

THESE

PRESENTEE PAR

Amalia Garnier

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

GRENOBLE 1

(Arrêté ministériel du 23 novembre 1988)

(spécialité : physique)

Processus métamagnétiques dans des systèmes frustrés RM_2X_2

(R = terre rare, M = métal de transition, X = Si ou Ge)

DATE DE SOUTENANCE : 24 SEPTEMBRE 1996

COMPOSITION DU JURY :

Président M. Vallade

Examineurs P. Burlet

I. A. Campbell

D. Gignoux

D. Schmitt

Thèse préparée au Laboratoire de magnétisme Louis Néel

Centre Nationale de la Recherche Scientifique

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Magnétisme Louis Néel du CNRS, à Grenoble, dirigé par Dominique Givord. Je tiens à remercier D. Givord pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire.

Je remercie sincèrement M Marcel Vallade pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury.

Je tiens également à remercier M Ian Campbell et M Paul Burlet pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteur.

Je tiens particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à D. Schmitt et D. Gignoux qui ont encadré mon travail de thèse. Je les remercie sincèrement pour leur disponibilité, leur gentillesse et pour toutes les discussions qu'ils m'ont fait partager.

Je tiens à remercier également toutes les personnes qui ont participé à ce travail, à savoir : E. Bourgeat-Lami et R. Raphael pour la partie métallurgie de ce travail, J. Pierre, P. Lethuillier, J. Voiron et enfin M. Bouvier pour les mesures de résistivité, d'aimantation, d'aimantation à basses températures et les mesures de chaleur spécifique.

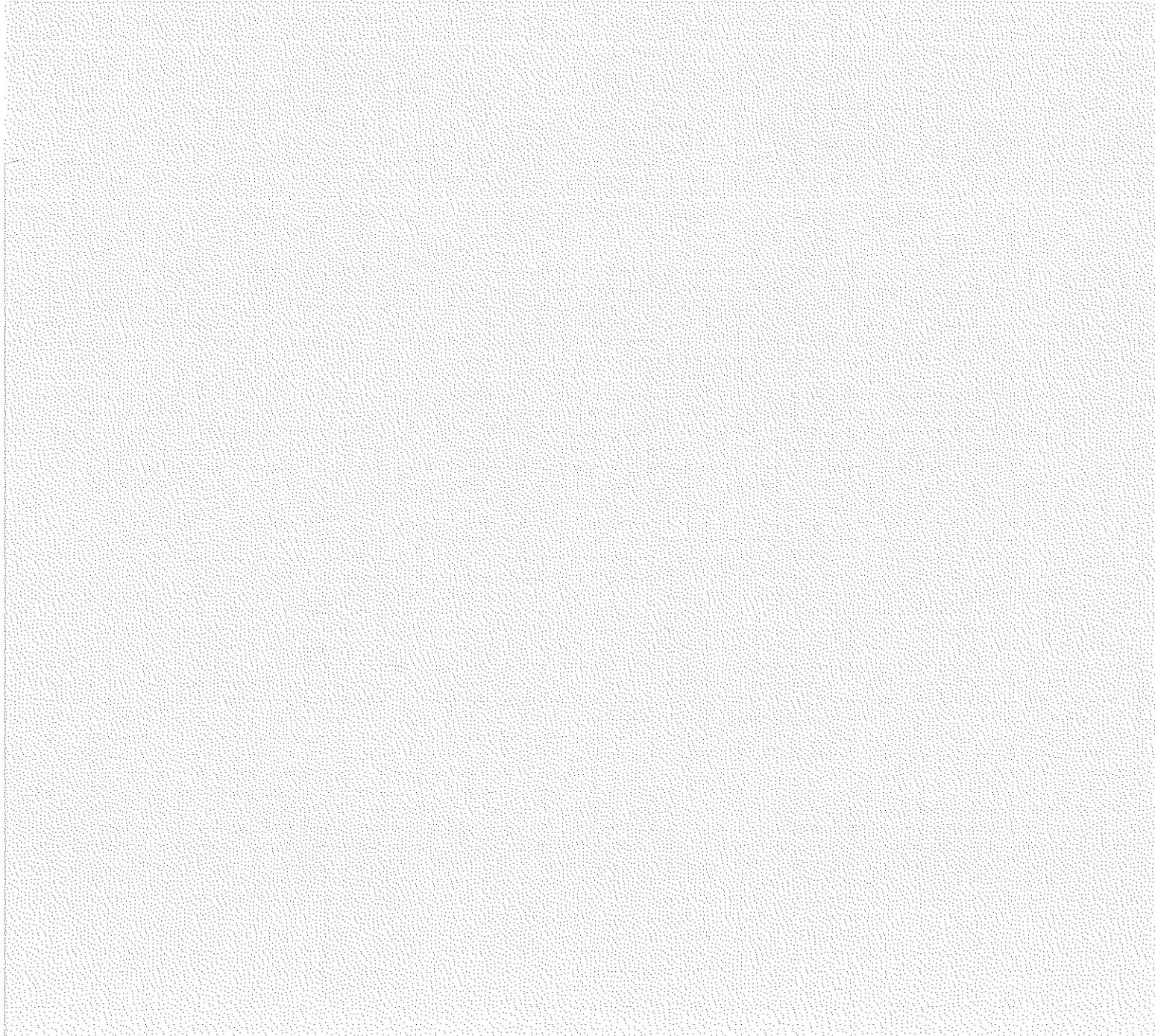
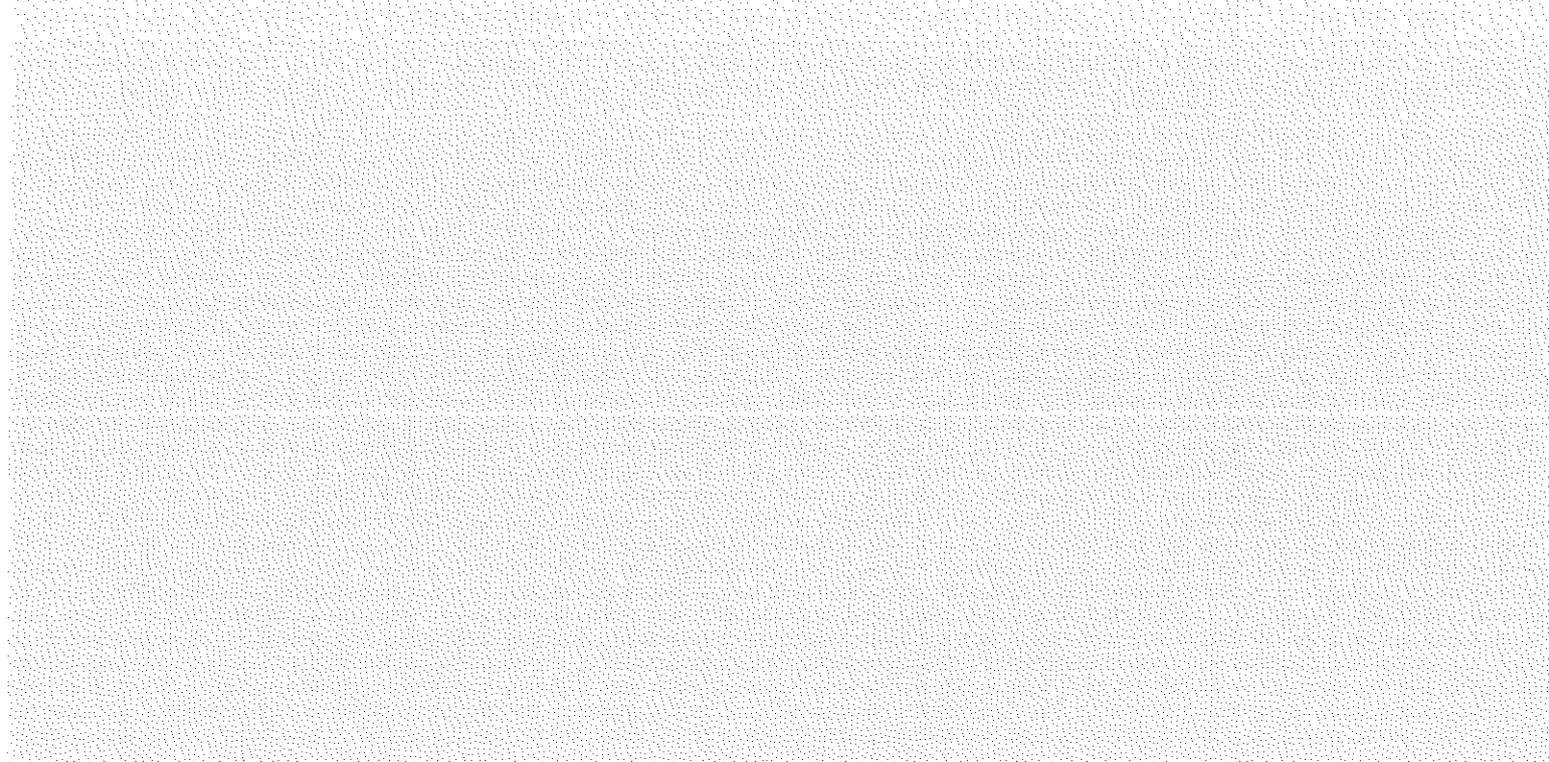
J'ai une pensée particulière pour tous les thésards et chercheurs du Laboratoire qui ont fait en sorte que les "pauses café" soient toujours un plaisir.

Je remercie tout particulièrement ma famille et mes amis proches qui m'ont toujours si bien secondée et supportée (il faut quand même l'avouer...) tout le long de ce travail.

Un grand merci à TOUS,

Amalia

Introduction générale



Introduction générale

Nous présentons, dans ce manuscrit, une étude sur les séries RCO_2X_2 , RRu_2X_2 et le composé $DyNi_2Si_2$. R désigne une terre rare normale et X désigne soit du silicium soit du germanium. La structure cristallographique est simple et les composés cristallisent dans la symétrie tétragonale centrée avec comme groupe d'espace $I4/mmm$. Dans ces composés seule la terre rare est magnétique.

La grande richesse des comportements magnétiques de ces composés provient principalement de la compétition entre les interactions d'échange de type RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida) en présence d'une forte anisotropie magnétocristalline. Ces interactions d'échange entre ions de terres rares sont véhiculées par les électrons de conduction, elles sont oscillantes et à longue portée. Le caractère frustré de ces interactions conduit le plus souvent à des diagrammes de phases complexes.

Dans ces séries peu de composés sont ferromagnétiques et la plupart sont antiferromagnétiques avec des processus magnétiques sous champ complexes. Pour illustrer les propriétés magnétiques associées au comportement de type Ising (axe privilégié), nous avons choisi de présenter les résultats sur monocristaux des composés $DyNi_2Si_2$, $TbRu_2X_2$, $DyRu_2X_2$ et $DyCo_2X_2$. Pour illustrer les comportements de type X-Y (plan privilégié) nous présentons une étude sur le composé $ErRu_2Si_2$. Enfin, pour illustrer le comportement original des systèmes à faible anisotropie, nous avons choisi de montrer les résultats obtenus pour le composé $GdRu_2Ge_2$. Tous les monocristaux, à l'exception de celui de $DyNi_2Si_2$, ont été faits au Japon à l'Université de Yamaguchi par le Professeur T. Shigeoka.

