartissent suivant des motifs semblables à ceux observés dans DyAl. A partir de cette analogie, nous avons déduit les meilleures coordonnées possibles des atomes d'aluminium.

c - Affinement

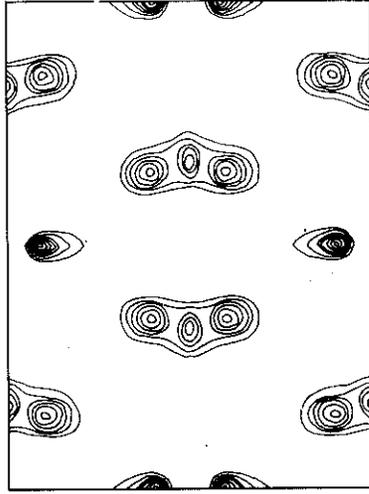
La structure ainsi déterminée est décrite dans le groupe Cmc. L'affinement effectué sur les intensités observées aboutit aux paramètres consignés dans le tableau 5.



$W=0$



$W=0.25$



$W=0.50$

Fig. 6 : Sections de Patterson-Harker de CeAl
 $w = 0$; $w = 0,25$; $w = 0,50$

T A B L E A U 5

Coordonnées atomiques et facteurs de température de la
structure CeAl décrite dans le groupe d'espace Cmcm*

Atomes	Positions	x	y	B
Ce	8 (g)	0,179 (1)	0,161 (1)	0,6 (0,2) Å ²
Al(1)	4 (c)	0	0,790 (4)	1 (0,5)
Al(2)	4 (b)	0	1/2	1 (0,3)

* Les valeurs entre parenthèses représentent les écarts quadratiques moyens calculés par le programme d'affinement, en vraie valeur pour B, multipliées par 10⁻³ pour x et y.

Le facteur de confiance obtenu est $R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}|}{\sum I_{\text{cal}}} = 7,3 \%$

Les distances interatomiques sont portées dans le tableau 6.

T A B L E A U 6

Distances interatomiques dans CeAl

atomes	Voisins	Nombre de voisins	Distance	
Ce	Ce	1	3,32 ± 0,02	Å
Ce	Ce	2	3,45 ± 0,02	
Ce	Ce	2	3,80 ± 0,02	
Ce	Al(1)	1	3,14 ± 0,04	
Ce	Al(1)	1	3,30 ± 0,04	
Ce	Al(1)	2	3,34 ± 0,04	
Ce	Al(2)	2	3,41 ± 0,03	
Ce	Al(2)	2	3,53 ± 0,03	
Al(1)	Al(1)	2	4,30 ± 0,06	
Al(1)	Al(2)	2	2,65 ± 0,04	
Al(2)	Al(2)	2	2,88 ± 0,02	

Le tableau 7 donne la liste des intensités observées et calculées après le dernier cycle d'affinement.

Cette nouvelle structure est celle du type que Buschow avait appelé CeAl.

T A B L E A U 7

Intensités calculées et observées d'un échantillon
polycristallin de CeAl (radiation du cuivre)

h k l	I_{cal}^*	I_{obs}	h k l	I_{cal}^*	I_{obs}
1 1 0	17	15	2 4 0	8	7
2 0 0	38	31	5 1 1	15	16
1 1 1	45	45	0 2 3	17	16
0 2 0	23	21	2 4 1	16	16
0 2 1	119	119	3 3 2	39	36
2 2 0	11	14	2 2 3	14	12
3 1 0	43	115	3 1 3	31	28
0 0 2	61		6 0 0	10	9
2 2 1	71	70	5 1 2	9	9
3 1 1	151	186	1 5 0	0	n.o.
1 1 2	23		5 3 0	13	13
1 3 0	29	27	1 5 1	5	4
2 0 2	30	34	6 2 0	2	14
0 2 2	25	21	0 0 4	9	
2 2 2	4	n.o.	4 4 1	2	
3 1 2	13	12	6 2 1	13	15
3 3 0	24	27	1 1 4	5	
4 2 1	4	12	6 0 2	8	8
1 3 2	10		0 4 3	5	4
0 4 1	14	16	3 5 1	15	16
1 1 3	4		5 3 2	11	10
4 0 2	1	3			
5 1 0	3				

* $I_{cal} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} p |F|^2$ où p est la multiplicité et F le facteur de structure.

4 - STRUCTURE DES AUTRES COMPOSES EQUIATOMIQUES⁽⁴⁷⁾

La structure des composés TAl avec T = Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Tm est isomorphe de celle de DyAl; LaAl est isomorphe de CeAl. Le composé PrAl trempé a la structure DyAl tandis que recuit il cristallise avec la structure CeAl. Dans le tableau 8, nous comparons les intensités diffractées par chacune des formes cristallines de ce composé. Le tableau 9 donne la liste des paramètres des mailles des composés TAl déterminés précédemment par Buschow. Les paramètres que nous avons mesurés par la méthode Debye-Scherrer sont en parfait accord avec ceux-ci, à l'exception des paramètres de PrAl et DyAl. Nous avons en outre déterminé les paramètres du composé TmAl.

Ces paramètres décroissent lorsque le numéro atomique de la terre rare alliée croît, en accord avec la propriété de contraction des lanthanides. La racine cubique du volume de la maille suit la même variation; on n'observe aucune anomalie pour le composé avec le cérium qui doit donc conserver un électron sur la couche 4f (figure 7).

5 - DISCUSSION⁽⁴⁷⁻⁴⁸⁾

Les deux types de structure peuvent être décrits à partir de chaînes d'aluminium et de prismes trigonaux constitués par six atomes de terre rare qui en occupent les sommets et trois atomes d'aluminium; ces derniers sont disposés sur un plan médiateur du prisme et se projettent au centre des faces. Les prismes sont en fait analogues à des demi-mailles d'une structure CsCl (figure 8), délimitées par un

T A B L E A U 8

Intensités diffusées par un échantillon polycristallin PrAl
(radiation du chrome)

échantillon trempé structure type DyAl a = 5,97 Å b = 11,77 Å c = 5,73 Å					échantillon recuit structure type CeAl a = 9,22 Å b = 7,63 Å c = 5,71 Å						
h	k	l	10 ⁴ sin ² θ _c	I _c	I _o	h	k	l	10 ⁴ sin ² θ _c	I _c	I _o
0	2	0	379	30	-	1	1	0	379	50	f
1	1	0	463	66	f	2	0	0	616	107	f
1	2	0	747	128	m	1	1	1	781	127	m
0	2	1	779	53	f	0	2	0	900	73	f
1	1	1	863	65	f	0	2	1	1302	340	F
1	2	1	1147	138	m	2	2	0	1516	32	tf
1	3	0	1220	26	-	0	0	2	1608	174	F
2	0	0	1472	3	-	3	1	0	1611	178	F
0	4	0	1515	11	} F	2	2	1	1670	242	F
2	1	0	1567	58		0	1	2	1987	71	} TF
0	0	2	1598	176		3	1	1	2013	435	
1	3	1	1620	370	TF	1	3	0	2179	84	f
2	2	0	1851	41	tf	2	0	2	2224	80	f
1	4	0	1883	101	} f	0	2	2	2508	75	f
0	4	1	1915	124		2	2	2	3124	0	-
2	1	1	1935	306		TF	3	1	2	3219	28
1	0	2	1966	24	-	3	3	0	3411	56	f
0	2	2	1975	40	tf	4	2	1	3766	11	} tf
1	1	2	2061	37	tf	1	3	2	3787	26	
2	2	1	2219	24	-	1	1	3	3997	9	f
1	4	1	2273	33	-	0	4	1	4002	35	-
2	3	0	2324	20	} m	4	0	2	4072	3	-
1	2	2	2343	120		5	1	0	4075	7	-
2	3	1	2724	2	-	2	4	0	4216	22	tf
1	5	0	2735	2	-	5	1	1	4472	36	f
1	3	2	2818	1	-	0	2	3	4518	42	f
2	4	0	2987	3	-	2	4	1	4618	45	f
2	0	2	3070	4	-						
0	4	2	3113	0	-						
1	5	1	3133	27	} tf						
2	1	2	3165	10							
3	0	0	3313	1	-						
2	4	1	3387	0	-						
3	1	0	3408	9	} f						
0	6	0	3409	24							
2	2	2	3449	10							
1	4	2	3481	30	tf						
3	2	0	3692	29	tf						
1	6	0	3777	5	-						
3	1	1	3808	5	-						
0	6	1	3809	3	-						
2	5	0	3839	21	tf						
2	3	2	3922	3	-						
0	2	3	3975	3	-						
3	2	1	4092	1	-						
1	1	3	4159	3	-						
3	3	0	4165	1	-						
1	6	1	4177	4	-						
2	5	1	4239	41	tf						
1	5	2	4333	0	-						
1	2	3	4343	20	-						

T A B L E A U 9

Paramètres des mailles des composés TAl

Composés	Type CeAl arrangement Cmc ₂ m			Type DyAl arrangement Pbcm		
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	a(Å)	b(Å)	c(Å)
LaAl	9,531	7,734	5,809			
CeAl	9,270	7,680	5,760			
PrAl	9,222*	7,641*	5,701*	5,964	11,777	5,745
	9,22**	7,63**	5,71**	5,97**	11,77**	5,73**
NdAl				5,940	11,728	5,729
SmAl				5,899	11,622	5,778
GdAl				5,888	11,527	5,656
TbAl				5,834	11,370	5,621
DyAl				5,822	11,369	5,604
				5,80**	11,44**	5,62**
HoAl				5,801	11,339	5,621
ErAl				5,801	11,272	5,570
TmAl				5,77**	11,24**	5,56**

* valeurs déterminées par Buschow et van Vucht (1966).

** valeurs déterminées dans ce travail, différentes de celles données par Buschow (1965a) ou nouvelles.

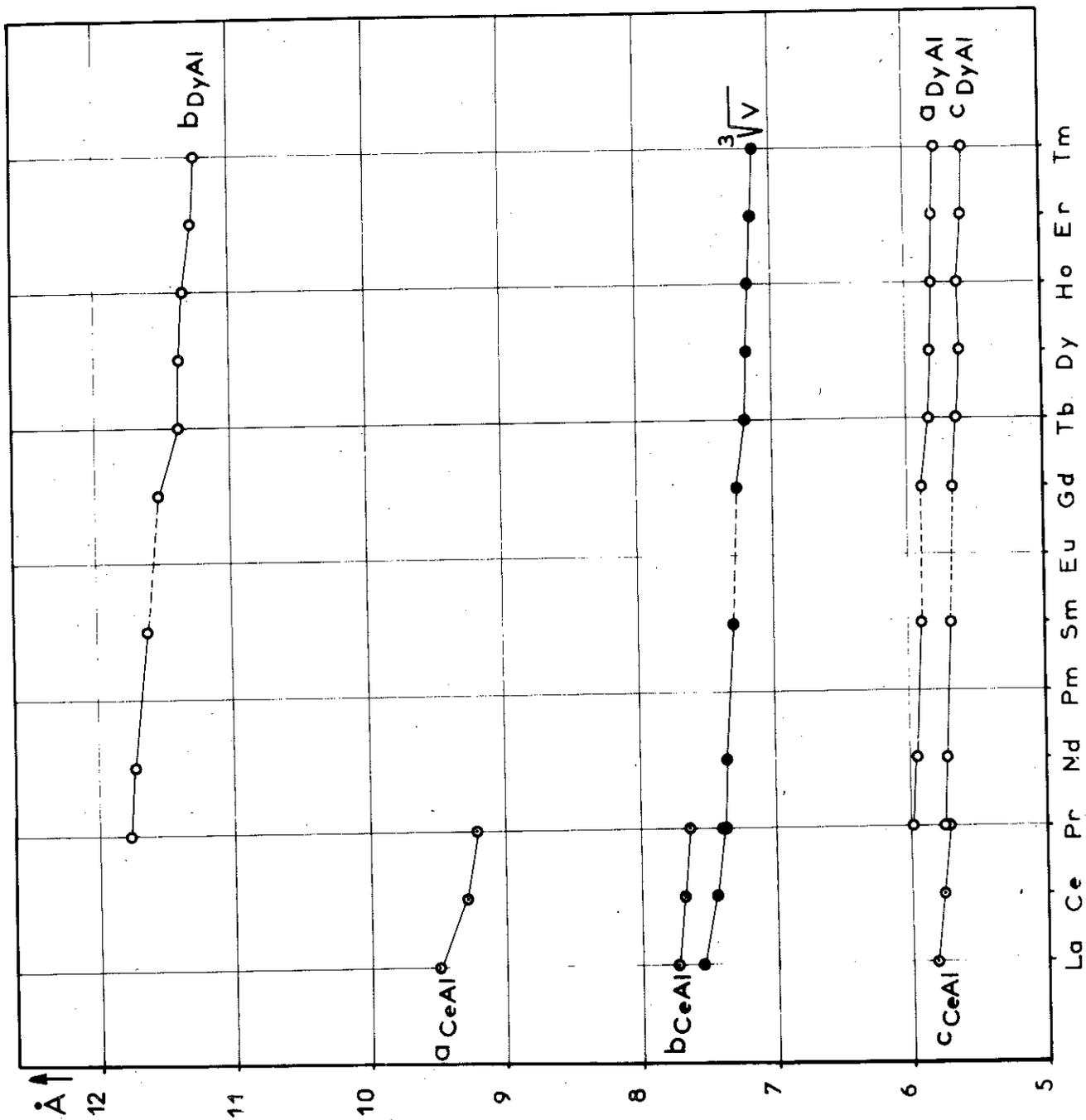


Fig. 7 : Paramètres des mailles des composés équiatomiques élément terre rare - aluminium

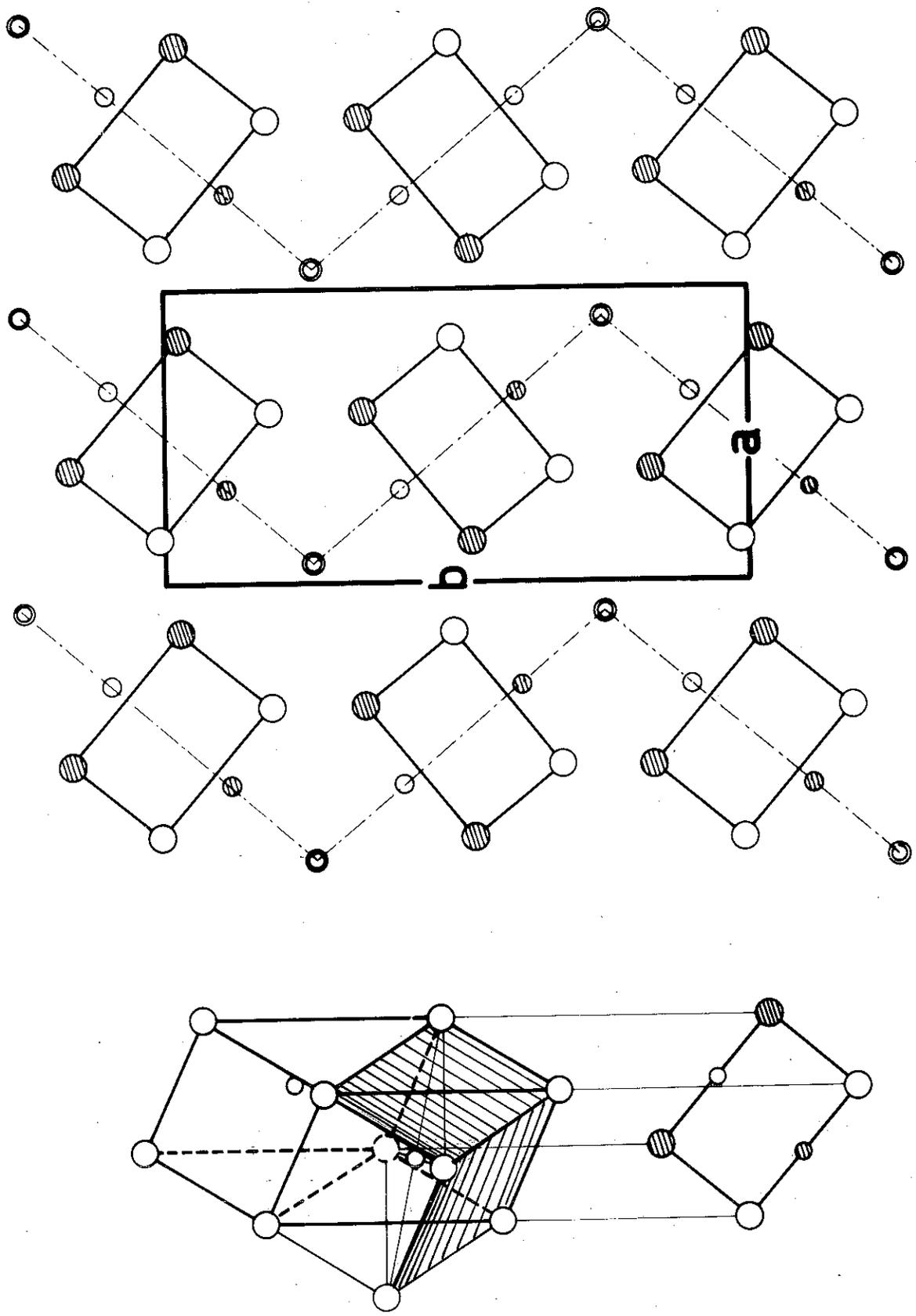


Fig. 8 : Définition des motifs fondamentaux de la structure DyAl
 ——— comme des demi-maillages d'une structure CsCl

plan (110) et comprimées suivant la direction [001]. Nous les avons également mis en évidence sur les figures perspectives des mailles DyAl et CeAl (figure 9 et figure 10).

Les deux structures déterminées ne diffèrent que par l'arrangement des motifs (figure 11). En outre on peut engendrer la structure CeAl à partir de la structure DyAl par des glissements de couches atomiques parallèlement à l'axe a de DyAl (figure 11). Parthé⁽⁴⁹⁾ a déjà montré que les structures FeB et CrB d'une part et AlB₂ et ThSi₂ d'autre part, structures que l'on rencontre souvent dans les composés intermétalliques avec les terres rares, se déduisent l'une de l'autre par des glissements de couches atomiques de même nature. Les relations géométriques entre les structures DyAl et CeAl sont du même type, cependant les couches atomiques qui subissent le glissement ne sont pas toutes de même nature.

De ces considérations, on déduit des relations entre

les paramètres de chacune des mailles : $a_{\text{DyAl}} = \frac{\sqrt{a_{\text{CeAl}}^2 + b_{\text{CeAl}}^2}}{2}$

$$b_{\text{DyAl}} = \frac{2a_{\text{CeAl}} b_{\text{CeAl}}}{\sqrt{a_{\text{CeAl}}^2 + b_{\text{CeAl}}^2}}, \quad c_{\text{DyAl}} = c_{\text{CeAl}}.$$

Nous vérifions bien

ces relations (tableau 10) avec le composé PrAl qui, suivant le traitement thermique, présente les deux formes. Buschow avait proposé des relations différentes : $b_{\text{DyAl}} = \sqrt{a_{\text{CeAl}}^2 + b_{\text{CeAl}}^2}$

$$a_{\text{DyAl}} = \frac{a_{\text{CeAl}} b_{\text{CeAl}}}{\sqrt{a_{\text{CeAl}}^2 + b_{\text{CeAl}}^2}}.$$

L'écart entre les valeurs mesurées

et celles calculées est plus important que le nôtre; il l'avait attribué à la présence d'impuretés. En fait ces relations n'étaient que fortuites.