Dans une première partie, nous étudierons les propriétés magnétiques du composé $DyNi_2Si_2$. Ce composé, en raison de l'anisotropie magnétocristalline, est de type Ising. Il fait partie de la série RNi_2Si_2 qui a fait l'objet d'une étude approfondie sur monocristaux et polycristaux. A travers l'étude de ce composé nous illustrerons les techniques expérimentales utilisées. De plus nous introduirons le formalisme utilisé pour étudier quantitativement les propriétés des composés RM_2X_2 où seule la terre rare est magnétique (formalisme du magnétisme localisé et modèle de Champ Moyen Périodique). Nous verrons à travers cette

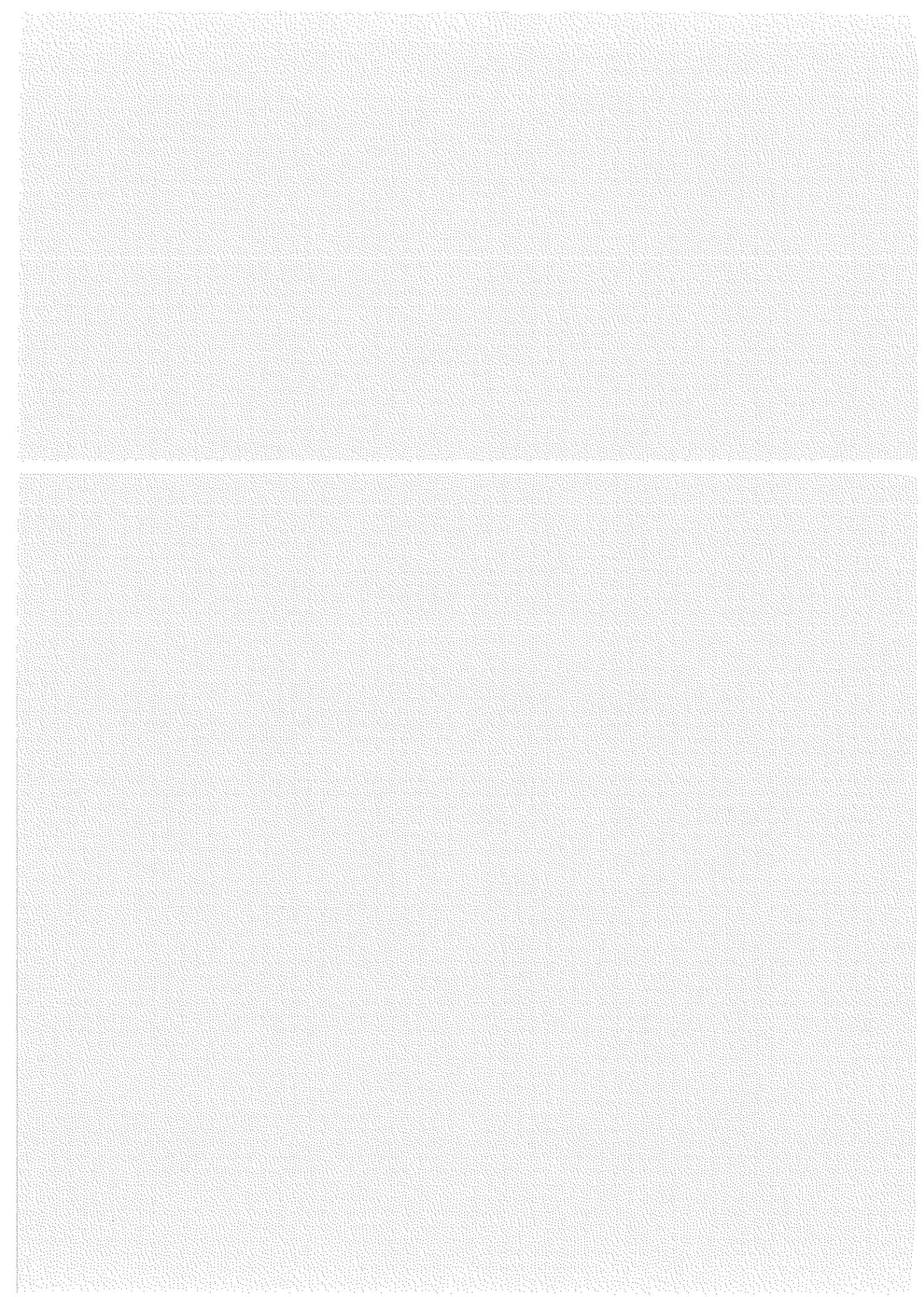
étude l'influence du champ cristallin et des interactions d'échange sur les propriétés magnétiques.

Dans une seconde partie, nous mettrons en évidence l'existence de phases mixtes dans le composé $TbRu_2Ge_2$, c'est à dire la possible coexistence dans une même structure d'atomes magnétiques ayant deux états différents de l'aimantation : un état non magnétique et un état magnétique. Il existe déjà d'autres systèmes où de telles phases ont été mises en évidence : certains composés de la série RMn_2 et le composé $CeSb$. Dans les composés RMn_2 , à basse température, l'instabilité magnétique du manganèse conduit à l'existence de telles phases. Dans les composés $CeSb$, à haute température, des plans paramagnétiques (moyenne de l'aimantation nulle) coexistent avec des plans magnétiques. L'origine de ces plans paramagnétiques n'est pas encore totalement comprise, mais elle met certainement en jeu des phénomènes de type Kondo. A travers l'étude de la capacité calorifique magnétique, de l'aimantation et de spectres de diffraction de neutrons sur monocristal, nous mettrons en évidence l'existence de phases mixtes dans les systèmes à base de terres rares normales. Nous montrerons également que l'ensemble des propriétés magnétiques des composés $TbRu_2X_2$ et $DyRu_2X_2$ s'explique de manière cohérente par l'introduction de phases mixtes. Pour expliquer l'apparition de telles phases, il faut pour ces systèmes à forte anisotropie magnétocristalline une source d'instabilité magnétique. A partir d'une simulation à l'aide du modèle de Champ Moyen Périodique, nous montrerons que, pour les composés à base de terbium, un schéma particulier de champ cristallin peut être à l'origine d'une telle instabilité qui se manifeste par l'existence de plusieurs états magnétiques en fonction du champ d'échange local : un état à moment nul (ou faible) pour un champ inférieur à une valeur critique et un état à fort moment quand le champ dépasse cette valeur critique.

Dans la troisième partie, nous concluerons cette thèse par une étude comparée des différents comportements magnétiques récurrents dans les séries RCO_2X_2 et RRu_2X_2 . A partir d'exemples, nous montrerons toute la richesse des comportements magnétiques. A partir des composés étudiés sur monocristaux au laboratoire, nous verrons quelle est l'influence de chacun des différents éléments (terre rare, métal de transition, silicium et germanium) sur les propriétés.

Les unités dans ce manuscrit ne sont pas toujours celles du système international. Par convention, nous avons appelé H la quantité $\mu_0 H$ exprimée en tesla. Dans la première partie de ce manuscrit, nous avons donné les résultats quantitatifs de notre étude en utilisant les kOe. Nous rappelons que 1 T correspond à 10 kOe.

Partie I
DyNi₂Si₂



Partie I

DyNi₂Si₂

Introduction	9
Chapitre I : Résultats expérimentaux	11
I - 1 Capacité calorifique	12
I - 2 Diffusion inélastique de neutrons	14
I - 3 Diffraction neutronique en champ nul	19
I - 4 Susceptibilité et aimantation dans le domaine paramagnétique	22
I - 5 Susceptibilité et aimantation dans le domaine d'ordre	23
I - 6 Discussion	27
Chapitre II : Analyse des résultats dans le domaine paramagnétique	29
II - 1 Formalisme et théorie du champ cristallin	29
II - 2 Méthode de recherche et détermination des paramètres de champ cristallin	32
II - 3 Evolution des paramètres de champ cristallin	40
Chapitre III : Analyse des résultats dans le domaine d'ordre	43
III - 1 Frustration des interactions d'échange	43
III - 2 Le modèle de champ moyen périodique autocohérent	45
III - 3 Résultats quantitatifs	48
Conclusion	57



Introduction

Dans une première partie nous présenterons une étude détaillée des propriétés magnétiques du composé DyNi_2Si_2 ^[1]. Ce composé fait partie de la série RNi_2Si_2 (R est une terre rare). Récemment au Laboratoire de Magnétisme Louis Néel, cette série a fait l'objet d'une étude détaillée sur polycristaux^[2] et sur les monocristaux de PrNi_2Si_2 ^[3,4,5] et TbNi_2Si_2 ^[6,7].

Le composé PrNi_2Si_2 s'ordonne, à basse température, dans une structure magnétique modulée en amplitude stable jusqu'à 0 K. Ce système apparaît comme un système modèle pour étudier les structures incommensurables modulées en amplitude. Le diagramme de phase est très simple. L'étude du champ cristallin permet d'identifier le niveau fondamental et de mettre en évidence son caractère non magnétique (singulet). Par ailleurs la modulation de l'amplitude est quasi-sinusoidale jusqu'à 0 K et permet de ne considérer qu'une seule composante de la transformée de Fourier des interactions d'échange de type RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida) entre les ions de terre rare^[8,9,10,11].

Le composé TbNi_2Si_2 possède des propriétés magnétiques plus compliquées. Le diagramme de phase H-T présente deux phases en champ nul et cinq au total. Les processus magnétiques en champ sont donc plus complexes et les courbes d'aimantation présentent plusieurs sauts. Ce système apparaît comme un système idéal pour étudier la compétition entre les interactions d'échange en considérant plusieurs voisins (système qui se rapproche d'un système de type Ising) et pour étudier le champ cristallin.

Le composé GdNi_2Si_2 ^[12,13] a donné lieu à une étude approfondie de la capacité calorifique autour de T_N . Cette étude a mis en évidence une structure modulée en amplitude confirmée par la détermination de ladite structure par diffraction neutronique sur poudre.

Les autres composés de cette série, excepté DyNi_2Si_2 , ont été étudiés sur polycristaux et possèdent tous des vecteurs de propagation incommensurables et des structures magnétiques modulées en amplitude.

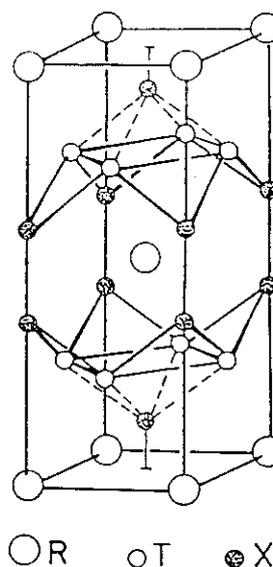
Le caractère oscillant des interactions RKKY conduit à des interactions inter-ioniques antagonistes qui peuvent avoir pour conséquence l'apparition de structures incommensurables ou commensurables à longue période de type hélimagnétique (moments égaux) ou modulées en amplitude. C'est l'évolution de ces structures en champ et température qui fait l'objet de cette première partie. La description phénoménologique de ces systèmes à longue période magnétique suscite depuis quelques années un vif intérêt. Dernièrement au laboratoire, un modèle a été proposé qui permet de rendre compte de ces diagrammes de phase et de comprendre l'évolution des structures magnétiques.

Cette première partie, à travers l'étude des propriétés du composé DyNi₂Si₂, illustre les techniques expérimentales utilisées et les modèles qui seront à la base des analyses présentées dans les parties suivantes de ce manuscrit. Dans un premier chapitre nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus. Nous exposerons simultanément les techniques expérimentales utilisées. Dans un second chapitre nous introduirons le formalisme du champ cristallin et dans un troisième celui du modèle de champ moyen périodique autocohérent. Nous concluons ces deux derniers chapitres par l'analyse des résultats expérimentaux dans le domaine paramagnétique et d'ordre. Finalement nous étudierons l'évolution des propriétés physiques à travers plusieurs composés étudiés dans la série.

Chapitre I

Résultats expérimentaux

La plupart des composés RM_2X_2 ^[14,15], où R est une terre rare, M un métal de transition et X du silicium ou du germanium, (c'est le cas de ceux présentés dans ce manuscrit) cristallisent dans la maille tétragonale centrée de type $ThCr_2Si_2$. La figure présente la structure cristalline. Les ions de terres rares se trouvent aux coins de la maille et au centre. Le groupe d'espace est $I4/mmm$. Dans ce système l'axe c est un axe d'ordre 4 et les axes $[110]$ et $[100]$ sont des axes d'ordre 2. Dans la plupart de ces composés RM_2X_2 seules les terres rares sont magnétiques



Pour obtenir un polycristal de $DyNi_2Si_2$, un creuset froid dans un four à induction a été utilisé. La fusion des différents constituants de l'alliage se fait en deux étapes : tout d'abord on forme l'alliage $DyNi_2$ puis on rajoute peu à peu le silicium. Lors de la diffusion du silicium (mauvais conducteur) dans $DyNi_2$ une forte réaction exothermique a lieu favorisant l'apparition de l'oxyde de dysprosium Dy_3O_2 . La quantité de Dy_3O_2 peut être suffisante pour former une croûte sur le haut du bain en fusion. Nous avons choisi la méthode dite de "Czochralski" pour le tirage d'un monocristal. Cependant, la température de fusion de cet alliage étant supérieure à $1600^\circ C$, il a été difficile de stabiliser le bain en fusion. Pour éviter que le bain en fusion ne se colle sur les parois du creuset nous avons utilisé deux types de creuset froid : un petit creuset où l'on pouvait effectuer des tirages avec de petites masses de polycristal (6 à 7 g) au lieu de 20 à 30 g dans le premier creuset utilisé, et un creuset plat qui permettait de diminuer les risques de contact entre les parois du creuset et le bain en fusion et de faire varier la masse du bain en fusion. En effet la stabilité du bain est directement reliée à la géométrie du creuset et à la masse

du bain. Ces différentes tentatives ont permis de stabiliser un peu mieux le bain sans pour autant diminuer la quantité d'oxyde de surface. Nous avons pu isoler un petit monocristal. Les autres monocristaux qui seront étudiés dans les parties deux et trois de ce manuscrit ont été préparés dans un four tri-arc équipé d'une tête de tirage (Université de Yamaguchi, Japon). Ces derniers sont de bonne qualité et leur taille est de l'ordre de 10 mm³.

I - 1 Capacité calorifique

Les mesures de capacité calorifique^[16] ont été faites en utilisant une technique dite "méthode alternative", dans un domaine de température allant de 1,5 K à 40 K. L'échantillon est soumis à une oscillation thermique assurée par un courant basse fréquence (en général 0,02 Hz). La capacité calorifique, par cette méthode, est déduite de l'amplitude de l'oscillation ∂T , qui varie de 1 à 40 mK. L'appareillage permet de mesurer des échantillons dont la masse vaut quelques dixièmes de gramme^[17,18,19,20,21].

La courbe de capacité calorifique de DyNi₂Si₂ obtenue (figure 1) est la somme de 3 contributions : celle des électrons $C_{él}$, celle du réseau $C_{rés}$ et enfin la contribution magnétique C_{mag} .

$$C_{tot} = C_{él} + C_{rés} + C_{mag} \quad \text{I - 1}$$

$$\text{où} \quad C_{rés} = 9NR \left(\frac{T}{\theta_d} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_d}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)} dx \quad \text{I - 2}$$

$$\text{et} \quad C_{él} = \gamma T \quad \text{I - 3}$$

Pour évaluer la contribution du réseau et celle des électrons de conduction, l'utilisation d'un composé isomorphe non magnétique est fréquente¹. Nous avons utilisé le composé YNi₂Si₂. Pour ce faire, on considère que la température de Debye d'un composé ternaire R_mM_nX_p peut se décomposer simplement à partir de températures de Debye partielles liées à chacun des constituants de l'alliage ($\theta_d(R)$, $\theta_d(M)$ et $\theta_d(X)$). On considère également que les températures de Debye partielles sont inchangées lorsque l'on change R en R'. Les écarts quadratiques moyens des positions des différents atomes ne sont pas pris en compte. Ce modèle, à plusieurs températures de Debye^[16], permet d'exprimer en fonction de la capacité calorifique de réseau de R_mM_nX_p, celle de R'_mM_nX_p comme suit :

$$C_{rés}(T, R'_m M_n X_p) = C_{rés}(T, R_m M_n X_p) \frac{\theta_d(R'_m M_n X_p)}{\theta_d(R_m M_n X_p)} \quad \text{I - 4}$$

¹ : Pour cela on prendra, comme composé non magnétique, un composé isomorphe avec du lanthane ou de l'yttrium. Y et La possèdent des propriétés chimiques similaires à celles des Terres Rares.

$$\text{où } \left(\frac{\theta_d(R_m M_X)}{\theta_d(R_m M_n X_p)} \right)^3 = \frac{m(M_R)^{3/2} + n(M_M)^{3/2} + p(M_X)^{3/2}}{m(M_R)^{3/2} + n(M_M)^{3/2} + p(M_X)^{3/2}} \quad \text{I - 5}$$

et M_i sont les masses molaires.

Le terme correctif $r_D = \theta_d(\text{DyNi}_2\text{Si}_2) / \theta_d(\text{YNi}_2\text{Si}_2)$ vaut 0,854 par ce modèle et conduit à une bonne estimation de la contribution du réseau (figure 1).

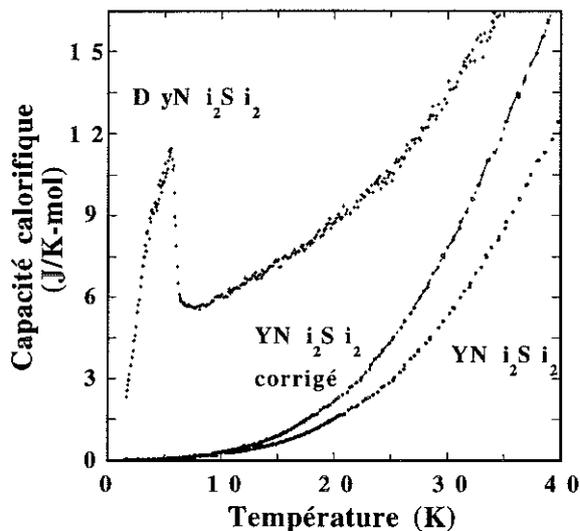


Fig 1 : capacité calorifique totale de DyNi_2Si_2 . Cette courbe permet de visualiser le type de correction effectuée sur la courbe de capacité calorifique de YNi_2Si_2 .

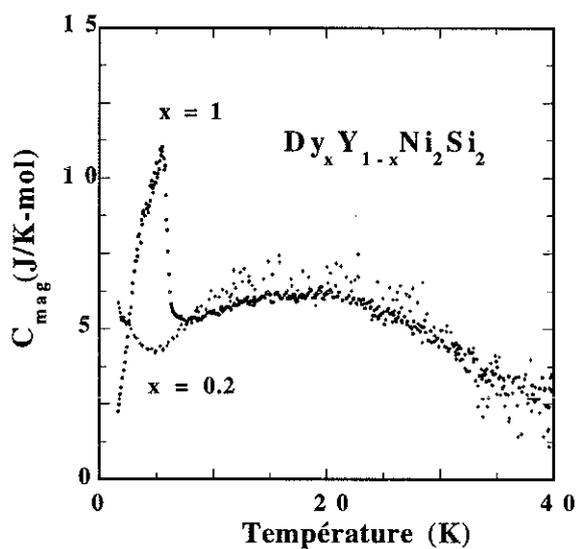


Fig 2 : capacité calorifique magnétique des composés $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{Si}_2$ pour $x = 1$ et 0.2.

La capacité calorifique magnétique de DyNi_2Si_2 présente une anomalie λ caractéristique du passage de l'état d'ordre à l'état paramagnétique (figure 2). La température de Néel est définie comme étant le point d'inflexion, soit $T_N = 6$ K. A 3,7 K, l'apparition d'un point anguleux suggère l'existence d'une transition autour de cette température. Nous verrons plus loin comment nous avons exploité cette anomalie. Nous avons également étudié la capacité calorifique magnétique d'un composé dilué en dysprosium : $\text{Dy}_{0,2}\text{Y}_{0,8}\text{Ni}_2\text{Si}_2$ (figure 2). En diminuant la densité des atomes de Dy^{3+} la température d'ordre diminue : comme le montre la remontée de la courbe de capacité calorifique en dessous de 4 K, T_N est inférieure à 1,5 K. Il existe cependant une ambiguïté sur la nature de cette remontée. En effet, elle n'est peut-être pas due exclusivement à l'apparition de l'ordre magnétique et peut être aussi attribuée à une anomalie de type Schottky. L'étude du composé dilué permet d'isoler une anomalie de type Schottky centrée vers 17 K due au remplissage des niveaux de champ cristallin dans le domaine paramagnétique et laisse entrevoir l'existence éventuelle d'un niveau à plus basse énergie.

Pour accéder à des informations plus quantitatives sur le schéma de niveaux de champ cristallin (CC) il est intéressant de regarder les courbes d'entropie associées à ces deux composés (figure 3). L'entropie manquante, en dessous de 1.5 K, est estimée à 2 J/K-mol. A T_N , on a $S \approx R\ln(3.6)$ et à 30 K, $S \approx R\ln(10.8)$. Il y a donc au moins 5 doublets en dessous de 60 K. Le nombre de doublets mis en jeu dans une si petite gamme de température sera une difficulté supplémentaire lors de la détermination exacte du schéma de champ cristallin.