- atome de dysprosium
- atome d'aluminium

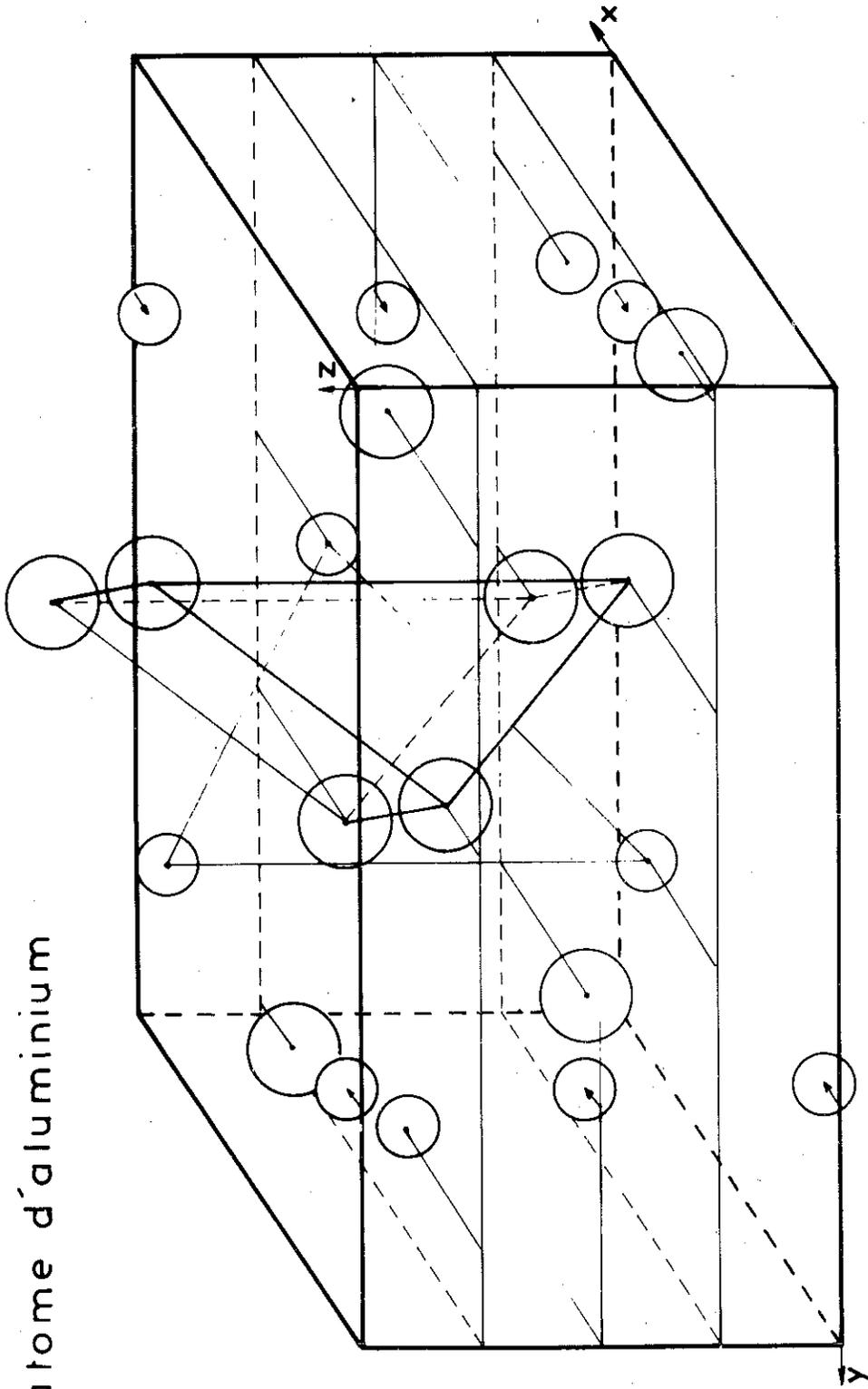


Fig. 9 : Structure type DyAl

○ atome de cerium

○ atome d'aluminium

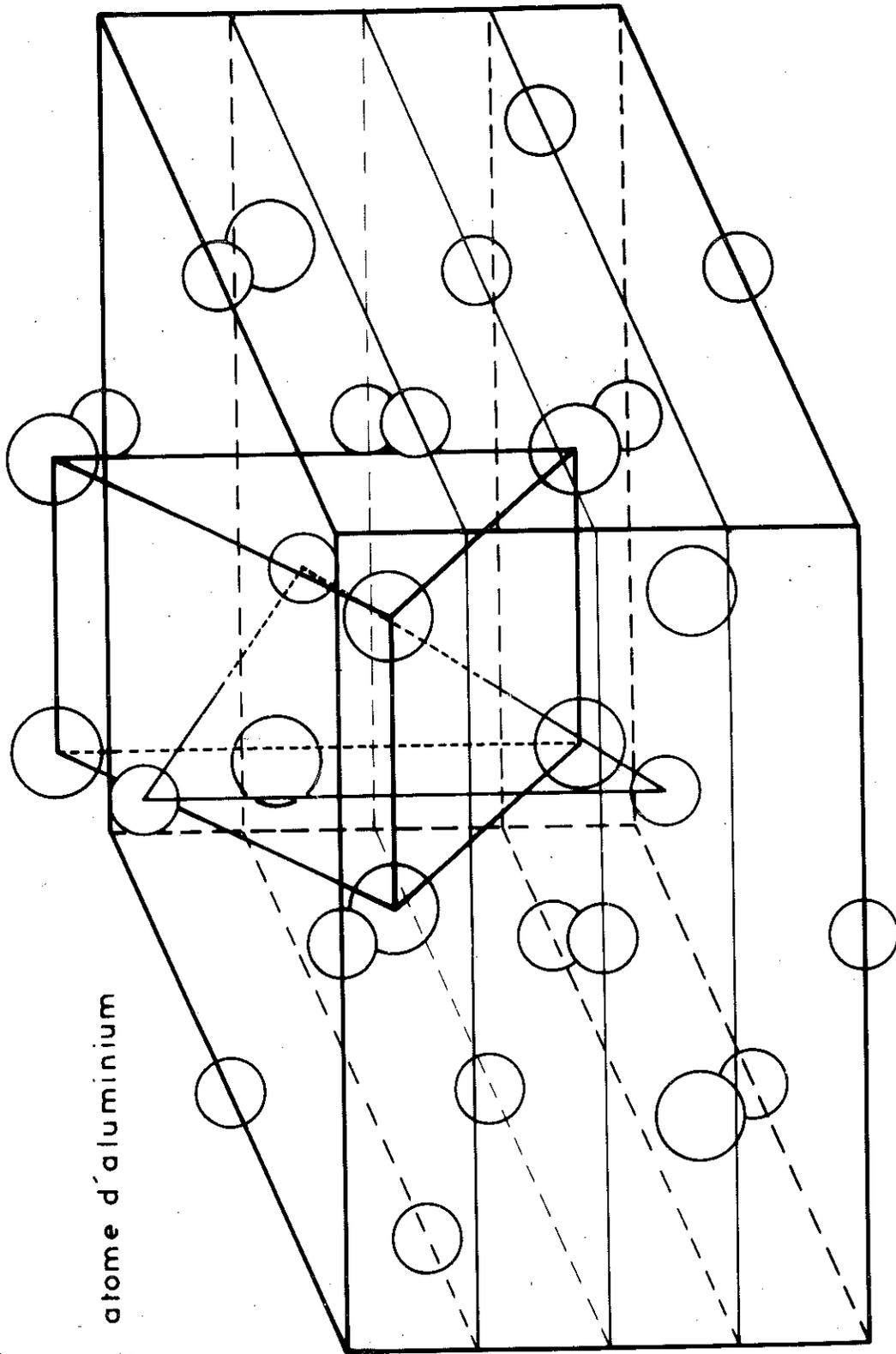
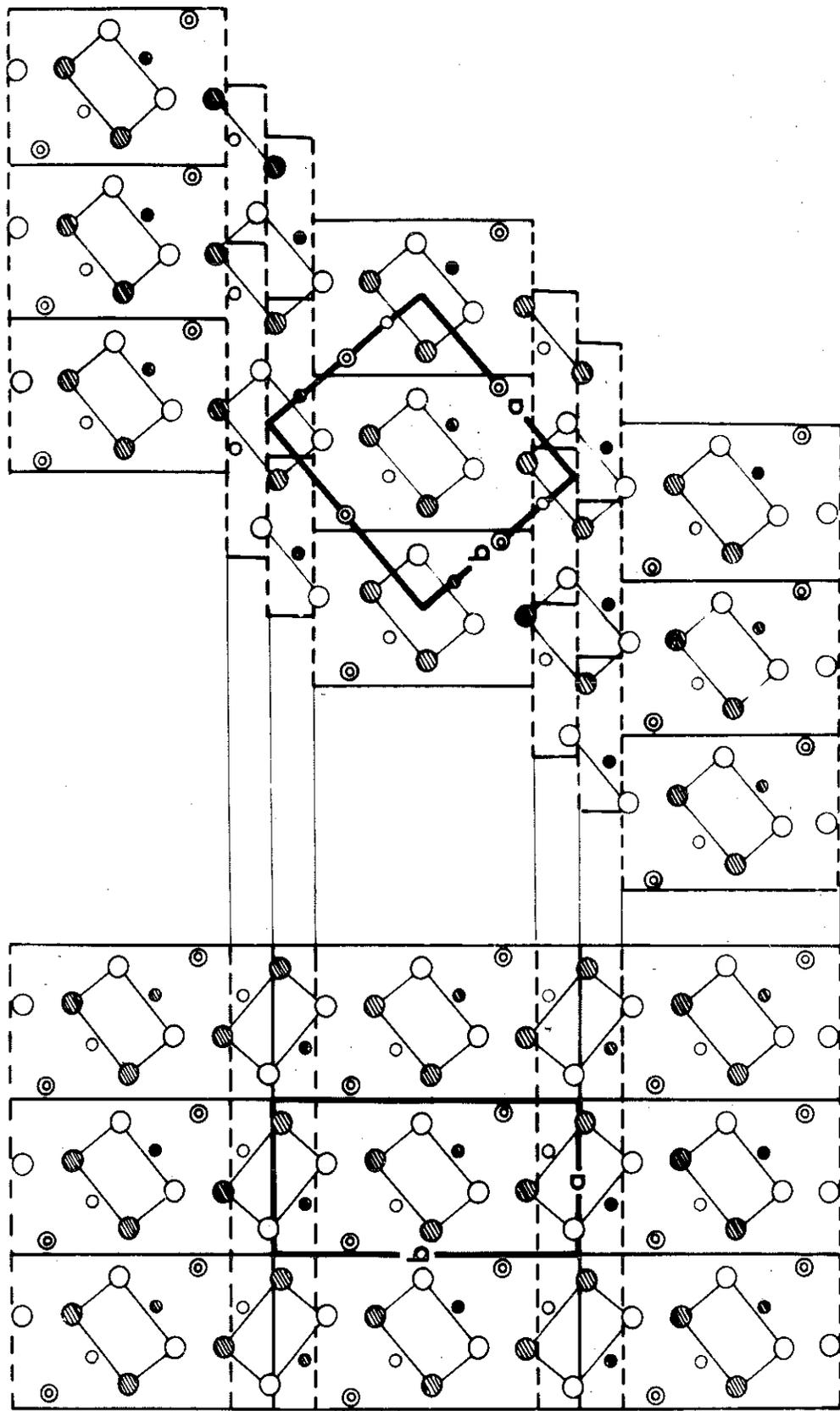


Fig. 10 : Structure type CeAl



DyAl

CeAl

Fig. 11 : Relation géométrique entre les projections selon l'axe c des structures DyAl et CeAl. Les grands cercles représentent

les atomes de terres rares, les petits cercles d'aluminium,

en cote 0,25 s'ils sont blancs, en 0,75 s'ils sont hachurés. Les deux cercles

concentriques représentent deux atomes d'aluminium en cote 0 et 0,5

T A B L E A U 10

Paramètres en angströms du composé PrAl

Paramètre type CeAl (état recuit)	Paramètre type DyAl (état trempé)	
	Calculé	Mesuré
(a) 9,22	5,98	5,97
(b) 7,63	11,76	11,77
(c) 5,71	5,71	5,73

Baenziger et Moriarty⁽²¹⁾, Runnals et Lorimer⁽²⁹⁾ ont observé des composés TAl à structure CsCl. Quelque soit le traitement thermique, trempe brutale sur une lingotière en cuivre refroidie ou recuit prolongé avec refroidissement lent, nous n'avons jamais obtenu un composé TAl à structure CsCl; par contre, lorsqu'on substitue 10 % des atomes d'aluminium par des atomes d'argent, le composé formé a la structure CsCl.

CHAPITRE III

DETERMINATION DES PROPRIETES MAGNETIQUES

ET DES STRUCTURES MAGNETIQUES

APPLICATION A TbAl⁽⁵⁰⁻⁵¹⁾

1 - PROPRIETES MAGNETIQUES

a - Techniques expérimentales

Nous avons effectué les mesures d'aimantation sous champs inférieurs à 24 kOe dans un électro-aimant par la méthode d'extraction axiale précédemment décrite⁽⁵²⁻⁵³⁾ et proposée par P. Weiss⁽⁵⁴⁾. L'échantillon à étudier, préalablement fixé à l'extrémité d'une tige et placé à l'intérieur d'un cryostat, est extrait d'un système de bobines reliées à un galvanomètre balistique dont la déviation corrigée de l'effet d'images magnétiques⁽⁵⁴⁾ est proportionnelle à l'aimantation. Il peut être porté à une température quelconque comprise entre 1,5°K et la température ambiante. Les températures sont déterminées soit par mesure de pression sur un bain d'hélium liquide soit par la valeur de la résistance de thermosondes de platine ou de carbone.

Dans certains cas, ces champs s'étant avérés insuffisants, nous avons utilisé des champs atteignant 80 kOe. Ils sont produits par une bobine sans fer⁽⁵⁵⁾ du type Wood. Elle est constituée de quatre enroulements en spirale, mis en série.

L'isolement entre les spires est obtenu grâce à un fil de nylon très fin. L'eau de refroidissement circule dans les intervalles entre les spires. La bobine donne un champ maximum de 80 kOe lorsqu'elle est parcourue par un courant de 5 kA. La génératrice l'alimentant fournit alors une puissance de 1,7 MW. Le champ est uniforme à 1 % près sur une longueur de 22 mm; ce faible gradient permet l'extraction de l'échantillon entre deux bobines de mesure identiques et enroulées en sens inverse.

Au-dessus de la température ambiante, nous avons déterminé les susceptibilités magnétiques à l'aide d'une balance de translation du type Foex et Forrer⁽⁵⁶⁾.

b - Propriétés magnétiques de TbAl

Nous avons étudié les propriétés magnétiques du composé TbAl entre 1,5°K et 400°K. A toutes températures, l'aimantation σ varie linéairement avec le champ appliqué H, et la droite $(\sigma, H)_T$ passe par l'origine. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 12 la courbe d'aimantation obtenue à 4,2°K sous champs forts.

Sur la figure 13 nous avons porté la variation de l'inverse de la susceptibilité moléculaire de TbAl. Au-dessous de 140°K, elle suit une loi de Curie-Weiss définissant une température de Curie paramagnétique de + 10°K et une constante de Curie moléculaire de 12,60; le moment effectif par atome de terbium est de 10,0 μ_B , valeur en bon accord avec celle, 10,60 de l'ion libre Tb³⁺. Aux températures plus basses, l'inverse de la susceptibilité s'écarte de la loi de Curie-Weiss, présente un minimum à 72°K et un maximum à 30°K.

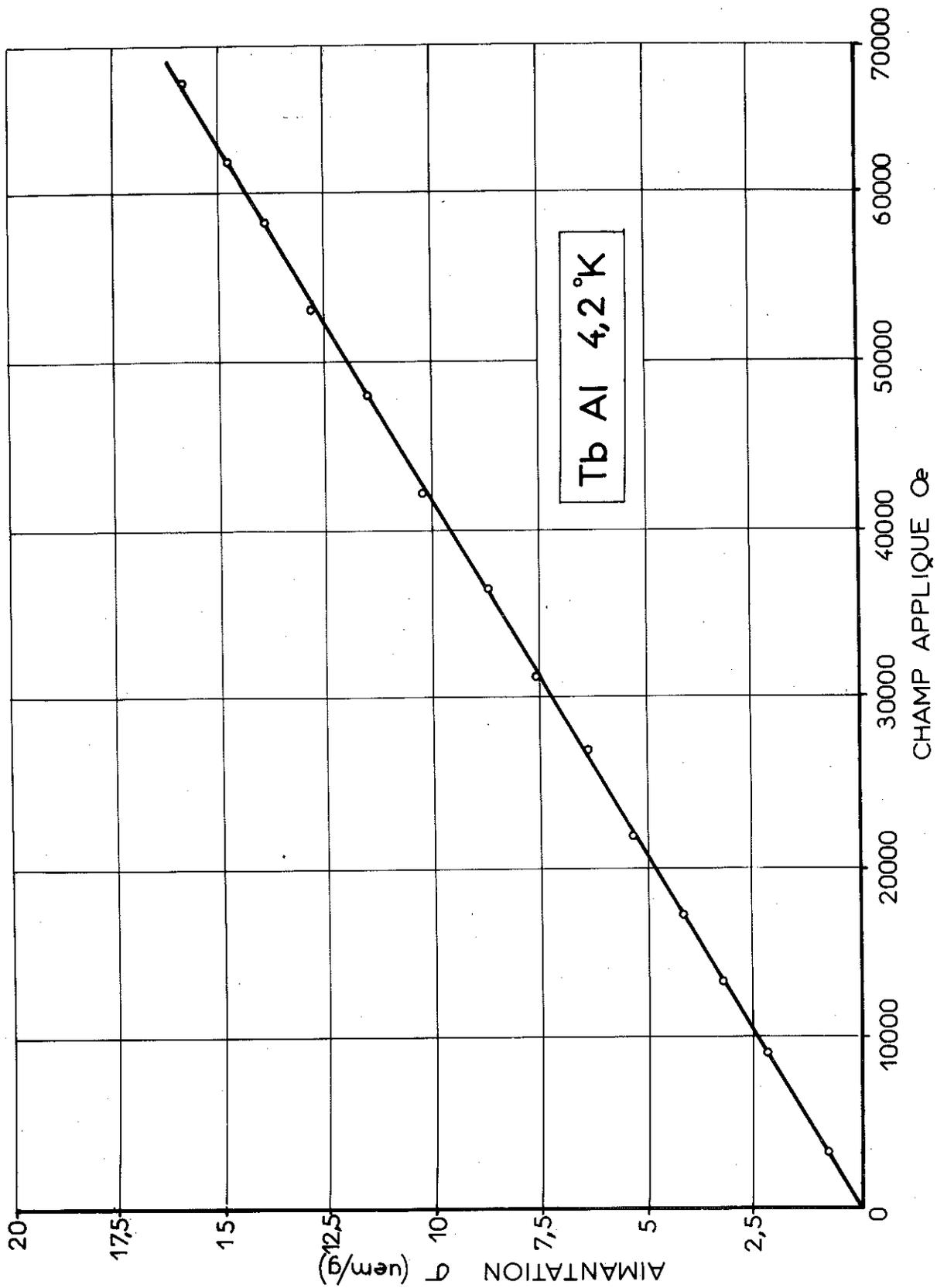


Fig. 12 : Aimantation de TbAl à 4,2°K

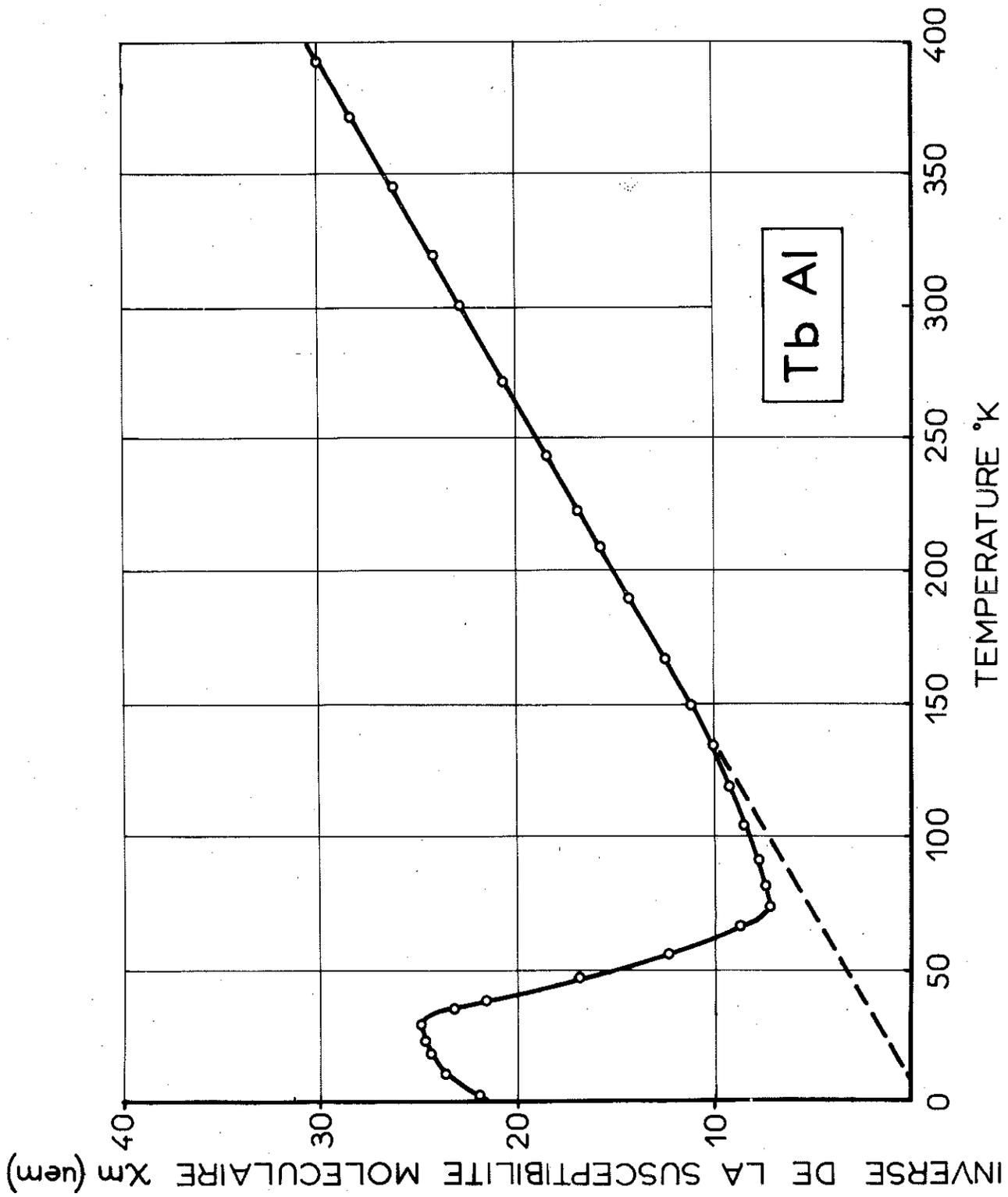


Fig. 13 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de TbAl

Afin d'interpréter le comportement antiferromagnétique de TbAl, nous avons déterminé sa structure magnétique par diffraction neutronique. Nous avons, de plus, précisé la température d'ordre magnétique en suivant la variation thermique de la première raie de surstructure magnétique avec la température (figure 14); elle disparaît à 72°K. Au minimum de l'inverse de la susceptibilité de TbAl correspond donc la température de Néel.

2 - ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE⁽⁵⁷⁾

Nous avons déterminé les structures magnétiques des différents composés étudiés par diffraction de neutrons monochromatiques non polarisés sur des échantillons polycristallins. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire de Diffraction Neutronique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

a - Méthode et résultats expérimentaux

Dans la diffraction cohérente des neutrons, il existe deux processus élémentaires : une diffusion nucléaire qui permet de situer les atomes dans la maille et une diffusion magnétique due aux interactions entre le moment magnétique du neutron et le moment magnétique d'un atome. Après corrections des facteurs de Lorentz et de Debye, les intensités des raies, diffractées par un échantillon polycristallin à une température inférieure à la température d'ordre magnétique sont, pour des neutrons non polarisés, de la forme

$$I = I_N + I_M$$

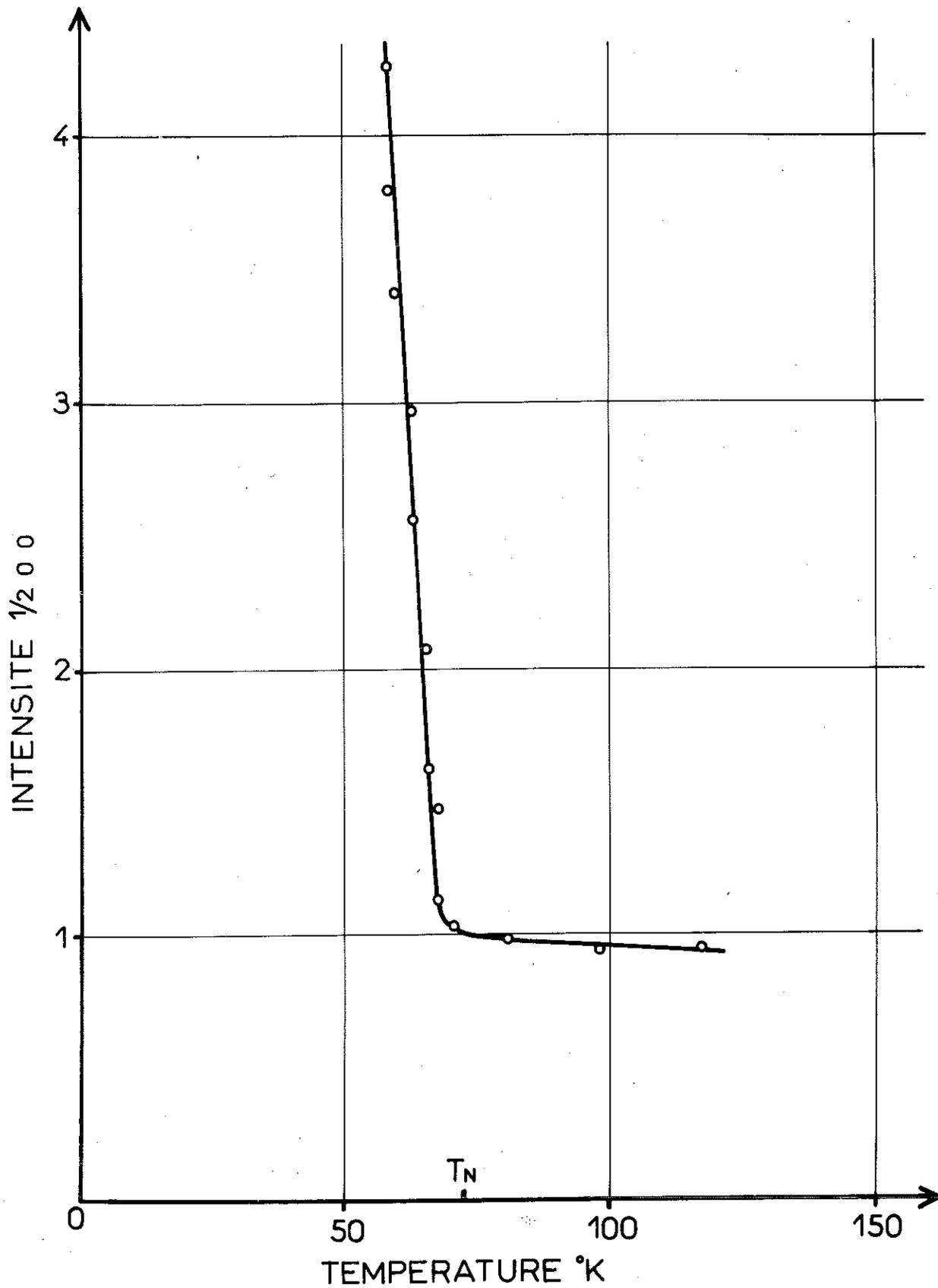


Fig. 14 : Variation thermique de l'intensité
de la raie magnétique $1/2\ 0\ 0$ de TbAl

L'intensité nucléaire I_N vaut

$$I_N = p F^2$$

où p est la multiplicité du plan réflecteur considéré et
 F le facteur de structure nucléaire;

$$F = \sum_j b_j \exp 2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j$$

avec b_j = longueur de Fermi de l'atome en r_j

\vec{h} = le vecteur de diffusion du plan (hkl)

L'intensité nucléaire dans le cas d'une configuration colinéaire s'écrit :

$$I_M = p \langle q^2 \rangle F_M^2$$

$$\text{où } F_M = 0,27 \cdot 10^{-12} \sum_j m_j f_j \exp 2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j$$

où m_j est la valeur algébrique du moment en magnétons de Bohr,

f_j le facteur de forme magnétique,

q^2 le carré du sinus de l'angle α existant entre la direction des moments magnétiques et le vecteur de diffusion.

Dans le cas d'un arrangement non colinéaire des moments, la relation précédente n'est plus valable car il est impossible de définir une direction unique des moments. On est amené à définir un facteur de structure vectoriel

$$\vec{F}_M = \sum \vec{m}_j f_j \exp 2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j$$

L'intensité s'exprime alors de la façon suivante

$$I = \vec{F} \cdot \vec{F}^* - d^2 (\vec{h} \cdot \vec{F})(\vec{h} \cdot \vec{F}^*)$$

Dans cette expression d représente la distance interréticulaire de la famille de plans hkl .

Pour déterminer la structure magnétique de TbAl, nous avons effectué des diagrammes de diffraction neutronique à 4,2°K, 47°K, 110°K et 300°K. Sur la figure 15, nous avons représenté les diagrammes à 300°K et 4,2°K. Les raies de diffraction observées à 110°K et 300°K sont les mêmes; elles s'indexent toutes dans la maille cristallographique orthorhombique de paramètres $a = 5,83 \text{ \AA}$, $b = 11,37 \text{ \AA}$, $c = 5,62 \text{ \AA}$. Leurs intensités s'interprètent par la diffusion nucléaire cohérente des neutrons. Les valeurs observées et celles calculées à partir des paramètres de position des atomes du tableau 1 et des longueurs de diffusion $b_{Tb} = 0,76 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ et $b_{Al} = 0,35 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ sont données dans la partie gauche du tableau 11. Le facteur de confiance obtenu est,

$$R = \frac{\sum |I_{obs} - I_{cal}|}{\sum I_{obs}} = 4 \% .$$

Dans le diagramme enregistré à 110°K, on observe un léger ordre magnétique à courte distance. Les diagrammes enregistrés à 4,2°K et 47°K présentent les mêmes raies magnétiques supplémentaires; elles s'indexent dans une maille magnétique de paramètres $2a$, b et c . Dans la maille cristallo-

TABLEAU 11

Intensités nucléaires et magnétiques
calculées et observées de TbAl

h	k	l	c	300°K		4,2°K					
				I _{cal}	I _{obs}	I _{cal}	I _{cal}	I _{cal} ²	I _{cal}	I _{obs}	
1/2	0	0	2,77	-		-	163,4	163,4		164	
0	1	0	2,84	0	n.o.	0	0	0		n.o.	
1/2	1	0	3,96	-		-	330,0	330,0		330	
1	0	0	5,54	0,2	n.o.	0,2	0	0,2		n.o.	
0	2	0	5,68	0,4	n.o.	0,4	0	0,4		n.o.	
0	0	1	5,74	0	n.o.	0	0	0		n.o.	
1	1	0	6,22	0,8	n.o.	0,8	0	0,8		n.o.	
1/2	2	0	6,32	-		-	142,9	142,9	161,4	162	
1/2	0	1	6,38	-		-	8,5	8,5			
0	1	1	6,41	0	n.o.	0	0	0		n.o.	
1/2	1	1	6,99	-		-	3,8	3,8		n.o.	
1	2	0	7,94	7,6	n.o.	7,6	0	7,6		n.o.	
1	0	1	7,99	0	n.o.	0	0	0		n.o.	
0	2	1	8,09	2,1	n.o.	2,1	0	2,1		n.o.	
3/2	0	0	8,32	-		-	82,4	82,4			
1	1	1	8,48	4,0	n.o.	4,0	0	4,0			
0	3	0	8,54	0	n.o.	0	0	0	325,8	329	
1/2	2	1	8,58	-		-	187,7	187,7			
3/2	1	0	8,80	-		-	49,1	49,1			
1/2	3	0	8,98	-		-	42,7	42,7			
1	2	1	9,82	24,7	28	25,1	0	25,1			
3/2	2	0	10,10	-		-	15,8	15,8			
3/2	0	1	10,13	-		-	88,4	88,4			
1	3	0	10,20	0,1	n.o.	0,1	0	0,1	786	786	
0	3	1	10,31	0	n.o.	0	0	0			
3/2	1	1	10,53	-		-	484,0	484,0			
1/2	3	1	10,68	-		-	232,5	232,5			
2	0	0	11,13	0,1		0,1	0	0,1		n.o.	
0	4	0	11,41	4,7		4,7	0	4,7			
2	1	0	11,49	25,7		25,7	0	25,7			
0	0	2	11,55	71,2	268,2	261	73,3	0	73,3		
3/2	2	1	11,65	-		-	88,4	88,4			
1	3	1	11,73	166,6			172,5	0	172,5	1077	1078
1/2	4	0	11,75	-		-	7,0	7,0			
1/2	0	2	11,88	-		-	213,4	213,4			
0	1	2	11,90	0	n.o.	0	0	0			
3/2	3	0	11,98	-		-	81,7	81,7			
1/2	1	2	12,23	-		-	438,2	438,2			
2	2	0	12,32	31,7			33,3	0	33,3		
2	0	1	12,38	0			0	0	0		
1	4	0	12,72	79,0			83,1	0	83,1		
0	4	1	12,81	77,4			80,8	0	80,8		
1	0	2	12,84	29,6	476,7	463	31,4	0	31,4		
2	1	1	12,88	199,2			208,4	0	208,4	830	831
0	2	2	12,90	38,6			41,8	0	41,8		
1/2	4	1	13,12	-			94,8	94,8			
1	1	2	13,16	20,2			21,0	0	21,0		
1/2	2	2	13,21	-			221,3	221,3			
3/2	3	1	13,31	-			14,3	14,3			
2	2	1	13,82	24,0			25,4	0	25,4		
3/2	0	0	13,86	-			4,7	4,7			
1	4	1	14,00	28,4	199,9	218	29,9	0	29,9		
1	2	2	14,08	115,0			121,7	0	121,7		
2	3	0	14,09	32,5			33,0	0	33,0		
3/2	4	0	14,19	-			70,4	70,4			
3/2	1	0	14,26	-			0	0	512	501	
3/2	0	2	14,30	-			76,2	76,2			
0	5	0	14,32	0	n.o.	0	0	0			
0	3	2	14,43	0	n.o.	0	0	0			
3/2	1	2	14,59	-			60,2	60,2			
1/2	3	0	14,60	-			38,0	38,0			
1/2	3	2	14,70	-			52,4	52,4			

graphique, leurs indices h sont demi-impairs ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$). Ainsi, la structure magnétique peut être définie à l'aide du vecteur de propagation $\vec{K} = \frac{1}{2} 0 0$.

Pour déterminer l'intensité absolue des raies magnétiques, nous avons utilisé une constante d'appareillage déduite de la comparaison des intensités nucléaires calculées et observées à 300°K.

b - Recherche d'une structure colinéaire

Les atomes porteurs de moments magnétiques dans TbAl sont uniquement les atomes de terbium. Ils sont au nombre de huit par maille cristallographique et appartiennent à deux sites différents : le site I contient les atomes 1, 2, 3, 4, le site II les atomes 5, 6, 7, 8, numérotés suivant l'ordre des Tables Internationales de Cristallographie⁽⁴⁵⁾ (figure 16 et figure 17). Les huit atomes de terbium, déduits des précédents à l'aide du vecteur de propagation $\vec{K} = \frac{1}{2} 0 0$, sont numérotés de 1' à 8' dans un ordre semblable au précédent. La structure magnétique étant définie à l'aide de ce vecteur de propagation, les moments des atomes, 1, 1' ou 2, 2' ou 3, 3'... sont antiparallèles. La structure magnétique de TbAl sera donc connue lorsque nous aurons déterminé l'arrangement des moments des atomes numérotés de 1 à 8. Chacun des sites de terbium contenant 4 atomes, nous allons utiliser, pour caractériser les configurations possibles des moments, quatre types d'arrangements f, g, c, a, qui correspondent respectivement à un ordre des moments (+ + + +), (+ - + -), (+ + - -), (+ - - +). On définit, à l'aide de la numérotation précédente, les arrangements f_I, g_I, c_I et a_I pour le site I et les arrangements f_{II}, g_{II}, c_{II} et a_{II} pour le site II (tableau 12).

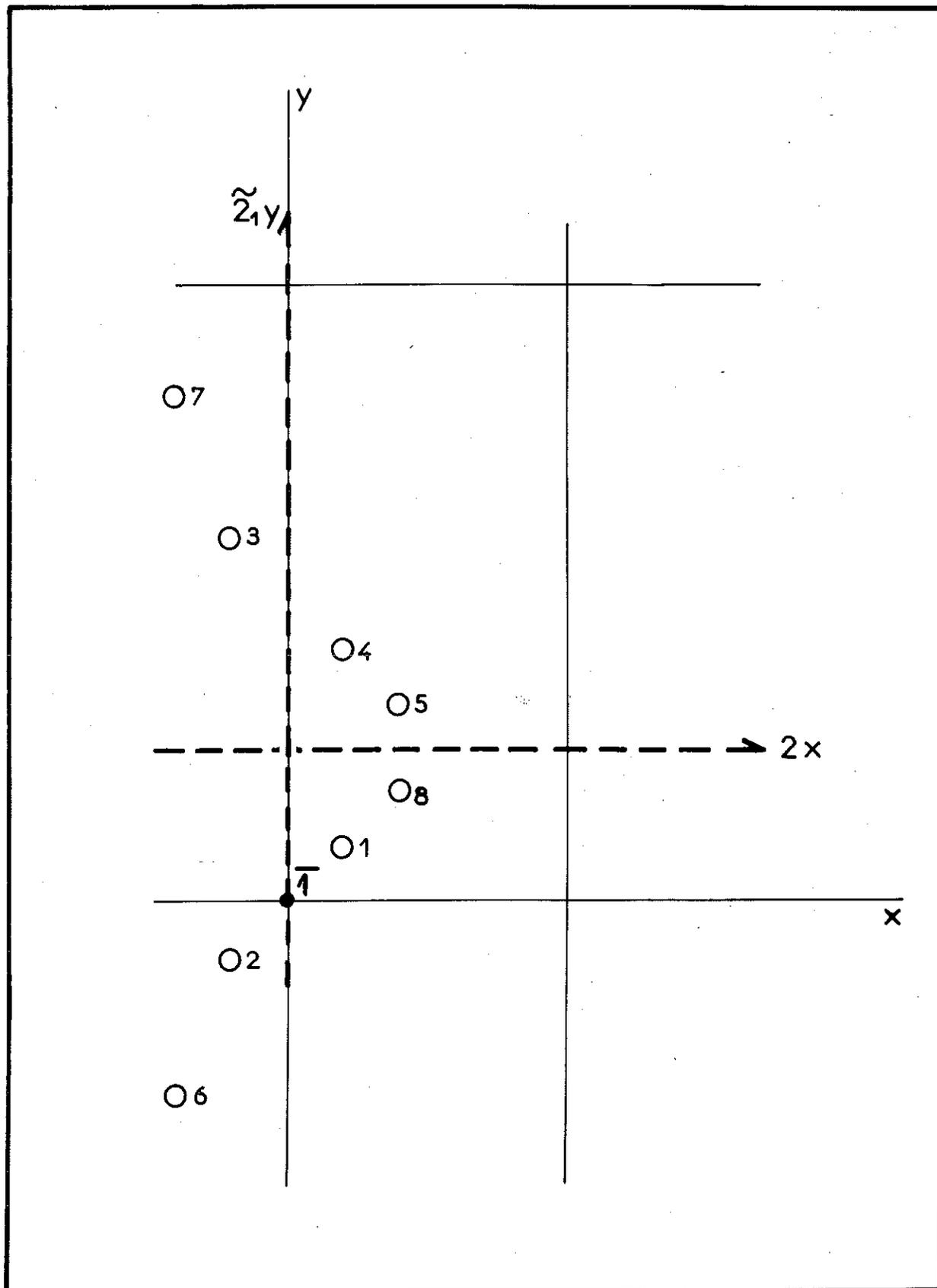


Fig. 16 : Position des éléments générateurs du groupe \overline{Pbcm} et numérotation des atomes de terres rares (4d)

T A B L E A U 12

Divers arrangements possibles des atomes de terbium

Arrangement	<u>Atome</u>				Arrangement	<u>Atome</u>			
	1	2	3	4		5	6	7	8
f _I	+	+	+	+	f _{II}	+	+	+	+
g _I	+	-	+	-	g _{II}	+	-	+	-
c _I	+	+	-	-	g _{II}	+	+	-	-
a _I	+	-	-	+	a _{II}	+	-	-	+

Nous avons calculé les facteurs de structure géométriques correspondant à chacun de ces 8 arrangements. Pour les arrangements f et a, les raies magnétiques $\frac{h}{2} 0 \ell$ avec ℓ impair sont nulles, tandis que les raies $\frac{h}{2} 0 \ell$ avec ℓ pair ont un facteur de structure géométrique important. Pour les arrangements g et c les résultats sont inverses, les raies $\frac{h}{2} 0 \ell$ avec ℓ impair doivent être fortes alors que les raies $\frac{h}{2} 0 \ell$ avec ℓ pair sont interdites.

Expérimentalement, nous observons que, si les raies $\frac{1}{2} 0 1$ et $\frac{3}{2} 0 1$ existent, elles doivent être de faible intensité. Par contre, les intensités des raies $\frac{1}{2} 0 0$ et $\frac{1}{2} 1 0$ sont fortes. En conséquence, les 8 moments magnétiques des atomes de terbium n'ont ni les arrangement g seuls, ni

les arrangements c seuls, ni une combinaison colinéaire quelconque d'arrangements contenant g ou c. De plus, les combinaisons colinéaires des arrangements f et a ne peuvent rendre compte des intensités observées. La configuration des moments magnétiques des atomes de terbium dans TbAl n'est donc pas colinéaire.

3 - DETERMINATION DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE

La méthode macroscopique introduite par Naish et Turov⁽⁵⁸⁾ et développée par Bertaut⁽⁵⁹⁾ n'était à l'origine applicable que lorsque les mailles cristallographiques et magnétiques étaient identiques. Elle consiste à déterminer les combinaisons linéaires de spin se transformant selon une représentation irréductible du groupe cristallographique, c'est à dire les vecteurs de base, et utilise le fait que la configuration des moments doit être associée à une seule représentation si l'énergie de configuration est du deuxième ordre dans les spins.

Bertaut a montré récemment⁽⁶⁰⁾ que cette méthode pouvait être généralisée au cas où la maille magnétique diffère de la maille cristallographique, c'est-à-dire lorsque le vecteur de propagation \vec{K} de la structure magnétique est différent de zéro.

Cette méthode nous a permis d'obtenir les vecteurs de base. Préalablement, nous avons déterminé les représentations irréductibles en utilisant les règles de commutation entre les éléments générateurs du groupe⁽⁶¹⁾. Nous avons d'abord recherché les représentations irréductibles associées au vecteur de propagation. La détermination des vecteurs de base nous a permis de discuter ensuite les différentes configurations possibles.

a - Recherche des vecteurs de base pour $\vec{K} = 1/2 \ 0 \ 0$
dans Pbcm

Les opérations de symétrie forment l'ensemble des éléments du groupe. Choisissons comme éléments générateurs du groupe Pbcm (figure 16)

- l'axe binaire 2_x en $x \ \frac{1}{4} \ 0$
- l'axe hélicoïdal 2_{1y} en $0 \ y \ \frac{1}{4}$
- le centre d'inversion $\bar{1}$ en $0 \ 0 \ 0$

Les cinq autres éléments du groupe sont,

- l'élément identité E
- l'axe hélicoïdal $2_{1y} = 2_x \cdot 2_{1y}$ en $0 \ 0 \ z$
- les trois miroirs $\bar{1} \cdot 2_x$, $\bar{1} \cdot 2_{1y}$ et $\bar{1} \cdot 2_{1z}$

Il est possible de représenter, avec les symboles de Koster⁽⁶²⁾, un élément de symétrie sous la forme générale $\{\alpha|\tau\}$. Dans cette notation, les deux termes rendent compte respectivement de la rotation et de la translation associées à l'élément de symétrie; le premier terme est une matrice unité ϵ ou une matrice quelconque α , l'autre représente une translation du réseau notée R_x ou une translation quelconque τ inférieure à l'unité.

Les trois éléments générateurs se représentent ensuite de la façon suivante :

$$2_x \text{ en } (x \frac{1}{4} 0) \text{ — } \{ \alpha_{2x} | \tau_{2x} \} \text{ avec } \alpha_{2x} = \begin{vmatrix} 1 & . & . \\ . & \bar{1} & . \\ . & . & \bar{1} \end{vmatrix}$$

$$\text{et } \tau_{2x} = \begin{vmatrix} 0 & \frac{1}{2} & 0 \end{vmatrix}$$

$$2_{1y} \text{ en } (y 0 \frac{1}{4}) \text{ — } \{ \alpha_{2_{1y}} | \tau_{2_{1y}} \} \text{ avec } \alpha_{2_{1y}} = \begin{vmatrix} \bar{1} & . & . \\ . & 1 & . \\ . & . & \bar{1} \end{vmatrix}$$

$$\text{et } \tau_{2_{1y}} = \begin{vmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}$$

$$\bar{1} \text{ en } (0 0 0) \text{ — } \{ \alpha_{\bar{1}} | \tau_{\bar{1}} \} \text{ avec } \alpha_{\bar{1}} = \begin{vmatrix} \bar{1} & . & . \\ . & \bar{1} & . \\ . & . & \bar{1} \end{vmatrix}$$

$$\text{et } \tau_{\bar{1}} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

En utilisant ces symboles, la loi de composition de deux éléments est :

$$\{ \alpha_1 | \tau_1 \} \{ \alpha_2 | \tau_2 \} = \{ \alpha_1 \alpha_2 | \alpha_1 \tau_2 + \tau_1 \}$$

La matrice représentative d'une translation $\{ \varepsilon | R_\ell \}$, dans le cas d'un vecteur de propagation K , est donnée par :

$$A_{K(\{ \varepsilon | R_\ell \})} = \exp (2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}_\ell) \times \mathbb{1}$$

En appliquant ces lois, on montre aisément les relations suivantes entre les matrices représentatives des éléments générateurs :

$$A_{2x}^2 = A_{2_{1y}}^2 = A_{\bar{1}}^2 = \mathbb{1}$$

et

$$A_m A_n = A_n A_m \text{ avec } m, n = 2x, 2_{1y}, \bar{1}.$$

Tous les éléments générateurs commutent entre eux. Le groupe associé au vecteur $K = \frac{1}{2} 0 0$ est abélien et ne possède que des représentations unidimensionnelles réelles. L'ensemble des huit représentations irréductibles est donné dans le tableau 13.

Pour obtenir les vecteurs de base correspondant à chaque représentation, nous avons utilisé la technique des opérateurs de projection. Dans le tableau 14, nous avons décrit les transformations des spins, considérés comme des vecteurs axiaux, des atomes de terbium à travers les 8 éléments du groupe. Aux configurations f, g, c et a des moments, nous avons associé respectivement les vecteurs \vec{F} , \vec{G} , \vec{C} et \vec{A} qui sont les combinaisons linéaires des spins, dans le même ordre et avec la même succession de signe que les moments dans les configurations correspondantes. Les vecteurs ont des composantes qui se transforment identiquement en elles-mêmes sous les opérations de symétrie du groupe, c'est-à-dire qui constituent les vecteurs de base des représentations irréductibles.

T A B L E A U 13

Représentations et vecteurs de base associés au vecteur

$K = \frac{1}{2} 0 0$ du groupe Pbcm, les atomes étant en position 4d

Eléments Représen- tations	E								Vecteurs de base	
	2_x	2_{1y}	2_{1z}	$\bar{1}$	$\bar{1}.2_x$	$\bar{1}.2_{1y}$	$\bar{1}.2_{1z}$	Atome site I	Atome site II	
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	C_{Iz}	C_{IIz}	
Γ_2	1	-1	1	-1	1	1	-1	C_{Ix} F_{Iy}	C_{IIx} F_{IIy}	
Γ_3	1	1	-1	-1	1	-1	-1	F_{Ix} C_{Iy}	F_{IIx} C_{IIy}	
Γ_4	1	-1	-1	1	-1	-1	1	F_{Iz}	F_{IIz}	
Γ_5	1	1	1	-1	-1	-1	-1	A_{Ix} G_{Iy}	A_{IIx} G_{IIy}	
Γ_6	1	-1	1	-1	1	-1	1	A_{Iz}	A_{IIz}	
Γ_7	1	1	-1	-1	-1	1	1	G_{Iz}	G_{IIz}	
Γ_8	1	-1	-1	1	1	1	-1	G_{Ix} A_{Iy}	G_{IIx} A_{IIy}	

T A B L E A U 14

Transformation des spins des atomes en position 4d
à travers les éléments de symétrie du groupe Pbcm

Eléments spins	E	2_x	2_{1y}	2_{1z}	$\bar{1}$	$\bar{1}.2_x$	$\bar{1}.2_{1y}$	$\bar{1}.2_{1z}$
S_{1x}	S_{1x}	S_{4x}	$-S_{3x}$	$-S_{2x}$	S_{2x}	S_{3x}	$-S_{4x}$	$-S_{1x}$
S_{1y}	S_{1y}	$-S_{4y}$	S_{3y}	$-S_{2y}$	S_{2y}	$-S_{3y}$	S_{4y}	$-S_{1y}$
S_{1z}	S_{1z}	$-S_{4z}$	$-S_{3z}$	S_{2z}	S_{2z}	$-S_{3z}$	$-S_{4z}$	S_{1z}

b - Recherche et description de la structure de TbAl

L'énergie est invariante dans les opérations de symétrie du groupe cristallographique; celle d'origine magnétique, si elle est du second ordre dans les spins, s'exprime par la somme des invariants du second ordre appartenant à une même représentation, c'est-à-dire par les produits deux à deux des vecteurs de base de la représentation considérée. En conséquence, la structure magnétique met en évidence les vecteurs de base qui sont directement reliés à la configuration des moments. Comme les distances entre les atomes de terbium voisins de même site sont comparables à celles entre les atomes de terbium voisins de sites différents, les atomes du premier site sont couplés magnétiquement aux atomes du second site. Donc, seuls les vecteurs de base appartenant à une même représentation coexistent dans la structure magnétique.

Nous avons montré précédemment que la structure magnétique n'est pas colinéaire : les vecteurs de base correspondant aux représentations Γ_1 , Γ_4 , Γ_6 , ou Γ_7 ne sont pas représentatifs de la structure magnétique. Il reste seulement les vecteurs de base ayant des composantes suivant les directions x et y. La forte intensité de la raie $\frac{1}{2} 0 0$ permet de rejeter les vecteurs F_x , C_y et A_x , G_y car les facteurs de structure géométriques des arrangements g ou c sont nuls pour cette raie, ceux des arrangements f et a sont forts mais la direction correspondant à ces arrangements étant l'axe x, le facteur géométrique donne une intensité faible à cette raie. La configuration correspondant à la représentation Γ_8 ne peut rendre compte des intensités observées. Finalement la structure magnétique de TbAl doit être associée à la représentation Γ_2 . Les moments magnétiques sont parallèles au plan (001).

La structure magnétique de TbAl a été projetée sur le plan (001) dans la figure 17. On constate que les configurations c_{Ix} , f_{Iy} , c_{IIx} et f_{IIy} sont directement liées à l'arrangement des prismes trigonaux formés par les atomes de terbium. Les plans médiateurs de ces prismes forment un angle φ_0 de 51° avec le plan (010). Les moments des atomes de terbium dans chacun des sites cristallographiques sont caractérisés par leurs grandeurs m_{ITb} ou m_{IITb} et par les angles φ_I ou φ_{II} que les moments font avec la direction [100] (figure 17). Un premier calcul avec $m_I = m_{II} = m_{Tb^{3+}}^{\text{théor.}} = 9\mu_B$ et $\varphi_I = \varphi_{II} = 51^\circ$ a fourni un accord assez satisfaisant entre les intensités calculées et observées à $4,2^\circ\text{K}$. Un affinement sur les valeurs des angles φ_I et φ_{II} conduit aux résultats suivants : $\varphi_I = 52^\circ$ et $\varphi_{II} = 60^\circ$.

En utilisant un facteur de forme du terbium semblable à celui observé dans le terbium métallique par Steinsvoll et al⁽⁶³⁾, le moment magnétique du terbium mesuré à $4,2^\circ\text{K}$ est $8,8 \mu_B$. Dans le tableau 11, nous comparons les intensités calculées à l'aide de ces valeurs avec celles observées à $4,2^\circ\text{K}$. Dans le tableau 15 nous avons comparé les intensités calculées pour différents couples φ_I , φ_{II} à celles observées afin de montrer la dépendance étroite des intensités avec les valeurs des angles.

Sur la figure 17, on remarque que les séries d'atomes 6, 2, 1, 8, 5, 4, 3, 7 forment des chaînes qui se propagent suivant la direction [010]. Les moments, presque tangents à ces chaînes, sont antiparallèles d'une chaîne à l'autre.

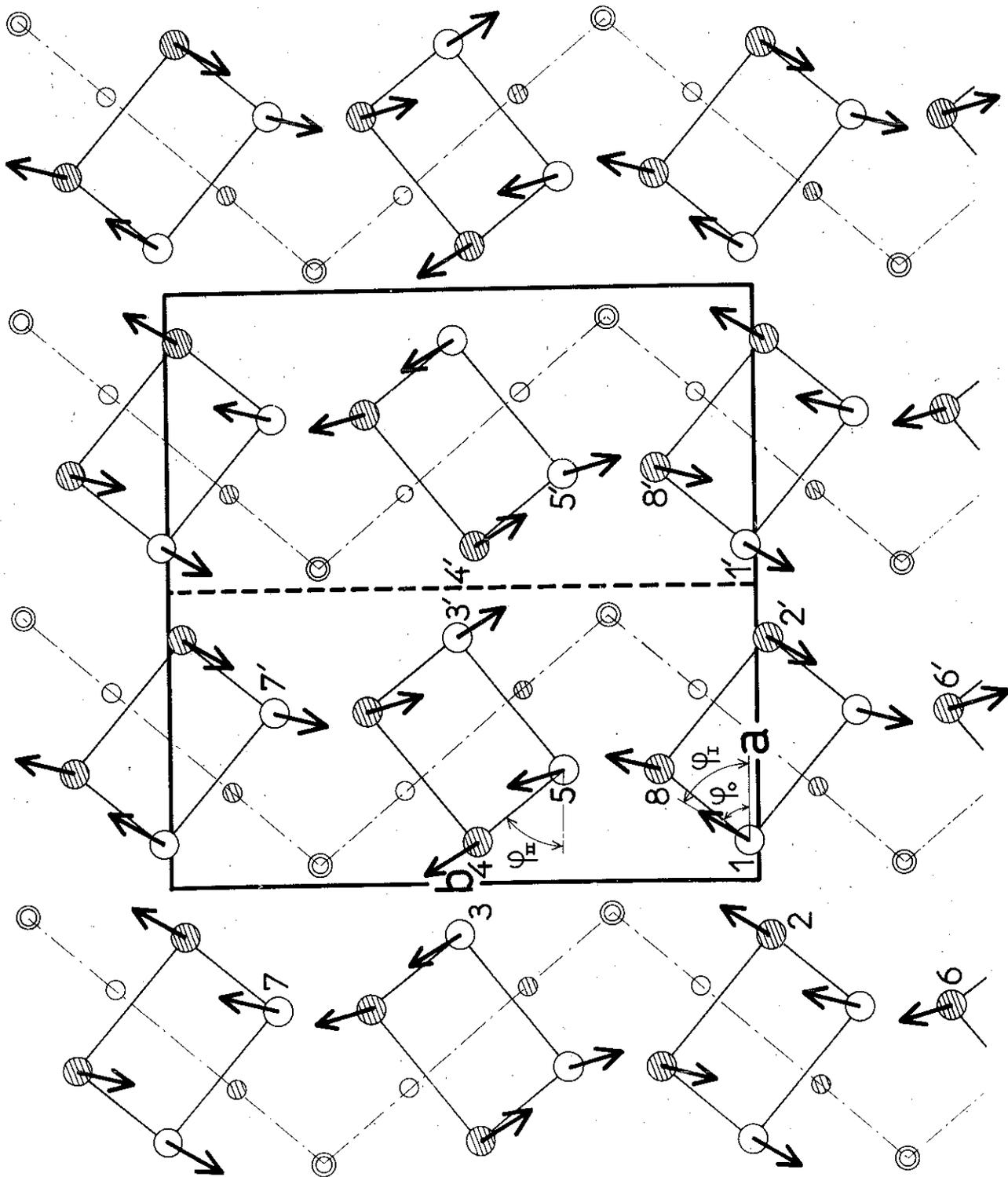


Fig. 17 : Structure magnétique de TbAl

T A B L E A U 15

Intensités magnétiques des quatre premières
raies en fonction de φ_I et φ_{II}

φ_I \ φ_{II} \ I_M	$\frac{1}{2} 0 0$	$\frac{1}{2} 1 0$	$\frac{1}{2} 2 0 + \frac{1}{2} 0 1$	$\frac{3}{2} 0 0 + \frac{1}{2} 2 1$ $+ \frac{3}{2} 1 0 + \frac{1}{2} 3 0$
51° 51°	151	310	212	335
56° 56	172	297	186	298
60° 52°	179	263	227	274
52° 60°	163	330	151	326
Intensités observées à 4,2°K	164	330	152	322

A 47°K, la configuration des moments est la même
qu'à 4,2°K; les angles φ_I et φ_{II} ont les mêmes valeurs,
seul le moment des atomes de terbium est plus faible :

$$m_{Tb} = 6,4 \mu_B.$$

CHAPITRE IV

PROPRIETES ET STRUCTURES MAGNETIQUES DES AUTRES COMPOSES DU TYPE DyAl

1 - ETUDE DES COMPOSES NdAl, GdAl et DyAl

a - Propriétés et structure magnétique de NdAl

Les aimantations du composé NdAl ont été mesurées à des températures allant de 1,4 à 280°K dans des champs magnétiques allant jusqu'à 70 kOe. Sur la figure 18 nous avons représenté à titre d'exemple la courbe d'aimantation obtenue à 4,2°K sous champs forts. A toutes les températures, l'aimantation varie de la même façon, linéairement avec le champ appliqué.

L'inverse de la susceptibilité moléculaire, tracé sur la figure 19, commence par décroître lorsque la température croît; il passe par un minimum qui détermine la température de Néel à 29°K. Aux températures supérieures, il suit une loi de Curie-Weiss; la température de Curie paramagnétique ainsi définie est de - 4°K. Le moment effectif déduit de la constante de Curie moléculaire est de $3,53 \mu_B$, valeur en bon accord avec celle calculée pour le néodyme considéré comme un ion libre trivalent.