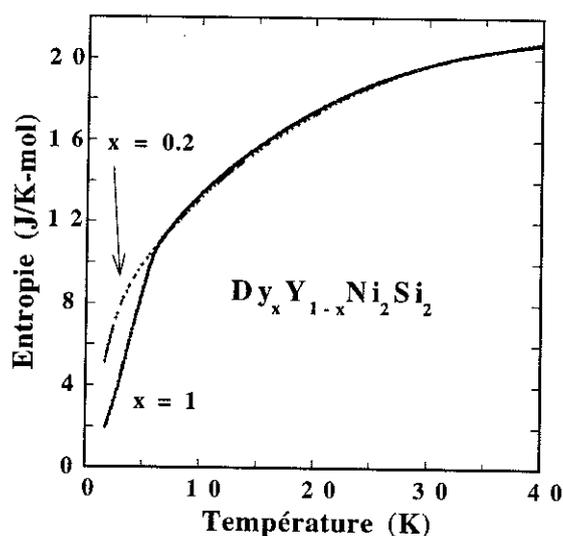


Fig 3 : entropie de $\text{Dy}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_2\text{Si}_2$ pour $x = 1$ et 0.2 .

I - 2 Diffusion inélastique de neutrons

I- 2 - 1 Spectromètre à temps de vol

Nous avons effectué des mesures de diffusion inélastique de neutrons sur poudre pour étudier le schéma de niveaux dû au champ cristallin. Cette sonde permet d'induire des

transitions entre ces niveaux. Elle est donc indispensable pour l'étude du schéma d'énergie dû à la levée de dégénérescence du niveau fondamental par le champ cristallin. L'étude de la position en énergie des transitions et celle de l'intensité des transitions devrait permettre de mettre en évidence les principales caractéristiques de ce schéma de niveaux de champ cristallin.

Dans cette expérience on induit donc des transitions entre les niveaux de la couche 4f et on mesure la perte ou le gain en énergie des neutrons. Nous avons utilisé, pour effectuer ces mesures, un spectromètre à temps de vol (TOF) disponible pour des énergies supérieures à 17 meV au réacteur SILOE du Centre d'Etude Nucléaire de Grenoble et pour des énergies inférieures au réacteur du Laboratoire Léon Brillouin de Saclay. Ce spectromètre est muni d'un système ("choppers") qui permet de sélectionner la vitesse (soit l'énergie) incidente des neutrons. Après diffusion par le matériau, les neutrons sortants sont analysés par une série de détecteurs synchronisés avec les "choppers". Ces détecteurs, pour un q donné ($q=2\sin\theta/\lambda$), comptent le nombre de neutrons pour une fenêtre de temps. C'est à dire que les spectres initiaux (sans traitement), pour chaque détecteur, donnent le nombre de neutrons en fonction du temps mis pour parcourir la distance entre le matériau et le détecteur. Ces données brutes sont analysées comme suit : dans un premier temps les spectres sont corrigés un à un pour chaque détecteur. Après le positionnement du pic central, les spectres sont corrigés de l'efficacité des détecteurs en utilisant comme standard des mesures faites sur un échantillon de vanadium; dans un second temps, on convertit les spectres de temps de vol en énergie. On groupe les spectres pour obtenir différents spectres représentatifs d'un angle moyen c'est à dire d'un vecteur de diffusion (q); finalement, on soustrait le bruit de fond. Ce dernier provient essentiellement du porte échantillon (support et aluminium). On estime alors que le signal dû uniquement à l'échantillon mesuré est : $X = S - tE$ où S est le signal de l'échantillon plus le signal du porte échantillon, E le signal du porte échantillon vide et t le coefficient de transmission².

I - 2 - 2 Analyse des résultats expérimentaux

La première série de mesures effectuées au réacteur SILOE du CENG a permis d'isoler trois transferts près du pic central. Pour une première étude, l'énergie incidente a été fixée à 17.4 meV et à 69.6 meV ce qui permet d'explorer une grande partie de l'étagement du schéma de champ cristallin ([12 K, 450 K]). La figure 4 montre l'évolution de l'amplitude de ces trois pics avec l'angle. L'intensité des pics diminue quand l'angle de diffusion 2θ augmente : le facteur de forme diminuant avec l'angle de diffusion, les pics observés sont d'origine magnétique. A 9 K (domaine paramagnétique), nous pouvons observer trois transitions $\Delta_1 = 1,2$ meV, $\Delta_2 = 3$ meV et $\Delta_3 = 4,6$ meV. La figure 5 montre l'évolution thermique de ces trois pics pour une énergie incidente de neutrons égale à 17.4 meV. Nous n'observons pas clairement de pics supplémentaires à 40 et 80 K, il n'y a pas d'indications précises sur l'existence de transferts entre deux niveaux excités. Par contre la position de ces pics varie légèrement quand la température augmente. Δ_2 décroît et Δ_3 croît quand la température augmente. De plus la largeur des pics observés est telle qu'il est difficile de séparer ces

² : On utilise également des corrections faites à partir d'un échantillon de cadmiun (très absorbant). Toutes les corrections faites sont expliqués dans "Program for time-of-flight data reduction" écrit par F. Rieutord disponible à l'ILL.

derniers. Ce phénomène est d'autant plus important que la température croît. L'évolution de la position de ces pics et l'élargissement des pics sont des indices de la présence de transferts supplémentaires entre niveaux excités. Cependant il ne faut pas exclure la présence d'effets quadrupolaires qui peuvent se traduire par une évolution de la position des pics provenant de la variation thermique de la valeur moyenne de l'opérateur O_{20} .

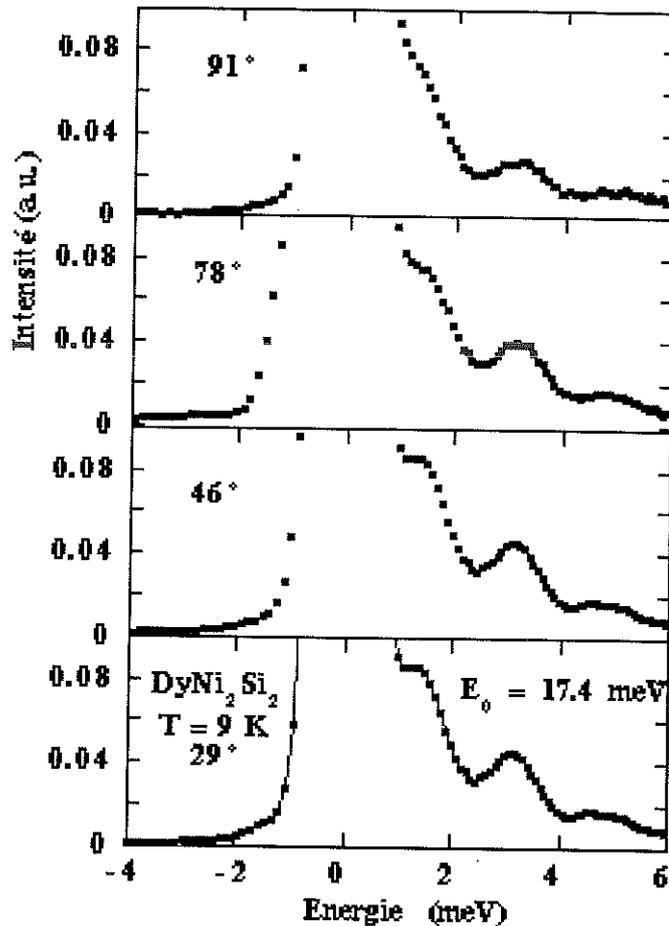


Fig 4 : spectres de diffusion inélastique de neutrons à 9 K pour différents angles.

Sur la figure 6, nous montrons l'évolution angulaire de l'amplitude des pics pour une énergie incidente des neutrons de 64.6 meV. L'intensité de ces derniers augmente quand l'angle 2θ augmente. Les transferts observés sont donc caractéristiques d'excitations de phonons. La fonction de diffusion du composé isomorphe non magnétique LaNi_2Si_2 ^[7] a été étudiée pour une énergie incidente des neutrons de 12,5 meV et aucun transfert dans le domaine d'énergie [10 K, 110 K] n'est observé. Par contre pour une énergie incidente des neutrons de 50 meV, le spectre obtenu est très semblable à celui de DyNi_2Si_2 pour une énergie incidente de 69,6 meV. La comparaison des spectres de DyNi_2Si_2 et de LaNi_2Si_2 ne permet pas de conclure à l'existence l'apparition de transferts d'origine magnétique, pour des énergies supérieures à 8 meV.

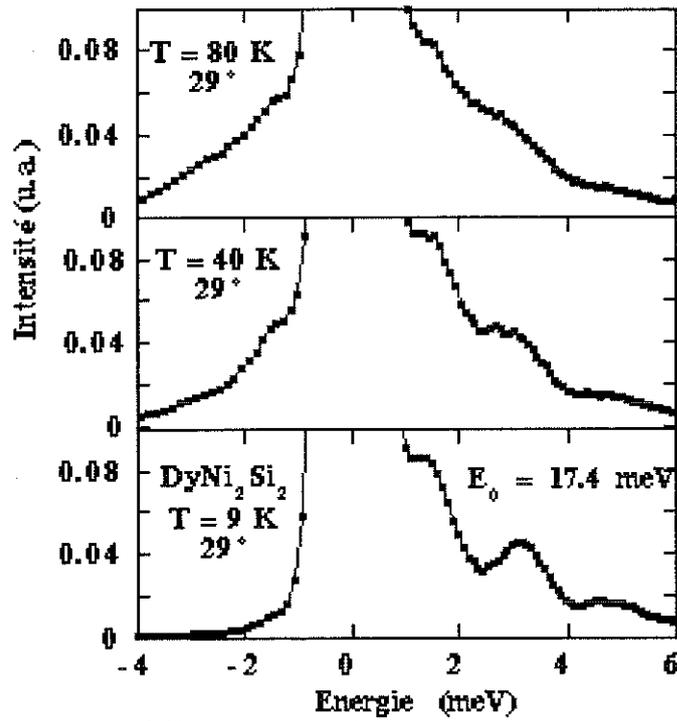


Fig 5 : spectres pour différentes températures

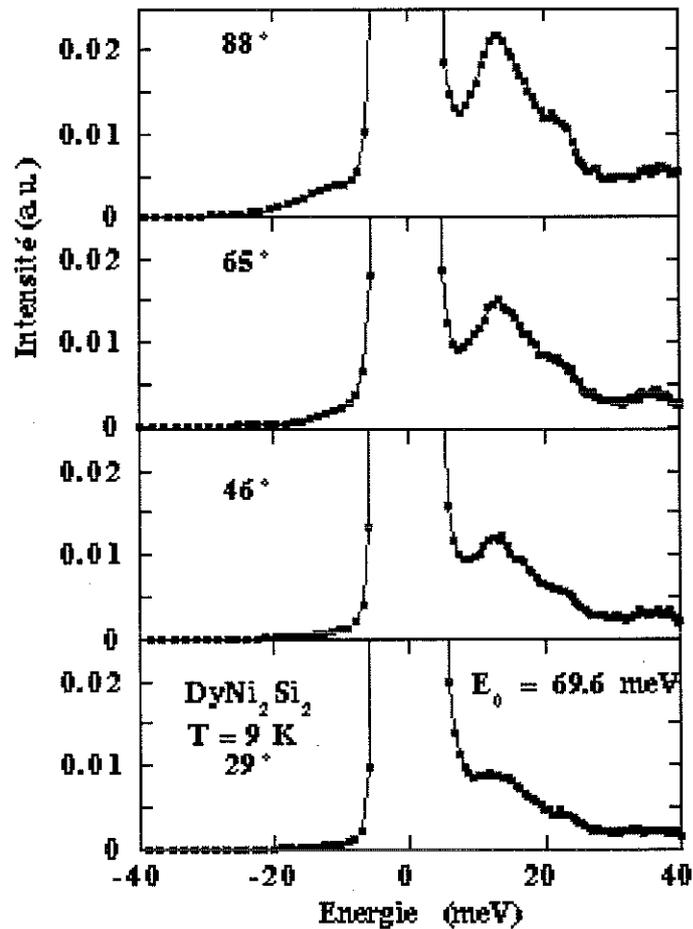


Fig 6 : spectres pour une énergie incidente de 64.6 meV et pour différents angles