Nous avons étudié la structure magnétique de ce composé par diffraction neutronique. A 77°K, nous n'avons observé que la diffusion nucléaire des neutrons. Les valeurs

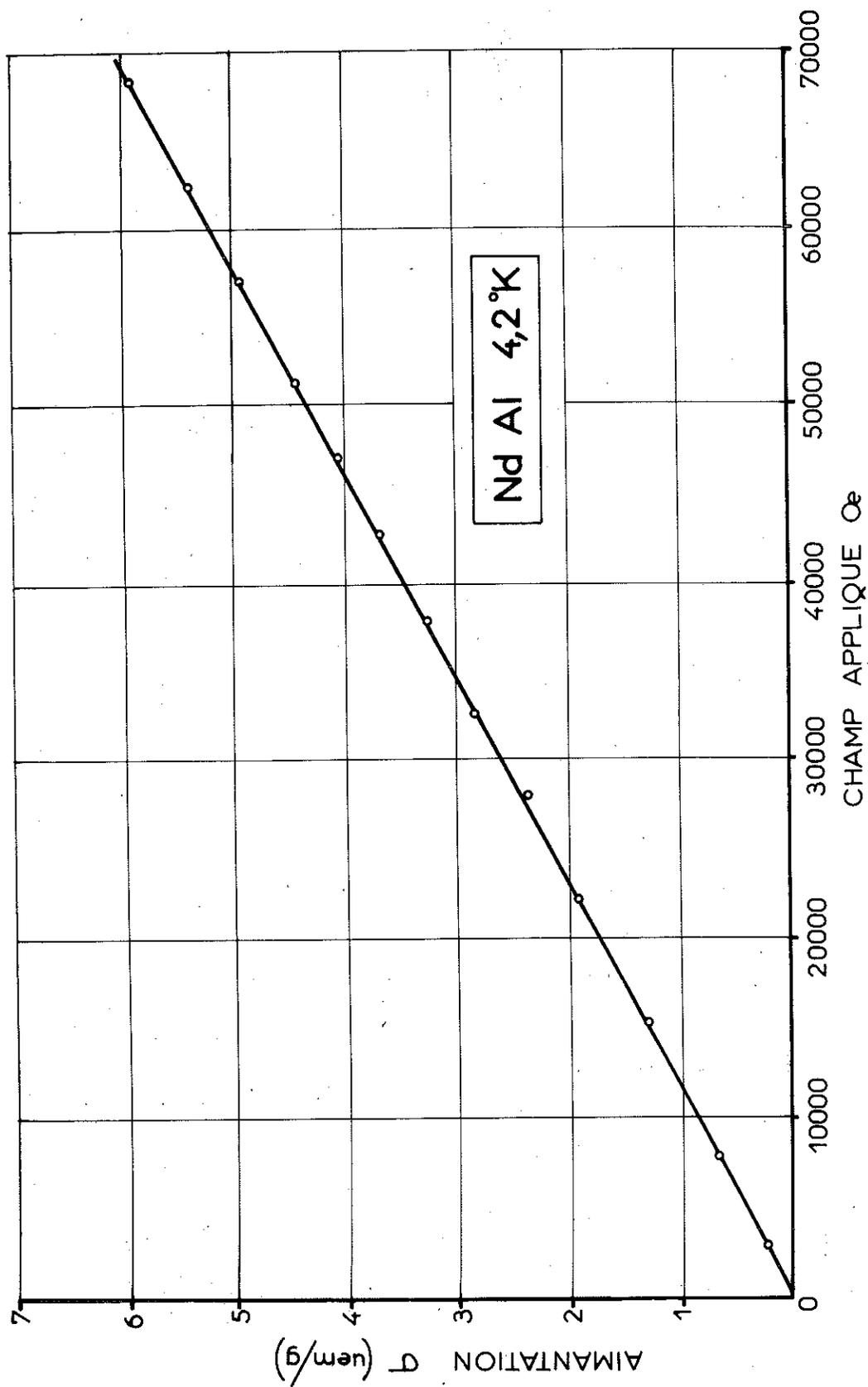


Fig. 18 : Aimantation de NdAl à 4,2°K

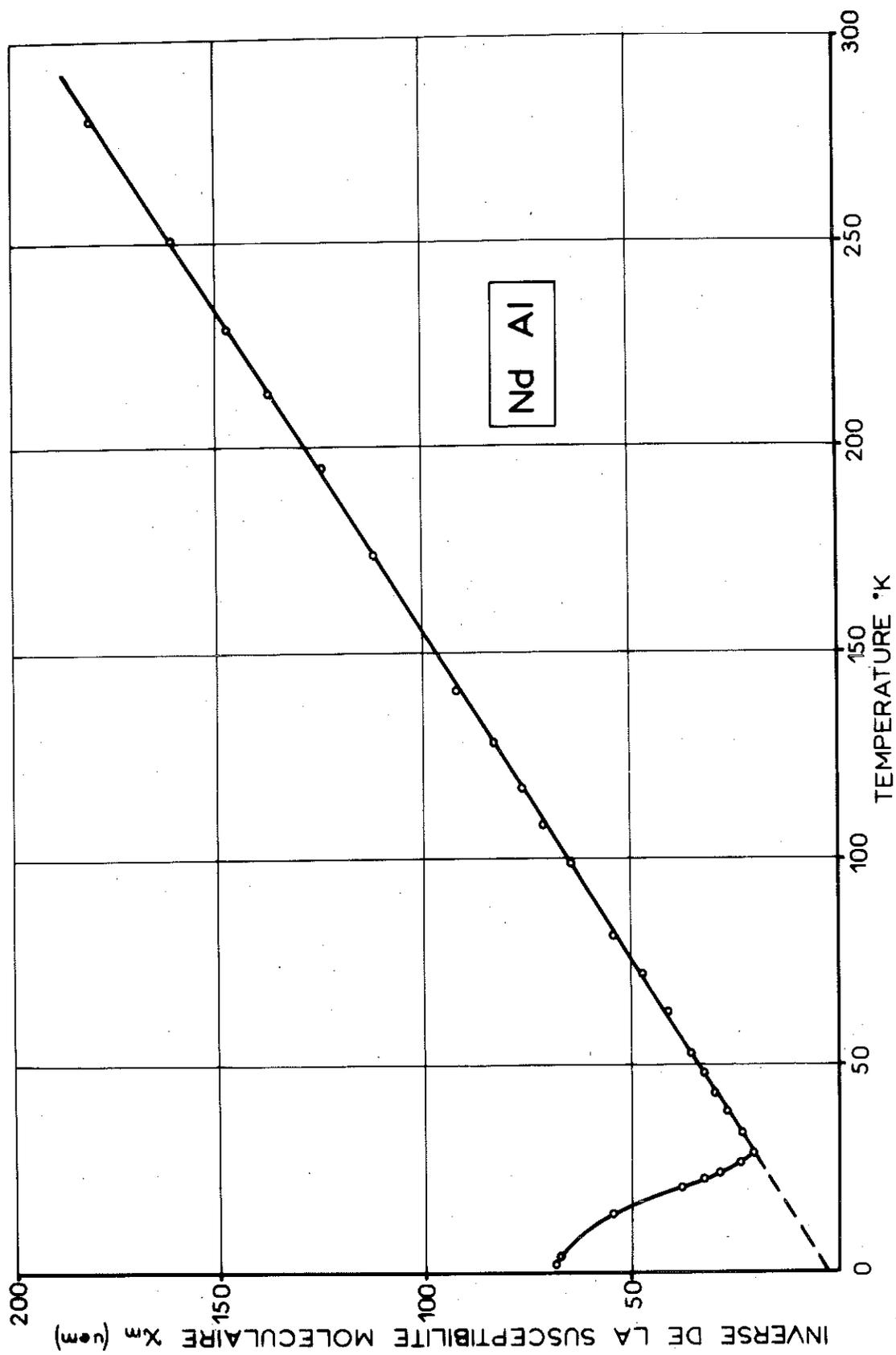


Fig. 19 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de NdAl

des intensités mesurées et de celles calculées à partir des paramètres de position des atomes dans la maille et des longueurs de diffusion $b_{Nd} = 0,72 \cdot 10^{-12}$ cm et $b_{Al} = 0,35 \cdot 10^{-12}$ cm sont données dans le tableau 16. Le facteur de confiance obtenu est de 4,5 %. A 4,2°K le diagramme présente de fortes raies de surstructure d'origine magnétique. Il est analogue à celui observé à la même température pour TbAl. Ces deux composés ont donc la même structure magnétique. En utilisant un facteur de forme semblable à celui observé dans Nd_2O_3 par Koehler et Wollan⁽⁶⁴⁾ et en utilisant les mêmes notations pour les angles que font les moments avec la direction [100] le meilleur accord entre les intensités observées et celles calculées a été obtenu pour $\varphi_I = 52^\circ$, $\varphi_{II} = 58^\circ$ et $m_I = m_{II} = 2,67 \mu_B$. Le facteur de confiance est alors de 4 % (tableau 16).

Comme dans TbAl, les moments magnétiques sont presque tangents aux chaînes d'atomes 6 2 1 8 5 4 3 7 et sont antiparallèles d'une chaîne à l'autre (figure 17).

b - Composés GdAl et DyAl

Les composés GdAl et DyAl ont des comportements magnétiques analogues. Nous avons tracé les variations thermiques des inverses des susceptibilités initiales de ces deux composés. Elles suivent des lois de Curie - Weiss au-dessus de 208°K pour GdAl (figure 20) et de 92°K pour DyAl (figure 21). Au-dessous de ces températures elles s'écartent de cette loi, passent par un minimum qui définit les différentes températures d'ordre : 42°K pour GdAl, 20°K pour DyAl. Pour GdAl cette variation présente ensuite un maximum à 10°K,

T A B L E A U 16

Intensités nucléaires et magnétiques
observées et calculées de NdAl

h	k	l	0	77°K		4,2°K			
				I _{Mcal}	I _{Obs}	I _{Mcal}	I _{Mcal} + I _{Mcal}	I _{Obs}	
0	1	0	2,80	0		0	0		
1/2	0	0	2,81	-		14,9	14,9	15	
1/2	1	0	3,97	-		32	32	33	
0	2	0	5,60	0,3		0	0		
1	0	0	5,63	0,1		0	0	n.o.	
0	0	1	5,73	0		0	0	n.o.	
1/2	2	0	6,27	-		15,3			
1	1	0	6,29	0,5		0			
1/2	0	1	6,38	0		1,1	16,4	16,9	13
0	1	1	6,38	0		0			
1/2	1	1	6,98	-		0,3		0,3	n.o.
1	2	0	7,95	6,0	} 7,5	0			
0	2	1	8,02	1,5		0			
1	0	1	8,05	0		0			
0	3	0	8,41	0		0			
3/2	0	0	8,46	-		6,6	26,3	36,8	42
1/2	2	1	8,51	-		10,3			
1	1	1	8,52	3,0		0			
1/2	3	0	8,88	-		5,3			
3/2	1	0	8,92	-		5,1			
1	2	1	9,82	21,6	} 21,7	0			
1	3	0	10,15	0,1		0			
3/2	2	0	10,17	-		1,8			
0	3	1	10,20	0		0	96,0	117,7	121
3/2	0	1	10,24	-		8,3			
1/2	3	1	10,59	-		28,8			
3/2	1	1	10,63	-		56,5			
0	4	0	11,25	4,4		0			
2	0	0	11,32	0,1		0			
0	0	2	11,52	65,9		0			
1/2	4	0	11,60	-	} 251,1	1,2			
2	1	0	11,66	24,2		0			
1	3	1	11,68	156,5		0	103,7	354,6	344
3/2	2	1	11,70	-		11,2			
0	1	2	11,86	0		0			
1/2	0	2	11,87	-		27,6			
3/2	3	0	11,98	-		7,2			
1/2	1	2	12,20	-		56,5			
1	4	0	12,61	78,1		0			
2	2	0	12,66	31,2		0			
0	4	1	12,66	73,9		0			
2	0	1	12,72	0		0			
0	2	2	12,84	39,9		0			
1	0	2	12,86	30,4	} 463,1	0	47,5	510,6	539
1/2	4	1	12,98	-		13,6			
2	1	1	13,03	100,9		0			
1/2	2	2	13,16	-		31,8			
1	1	2	13,17	18,7		0			
3/2	3	1	13,31	-		2,1			

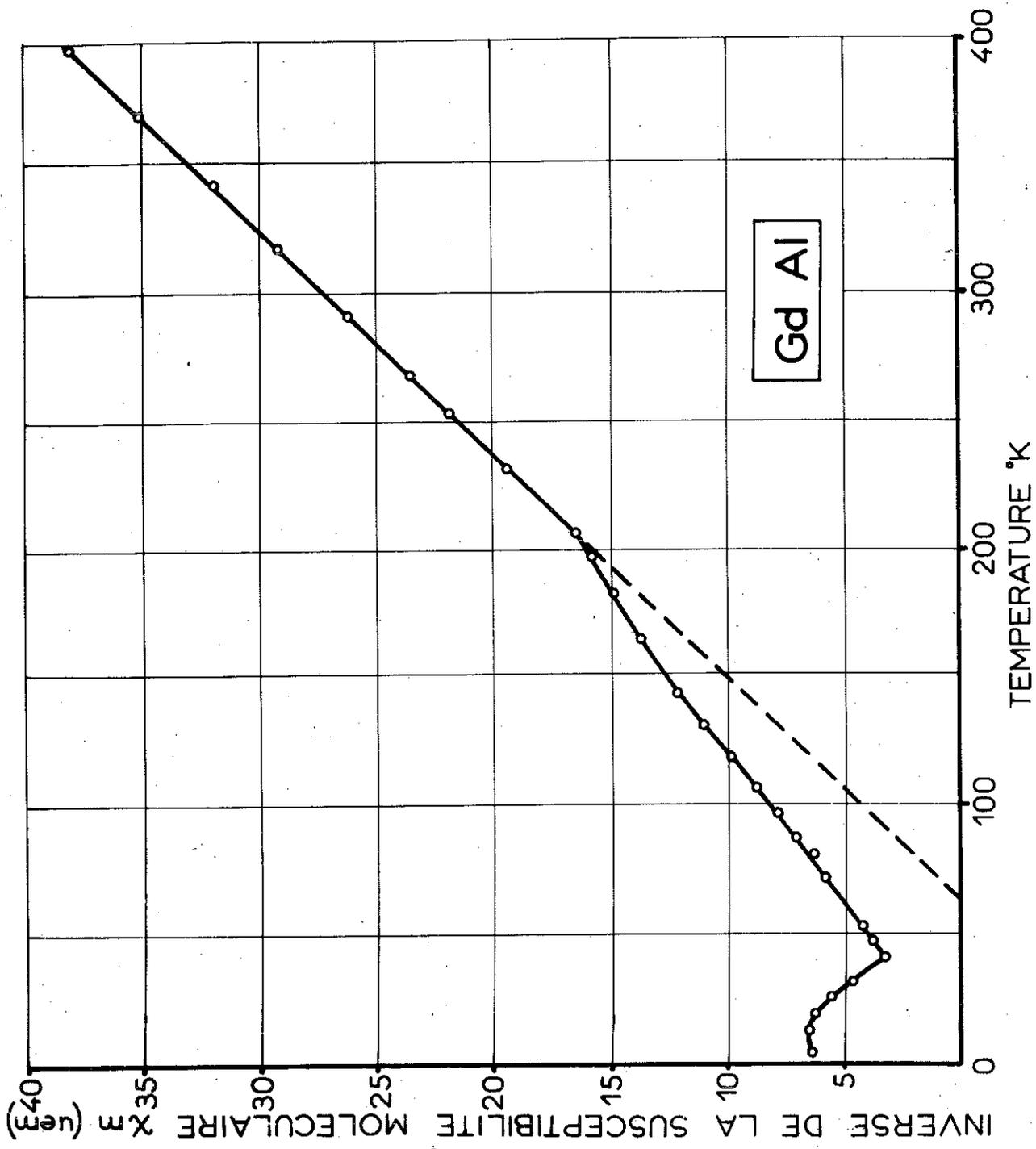


Fig. 20 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de GdAl

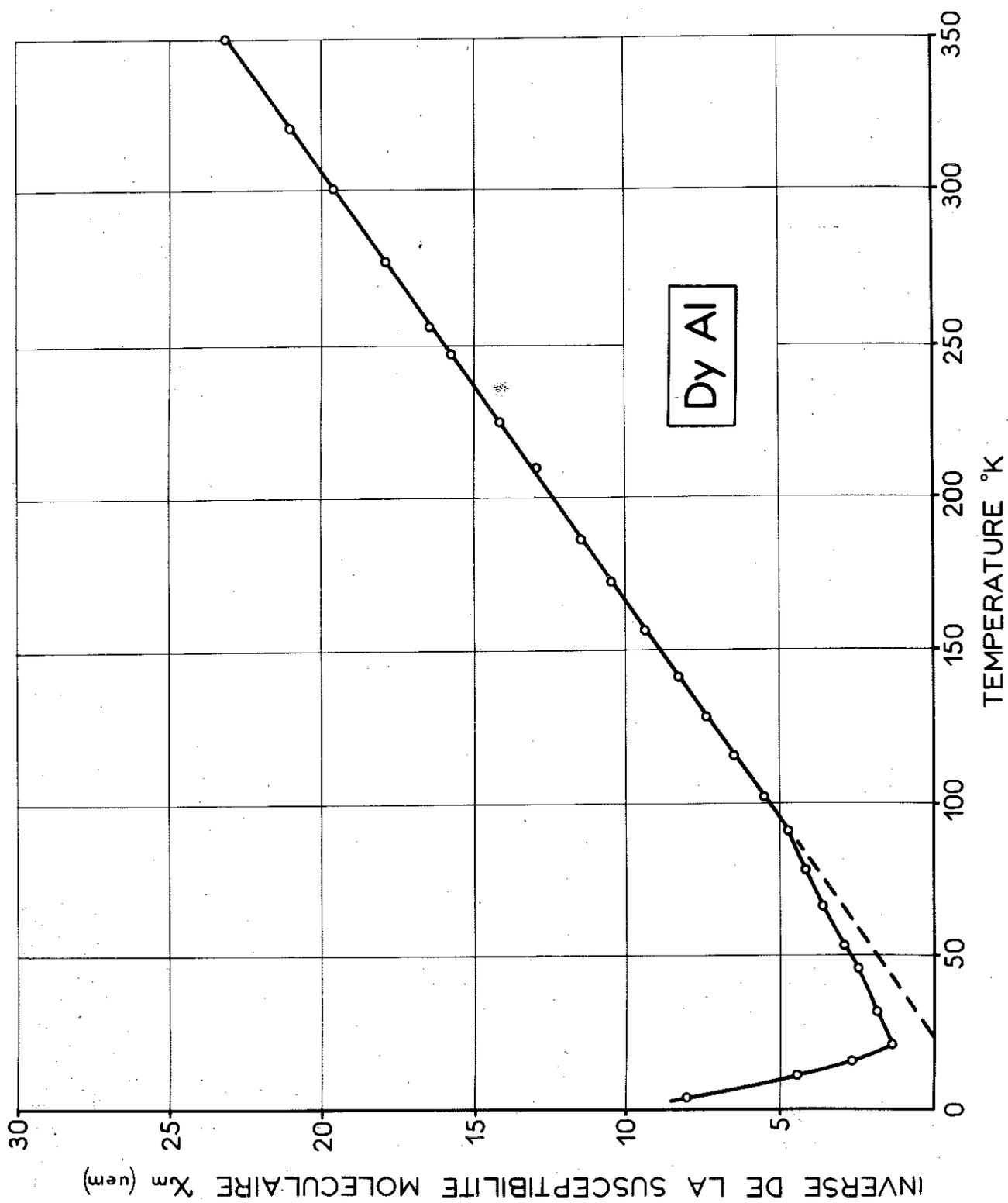


Fig. 21 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de DyAl

analogue à celui observé sur TbAl. L'écart à la loi de Curie-Weiss peut être attribué à un ordre à courte distance semblable à celui observé dans TbAl. Les températures de Curie paramagnétiques sont respectivement de 64°K et 25°K. Les constantes de Curie permettent de définir des moments effectifs de 8,15 μ_B et 10,6 μ_B en bon accord avec ceux des ions libres trivalents correspondants.

A la différence de TbAl et NdAl qui en-dessous de leur température d'ordre avaient une variation linéaire de leur aimantation en fonction du champ appliqué, GdAl (figure 22) et DyAl (figure 23) présentent un caractère métamagnétique. En champ faible, l'aimantation croît linéairement avec le champ; au-dessus d'un champ seuil elle croît rapidement et tend ensuite à se saturer. Nous avons défini le champ seuil comme le champ obtenu par l'intersection de la tangente d'inflexion avec l'axe des abscisses. Il est à 4,2°K de 36000 Oe pour GdAl et de 19000 Oe pour DyAl. La transition est beaucoup plus brutale pour GdAl que pour DyAl. En champ décroissant la transition présente un léger hystérésis. Pour le composé avec le gadolinium, le moment à saturation obtenu par extrapolation à 4,2°K est de 7,0 μ_B , soit une valeur rigoureusement égale à la valeur théorique du moment à saturation absolue. Pour le composé avec le dysprosium, la valeur atteinte est seulement de 5,60 μ_B .

Nous avons espéré pouvoir déterminer la structure magnétique de DyAl et dans ce but effectué des diagrammes de diffraction neutronique sur ce composé. Malheureusement, dans les diagrammes obtenus au réacteur Siloé, les intensités diffusées sont très faibles en raison de la forte concentration dans l'échantillon d'atomes de dysprosium très absorbants.

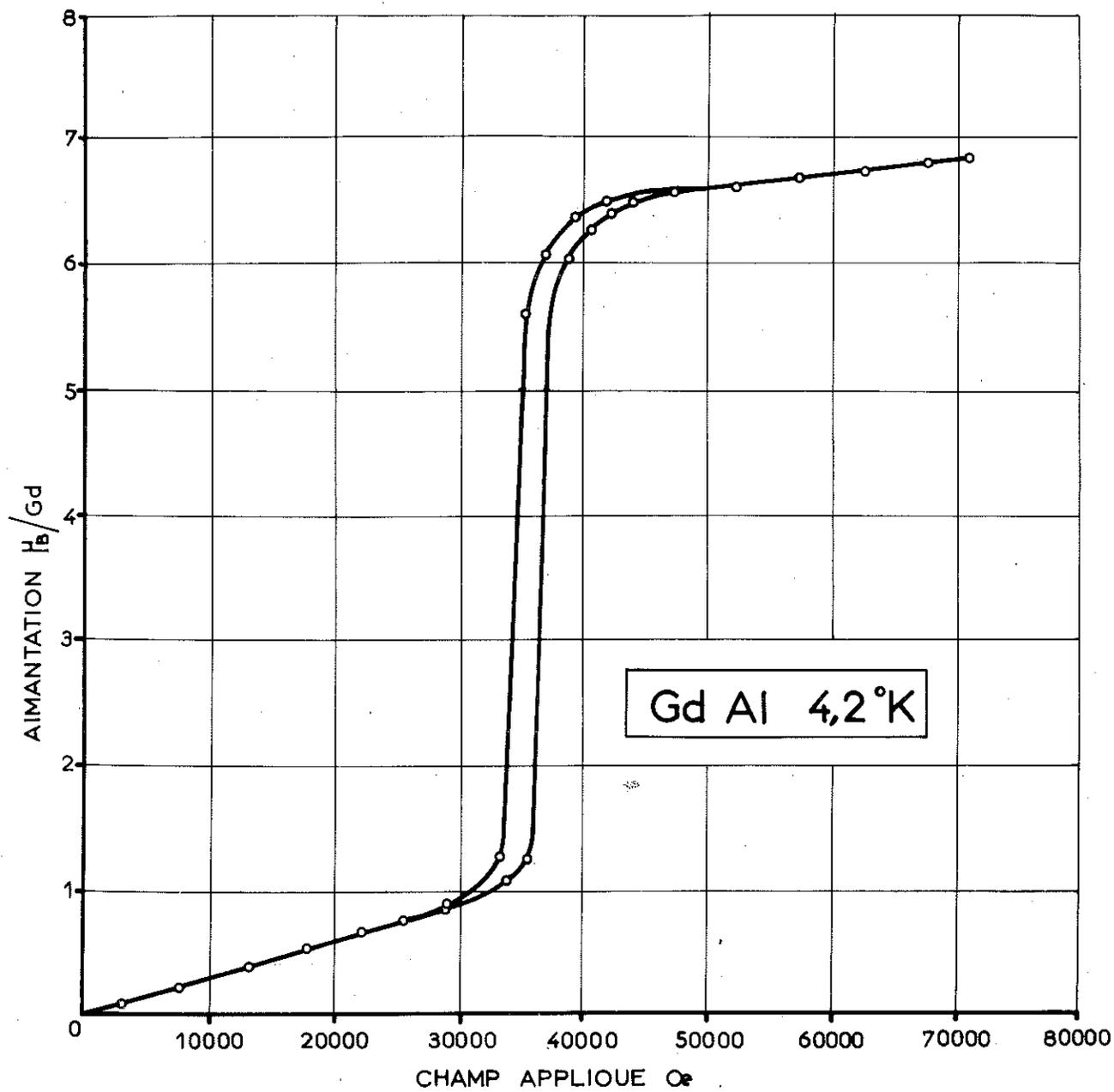


Fig. 22 : Aimantation de GdAl à 4,2°K

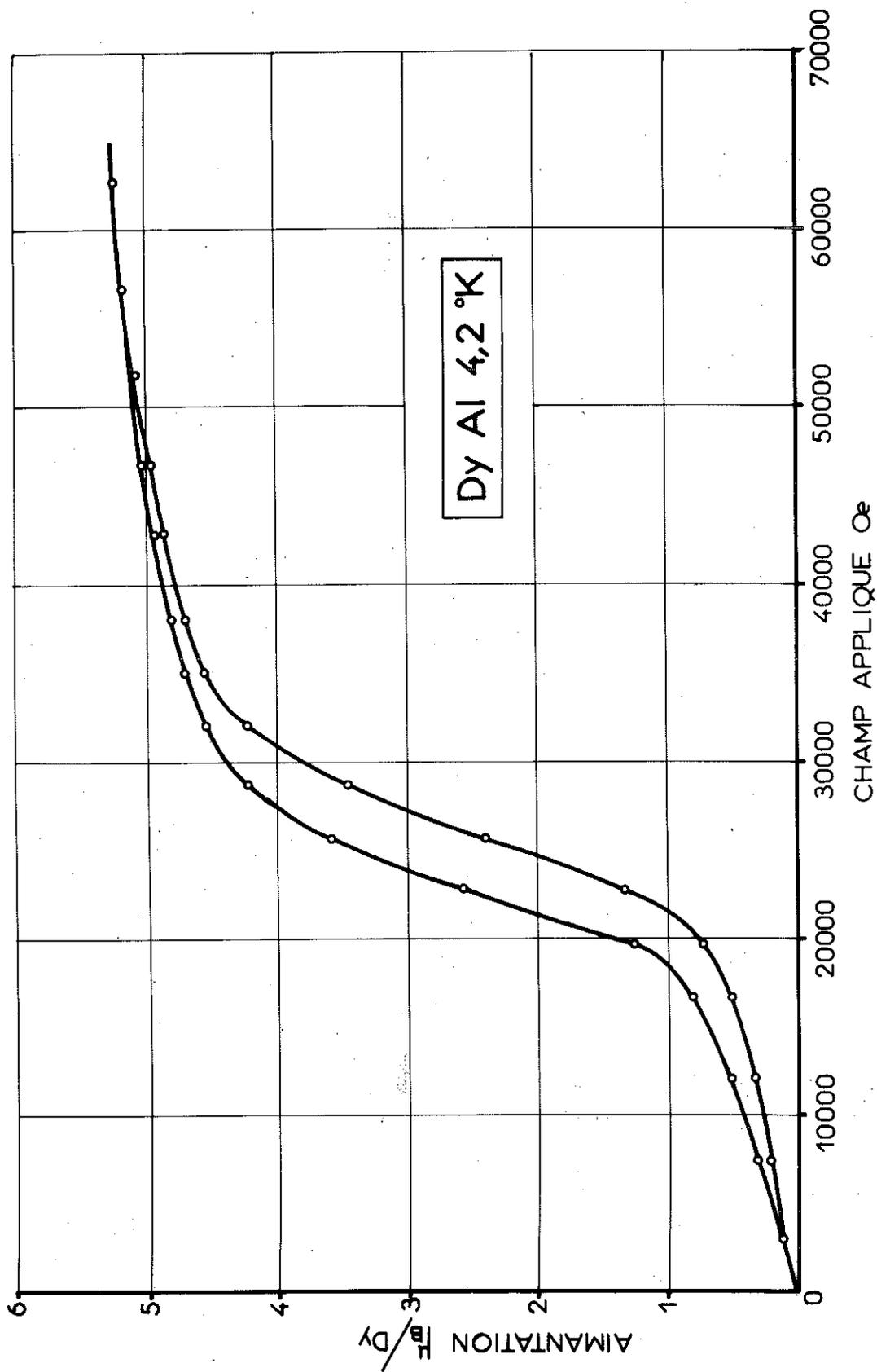


Fig. 23 : Aimantation de DyAl à 4,2°K

Il ne nous a pas été possible à partir des mesures trop imprécises obtenues d'aboutir à des résultats probants. Les atomes de gadolinium étant environ dix fois plus absorbants que ceux de dysprosium, aucune expérience de diffraction neutronique n'a été tentée sur GdAl.