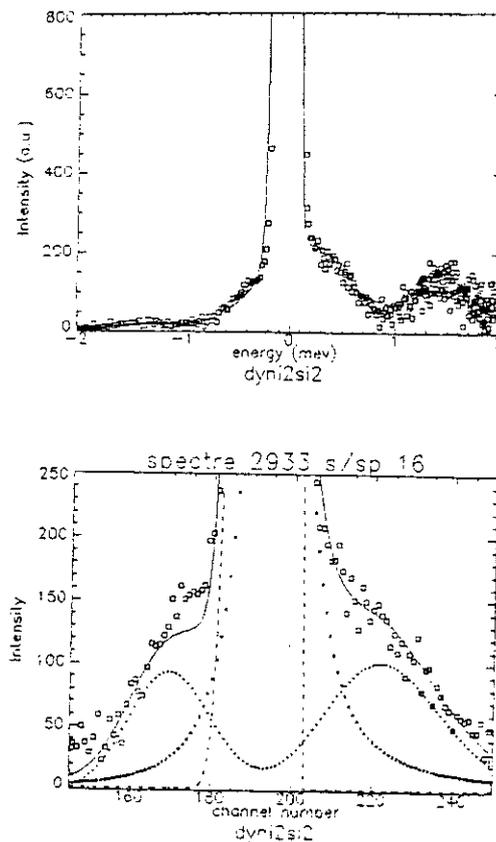


Fig 7 : la première figure présente le spectre en énergie à 9 K pour une énergie incidente de 6,8 meV. Le trait continu montre le résultat du premier ajustement. La seconde figure montre les résultats du deuxième ajustement fait autour du pic central. On visualise sur cette figure le pic central (en pointillé), le pic quasi-élastique (les étoiles), le pic inélastique (les croix) et en trait continue, la somme des trois contributions.

L'énergie incidente des neutrons considérée dans cette première étude ne permet pas d'explorer d'éventuels transferts au-dessous de 14 K ni de séparer le premier pic du pic central. Pour déterminer plus précisément l'existence ou non de transferts au-dessous de 2 meV, nous avons effectué une série de mesures à plus basse énergie (6.8 meV) au LLB. Les spectres observés ont permis de confirmer l'existence du pic Δ_1 et de préciser sa position : $\Delta_1 = 1.48$ meV (figure 7). Au-dessous de 0,8 meV le pied du pic élastique s'élargit. La résolution expérimentale est de 82 μeV . Deux ajustements différents ont été faits pour rendre compte de cet élargissement (figure 7). Le premier considère uniquement que son origine provient de la somme du pic central et un pic quasi-élastique. Pour le second type d'ajustement qui prend en compte le pic central, le pic quasi-élastique et un transfert d'origine inélastique, la largeur de la gaussienne vaut 0,18 meV. Cette valeur est proche de la largeur du pic à 1,48 meV qui vaut 0,22 meV. La variation de la largeur de la gaussienne entre les deux transferts est de 18%. L'ambiguïté entre les deux interprétations subsiste. Il semble cependant que cette dernière série de mesures confirme l'existence d'un transfert supplémentaire à plus basse énergie.

Les mesures de diffusion inélastique de neutrons ont permis de mettre en évidence trois transferts entre le niveau fondamental et trois niveaux excités au-dessous de 60 K. On peut positionner trois niveaux aux alentours de 17 K, 36 K et 56 K. Il existe cependant la possibilité

d'un transfert supplémentaire aux environ de 5 à 7 K. Pour déterminer comment s'effectue dans le domaine paramagnétique la levée de dégénérescence du multiplet fondamental par le champ cristallin, il faudra mener une étude conjointe de la capacité calorifique et de l'intensité des transitions données par l'analyse des spectres de diffusion inélastique. On cherchera par ailleurs à affiner les différents spectres à 9 et 40 K pour deux types de schémas : l'un avec un premier excité aux alentours de 7 K et l'autre avec un premier excité aux alentours de 17 K.

I - 3 Diffraction neutronique en champ nul

I - 3 - 1 Diffraction neutronique sur poudre

Nous avons effectué, au réacteur à neutrons SILOE au CENG, des mesures de diffraction neutronique sur poudre. La longueur d'onde utilisée était de 2,497 Å. Nous avons étudié 5 spectres aux températures suivantes : 2 K, 4 K, 4,5 K, 5 K, 10 K. Pour dépouiller les spectres nous avons utilisé le programme MXD. On peut remarquer que, sur la figure 8, le rapport signal/bruit est petit. L'ion Dy^{3+} est très absorbant. Nous verrons plus tard qu'un porte-échantillon annulaire permet de réduire ce rapport et d'obtenir de meilleurs facteurs de confiance.

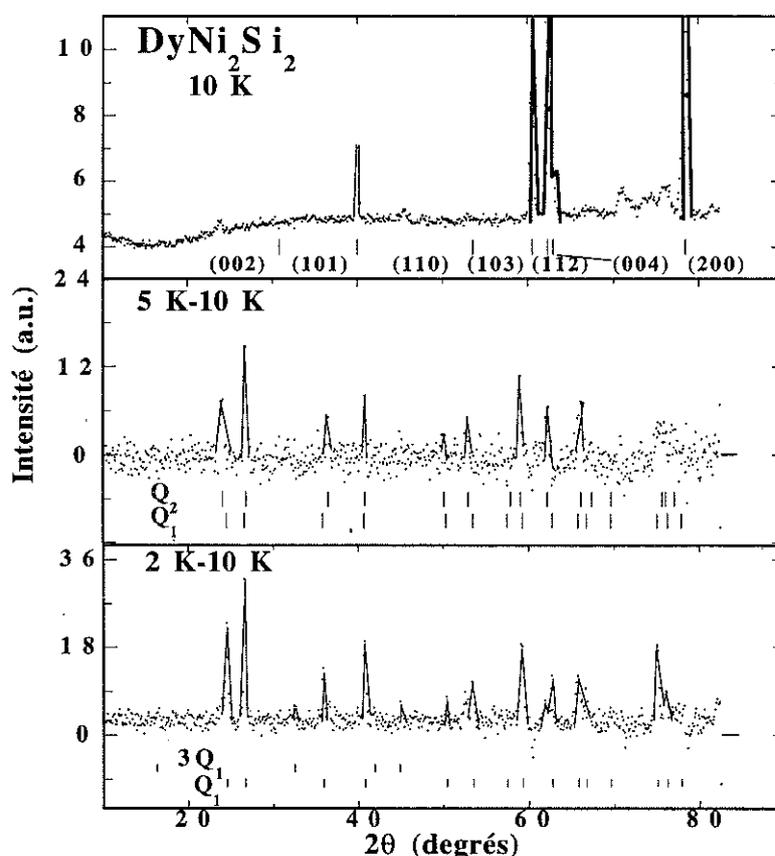


Fig 8 : spectres à 10 K et spectres différences 5 K - 10 K et 2 K - 10 K. Noter l'augmentation du bruit dans les spectres différences.

Le spectre à 10 K (figure 8) a permis de déterminer les différents paramètres caractéristiques de la structure tétragonale centrée de DyNi_2Si_2 : $a = 3,95 \text{ \AA}$, $c = 9,56 \text{ \AA}$. En utilisant comme longueurs de Fermi $b_{\text{Dy}} = 1,69$, $b_{\text{Ni}} = 1,03$ et $b_{\text{Si}} = 0,42$, l'affinement des raies nucléaires conduit à $z_{\text{Si}} = 0,33$ et un facteur de confiance égal à 14%. Cette grande valeur du facteur de confiance s'explique par le rapport bruit/signal de nos spectres (le coefficient d'absorption du composé est fort).

Pour déterminer la structure magnétique en champ nul, nous avons étudié plus précisément les spectres différences 2 K-10 K et 5 K-10 K (figure 8). Ils permettent d'isoler les raies magnétiques des raies nucléaires. L'indexation des raies magnétiques du spectre 2K-10K nous a conduit à un vecteur de propagation de $\mathbf{Q}_1 = (\tau, \tau, 1) = (0,374, 0,374, 1)$. Compte tenu de la température et de l'existence d'une transition en champ nul, il est raisonnable³ d'exprimer cette valeur de τ sous forme d'une fraction caractérisant une structure commensurable avec la maille cristallographique soit $\tau = 3/8 = 0,375$.

Sur la figure 9 nous avons schématisé la structure magnétique pour le vecteur commensurable $(3/8, 3/8, 1)$. Tout les plans perpendiculaires à \mathbf{Q}_1 sont des plans où les moments parallèles à c ont un arrangement ferromagnétique⁴. Suivant l'axe $[111]$ l'arrangement des moments est plus simple à visualiser et on obtient la séquence ++++---- que l'on notera ($4\bar{4}$)).

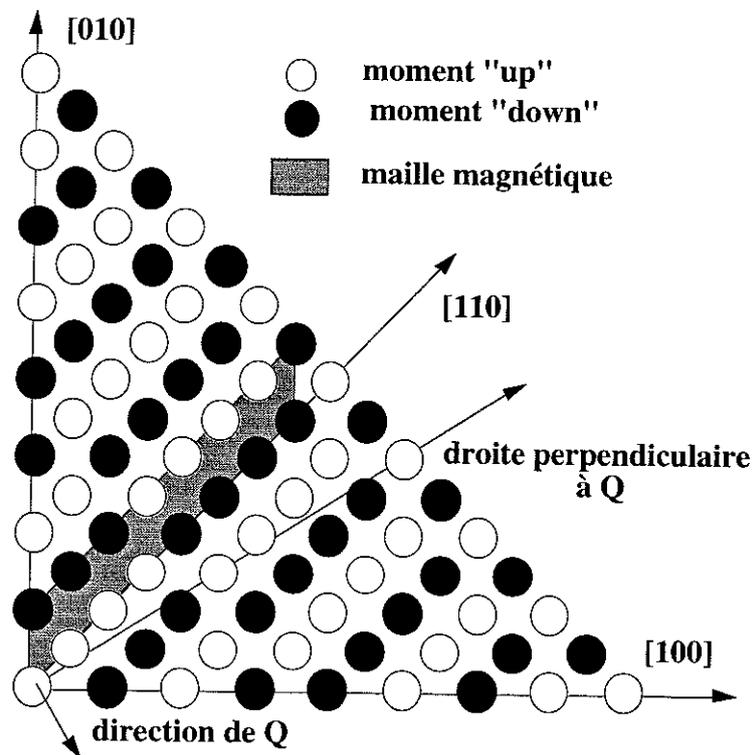


Fig 9 : structure magnétique en champ nul à 2 K. Nous avons projeté les tomes en $z = 1/2$ également.

³ : voir III - 1 - 1.

⁴ : sur la figure on ne reporte pas ces plans, le vecteur de propagation n'étant pas un vecteur simple.

De l'affinement des intensités nous avons déduit l'amplitude maximale des moments magnétiques ainsi que leur direction. L'harmonique fondamental vaut $M_{Q_1} = 9,6 \mu_B$ et la direction des moments magnétiques est selon l'axe [001]. Le facteur de confiance est de 33 %. Dans le cas d'une structure antiphase complète le module des moments est égal à $(\pi/4)MQ = 7,5 \mu_B$, valeur légèrement inférieure à celle trouvée expérimentalement sur les courbes d'aimantation (voir I - 5 - 2). On observe très bien les raies associées à l'harmonique d'ordre trois $3Q_1 = (1/8, 1/8, 1)$, ce qui permet de supposer que la structure à 2 K est proche de l'antiphase (figure 9). Sur la figure 8 une particularité est à souligner, l'harmonique $3Q_1$ possède un angle de Bragg inférieur à celui de Q_1 .

Une observation détaillée des positions des raies (002), (112), (004) et (0-11) sur les spectres 2 K-10 K et 5 K-10 K montre l'existence d'une faible translation entre ces deux spectres. A partir de ces raies, à 5 K, nous avons indexé la position de toutes les raies magnétiques observées. Le vecteur de propagation qui nous a semblé le mieux convenir est $Q_2 = (0,363, 0,363, 1)$. En l'absence d'harmoniques d'ordre supérieur, les moments sont modulés en amplitude et l'intensité maximale du moment magnétique sur la sinusoïde est de l'ordre de $3 \mu_B$. La proximité du point d'ordre ne permet pas d'obtenir une meilleure résolution. Le facteur de confiance est de 40 %. Afin de déterminer la température correspondant au changement de vecteur de propagation nous avons, pendant la descente en température, tracé les spectres à 4 K et 4,5 K. Il n'y a pas de différence entre la position des raies à 5 K et celles à 4 K et 4,5 K. La transition a lieu entre 2 K et 4 K. L'anomalie observée sur les courbes de capacité calorifique suggère qu'elle se situe aux alentours de 3,7 K.

I- 3 - 2 Diffraction neutronique sur monocristal

Afin de mieux préciser la position du vecteur de propagation Q_2 nous avons effectué des mesures de diffraction sur monocristal au laboratoire Léon Brillouin à Saclay (figure 10).

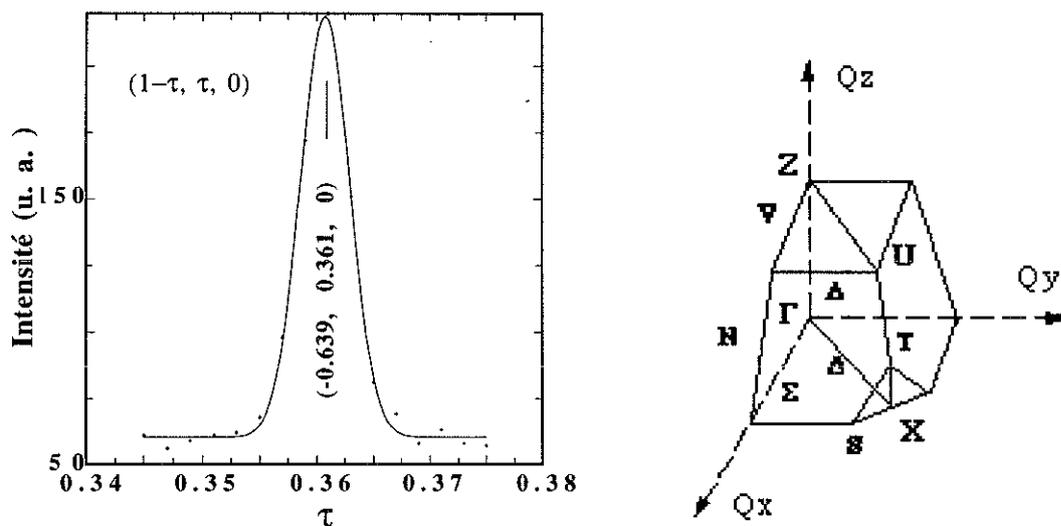


Fig 10 : schéma de la première zone de Brillouin.

Fig 11 : balayage en Q le long de la ligne reliant (-100) à (010)

L'appareillage utilisé est le diffractomètre S20 dans sa nouvelle version, i. e. un diffractomètre deux axes avec bras levant. A 4 K, la deuxième phase magnétique est confirmée : sa position est précisée. Nous avons obtenu la valeur du vecteur $\mathbf{Q}_2 = (-0.639, 0.361, 0)$ soit également $(0.361, 0.361, 1)$ (figure 11).

I - 4 Susceptibilité et aimantation dans le domaine paramagnétique

I - 4 - 1 Aimantation

La figure 12 présente des mesures d'aimantation pour un champ appliqué selon les trois axes cristallographiques [001], [100], [110] aux températures 7 K et 18 K. Ces courbes permettent d'apprécier qualitativement l'anisotropie entre le plan de base et l'axe de facile aimantation ainsi que celle existant dans le plan de base. Il existe un facteur 1,3 entre l'aimantation à 7 T selon [001] et [100]. Ce rapport est faible si on le compare à celui qui existe pour les composés TbNi_2Si_2 et PrNi_2Si_2 où il vaut 2 pour l'un et 12 pour le dernier. Pour les composés d'autres séries ce facteur peut être bien plus élevé comme par exemple pour TbRu_2Ge_2 où il vaut 27 pour une température juste au-dessus de la température d'ordre. Il est également surprenant de constater que l'anisotropie dans le plan de base est par contre nettement supérieure à celle observée pour les autres alliages de la même série. La connaissance des paramètres de champ cristallin permettra de mieux interpréter cette différence de comportement.

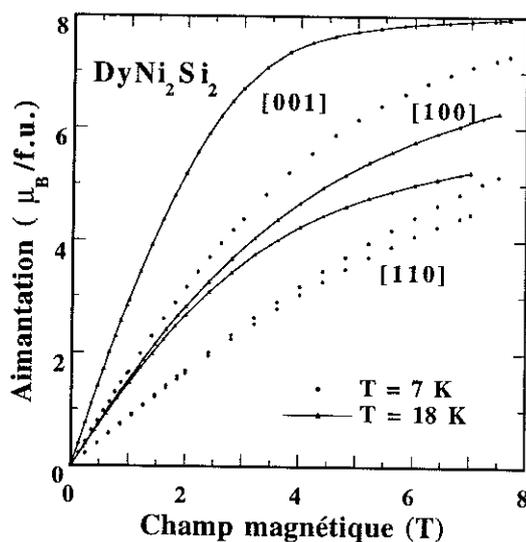


Fig 12 : courbes d'aimantation dans le domaine paramagnétique selon les trois axes cristallographiques.

I - 4 - 2 Inverse de la susceptibilité

A partir des tracés d'Arrott (M^2 en fonction de H/M), nous avons pu construire les courbes d'inverse de susceptibilité suivant les trois axes. En accord avec la symétrie selon l'axe

[100] et [110], les courbes sont superposables. Nous pouvons observer sur ces courbes à partir de 50 K une loi linéaire de type Curie-Weiss (figure 13). Les températures de Curie paramagnétiques sont égales à -18 K et 5 K perpendiculairement et parallèlement à l'axe c , respectivement. Les moments effectifs valent respectivement dans le plan de base et selon l'axe [001] 10,9 μ_B et 11,05 μ_B au lieu de 10,65 μ_B valeur théorique de l'ion libre de Dy^{3+} . Cet écart est principalement à attribuer à la contribution des électrons de conduction (paramagnétisme de Pauli) et en particulier aux électrons 3d du Nickel. Pour retrouver le moment effectif de l'ion libre nous avons corrigé ces courbes en ramenant la constante de Curie expérimentale à sa valeur théorique^[22] pour l'ion de terre rare. Cette correction se fait comme suit : $C_{exp} = C_{thé}(1 + \alpha)^2$. Le facteur α est égal à $2,8 \cdot 10^{-2}$ pour l'axe (001) et $1,84 \cdot 10^{-2}$ pour l'axe [110].

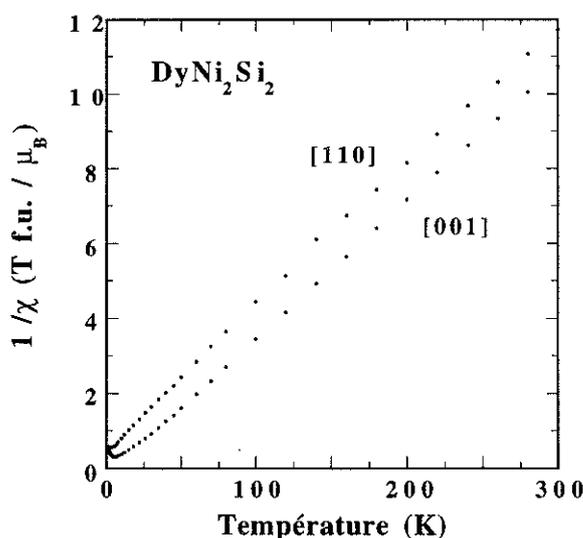


Fig 13 : courbes d'inverses de susceptibilité selon les trois axes. La correction des électrons de conduction est faite.

Dans le cadre de l'approximation faite dans l'annexe I, l'écart entre les deux courbes d'inverse de susceptibilité^[9] au dessus de 150 K est relié au paramètre d'ordre deux de champ cristallin, à savoir $V_{20} = 56$ K. En dessous de 50 K les écarts à la linéarité proviennent de l'influence des paramètres d'ordre supérieur du champ cristallin.