2 - COMPOSE HoAl⁽⁶⁵⁾

a - Propriétés magnétiques

Les aimantations σ ont été mesurées à des températures T entre 2 et 274°K dans des champs magnétiques H allant jusqu'à 70 kOe. A des températures supérieures à 40°K les variations (σ, H) sont linéaires. La variation thermique (figure 24) de l'inverse de la susceptibilité moléculaire χ_m définit un point de Curie paramagnétique de + 17°K et une constante de Curie de 14,40 en parfait accord avec la valeur calculée pour l'holmium considéré comme un ion libre trivalent. Aux températures inférieures à 25°K, les variations isothermes (σ, H) mettent en évidence un fort ferromagnétisme, avec un champ coercitif inférieur à une cinquantaine d'oersteds et une aimantation rémanente qui par extrapolation s'annule à 26°K. Dans les champs forts (figure 25), l'aimantation se sature difficilement; aux températures inférieures à 20°K, on observe que, dans la zone de champs étudiée, l'aimantation varie avec le champ H suivant une loi de la forme $\sigma = \sigma_s [1 - (a/H^2)]$, qui permet de déterminer graphiquement l'aimantation spontanée σ_s à chaque température. Par extrapolation jusqu'à 0°K, on déduit la valeur de l'aimantation à saturation absolue σ_0 , égale à $7,1 \pm 0,2 \mu_B$ par atome d'holmium. Aux températures comprises entre 20°K et le point de Curie, un terme d'aimantation linéaire avec le champ se superpose au moment ferromagnétique.

INVERSE DE LA SUSCEPTIBILITE MOLECULAIRE χ_m (nem)

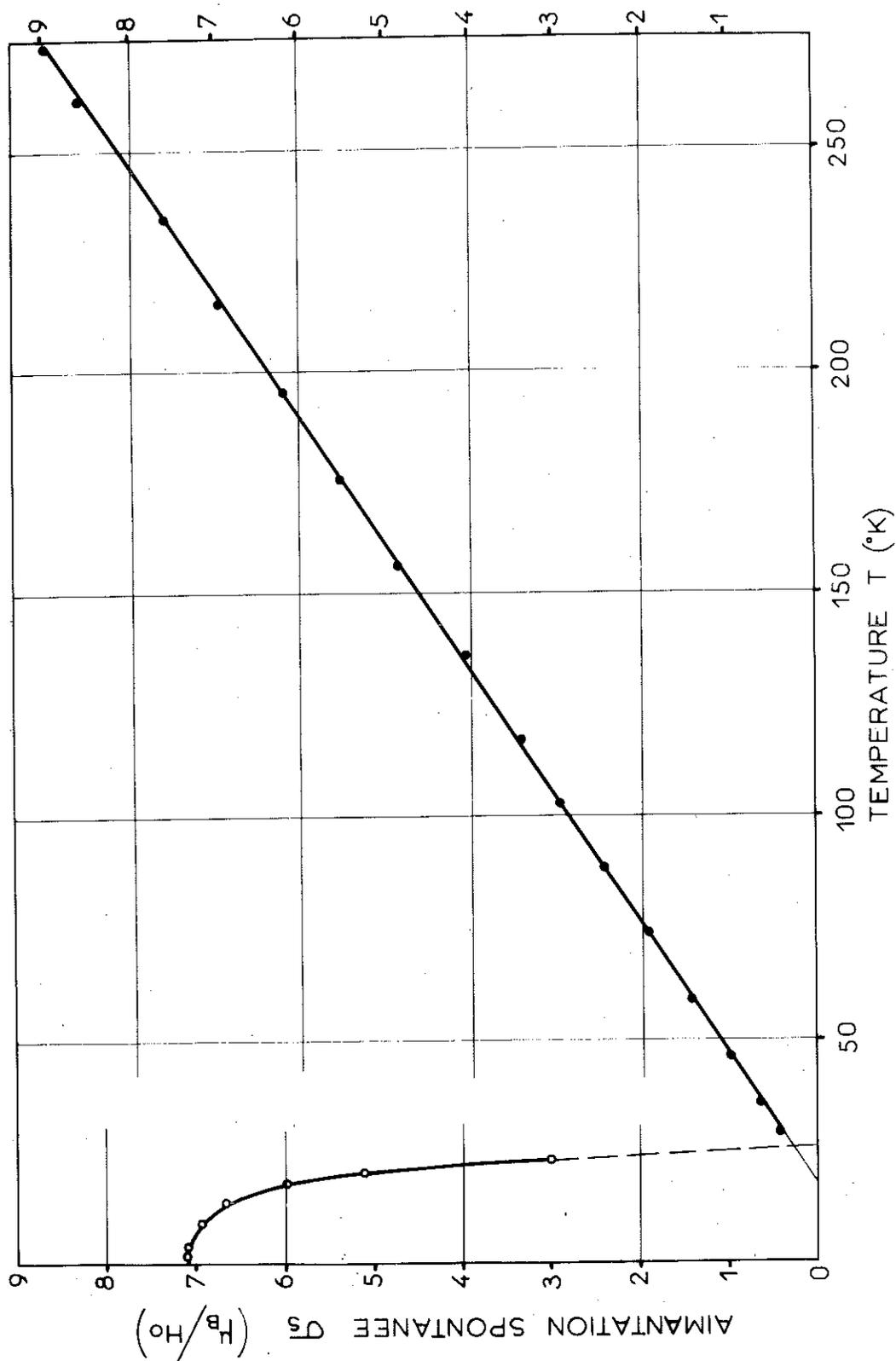


Fig. 24 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de HoAl

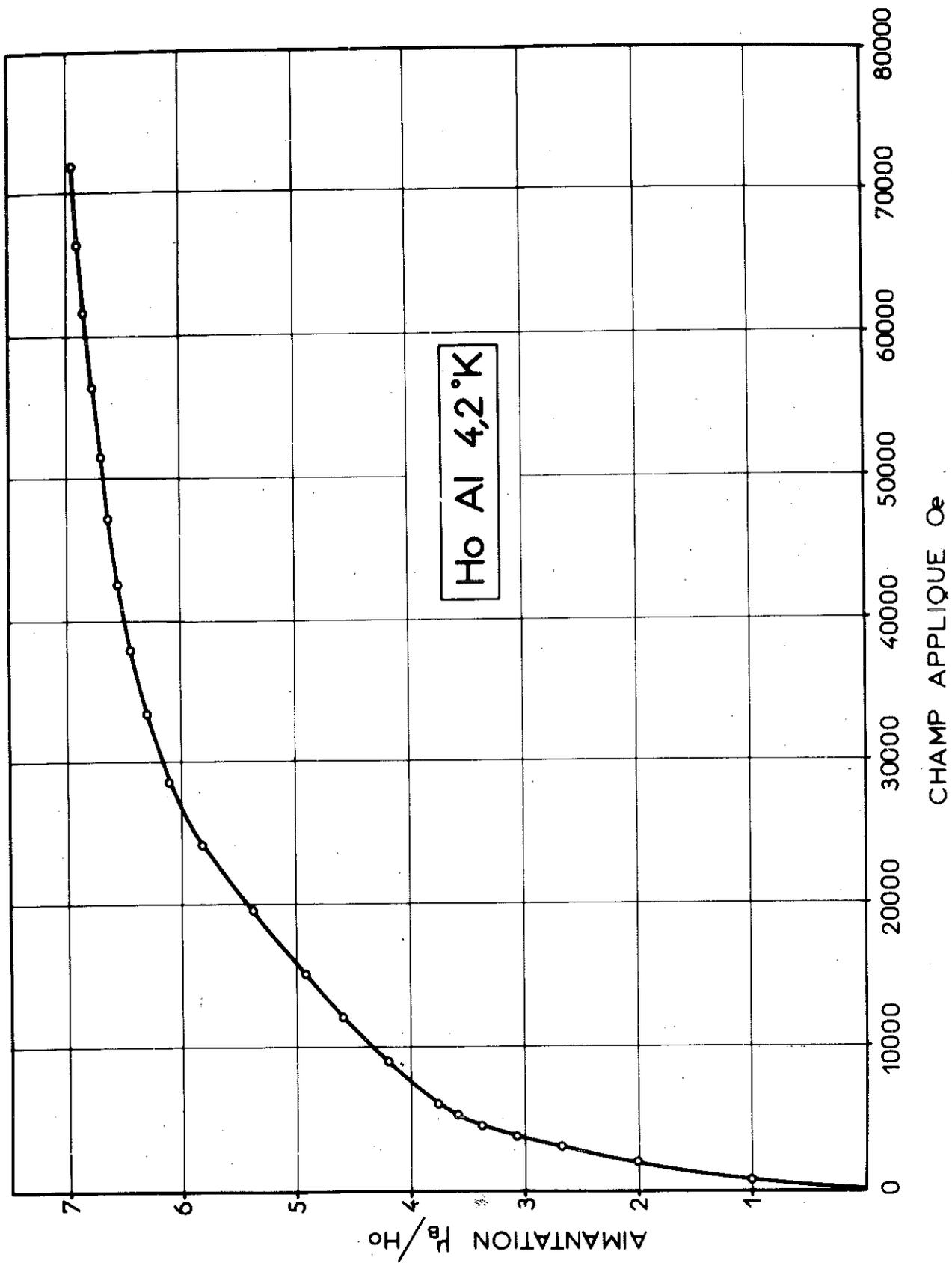


Fig. 25 : Aimantation de HoAl à 4,2°K

b - Structure magnétique de HoAl

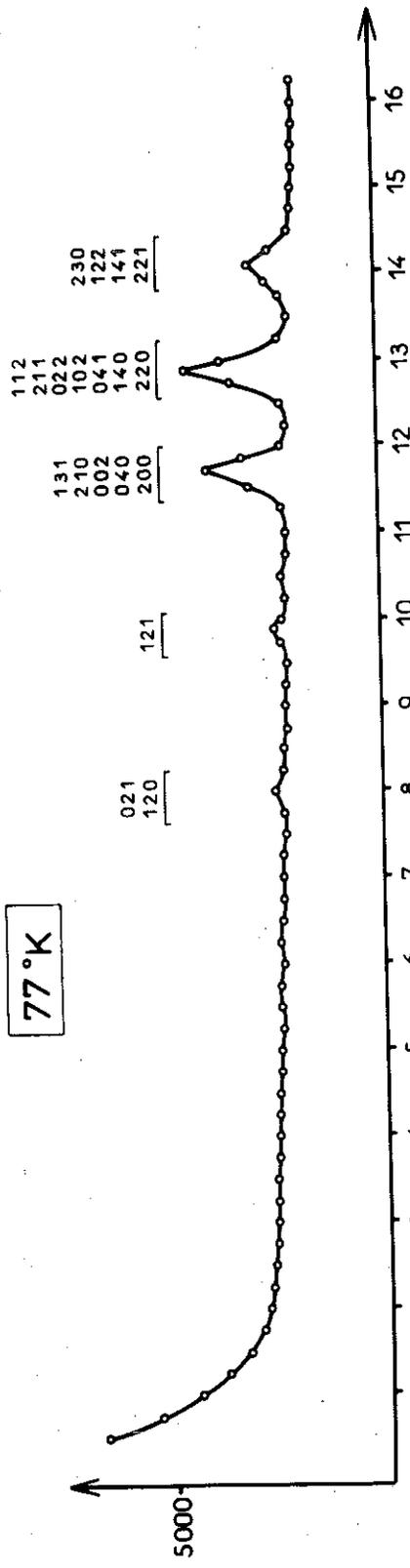
Afin d'interpréter le comportement magnétique de HoAl, seul composé ferromagnétique de la série, nous avons déterminé sa structure magnétique. Nous avons effectué des diagrammes de diffraction neutronique à 4,2 et 77°K (figure 26). Les raies de diffraction à 77°K s'indexent dans la maille cristallographique orthorhombique de paramètres $a = 5,80 \text{ \AA}$, $b = 11,39 \text{ \AA}$, $c = 5,62 \text{ \AA}$. Leurs intensités s'interprètent par la diffusion nucléaire des neutrons (tableau 17).

Le facteur de confiance obtenu est

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}|}{\sum I_{\text{cal}}} = 4 \%$$

Dans le diagramme enregistré à 4,2°K, température inférieure à la température de Curie du composé, la diffusion magnétique cohérente des neutrons entraîne une très forte augmentation de toutes les raies observées à 77°K et l'apparition de raies supplémentaires de surstructure qui s'indexent dans la même maille orthorhombique; les règles d'extinction du groupe Pbcm ne sont alors plus observées. Les raies magnétiques de surstructure sont caractéristiques d'un ordre antiferromagnétique des moments des atomes d'holmium alors que l'augmentation de l'intensité des autres raies est caractéristique d'un ordre ferromagnétique. En conséquence, la structure magnétique de HoAl n'est pas collinéaire. Elle est définie à l'aide du vecteur de propagation, $K = 0$. Pour la déterminer, nous utilisons la méthode macroscopique précédemment décrite.

77°K



4,2°K

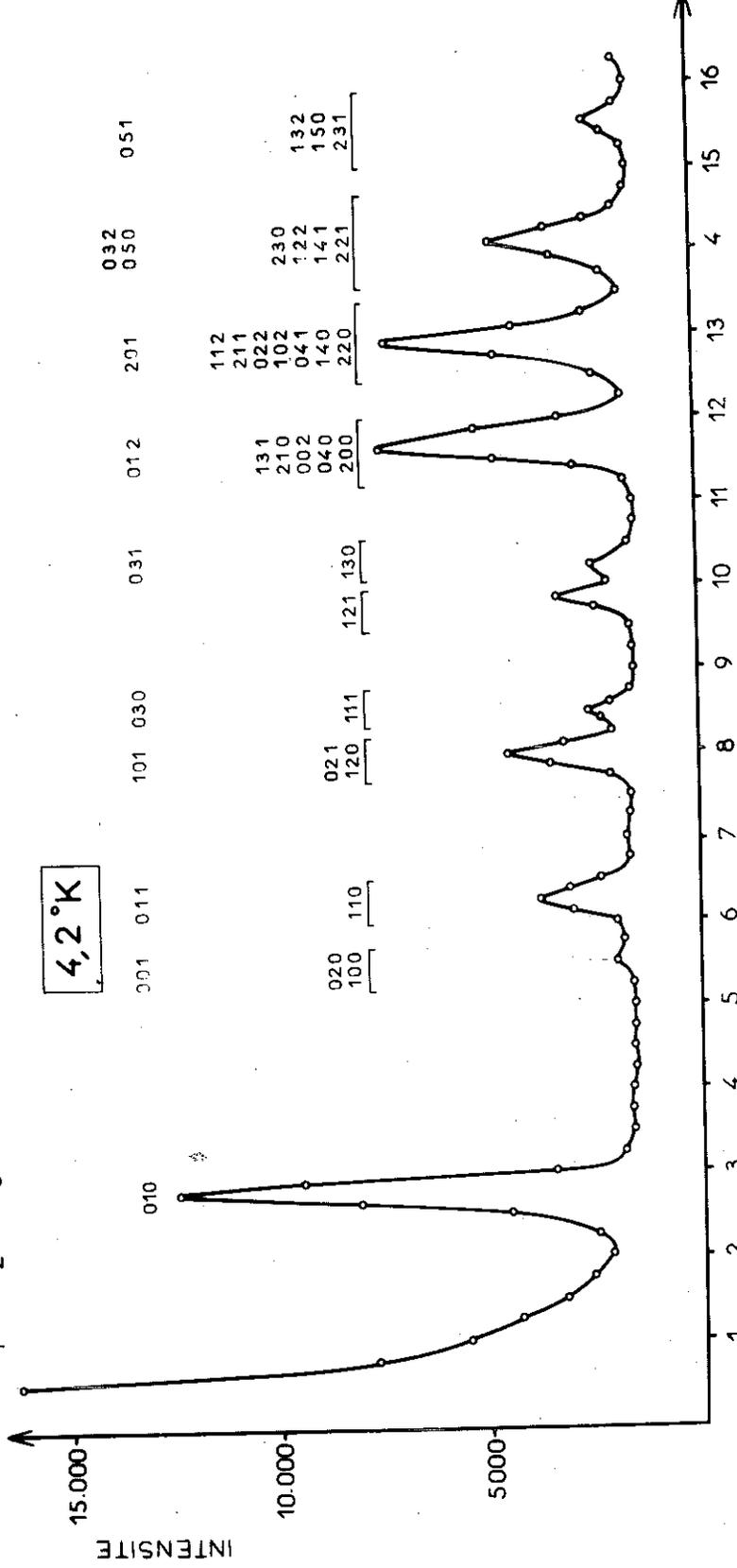


Fig. 26 : Diagrammes de diffraction neutronique de HoAl

T A B L E A U 17

Intensités nucléaires et magnétiques
observées et calculées de HoAl

h	k	l	e	77°K		4,2°K			
				I _{Mcal}	I _{Nobs}	I _{Mcal}	I _{Mcal} + I _{Ncal}	I _{obs}	
0	1	0	2,84	0		113	113	113	114
1	0	0	5,56	0,3		18			
0	2	0	5,69	0,8		0			
0	0	1	5,74	0		0	132	135	137
1	1	0	6,25	1,7		93			
0	1	1	6,41	0		21			
1	2	0	7,97	11,7		161			
1	0	1	8,01	0		15			
0	2	1	8,10	3,7		61	312	334	318
1	1	1	8,51	6,6		67			
0	3	0	8,56	0		8			
1	2	1	9,85	33,9	2°	175			
1	3	0	10,23	0,2		106	290	324	316
0	3	1	10,33	0		9			
2	0	0	11,18	0,1		0			
0	4	0	11,44	5,9		0			
0	0	2	11,55	91,9	341,9	366			
2	1	0	11,55	32,3		137	966	1308	1322
1	3	1	11,76	211,7		283			
0	1	2	11,90	0		180			
2	2	0	12,58	38,3		63			
2	0	1	12,60	0		46			
1	4	0	12,76	95,2		27			
0	4	1	12,84	97,5	588,3	57	988	1576	1520
1	0	2	12,85	33,7		30			
0	2	2	12,91	46,4		14			
2	1	1	12,93	250,4		600			
1	1	2	13,17	26,8		151			
2	2	1	13,87	29,2		104			
1	4	1	14,03	35,9	245,9	280			
1	2	2	14,09	143,6		292	761	1007	1001
2	3	0	14,15	37,2		2			
0	5	0	14,36	0		68			
0	3	2	14,44	0		15			
2	3	1	15,32	3,7		10			
1	5	0	15,45	3,3	14,2	1	271	285	282
0	5	1	15,51	0	n.o.	81			
1	3	2	15,52	7,2		179			
2	4	0	16,11	0,6					

Les représentations irréductibles associées au vecteur de propagation $K = 0$ sont les mêmes que celles associées au vecteur $K = \frac{1}{2} 0 0$; les vecteurs de base sont aussi identiques (tableau 18).

T A B L E A U 18

Vecteurs de base associés au vecteur $K = 0$ dans Pbcm,
les atomes étant en position 4d

Représentations	Vecteurs de base	
	Atomes site I	Atomes site II
Γ_1	C_{Iz}	C_{IIz}
Γ_2	$C_{Ix} \quad F_{Iy}$	$C_{IIx} \quad F_{IIy}$
Γ_3	$F_{Ix} \quad C_{Iy}$	$F_{IIx} \quad C_{IIy}$
Γ_4	F_{Iz}	F_{IIz}
Γ_5	$A_{Ix} \quad G_{Iy}$	$A_{IIx} \quad G_{IIy}$
Γ_6	A_{Iz}	A_{IIz}
Γ_7	G_{Iz}	G_{IIz}
Γ_8	$G_{Ix} \quad A_{Iy}$	$G_{IIx} \quad A_{IIy}$

La coexistence d'un arrangement ferromagnétique et d'un arrangement antiferromagnétique ne s'observe que dans les structures magnétiques associées aux représentations Γ_2 et Γ_3 . Seule une configuration des moments associée à Γ_2 peut rendre compte des intensités observées. Les moments magnétiques sont parallèles au plan (001). La structure magnétique de HoAl a été projetée sur ce plan (figure 27). Les moments des atomes d'holmium dans chacun des deux sites cristallographiques sont caractérisés par leurs grandeurs m_I et m_{II} et par les angles φ_I et φ_{II} que font les moments avec la direction [100].

En utilisant le facteur de forme proposé par Koehler et al⁽⁶⁶⁾, le meilleur accord entre les intensités observées et calculées est obtenu pour $m_I = m_{II} = 8,4 \pm 0,4 \mu_B$ et pour $\varphi_I = 49 \pm 2^\circ$ et $\varphi_{II} = 68 \pm 2^\circ$. Le facteur de confiance est alors de 3 %.

Comme dans TbAl les moments sont étroitement liés à l'arrangement des prismes trigonaux formés par les atomes d'holmium; ils sont presque tangents à des chaînes d'atomes qui se propagent suivant la direction [010]. Alors que dans TbAl les moments sont antiparallèles d'une chaîne à l'autre, dans HoAl ils sont parallèles.

La structure de HoAl ainsi décrite rend compte du comportement ferromagnétique observé sur ce composé. Dans la maille magnétique la résultante des moments n'est pas nulle; elle est parallèle à l'axe b . Il lui correspond une aimantation spontanée moyenne M_b par atome telle que $M_b = (1/2)(m_I \sin \varphi_I + m_{II} \sin \varphi_{II})$. D'après les résultats de diffraction neutronique elle vaut $7 \pm 0,5 \mu_B$ à $4,2^\circ K$. A cette même température, la variation de l'aimantation du

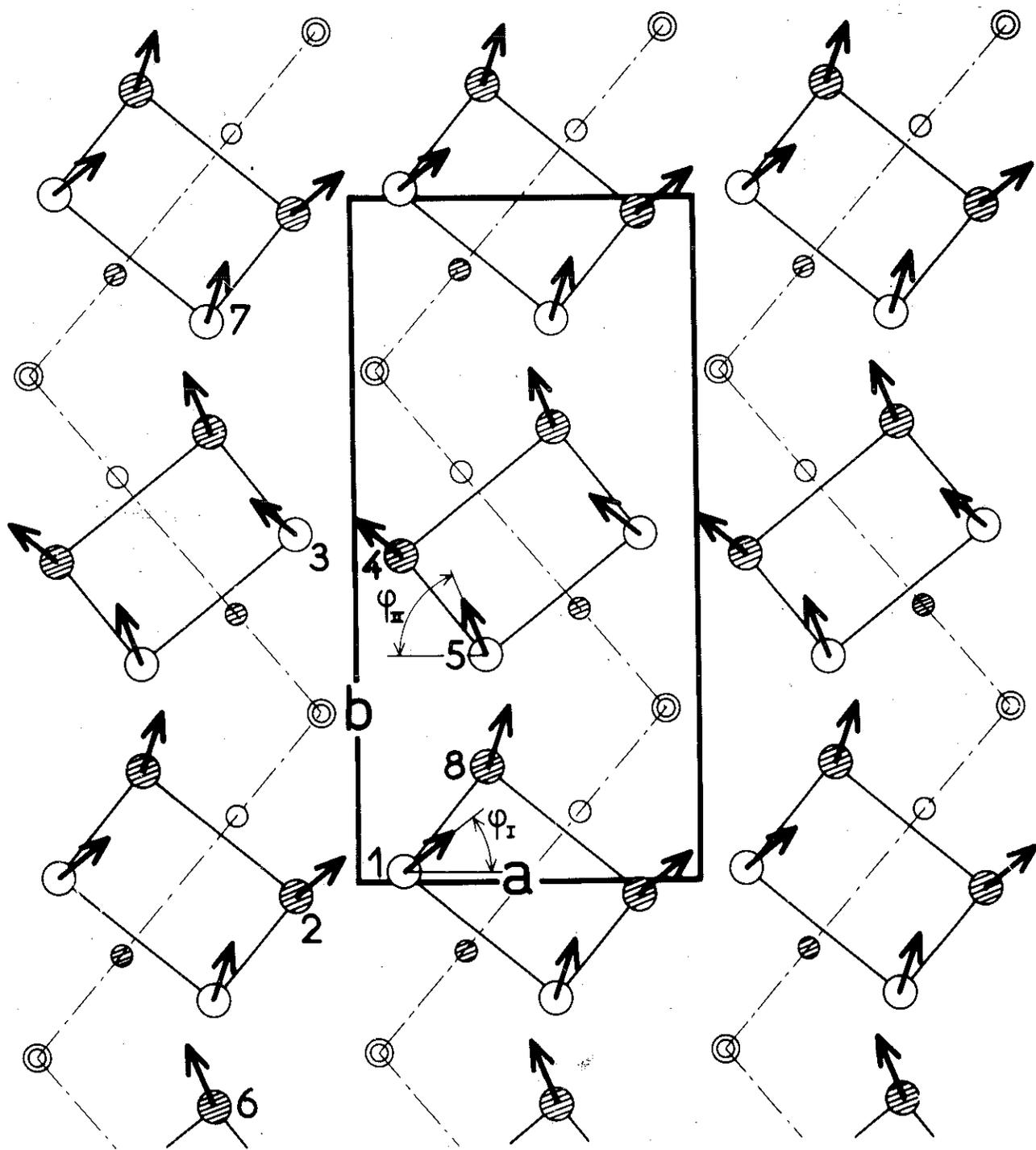


Fig. 27 : Structure magnétique de HoAl

composé en fonction du champ est caractéristique d'une substance ferromagnétique uniaxe. En champ faible l'aimantation croît rapidement jusqu'à une valeur qui correspond approximativement à la moitié de l'aimantation M_b . Trois processus peuvent interpréter la variation de l'aimantation dans des champs plus intenses : la rotation de l'aimantation spontanée dans le plan ab , la rotation de l'aimantation spontanée dans des plans perpendiculaires au plan précédent, l'augmentation de cette aimantation par l'alignement des moments. Les mesures d'aimantation faites sur un échantillon polycristallin ne permettent pas d'évaluer l'importance de ces processus en fonction du champ appliqué; cependant ceci pourrait être obtenu par une étude de diffraction neutronique sous champs forts sans pour autant nécessiter un échantillon monocristallin.

3 - COMPOSE ErAl⁽⁶⁷⁾

a - Propriétés magnétiques

Sur la figure 28, nous avons tracé la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité moléculaire. A haute température, elle suit une loi de Curie-Weiss définissant un point de Curie paramagnétique à 23°K et une constante de Curie en bon accord avec la valeur calculée pour l'ion libre Er^{3+} ; en-dessous de 100°K, cette variation n'est plus linéaire et passe par un minimum à 10°K, température de Néel du composé. En-dessous de cette température, ErAl est métamagnétique. Sur la figure 29, nous avons porté la variation de l'aimantation du composé sous champ fort à 4,2°K; en champ faible elle est linéaire, comportement caractéristique d'un ordre antiferromagnétique. En champ

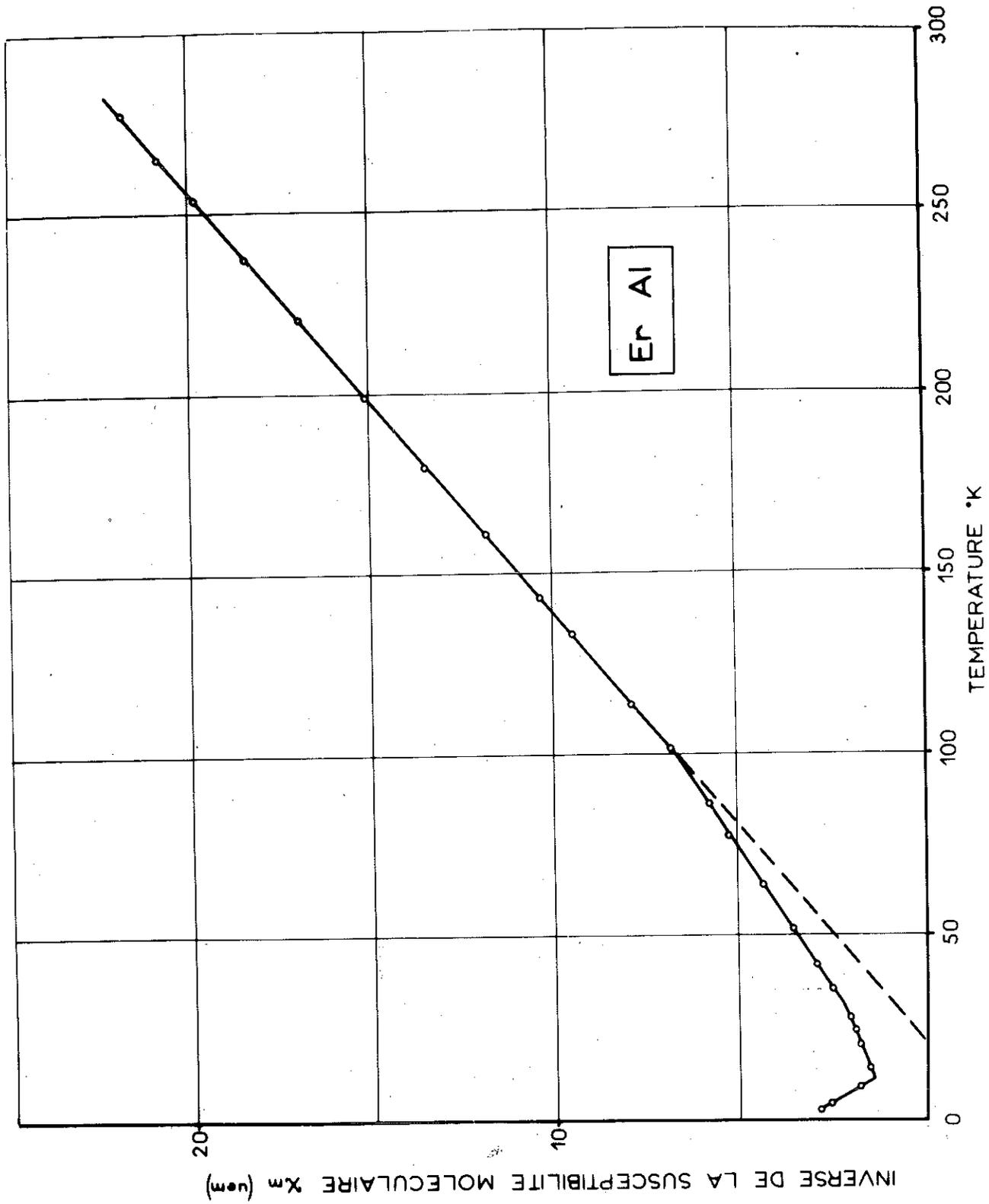


Fig. 28 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de ErAl

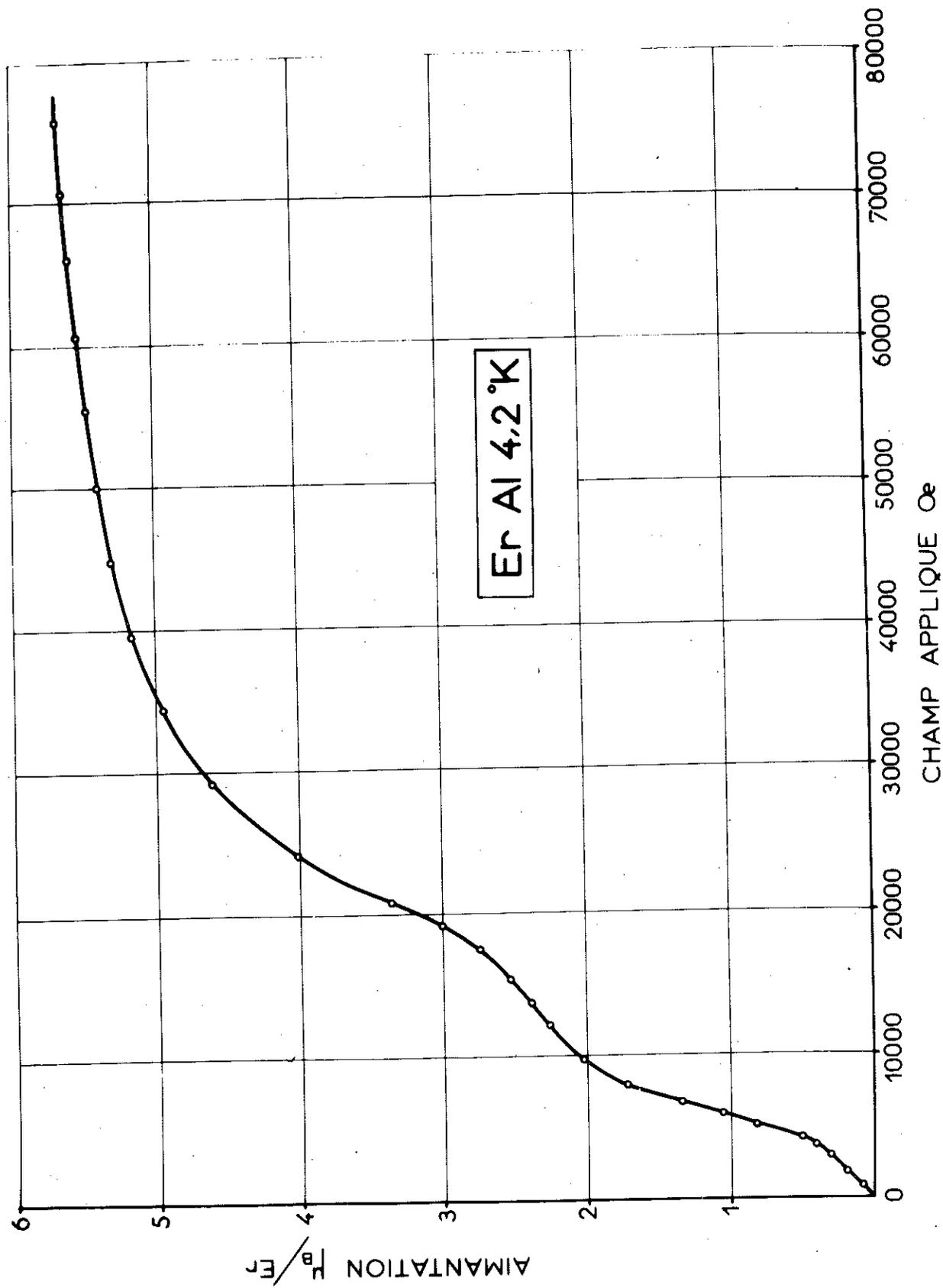


Fig. 29 : Aimantation de ErAl à 4,2°K

croissant on observe successivement deux transitions, l'une vers 4 kOe, l'autre vers 18 kOe, qui ne présentent aucun hystérésis en champ.

Par diffraction neutronique, nous avons étudié la structure magnétique seulement en champ nul.

b - Structure magnétique

Nous avons effectué deux diagrammes de diffraction neutronique (figure 30). A 77°K, les intensités des raies s'interprètent par la diffusion nucléaire cohérente des neutrons. Le facteur de confiance obtenu en prenant pour l'erbium une longueur de diffusion $b_{Er} = 0,79.10^{-12}$ cm est de 5 % (tableau 19). A 4,2°K, le diagramme présente des raies de surstructure magnétique qui s'indexent dans une maille doublée suivant l'axe b . La structure magnétique peut alors être définie par un vecteur de propagation $k = 0 \frac{1}{2} 0$. Pour utiliser la méthode macroscopique, nous avons déterminé les représentations irréductibles du groupe Pbcm associées au vecteur $K = 0 \frac{1}{2} 0$; elles sont à deux dimensions, réelles et au nombre de deux (tableau 20).

Pour les composés précédemment étudiés les représentations irréductibles associées au vecteur de propagation de la structure magnétique sont au nombre de huit. Les configurations associées à chaque représentation sont alors peu nombreuses. La théorie des groupes, très sélective dans ces cas, permet une détermination relativement aisée de la structure magnétique.

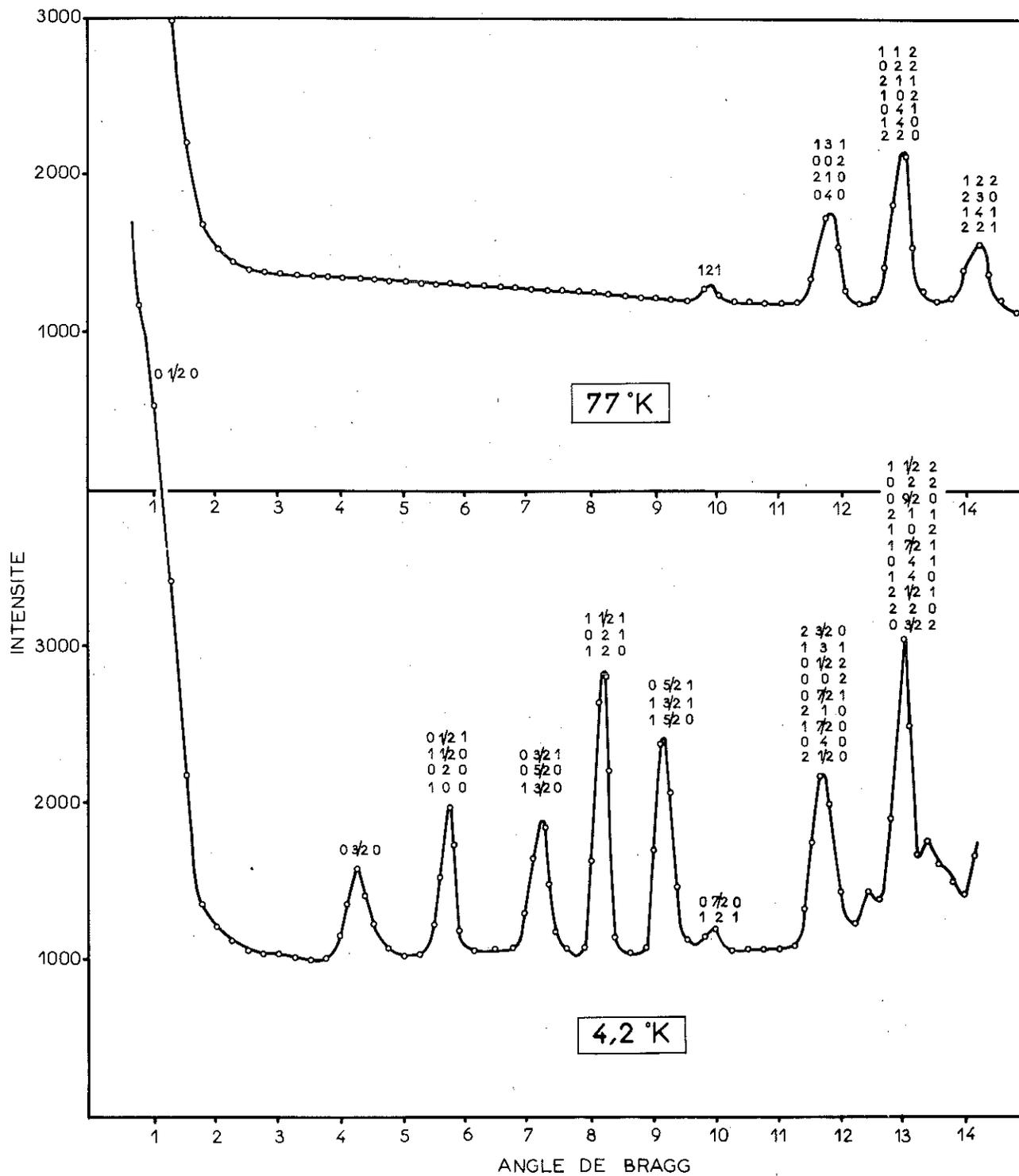


Fig. 30 : Diagrammes de diffraction neutronique de ErAl

TABLEAU 19

Intensités nucléaires et magnétiques
observées et calculées de ErAl

h	k	l	θ	77°K		4,2°K		
				I_{Ncal}	I_{Nobs}	I_{Mcal}	$I_{Mcal} + I_{Ncal}$	I_{obs}
0	1/2	0	1,43	-		8,0	8,0	
0	3/2	0	4,29	-		33,8	33,8	37
1	0	0	5,56	0,2	n.o.	0		
0	2	0	5,73	0,5	n.o.	0		
1	1/2	0	5,75	-		63,9	69,3	73
0	1/2	1	5,97	-		5,4		
1	1	0	6,26	1,1	n.o.	0		
0	1	1	6,47	0	n.o.	0		
1	3/2	0	7,04	-		0,9	102,7	123
0	5/2	0	7,17	-		13,9		
0	3/2	1	7,22	-		87,9		
1	2	0	8,00	8,9	n.o.	0	240,7	271
0	2	1	8,16	2,6	n.o.	0		
1	1/2	1	8,18	-		240,7		
1	1	1	8,55	4,8	n.o.	0		
0	3	0	8,61	0	n.o.	0		
1	5/2	0	9,09	-		1,6	324,8	332
1	3/2	1	9,13	-		90,7		
0	5/2	1	9,24	-		232,5		
1	2	1	9,90	27,9	24	0	0,8	27
0	7/2	0	10,05	-		0,8		
1	3	0	10,27	0,1	n.o.	0		
0	3	1	10,40	-		0		
1	5/2	1	10,81	-		4,7	4,7	n.o.
2	0	0	11,18	0,1	n.o.	0		
2	1/2	0	11,28	-		1,8	288,3	591
0	4	0	11,51	5,2		0		
1	7/2	0	11,52	-		33,2		
2	1	0	11,55	28,4		0		
0	7/2	1	11,64	-		184,0		
0	0	2	11,65	79,4		0		
0	1/2	2	11,74	-		25,5		
1	3	1	11,83	185,1		0		
2	3/2	0	12,00	-		43,8		
0	3/2	2	12,44	-		96,2		
2	2	0	12,60	34,9		0		
2	1/2	1	12,71	-		81,0		
1	4	0	12,82	87,1		0		
0	4	1	12,93	86,2		0		
1	7/2	1	12,94	-		47,6	496,3	1044
1	0	2	12,95	32,2	528,6	0		
2	1	1	12,96	221,9	506	0		
0	9/2	0	12,98	-		4,4		
0	2	2	13,02	43,4		0		
1	1/2	2	13,03	-		266,2		
1	1	2	13,27	22,9				

A partir des vecteurs de base portés dans le tableau 20, nous voyons que la méthode macroscopique ne permet d'envisager pour ErAl que deux types de solutions : une structure où les moments magnétiques sont parallèles à l'axe a (Γ_1), leur arrangement pouvant être quelconque et une structure avec les moments parallèles au plan (a,b) (Γ_2), toutes les configurations selon x et selon y restant encore possibles.

Une première étude rapide montre que la structure ne peut être colinéaire; elle doit donc appartenir à la représentation Γ_2 . Par analogie avec les structures des composés NdAl, TbAl et HoAl, nous avons recherché une solution où les moments magnétiques sont encore, dans le plan (a b), étroitement liés à l'existence des prismes trigonaux. Grâce au calculateur du Laboratoire et à un programme mis au point à cet effet, nous avons calculé toutes les solutions possibles. Seule une configuration A_{Ix} et $-G_{Iy}$ pour les atomes du site I et F_{IIx} et C_{IIy} pour les atomes du site II peut rendre compte des intensités observées. En utilisant le facteur de forme proposé par Koehler et Wollan⁽⁶⁴⁾, le facteur de confiance est de 3,5 % (tableau 19) avec $m_I = m_{II} = 7 \pm 0,5 \mu_B$ et avec $\varphi_I = 36^\circ$ et $\varphi_{II} = 48^\circ$.

Sur la figure 31, nous avons représenté une projection de la structure sur le plan (a, b). Il est intéressant de noter que, contrairement à TbAl et HoAl où les moments étaient presque tangents aux chaînes d'atomes se propageant suivant la direction $[010]$, dans ErAl ils leur sont presque orthogonaux. Un tel arrangement des moments explique le comportement antiferromagnétique de ErAl en champ faible. Seule une étude de diffraction neutronique sous champ pourrait permettre de connaître l'influence complexe du champ sur une telle structure.

4 - COMPOSE TmAl⁽⁶⁸⁾

a - Propriétés magnétiques

Sur la figure 32, nous avons tracé la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité moléculaire de TmAl. Elle suit une loi de Curie-Weiss au-dessus de 15°K; la constante de Curie qui en est déduite est de 7,45 en bon accord avec celle calculée pour le thulium considéré comme un ion libre trivalent. La température de Curie paramagnétique est de - 4°K. Aux températures inférieures à 15°K, l'inverse de la susceptibilité passe par un minimum à 11°K, température de Néel du composé. A 4,2°K en champ faible, la variation de l'aimantation est linéaire avec le champ, comportement caractéristique d'un ordre antiferromagnétique. En champ croissant on observe une transition vers 15 kOe (figure 33) qui ne présente aucun hystérésis en champ. A 4,2°K sous 70 kOe, l'aimantation n'est pas encore saturée; elle vaut 3,93 μ_B par atome de thulium.

Nous avons déterminé la structure magnétique en champ nul, c'est à dire dans le domaine d'ordre antiferromagnétique.

b - Structure magnétique

Nous avons effectué des diagrammes de diffraction neutronique à 1,6°K, 4,2°K et 77°K (figure 34). A 77°K, les intensités des raies s'interprètent par la diffusion cohérente des neutrons. L'accord entre les intensités observées et celles calculées, en utilisant une longueur de diffusion pour le thulium de $b_{Tm} = 0,55 \cdot 10^{-12}$ cm, est de 4 % (tableau 21).