I - 5 Susceptibilité et aimantation dans le domaine d'ordre

I - 5 - 1 Susceptibilité selon les trois Axes

Les mesures des variations thermiques de l'aimantation pour un champ magnétique de 0,2 T selon les axes parallèle et perpendiculaire à c sont reportées sur la figure 14. Selon l'axe c on remarque une anomalie très nette à $T_N = 6$ K qui sépare le domaine d'ordre du domaine désordonné. La transition à T_t mise précédemment en évidence par diffraction neutronique ne se

manifeste que par une légère rupture de pente. La courbe est caractéristique du comportement antiferromagnétique du composé. En comparant l'allure de la susceptibilité de DyNi_2Si_2 avec celle de TbNi_2Si_2 , composé voisin, on peut s'étonner de la forte pente à basse température de cette dernière lorsque T tend vers zéro. Selon l'axe [110] nous pouvons observer une rupture de pente à T_N et un maximum très arrondi autour de $T_t = 3,7$ K. Par ailleurs nous n'observons pas d'anisotropie de la susceptibilité dans le plan de base (ceci est lié à la symétrie de notre système).

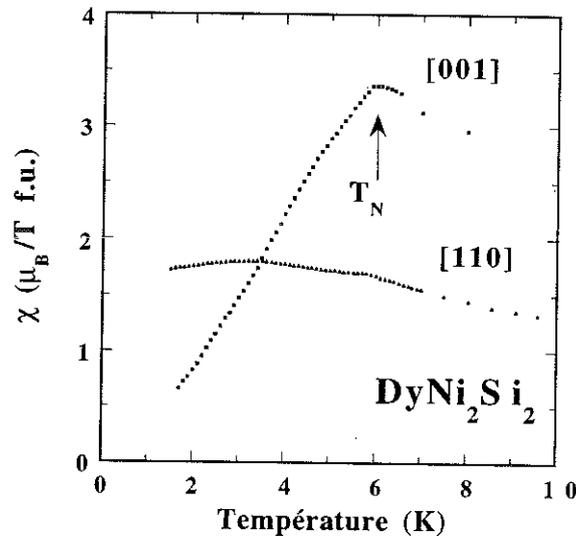


Fig 14 : susceptibilité magnétique dans le domaine d'ordre selon les deux axes cristallographiques [001] et [110].

I - 5 - 2 Aimantation selon l'axe [001]

La figure 15 montre les processus d'aimantation quand le champ est appliqué le long de l'axe c . A $T = 1,5$ K l'aimantation, au-delà de 3 T, tend à se saturer et vaut, dans un champ de 6 T, $8 \mu_B/\text{DyNi}_2\text{Si}_2$ au lieu de $10 \mu_B/\text{Dy}^{3+}$ pour l'ion libre. Cette réduction provient des effets de CC. Elle peut, par exemple, s'expliquer par un fondamental non pur en $|15/2\rangle$.

On distingue clairement trois transitions importantes sous champ à 0,6, 0,75 et 1,65 T où les paliers valent environ $1/4 M_S$, $1/2 M_S$ et M_S . Ces transitions ne présentent qu'une très faible voire aucune hystérésis. La pente de la courbe d'aimantation aux transitions est très proche de celle du champ démagnétisant : les transitions sont donc, en champ interne, verticales. Compte tenu de la structure quasi-antiphase décrite dans le paragraphe I - 3, ces différents paliers peuvent être attribués au renversement successif de un, deux et quatre moments sur les 8 moments de la maille élémentaire magnétique. Par ailleurs, on observe, sur le deuxième palier à 1,3 T, une quatrième transition qui présente de l'hystérésis. Cette anomalie est attribuée à la qualité imparfaite du monocristal.

Afin de s'affranchir des effets thermiques, nous avons effectué une mesure à 100 mK. Il est surprenant de constater que les transitions principales observées à 1,5 K conservent leur

caractère arrondi et que les paliers ont une susceptibilité superposée non nulle. L'arrondi des transitions n'est donc pas exclusivement dû aux effets thermiques. Par ailleurs nous pouvons souligner la disparition de la transition à 1,3 T et l'apparition de nouvelles transitions supplémentaires qui subdivisent en plusieurs sauts la deuxième transition. Plusieurs mesures dans ce domaine de champ ont été faites permettant ainsi de mettre en évidence le caractère non reproductible de ces transitions. Ces phases intermédiaires sont instables. Compte tenu de la commensurabilité de la structure sur 8 sites, de telles anomalies sont surprenantes. Leur origine pourrait être due à des défauts qui bloqueraient partiellement l'extension de la transition de phase à tout le cristal.

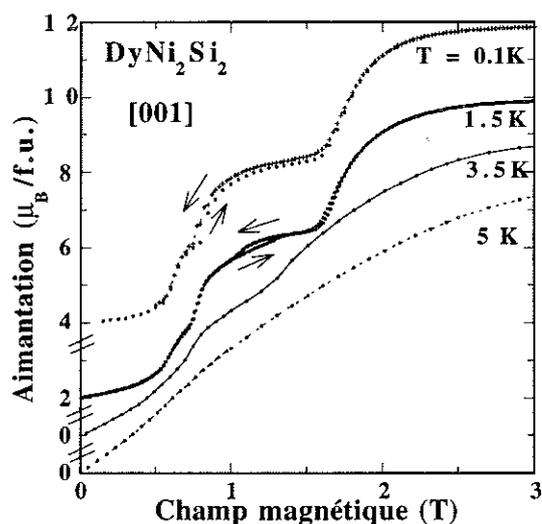


Fig 15 : aimantation selon l'axe de facile d'aimantation [001] pour plusieurs températures.

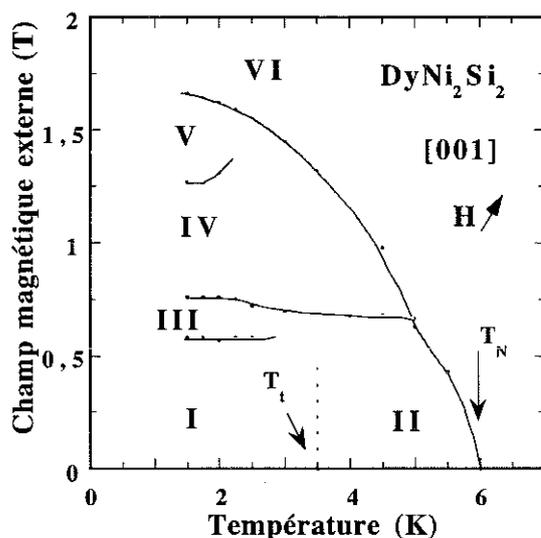


Fig 16 : diagramme de phase H-T pour un champ magnétique appliqué le long de [001]

Au dessus de 2,5 K, deux transitions subsistent alors qu'une seule demeure entre 5 K et T_N . On peut souligner que ces transitions sont d'autant moins nettes que T croît. Il est donc souvent difficile de définir les limites exactes entre les différentes phases : par exemple entre I et II. Pour déterminer le diagramme de phase H-T (figure 16), nous avons suivi l'évolution thermique des champ critiques (de 1,5 K à 6 K).

On isole ainsi 6 phases. La zone VI défini un domaine où la structure est de type "ferromagnétique induite". Les phases I et II sont caractérisées par les vecteurs de propagation trouvés en champ nul, $\mathbf{Q}_1 = (0,375, 0,375, 1)$ et $\mathbf{Q}_2 = (0,361, 0,361, 1)$. Les phases III et IV correspondent au retournement de un et de deux moments, respectivement, selon le sens d'application du champ. Seules des mesures de diffraction neutronique sur monocristal permettraient de définir précisément les limites entre les phases I, II et III et de déterminer les structures magnétiques associées à chacune d'elles.

I - 5 - 3 Aimantation selon les axes binaires

Que l'on applique le champ selon l'axe [110] ou selon l'axe [100] les comportements de l'aimantation sous champ sont similaires. Nous ne présenterons que les courbes obtenues pour l'axe [110] (figure 17). La courbe d'aimantation à 1,5 K ne se sature pas en champ fort ; l'aimantation vaut cependant $5,2 \mu_B$ ($6,2 \mu_B$ selon [100]) à 6 T. En champ faible, l'observation d'une concavité positive souligne l'existence d'un faible comportement métamagnétique à associer au léger maximum observé sur la courbe de susceptibilité. Ce comportement disparaît aux alentours de 3,5 K.

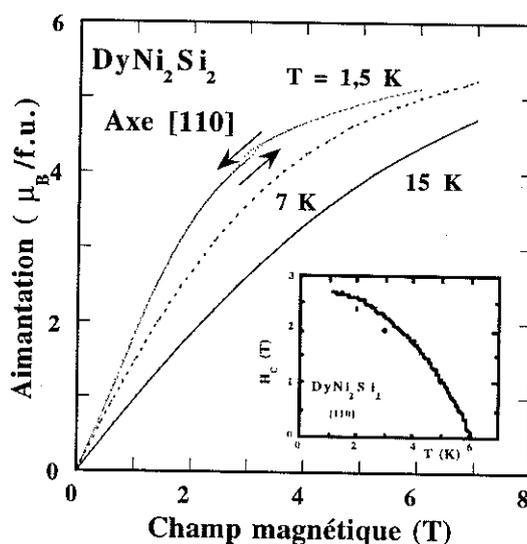


Fig 17 : courbes d'aimantation selon l'axe [110]; l'encart de la figure présente le diagramme de phase H-T.

Aux alentours de 3 T (2,7 T), nous pouvons observer une légère transition qui présente une faible hystérésis. Nous avons reporté sur l'encart de la figure 17 les variations thermiques

de ce champ critique. Cette transition disparaît à T_N . La valeur de l'aimantation à 6 T entre les courbes à 1,5 K et 7 K (domaine paramagnétique) sont très proches. Cet indice nous permet de supposer qu'au-delà de la transition observée à 3T les moments magnétiques sont parallèles au champ (domaine ferromagnétique induit). La transition correspondrait à la destruction de la structure en éventail induite par un champ appliqué perpendiculairement aux moments.

I - 6 Discussion

Les différentes techniques utilisées (capacité calorifique, mesures de diffraction neutronique sur poudre et mesures d'aimantation) ont permis de mettre en évidence qualitativement les propriétés magnétiques du composé $DyNi_2Si_2$. Les résultats sont les suivants :

i) les moments magnétiques sont bloqués le long de l'axe [001] dans le domaine d'ordre.

ii) les structures magnétiques en champ nul sont modulées en amplitude. En dessous de $T_N = 6$ K, le vecteur de propagation $Q_2 = (0,361, 0,361, 1)$ est incommensurable et la modulation suit une sinusoïde. En dessous de $T_t = 3,7$ K, le vecteur est commensurable avec la maille cristallographique et vaut $Q_1 = (3/8, 3/8, 1)$. Plus on s'approche de 0 K, plus le système stabilise une structure antiphase à moments égaux.

iii) Ce système possède un doublet fondamental⁵ et, à basses températures, l'harmonique $3Q_1$ apparaît. Ces éléments permettent de conclure que la structure antiphase doit être stable à basses températures.

iv) Cette dernière remarque semble être incompatible avec l'observation à 100 mK d'une susceptibilité superposée non négligeable. En effet une structure antiphase devrait, à très basse température, présenter un comportement métamagnétique en marche d'escalier (voir $DyCo_2Si_2$ ^[23]). Il faudrait un schéma de champ cristallin très particulier pour expliquer cet effet.