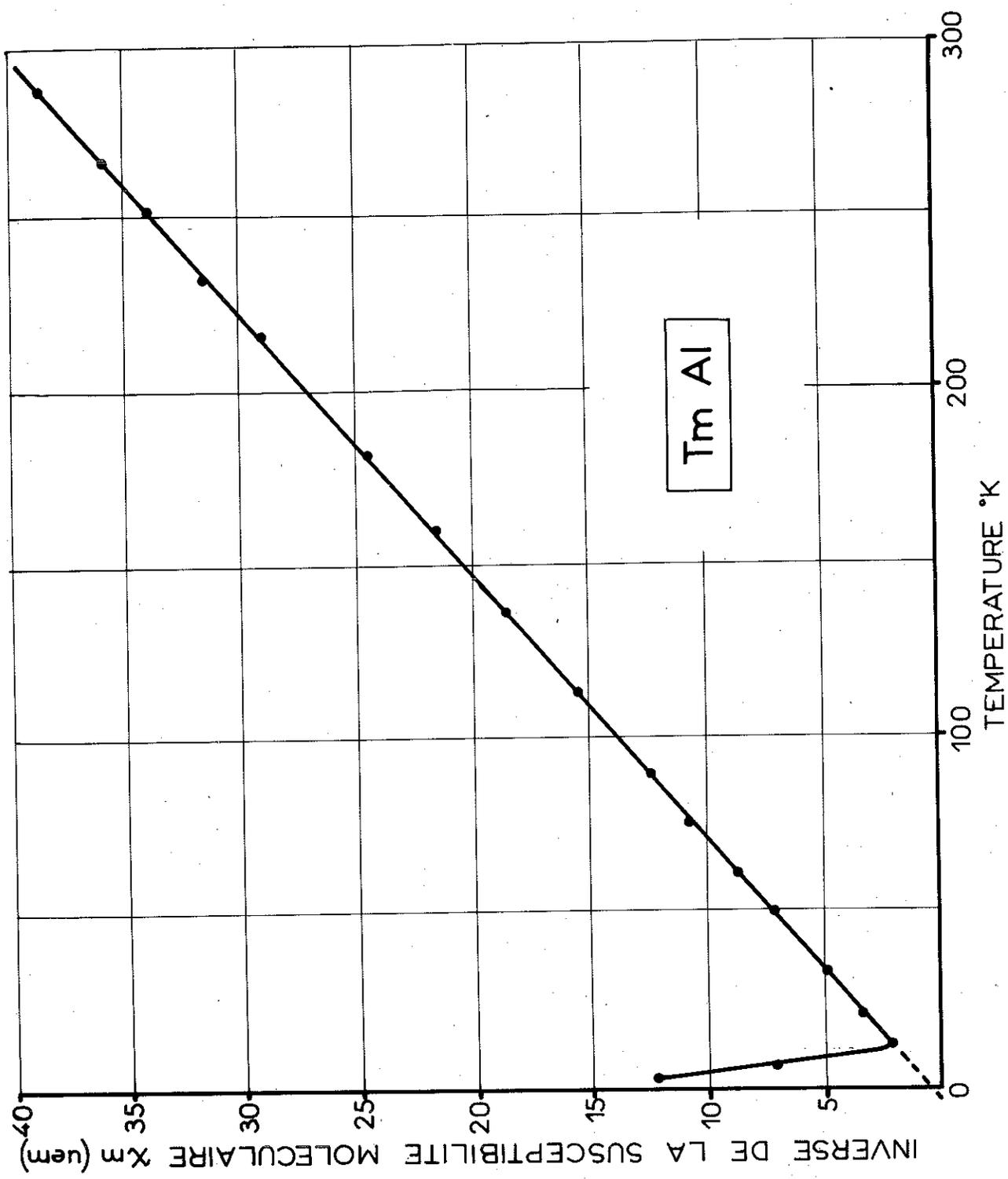


Fig. 32 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de TmAl

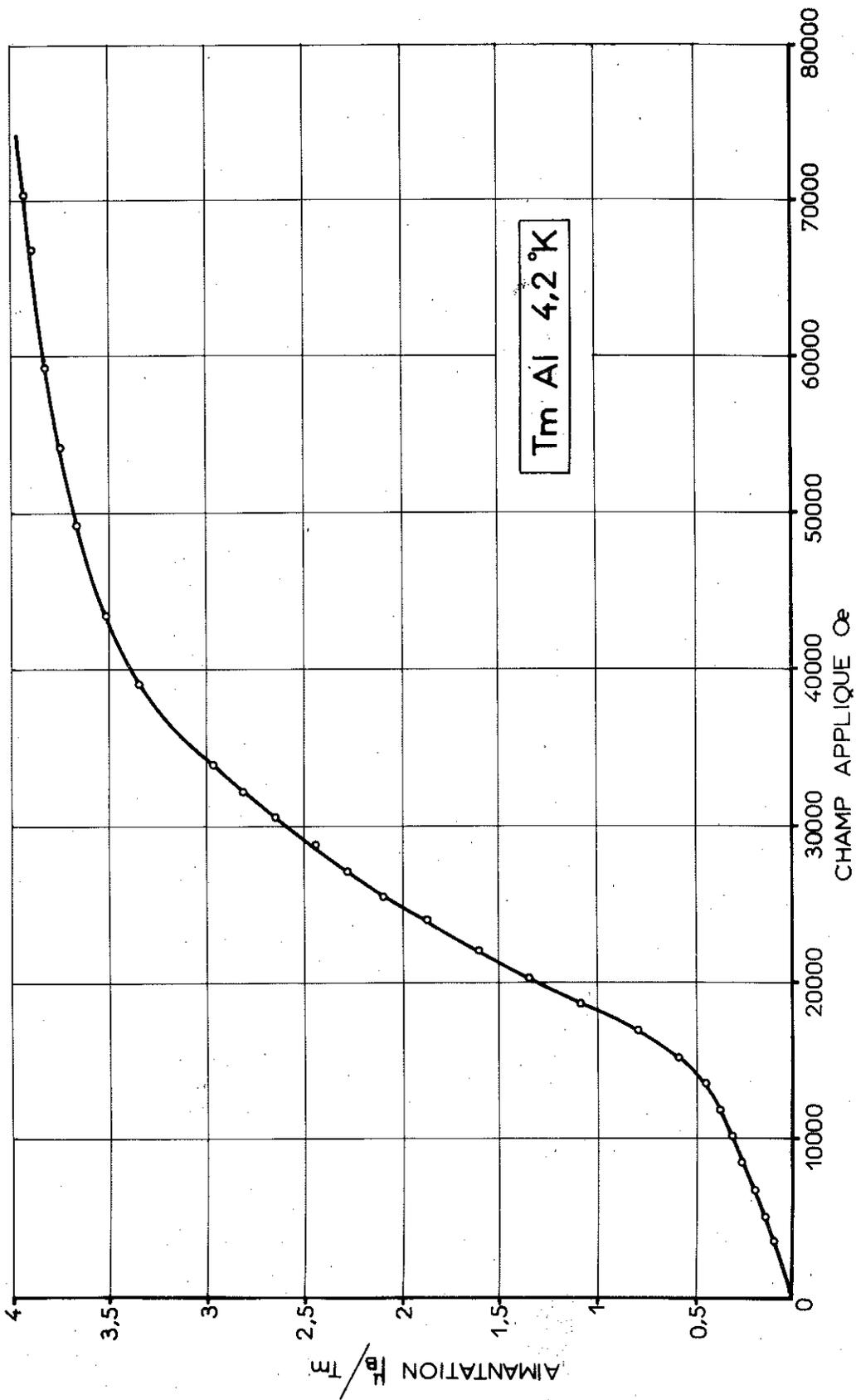


Fig. 33 : Aimantation de TmAl à 4,2°K

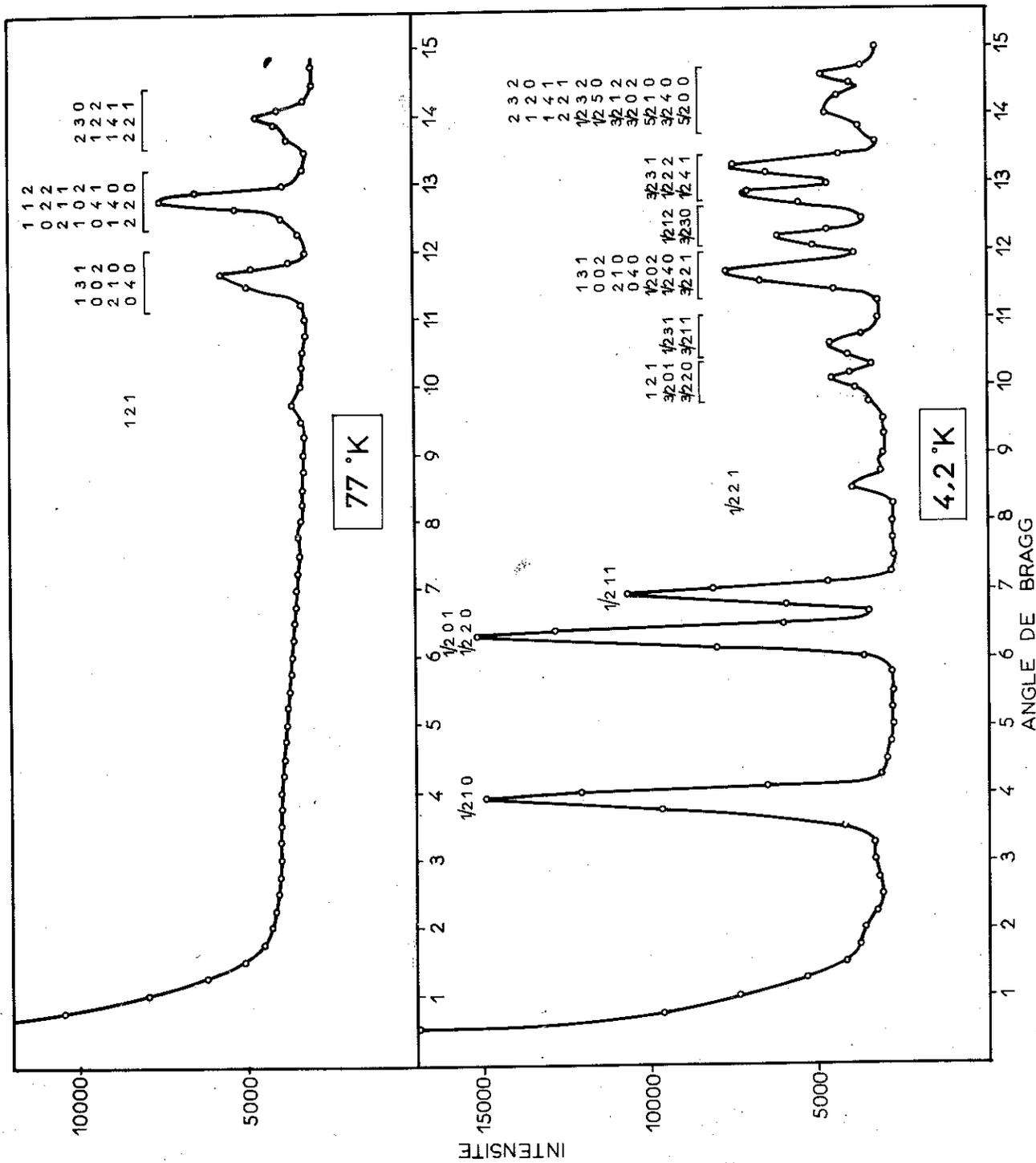


Fig. 34 : Diagrammes de diffraction neutronique de TmAl

T A B L E A U 21

Intensités nucléaires et magnétiques
observées et calculées de TmAl

h	k	l	θ	77°K		4.2°K		
				I_{Ncal}	I_{Nobs}	I_{Mcal}	$I_{Mcal} + I_{Ncal}$	I_{obs}
1/2	0	0	2.76	-		0		
1/2	1	0	3.95	-		84.1	84.1	88
1	0	0	5.52	0	n.o	0		
0	2	0	5.67	0	n.o	0		
1	1	0	6.21	0	n.o	0		
1/2	2	0	6.31	-		105.1	203.9	191
1/2	0	1	6.36	-		98.8		
1/2	1	1	6.97	-		136.2	136.2	134
1	2	0	7.92	1.4	n.o	0		
0	2	1	8.07	0.1	n.o	0		
3/2	0	0	8.30	-		0		
1	1	1	8.46	0.5	n.o	0		
1/2	2	1	8.54	-		24.9	24.9	27
3/2	1	0	8.77	-		1.0	2.9	n.o
1/2	3	0	8.96	-		1.9		
1	2	1	9.80	9.7	12	0		
3/2	2	0	10.07	-		29.2	49.9	56
3/2	0	1	10.10	-		11.0		
1	3	0	10.17	0	n.o	0		
3/2	1	1	10.50	-		33.7	65.2	67
1/2	3	1	10.66	-		31.5		
2	0	0	11.09	0		0		
0	4	0	11.39	2.8		0		
2	1	0	11.46	15.4		0		
0	0	2	11.52	38.5		0		
3/2	2	1	11.61	-	153.4	70.1	270.1	276
1	3	1	11.70	96.7	158	0		
1/2	4	0	11.73	-		31.3		
1/2	0	2	11.85	-		15.3		
3/2	3	0	11.93	-		19.7	144.3	144
1/2	1	2	12.19	-		124.6		
2	2	0	12.49	22.9		0		
1	4	0	12.69	58.0		0		
0	4	1	12.78	47.9		0		
1	0	2	12.80	26.4		0		
2	1	1	12.84	125.3		0		
0	2	2	12.87	32.2	323.0	0	617.1	584
1/2	4	1	13.09	-		0.2		
1	1	2	13.12	10.3		0		
1/2	2	2	13.17	-		136.1		
3/2	3	1	13.27	-		157.9		
2	2	1	13.78	17.5		0		
5/2	0	0	13.91	-		0		
1	4	1	13.96	18.1		0		
1	2	2	14.04	77.8		0		
2	3	0	14.05	30.1		0		
3/2	4	0	14.16	-	143.5	3.2	374.8	390
5/2	1	0	14.21	-		59.5		
3/2	0	2	14.26	-		26.6		
3/2	1	2	14.55	-		34.6		
1/2	5	0	14.57	-		45.8		
1/2	3	2	14.62	-		61.6		

Les diagrammes à 1,6°K et 4,2°K présentent les mêmes raies de surstructure magnétique, elles s'indexent dans une maille doublée suivant a . La structure magnétique peut être définie par le vecteur de propagation $K = \frac{1}{2} 0 0$, identique à celui observé dans TbAl. L'ensemble des huit représentations irréductibles et les vecteurs de base sont portés dans le tableau 13. Expérimentalement, nous observons que si les raies $\frac{1}{2} 0 0$, $\frac{3}{2} 1 0$ et $\frac{1}{2} 3 0$ existent, elles sont de faible intensité. Ceci permet de rejeter les vecteurs de base $F_z, A_z, C_z, G_z, C_x, F_y$ et G_x, A_y . Les configurations correspondant à la représentation Γ_5 ne peuvent rendre compte de toutes les intensités observées. Finalement, la structure magnétique de TmAl doit être associée à la représentation Γ_3 avec une configuration $-F_{Ix}$ et C_{Iy} pour les atomes du site I et F_{IIx} et C_{IIy} pour les atomes du site II (figure 35). En utilisant pour le thulium un facteur de forme analogue à celui de l'erbium⁽⁶⁴⁾, le meilleur accord entre les intensités observées et calculées à 4,2°K est obtenu pour $m_I = m_{II} = 5,5 \pm 0,4 \mu_B$ et pour $\varphi_I = 42 \pm 2^\circ$ et $\varphi_{II} = 36 \pm 2^\circ$. Le facteur de confiance est alors de 4,3 %. A 1,6°K, les moments m_I et m_{II} et les angles φ_I et φ_{II} ont la même valeur aux erreurs d'expérience près.

Pour ce composé aussi, les moments sont liés aux prismes trigonaux formés par les atomes de thulium mais, comme dans ErAl, ils sont presque orthogonaux aux chaînes d'atomes se propageant suivant la direction $[010]$. Un tel arrangement des moments explique le comportement antiferromagnétique de TmAl en champ faible. En champ fort, après la transition métamagnétique, TmAl présente un comportement magnétique semblable à celui de HoAl. Un réarrangement des moments des atomes de thulium, selon une configuration où tous les moments participent au comportement ferromagnétique

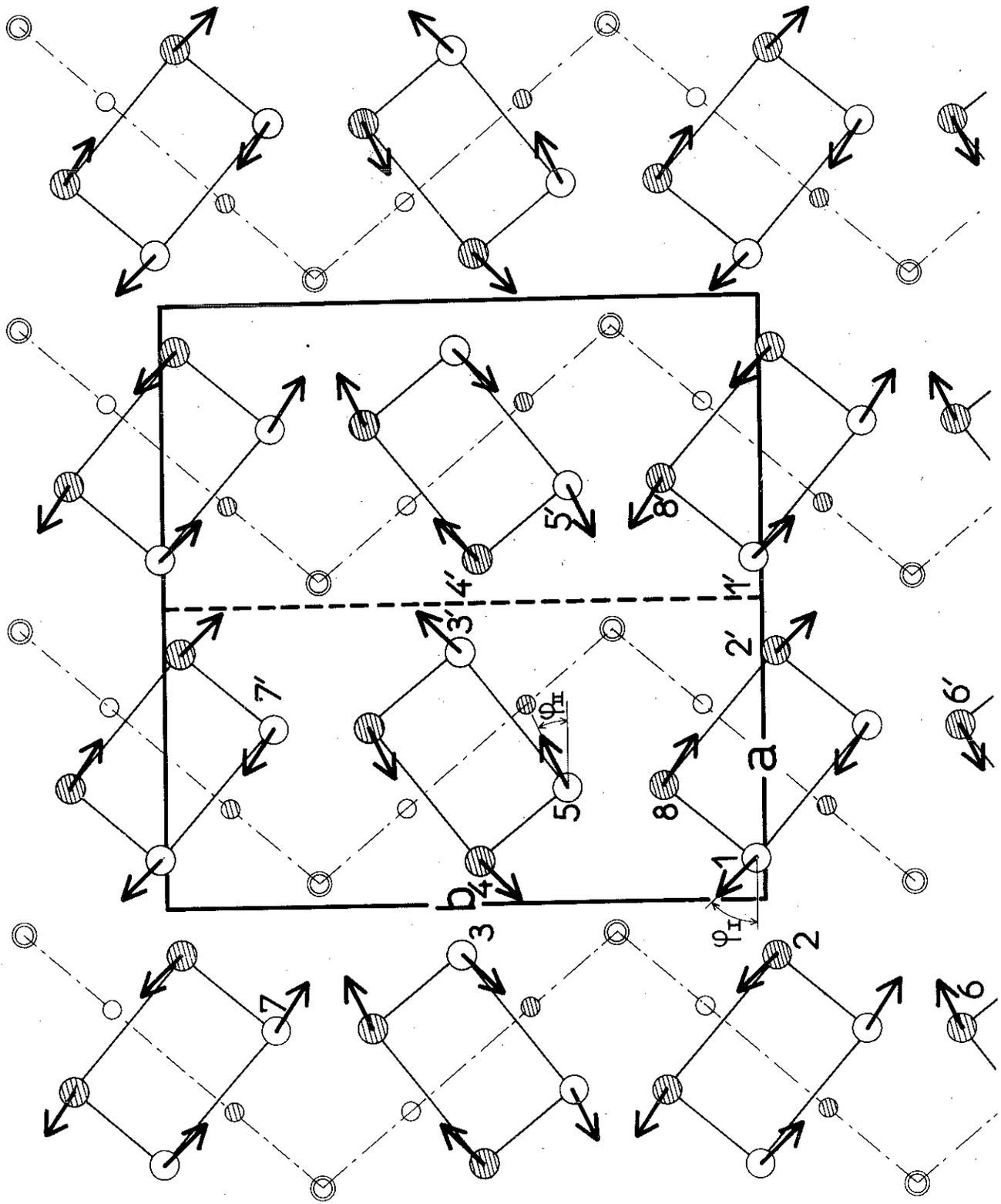


Fig. 35 : Structure magnétique de TmAl

comme dans HoAl, induit une aimantation moyenne par atome telle que $M_a = \frac{1}{2} (m_I \cos \varphi_I + m_{II} \cos \varphi_{II})$. En admettant que les angles φ_I et φ_{II} sont peu modifiés par le champ, elle vaut à 4,2°K, $4,3 \pm 0,4 \mu_B$, valeur voisine de l'aimantation mesurée à la même température sous 70 kOe. Une étude de diffraction neutronique sous champ pourrait nous confirmer cette hypothèse.

CHAPITRE V

D I S C U S S I O N

Avant de discuter les propriétés magnétiques des alliages terre rare - aluminium, nous allons rappeler la nature des interactions magnétiques entre atomes de terre rare dans les composés métalliques. Dès 1958, différents auteurs⁽⁶⁹⁻⁷⁰⁻⁷¹⁻⁷²⁻⁷³⁾ ont montré que ces interactions ne peuvent être qu'indirectes en raison de la faible extension spatiale de la couche 4f et s'effectuent par l'intermédiaire des électrons de conduction. Dans l'hypothèse d'une surface de Fermi sphérique, c'est-à-dire pour une bande de conduction parabolique, l'interaction de Ruderman - Kittel entre deux ions m et n s'écrit :

$$I_{mn} = \frac{9\pi}{4} \xi^2 \frac{\Gamma^2 (g_J - 1)^2}{V^2 E_F} F(2 K_F R_{mn}) \vec{J}_m \cdot \vec{J}_n$$

- où
- ξ est le nombre d'électrons libres par ion magnétique,
 - g_J le facteur de Landé des ions considérés,
 - V le volume atomique
 - E_F l'énergie de Fermi,
 - Γ la constante de couplage entre le spin 4f et le spin de l'électron de conduction

- K_F le vecteur d'onde au niveau de Fermi,
 R_{mn} la distance entre les ions m et n,
 J le moment cinétique.

Cette interaction a la forme d'un couplage scalaire. La fonction $F(2 K_F R_{mn})$ est oscillante; son expression est :

$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4} .$$

Elle est à longue portée et présente plusieurs noeuds successifs. A partir de ce type d'interaction et en utilisant un modèle de champ moléculaire, de Gennes⁽⁷¹⁾ a montré que la température de Curie paramagnétique θ_p est donnée par :

$$k \theta_p = - \frac{3\pi}{4} \xi^2 \frac{\Gamma^2(g_J - 1)^2}{V^2 E_F} J(J + 1) \sum_{n \neq 0} F(2 K_F R_{0n}) .$$

La sommation est la même pour des composés de même structure cristalline et ayant un même nombre d'électrons libres par ion magnétique; leur température de Curie varie alors seulement comme $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$. Cette variation a été vérifiée dans le cas des métaux des terres rares.

Williams et al⁽²³⁾ ont montré qu'il en était de même pour les alliages terre rare - aluminium de composition TAl_2 . Ils cristallisent avec la phase de Laves cubique $MgCu_2$ et sont tous ferromagnétiques. Sur la figure 36 nous avons comparé les températures de Curie mesurées et celles calculées à partir de la loi de de Gennes : l'accord est très satisfaisant.

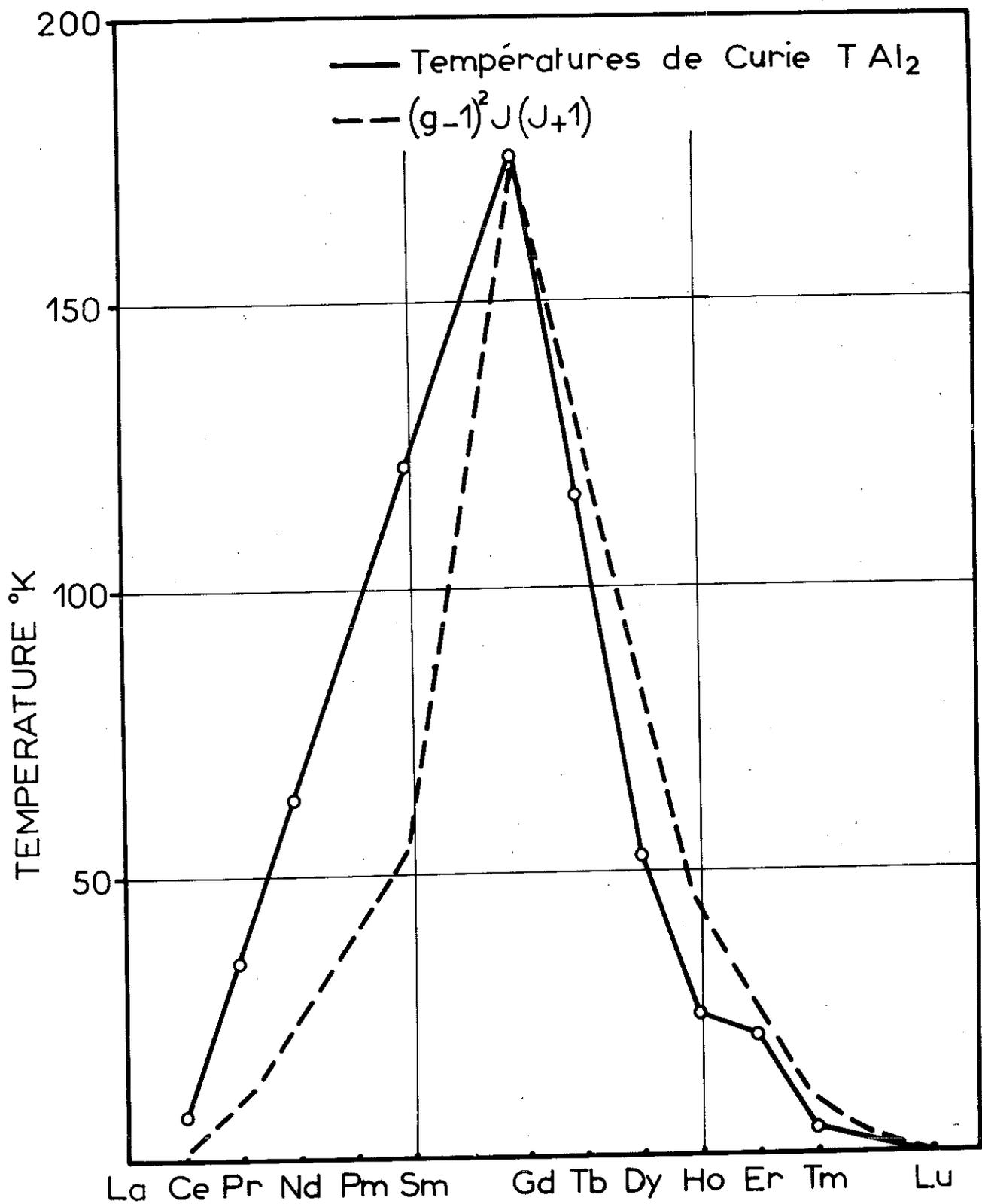


Fig. 36 : Température de Curie des composés TAl_2
 et comparaison avec le facteur de de Gennes

Au cours des chapitres précédents, nous avons vu que, contrairement à celles des alliages TAl_2 , les propriétés magnétiques des alliages TAl ne présentent aucune continuité ni aucun lien évident à travers toute la série. Le tableau 22 résume ces propriétés.

T A B L E A U 22⁽⁷⁴⁾

Composés	θ_C (°K)	θ_N (°K)	θ_P (°K)
NdAl		29	- 4
GdAl		42	64
TbAl		72	10
DyAl		20	25
HoAl	26		17
ErAl		10	23
TmAl		11	- 2

On constate que les variations des températures d'ordre ou de Curie paramagnétiques en fonction du remplissage de la couche 4f de l'atome de terre rare allié ne semblent suivre aucune loi apparente.

Afin d'expliquer ces résultats, nous avons cherché, au moyen de la théorie des groupes, à connaître les types d'interactions stabilisant les configurations de moments observées et leur importance respective.

Nous allons à titre d'exemple développer le calcul effectué pour le composé TbAl.

1 - STABILITE DE LA STRUCTURE DE TbAl

La structure magnétique est associée à la représentation Γ_2 dont les vecteurs de base C_{Ix} , F_{Iy} , C_{IIx} et F_{IIy} ont respectivement pour expression :

$$C_{Ix} = S_{1x} + S_{2x} - S_{3x} - S_{4x} = 4 S \cos \varphi_I$$

$$F_{Iy} = S_{1y} + S_{2y} + S_{3y} + S_{4y} = 4 S \sin \varphi_I$$

(1)

$$C_{IIx} = -S_{5x} - S_{6x} + S_{7x} + S_{8x} = 4 S \cos \varphi_{II}$$

$$F_{IIy} = S_{5y} + S_{6y} + S_{7y} + S_{8y} = 4 S \sin \varphi_{II}$$

où S est le module du spin des atomes de terbium.

L'énergie magnétique W due aux interactions entre les atomes de la maille cristalline s'exprime à l'aide de la somme des invariants du second ordre formés à partir de ces vecteurs de base.

$$\begin{aligned}
W = & a_1 C_{Ix}^2 + b_1 F_{Iy}^2 + a_2 C_{IIx}^2 + b_2 F_{IIy}^2 + a C_{Ix} C_{IIx} \\
& + b F_{Iy} F_{IIy} + c_1 C_{Ix} F_{Iy} + c_2 C_{IIx} F_{IIy} \quad (2) \\
& + c C_{Ix} F_{IIy} + c' C_{IIx} F_{Iy}.
\end{aligned}$$

En fonction des trois variables S , φ_I et φ_{II} , cette énergie s'écrit :

$$\begin{aligned}
\frac{W}{8S} = & a_1 + b_1 + a_2 + b_2 - (b_1 - a_1) \cos 2 \varphi_I \\
& - (b_2 - a_2) \cos 2 \varphi_{II} - (b - a) \cos (\varphi_I + \varphi_{II}) \\
& + (a + b) \cos (\varphi_{II} - \varphi_I) + c_1 \sin 2 \varphi_I + c_2 \sin 2 \varphi_{II} \\
& + (c + c') \sin (\varphi_{II} + \varphi_I) + (c - c') \sin (\varphi_{II} - \varphi_I).
\end{aligned}$$

Effectuons le changement de variables $\varphi_I = \varphi - \varepsilon$ et $\varphi_{II} = \varphi + \varepsilon$. La minimisation de l'énergie conduit en particulier à la relation :

$$\begin{aligned}
\frac{\delta W}{\delta \varphi} = & (b_1 - a_1) \sin 2 (\varphi - \varepsilon) + (b_2 - a_2) \sin 2 (\varphi + \varepsilon) \\
& + (b - a) \sin 2 \varphi + c_1 \cos 2 (\varphi - \varepsilon) + c_2 \cos 2 (\varphi + \varepsilon) \\
& + (c + c') \cos 2 \varphi = 0. \quad (3)
\end{aligned}$$

Expérimentalement, $\varphi = 56^\circ$, $\epsilon = 4^\circ$; l'équation ci-dessus s'écrit :

$$97(b_1 - a_1) + 87(b_2 - a_2) + 93(b - a) = 24 c_1 + 50 c_2 + 37(c + c').$$

Mettons en évidence les termes $(b_1 - a_1)$, $(b_2 - a_2)$, $(b - a)$, c_1 , c_2 , $(c + c')$ dans l'expression de l'énergie :

$$\begin{aligned} 2 W = & (a_1 + b_1) (C_{Ix}^2 + F_{Iy}^2) + (b_1 - a_1) (F_{Iy}^2 - C_{Ix}^2) \\ & + (a_2 + b_2) (C_{IIx}^2 + F_{IIy}^2) + (b_2 - a_2) (F_{IIy}^2 - C_{IIx}^2) \\ & + (a + b) (C_{Ix} C_{IIx} + F_{Iy} F_{IIy}) \\ & + (b - a) (F_{Iy} F_{IIy} - C_{Ix} C_{IIx}) \\ & + 2 c_1 C_{Ix} F_{Iy} + 2 c_2 C_{IIx} F_{IIy} \\ & + (c - c') (C_{Ix} F_{IIy} - C_{IIx} F_{Iy}) \\ & + (c + c') (C_{Ix} F_{IIy} + C_{IIx} F_{Iy}). \end{aligned} \tag{4}$$

Pour comprendre le sens des coefficients $(b_1 - a_1)$, $(b_2 - a_2)$, $(b - a)$, c , c' , et $(c + c')$, nous récrivons l'équation précédente sous la forme équivalente :

$$\begin{aligned}
 2W = & (a_1 + b_1) \left[(s_{1x} + s_{2x} - s_{3x} - s_{4x})^2 + (s_{1y} + s_{2y} + s_{3y} + s_{4y})^2 \right] \\
 & + (b_1 - a_1) \left[(s_{1y} + s_{2y} + s_{3y} + s_{4y})^2 - (s_{1x} + s_{2x} - s_{3x} - s_{4x})^2 \right] \\
 & + (a_2 + b_2) \left[(-s_{5x} - s_{6x} + s_{7x} + s_{8x})^2 + (s_{5y} + s_{6y} + s_{7y} + s_{8y})^2 \right] \\
 & + (b_2 - a_2) \left[(s_{5y} + s_{6y} + s_{7y} + s_{8y})^2 - (-s_{5x} - s_{6x} + s_{7x} + s_{8x})^2 \right] \\
 & + (a + b) \left[\begin{array}{l} (s_{1x} + s_{2x} - s_{3x} - s_{4x}) \quad (-s_{5x} - s_{6x} + s_{7x} + s_{8x}) \\ + (s_{1y} + s_{2y} + s_{3y} + s_{4y}) \quad (s_{5y} + s_{6y} + s_{7y} + s_{8y}) \end{array} \right] \\
 & + (b - a) \left[\begin{array}{l} (s_{1y} + s_{2y} + s_{3y} + s_{4y}) \quad (s_{5y} + s_{6y} + s_{7y} + s_{8y}) \\ - (s_{1x} + s_{2x} - s_{3x} - s_{4x}) \quad (-s_{5x} - s_{6x} + s_{7x} + s_{8x}) \end{array} \right] \\
 & + 2c_1 \left[\begin{array}{l} (s_{1x} + s_{2x} - s_{3x} - s_{4x}) \quad (s_{1y} + s_{2y} + s_{3y} + s_{4y}) \end{array} \right] \\
 & + 2c_2 \left[\begin{array}{l} (-s_{5x} - s_{6x} + s_{7x} + s_{8x}) \quad (s_{5y} + s_{6y} + s_{7y} + s_{8y}) \end{array} \right] \\
 & + (c - c') \left[\begin{array}{l} (s_{1x} + s_{2x} - s_{3x} - s_{4x}) \quad (s_{5y} + s_{6y} + s_{7y} + s_{8y}) \\ - (-s_{5x} - s_{6x} + s_{7x} + s_{8x}) \quad (s_{5y} + s_{6y} + s_{7y} + s_{8y}) \end{array} \right] \\
 & + (c + c') \left[\begin{array}{l} (s_{1x} + s_{2x} - s_{3x} - s_{4x}) \quad (s_{5y} + s_{6y} + s_{7y} + s_{8y}) \\ + (-s_{5x} - s_{6x} + s_{7x} + s_{8x}) \quad (s_{5y} + s_{6y} + s_{7y} + s_{8y}) \end{array} \right]
 \end{aligned}$$

obtenue en remplaçant dans (4) les vecteurs de base par les combinaisons linéaires de spins qu'ils représentent.

En développant cette expression on reconnaît en $(b_1 - a_1)$, $(b_2 - a_2)$ ou $(b - a)$ la somme de coefficients d'anisotropie uniaxiale à un et à deux ions; de même on reconnaît en c_1 , c_2 ou $(c + c')$ la somme de coefficients d'interaction de Dzialoshinski, d'anisotropie croisée en xy à un ou à deux ions. La relation (3) montre alors que la somme des interactions de Dzialoshinski et de l'énergie d'anisotropie croisée est supérieure aux interactions d'Heisenberg. Expérimentalement nous avons observé les mêmes angles φ_I et φ_{II} à 4,2°K et à 47°K. En conséquence, il semble que la structure résulte d'un compromis entre les interactions d'Heisenberg et celles de type Dzialoshinski

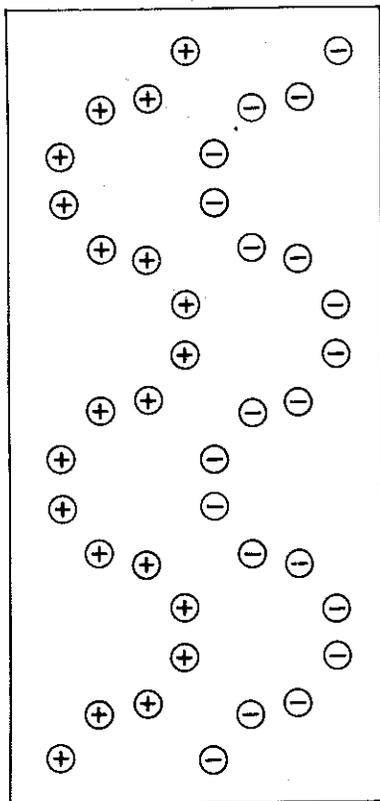
2 - LIENS ENTRE LES DIFFERENTES STRUCTURES MAGNETIQUES OBSERVEES

Des calculs analogues effectués sur les structures de HoAl et TmAl conduisent à des résultats semblables. L'observation de telles structures indique donc la possibilité d'un échange fortement anisotrope entre atomes de terre rare couplés par l'intermédiaire des électrons de conduction. Une telle anisotropie de l'échange provient d'un fort potentiel cristallin rendu anisotrope par un arrangement des atomes de faible symétrie. En conséquence, la surface de Fermi de tels composés doit être très différente d'une sphère. Les résultats que nous avons énumérés précédemment, obtenus par de Gennes, ne sont alors plus applicables.

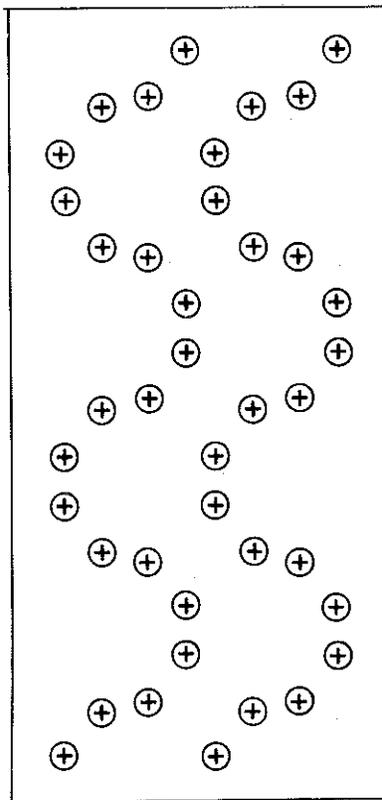
La dispersion des températures d'ordre et de Curie paramagnétiques observée sur les composés étudiés ne doit donc plus apparaître comme anormale.

Sur la figure 37, nous avons schématisé les différentes structures observées au moyen de signes + et - disposés sur des chaînes. Sur une même branche de chaîne, si les moments sont parallèles nous les avons représentés par des signes de même nature; une succession de signes de type + - indique que deux moments sont antiparallèles. La configuration α représente la structure de NdAl et TbAl, β celle de HoAl, γ celle de ErAl et δ celle de TmAl. Dans les composés avec le néodyme et le terbium (α) les atomes de terre rare sont gros donc les distances interatomiques grandes; on constate que les moments sont parallèles sur chaque branche mais antiparallèles d'une branche à l'autre. L'holmium a un diamètre atomique plus petit et des distances interatomiques plus courtes; les moments restent parallèles sur une même branche mais deviennent parallèles d'une chaîne à l'autre. Dans ErAl, les distances interatomiques sont encore plus réduites; les moments restent parallèles d'une chaîne à l'autre mais peuvent être antiparallèles sur une même branche. Dans le composé avec le thulium, où les distances sont les plus courtes les moments sont comme dans ErAl antiparallèles dans une même branche mais redeviennent parallèles d'une chaîne à l'autre.

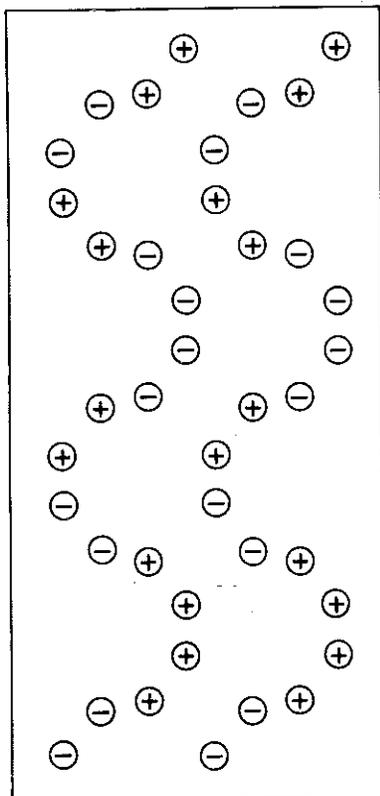
Il semble donc qu'un changement de signe de certaines interactions, résultant du caractère oscillant des interactions entre atomes de terre rare couplés par les électrons de conduction, puisse expliquer le passage successif de l'une à l'autre des configurations. Le phénomène de



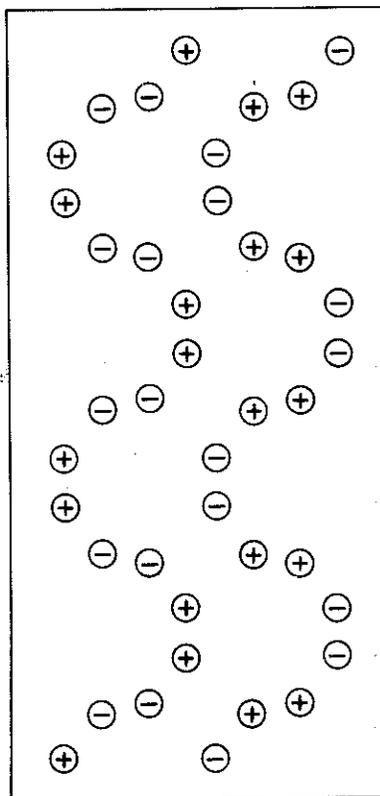
α
Nd Al
Tb Al



β
Ho Al



γ
Er Al



δ
Tm Al

Fig. 37 : Représentations schématiques
des différentes structures observées

contraction des lanthanides entraînerait de tels changements de signe des interactions lorsque la variation des distances interatomiques fait traverser un zéro de la fonction oscillante.

On peut enfin remarquer que dans TbAl et HoAl les moments sont presque tangents aux chaînes alors que dans ErAl et TmAl ils leurs sont presque orthogonaux. Cette différence de comportement entre les moments du terbium ou de l'holmium et ceux de l'erbium ou du thulium a déjà été observée dans les terres rares métalliques et dans certains composés de terre rare - nickel et interprétée⁽⁶⁹⁻⁷⁵⁾ par des effets de champ cristallin.

C O N C L U S I O N

Avant d'étudier les propriétés magnétiques des composés équiatomiques terre rare - aluminium, nous avons dû entreprendre l'étude des structures cristallographiques de ces composés. Seule la préparation d'un monocristal de DyAl nous a permis de la mener jusqu'à son terme et de résoudre ainsi deux structures cristallographiques de type entièrement nouveau. Le premier que nous avons appelé type DyAl cristallise dans le groupe orthorhombique $Pbcm (D_{2h}^{11})$ alors que le second appelé type CeAl cristallise dans le groupe orthorhombique $Cmcm (D_{2h}^{17})$. Ces deux structures ne diffèrent en fait que par l'arrangement de mêmes motifs : chaînes d'aluminium et prismes trigonaux; elles se déduisent l'une de l'autre par des glissements de plans atomiques. L'application d'une pression devrait provoquer le passage d'une structure à l'autre, phénomène déjà observé par simple variation thermique sur PrAl. Les résultats contradictoires, obtenus sur ces composés par différents auteurs, peuvent s'expliquer par l'analogie entre les prismes trigonaux et des demi-mailles d'une structure CsCl et par l'influence d'impuretés ou de traitements thermiques.

Bien que les propriétés magnétiques des alliages TAl ne présentent aucune continuité et aucun lien évident à travers la série, nous avons pu montrer par l'étude des structures magnétiques qu'elles résultaient d'interactions indirectes fortement anisotropes. Un changement de signe de certaines de ces interactions, résultant de leur caractère oscillant et de la contraction des lanthanides, inter-

prête la diversité des structures magnétiques rencontrées. Une étude de diffraction neutronique sous champs forts, précisant l'évolution des structures sous champ et par là même les processus d'aimantation, confirmerait les résultats déjà obtenus sur les interactions tout en les rendant plus quantitatifs. La structure magnétique de DyAl n'a pas été élucidée en raison de la forte concentration dans l'échantillon d'atomes de dysprosium très absorbants mais la construction prochaine d'un réacteur à haut flux de neutrons permet d'envisager la résolution de ce problème. Pour tous les composés étudiés, la détermination des moments par diffraction neutronique a montré que l'aimantation mesurée à très basse température et sous 70 kOe est très inférieure à l'aimantation à saturation. L'implantation d'une installation de champs plus intenses permettra de compléter les résultats obtenus et par là même de préciser les processus d'aimantation de ces alliages.

Les résultats principaux de notre travail ont été de montrer, à travers l'étude des propriétés cristallines et magnétiques des composés équiatomiques terre rare - aluminium la nature des interactions magnétiques grâce à la détermination des structures magnétiques. La manière la plus efficace de les compléter est de poursuivre, avec les moyens dont nous disposons actuellement et vers les domaines les plus riches en terre rare, l'étude systématique déjà entreprise sur les alliages entre les métaux de terre rare et l'aluminium.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - C. BECLE
Thèse de troisième cycle - Université de Grenoble (1965).
- 2 - A. ROSSI
Atti. Accad. naz. Lincei. Rend., classe scie., fis.
mat. e nat., 17 (1933) 182.
- 3 - K.H.J. BUSCHOW et J.H.N. van VUCHT
Zeitschrift für Metallkunde, 56 (1965) 9.
- 4 - A. MEYER
Journal of the Less-Common Metals, 10 (1965) 121.
- 5 - K.H.J. BUSCHOW et J.H.N. van VUCHT
Zeitschrift für Metallkunde, 57 (1966) 162.
- 6 - K.H.J. BUSCHOW et J.H.N. van VUCHT
Philips Research Reports, 22 (1967) 233.
- 7 - H. NOWOTNY
Zeitschrift für Metallkunde, 34 (1942) 22.
- 8 - A. IANDELLI
16th International Congr. Pure Appl. Chem. (Paris 1957),
(Inorg. chem.), page 35 - London : Butterworth's
Scientific Publications.
- 9 - F. GAUME-MAHN et M. COHEN
Journal de Recherches C.N.R.S. Laboratoire de Bellevue
(Paris), 38 (1957) 64.

- 10 - K.H.J. BUSCHOW
Philips Research Reports, 20 (1965) 64.
- 11 - A.H. GOMEZ de MESQUITA et K.H.J. BUSCHOW
Acta Crystallographica, 226 (1967) 497.
- 12 - J.H. WERNICK, H.J. WILLIAMS et A.C. GOSSARD
Journal of Physics and Chemistry of Solids, 28 (1967) 271.
- 13 - J.H.N. van VUCHT et K.H.J. BUSCHOW
Philips Research Reports, 196 (1964) 319.
- 14 - J.H.N. van VUCHT et K.H.J. BUSCHOW
Journal of the Less-Common Metals, 10 (1965) 98.
- 15 - O.J.C. RUNNALS et R.R. BOUCHER
Journal of the Less-Common Metals, 13 (1967) 64.
- 16 - N.C. BAENZIGER et J.J. HEGENBARTH
Acta Crystallographica, 17 (1964) 240.
- 17 - J.L. MORIARTY, R.O. GORDON et J.E. HUMPHREYS
Acta Crystallographica, 19 (1965) 285.
- 18 - K.H.J. BUSCHOW et J.F. FAST
Zeitschrift für Physikalische Chemie Bd, 50 (1966) 1.
- 19 - A.M. van DIEPEN, H.W. de WIJN et K.H.J. BUSCHOW
The Journal of Chemical Physics, 46-9 (1967) 3489.
- 20 - J.H. WERNICK et S. GELLER
Transactions of the Metallurgical Society of AIME,
218 (1960) 866.
- 21 - N.C. BAENZIGER et J.L. MORIARTY
Acta Crystallographica, 14 (1961) 948.

- 22 - K.H.J. BUSCHOW et J.H.N. van VUCHT
Philips Research Reports, 20 (1965) 15.
- 23 - H.J. WILLIAMS, J.H. WERNICK, E.A. NESBITT et R.C. SHERWOOD
Journal of the Physical Society of Japan, 17 suppl. B-1
(1962) 91.
- 24 - N. NERESON, C. OLSEN et G. ARNOLD
Journal of Applied Physics, 37 (1966) 4575.
- 25 - V. JACCARINO, B.T. MATTHIAS, M. PETER, H. SUHL et
J.H. WERNICK
Physical Review Letters, 5 (1960) 251.
- 26 - J.H. WERNICK, S.E. HASZKO et D. DOSSI
The Journal of Physics and Chemistry of Solids, 236
(1962) 567.
- 27 - H. OESTERREICHER et W.E. WALLACE
Journal of the Less-Common Metals, 13 (1967) 475.
- 28 - J.A. WHITE, H.J. WILLIAMS, J.H. WERNICK et R.C. SHERWOOD
Physical Review, 131-3 (1963) 1039.
- 29 - O.J.C. RUNNALS et G.W. LORIMER
Journal of the Less Common Metals, 8 (1965) 75.
- 30 - A. IANDELLI
Atti. Congr. Intern. Chim. Roma, 1933.
- 31 - J.H.N. van VUCHT
Zeitschrift für Metallkunde, 48 (1957) 253.
- 32 - K.H.J. BUSCHOW
Journal of the Less Common Metals, 8 (1965) 209.
- 33 - K.H.J. BUSCHOW
Journal of the Less Common Metals, 9 (1965) 452.

- 34 - K.H.J. BUSCHOW et J.H.N. van VUCHT
Zeitschrift für Metallkunde, 57 (1966) 162.
- 35 - B. STALINSKI et S. POKRZYWNICKI
Physica Status Solidi, 14 (1966) K 157.
- 36 - F. KISSEL et W.E. WALLACE
Journal of the Less Common Metals, 11 (1966) 417.
- 37 - K.A. GSCHNEIDNER
Acta Crystallographica, 186 (1965) 1082.
- 38 - B. BARBARA
Thèse de troisième cycle - Université de Grenoble (1968).
- 39 - B. BARBARA, C. BECLE, J.L. FERON, R. LEMAIRE et
R. PAUTHENET
Comptes Rendus Académie des Sciences Paris, 267 (1968) 244.
- 40 - B. BARBARA, C. BECLE, R. LEMAIRE et R. PAUTHENET
Comptes Rendus Académie des Sciences Paris, 267 (1968) 309.
- 41 - R. LEMAIRE
Cobalt, 32 (1966) 132.
- 42 - C. BECLE et R. LEMAIRE
Comptes Rendus Académie des Sciences Paris, 264 (1967) 543.
- 43 - W.L. BOND
Acta Crystallographica, 12 (1959) 375.
- 44 - G. BASSI
Thèse de troisième cycle - Université de Grenoble, (1966).
- 45 - International Tables for X-Ray Crystallography
Birmingham : Kynoch Press, (1962).

- 46 - C. BECLE et R. LEMAIRE
Comptes Rendus Académie des Sciences Paris, 264 (1967) 887.
- 47 - C. BECLE et R. LEMAIRE
Acta Crystallographica, 23 (1967) 840.
- 48 - C. BECLE et R. LEMAIRE
Communication Société de Physique, Grenoble, mai 1967.
- 49 - E. PARTHE
Propriétés thermodynamiques physiques et structurales
des dérivés semi-métalliques - Editions C.N.R.S.
(1967) 195.
- 50 - C. BECLE, R. LEMAIRE et E. PARTHE
Solid State Communications, 6 (1968) 115.
- 51 - C. BECLE et R. LEMAIRE
Communication Société de Physique, Grenoble, novembre 1967.
- 52 - R. PAUTHENET
Annales de Physique, 7 (1952) 710.
- 53 - G. RIMET
Journal de Physique et le Radium, 22 (1961) 121 A.
- 54 - P. WEISS
Journal de Physique, 4 (1905) 473.
- 55 - R. BOISSIER, F. BRICHANT, J. GOYER, J. FOURNIER, R. RICQUE
J.L. FERON, R. PAUTHENET et J.C. PICOCHÉ
Les Champs magnétiques intenses, leur production et
leurs applications - Editions du C.N.R.S., Paris
15, quai A. France, (1967) 83.

- 56 - G. FOEX et R. FORRER
Journal de Physique et le Radium, 7 (1926) 180.
- 57 - C. BECLE, R. LEMAIRE et E. PARTHE
Proceedings of the American Crystallographic Association,
Tucson, Arizona, Février 1968.
- 58 - V.Y. NAISH et Y.A. TUROV
Fiz. Metal Metalloved, 11 (1961) 321.
- 59 - E.F. BERTAUT
Magnetism Rado and Suhl, (1963) 150.
- 60 - E.F. BERTAUT
Acta Crystallographica, 24 (1968) 217.
- 61 - K. OLBRYCHSKI
Physica Status Solidi, 3 (1963) 1868.
- 62 - G.F. KOSTER
Solid State Physics, 5 (1959) 173.
- 63 - O. STEINSVOLL et C. SHIRANE
Physical Review, 161 (1967) 499.
- 64 - W.C. KOEHLER et E.O. WOLLAN
Physical Review, 92 (1953) 1380.
- 65 - C.BECLE, R. LEMAIRE et R. PAUTHENET
Comptes Rendus Académie des Sciences Paris, 266 (1968) 994.
- 66 - W.C. KOEHLER, E.O. WOLLAN et M.K. WILKINSON
Physical Review, 110 (1958) 37.
- 67 - C. BECLE et R. LEMAIRE
Physics Letters, 27 A (1968) 541.

- 68 - C. BECLE, J.L. FERON, R. LEMAIRE et R. PAUTHENET
Vile Conférence Terres Rares, San Diego, octobre 1968.
- 69 - R.J. ELLIOTT
Physical Review, 124 (1961) 346.
- 70 - K. YOSHIDA et H. MIWA
Journal of the Physical Society of Japan, 17 (1962) B1.
- 71 - P.G. de GENNES
Comptes Rendus Académie des Sciences Paris, 247 (1958) 1836.
- 72 - P.G. de GENNES
Journal de Physique et le Radium, 23 (1962) 510.
- 73 - Y.A. ROCHER
Philosophical Magazine, sup. 11 (1962) 233.
- 74 - B. BARBARA, C. BECLE, R. LEMAIRE et R. PAUTHENET
Journal of Applied Physics, 39 (1968) 1084.
- 75 - B. BLEANEY
Proceedings Physical Society, 82 (1963) 469.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : Historique</u>	3
1 - Composés T_3Al_{11}	3
2 - Composés TAl_3	4
3 - Composés TAl_2	5
4 - Composés TAl	5
5 - Composés T_3Al_2	6
6 - Composés T_2Al	7
7 - Composés T_3Al	8
<u>CHAPITRE II : Structure cristalline des composés équiatomiques</u>	9
1 - Préparation	9
a - préparation des échantillons polycristallins	9
b - préparation de monocristaux	10
2 - Structure cristalline de $DyAl$	11
a - méthodes expérimentales	11
b - projection de Patterson	12
c - projection de Fourier	14
d - affinement	14

	Pages
3 - Structure de CeAl	19
a - méthode expérimentale	19
b - section de Patterson	19
c - affinement	20
4 - Structure des autres composés équiatomiques	25
5 - Discussion	25
<u>CHAPITRE III</u> : Détermination des propriétés magnétiques et des structures magnétiques - Application à TbAl	29
1 - Propriétés magnétiques	29
a - techniques expérimentales	29
b - propriétés magnétiques de TbAl	30
2 - Etude par diffraction neutronique	31
a - méthode et résultats expérimentaux	31
b - recherche d'une structure colinéaire	35
3 - Détermination de la structure magnétique	37
a - recherche des vecteurs de base pour $K = \frac{1}{2} 0 0$ dans Pbcm	38
b - recherche et description de la structure de TbAl	43
<u>CHAPITRE IV</u> : Propriétés et structures magnétiques des autres composés du type DyAl	46
1 - Etude des composés NdAl, GdAl et DyAl	46
a - propriétés et structure magnétique de NdAl	46
b - composés GdAl et DyAl	47

pages

2 - Composé HoAl	50
a - propriétés magnétiques	50
b - structure magnétique de HoAl	51
3 - Composé ErAl	55
a - propriétés magnétiques	55
b - structure magnétique	56
4 - Composé TmAl	60
a - propriétés magnétiques	60
b - structure magnétique	60
<u>CHAPITRE V : Discussion</u>	64
1 - Stabilité de la structure de TbAl	67
2 - Liens entre les différentes structures magnétiques observées	71
<u>CONCLUSION</u>	74
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	76
<u>TABLE DES MATIERES</u>	83