Nous avons reporté également dans le tableau I les caractéristiques du composé $DyNi_2Si_2$ mises en évidence par M. Ito et M. Y. Hashimoto^[24]. La différence entre les températures de Curie paramagnétiques des deux études est à souligner. Cet écart influe sur la valeur du paramètre de champ cristallin d'ordre 2, V_{20} et indirectement sur la valeur de $J(0)$. Cette récente étude conduit à une anisotropie entre le plan de base et l'axe de facile aimantation encore plus faible. Les différences entre les températures d'ordre, les températures de transition en champ nul, et les paramètres de maille sont directement imputables à la qualité des monocristaux utilisés pour ces études. La phase IV n'est pas observée ce qui semble confirmer que cette anomalie est liée à la qualité du cristal. Un point commun est à souligner : la forme des transitions sous champ. La susceptibilité superposée des paliers semble être une caractéristique intrinsèque de ce composé. Elle ne peut être associée à l'incommensurabilité du vecteur de propagation pour

⁵ : Dans le cas de $PrNi_2Si_2$, le caractère non Kramer de l'ion Pr^{3+} permet d'obtenir un singulet non magnétique comme état fondamental. Ceci permet de stabiliser une structure modulée en amplitude jusqu'à 0 K.

$T_t < T < T_N$ car elle est surtout mise en évidence à des températures où le vecteur de propagation est commensurable. Y. Hashimoto^[25,26] et al. ont poursuivi leurs études par des expériences de diffraction neutronique sur monocristal et sous champ. Ils montrent que pour la phase III les vecteurs de propagation sont $Q_1 = (3/8, 5/8, 0)$, $Q_3 = (1/2, 1/2, 0)$ et une composante ferromagnétique. Le vecteur Q_3 est équivalent au quatrième harmonique du vecteur Q_1 et $Q = 0$ correspond au huitième harmonique de Q_1 . Pour la phase IV on retrouve le vecteur $Q_1 = (3/8, 5/8, 0)$. Les structures ainsi décrites correspondent au retournement successif de un, deux et quatre moments.

	Ce travail	Publication M. Ito et M. Y. Hashimoto
T_t	3.4 K	3.7 K
T_N	6 K	5.6 K
$\theta_{p//}$	5 K	5.8 K
$\theta_{p\perp}$	-18 K	-9.7 K
C	15.1 uem	
$\mu_{eff//}$	11.05 μ_B	10.8 μ_B
$\mu_{eff\perp}$	10.9 μ_B	10.8 μ_B
direction du moment	// [001]	// [001]
Vecteur de propagation	$Q_1 = (3/8, 3/8, 1)$ $Q_2 = (0, 3/8, 0, 3/8, 1)$	$Q_1 = (3/8, 3/8, 1)$ $Q_2 = (0, 3/8, 0, 3/8, 1)$
Structure magnétique	$T < T_t$ antiphase (Q_1) $T > T_t$ modulée (Q_2)	$T < T_t$ antiphase (Q_1) $T > T_t$ modulée (Q_2)
Paramètres de mailles	$a = 3,95\text{\AA}$ $c = 9,56\text{\AA}$ $Z_{Si} = 0,33$, $T = 2\text{ K}$	$a = 3,94\text{\AA}$ $c = 9,52\text{\AA}$ $T = 1,6\text{ K}$

Tableau I : comparaison des caractéristiques du composé mis en évidence par la présente étude et celle de M. Ito et M. Y. Hashimoto^[24].

Une connaissance approfondie des niveaux de champ cristallin permettra de mieux comprendre les points précédents et de décrire quantitativement, lorsque les coefficients d'échange seront connus, les processus d'aimantation.

Chapitre II

Analyse des résultats dans le domaine paramagnétique

Dans le domaine paramagnétique le Hamiltonien total du système est simple. La phase est désordonnée c'est à dire que l'énergie d'échange RKKY est inférieure à l'énergie thermique. La valeur moyenne du moment est nulle en champ nul. En champ appliqué selon les principales direction de symétrie, tous les moments s'alignent dans la direction et le sens du champ appliqué. Le vecteur de propagation de la structure est donc $Q = 0$. Le champ d'échange vaut dans ce cas:

$$H_{ech} = nM = \frac{J(0)}{g_J^2 \mu_B^2} M \quad \text{II - 1}$$

Le Hamiltonien total s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{CEF} - g_J \mu_B (H + nM) J \quad \text{II - 2}$$

En champ nul, seul le terme de champ cristallin \mathcal{H}_{CEF} est à prendre en compte. Pour déterminer les paramètres de champ cristallin nous avons effectué une analyse des propriétés magnétiques dans le domaine paramagnétique.

II - 1 Formalisme et théorie du champ cristallin

II - 1 - 1 Le Hamiltonien perturbateur

Pour les atomes de terres rares les électrons 4f sont localisés sur l'atome et le couplage spin-orbite est grand par rapport à l'interaction des électrons 4f avec le réseau : le Hamiltonien de champ cristallin sera considéré comme une perturbation par rapport au couplage spin-orbite. La description du magnétisme pour les électrons 4f considérera des moments magnétiques localisés sur l'atome de terre rare^[27].

Le potentiel électrostatique agissant sur un électron i de la couche 4f incomplète d'un ion magnétique de terre rare s'exprime comme suit :

$$V(r_i, \theta_i, \phi_i) = \iiint \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} d\tau \quad \text{II - 3}$$

où $\rho(r')$ désigne la densité de charge.

Un tel potentiel se décompose de la manière suivante, en coordonnées sphériques :

$$V(r_i, \theta_i, \phi_i) = \sum_n \sum_l r_i^l A_l^n Y_l^n(\theta_i, \phi_i) \quad \text{II - 4}$$

Les coefficients sont des coefficients déterminés par l'affinement des données expérimentales. En effet, le calcul *ab initio* des paramètres de champ cristallin est difficile. Le modèle de charge ponctuelle ne permet pas non plus une bonne estimation des paramètres de champ cristallin. Il néglige des phénomènes importants dans la description de l'environnement d'une terre rare.

L'écriture en termes d'harmoniques sphériques permet également de limiter le nombre d'éléments de matrice non nul. On peut également retrouver ces termes par la théorie des groupes.^[28]

II - 1 - 2 Calcul des éléments de matrice et expression du Hamiltonien pour le système étudié

L'énergie de champ cristallin s'écrit :

$$W_{CEF} = \sum_i q_i V_i \quad \text{II - 6}$$

la sommation se faisant sur tous les électrons de la couche incomplète de l'ion magnétique.

A l'exception de l'ion Sm³⁺ et Eu³⁺, les propriétés des ions de terres rares dépendent du multiplet fondamental défini par les règles de Hund. L'espace dans lequel agit le Hamiltonien de champ cristallin est formé à partir de $(2J+1)$ fonctions $|LSJM\rangle$, états propres communs des opérateurs L^2 , S^2 , J^2 et J_z . La méthode de calcul direct des éléments de matrice est compliquée car elle fait intervenir les fonctions d'ondes à n électrons. Le calcul de ces éléments de matrice fait intervenir des intégrales de la forme : $\int \phi^*(r_i, \theta_i, \phi_i) r^n Y^{m_n}(r_i, \theta_i, \phi_i) d\tau$.

Une méthode élégante pour calculer les éléments de matrice est celle des opérateurs de Stevens qui n'agissent que sur la partie orbitale des fonctions d'onde et qui consiste à remplacer

les opérateurs x, y, z en fonctions des opérateurs J_x, J_y et J_z (application directe du théorème de Wigner-Eckart). Dans cette nouvelle notation le Hamiltonien devient :

$$\mathcal{H}_{CEF} = \sum_{nm} [A_{nm} \langle r^n \rangle \theta_n] O_{nm} \quad \text{II - 7}$$

où O_{nm} sont les opérateurs de Stevens (combinaisons des opérateurs J_x, J_y et J_z), θ_n des coefficients dépendant de la terre rare, et $\langle r^n \rangle$ est la partie radiale de l'intégrale précédente. Les différents $\langle r^n \rangle$ sont tabulées. Les différentes notations suivantes peuvent être employées pour décrire les paramètres de champ cristallin :

$$A_{nm} \langle r^n \rangle \theta_n = B_{nm} = V_{nm} \theta_n \quad \text{II - 8}$$

Dans le cas d'un ion de terre rare en symétrie tétragonale le Hamiltonien s'écrit :

$$H_{CEF} = V_2^0 \alpha_J O_2^0 + V_4^0 \beta_J O_4^0 + V_4^4 \beta_J O_4^4 + V_6^0 \gamma_J O_6^0 + V_6^4 \gamma_J O_6^4 \quad \text{II - 9}$$

Pour un ion "Kramers" (dégénérescence paire du multiplet fondamental de l'ion libre) - J est un demi-entier et le nombre d'électrons $4f$ est impair - les niveaux sont au moins des doublets. Dans le cas d'un ion non "Kramers" la dégénérescence peut être totalement levée et le fondamental peut être alors un singulet non magnétique. Pour l'ion Dy^{3+} ($J = 15/2$) dans le site tétragonal centré $I4mmm$, la représentation $D_{J=15/2}$ du groupe de rotation est décomposée par le champ cristallin selon des représentations irréductibles Γ_i du groupe ponctuel de symétrie D_{4h} : $D_{J=15/2} = 4\Gamma_6 + 4\Gamma_7$. Les vecteurs propres associés à chaque états sont de la forme^[28] :

$$\begin{aligned} \Psi(\Gamma_6) &= \alpha |\pm 15/2\rangle + \beta |\pm 7/2\rangle + \gamma |\mp 1/2\rangle + \xi |\mp 9/2\rangle \\ \Psi(\Gamma_7) &= \alpha |\pm 13/2\rangle + \beta |\pm 5/2\rangle + \gamma |\mp 3/2\rangle + \xi |\mp 11/2\rangle \end{aligned} \quad \text{II - 10}$$

Dans le domaine paramagnétique le schéma est donc décrit par 8 doublets. Par la suite on appellera $\Gamma_6^{(1)} = |\pm 15/2\rangle$, $\Gamma_6^{(2)} = |\pm 9/2\rangle$, $\Gamma_6^{(3)} = |\pm 7/2\rangle$, $\Gamma_6^{(4)} = |\pm 1/2\rangle$, $\Gamma_7^{(1)} = |\pm 13/2\rangle$, $\Gamma_7^{(2)} = |\pm 11/2\rangle$, $\Gamma_7^{(3)} = |\pm 5/2\rangle$ et $\Gamma_7^{(4)} = |\pm 3/2\rangle$.

II - 2 Méthode de recherche et détermination des paramètres de champ cristallin

II - 2 - 1 Définition de la problématique

La détermination des paramètres de champ cristallin est spécialement complexe pour plusieurs raisons :

i) le nombre de paramètres à déterminer dans cette série est de cinq (contre seulement deux en symétrie cubique). En effet le paramètre d'ordre deux, fixé dans un premier temps à 56 K, ne permet pas de trouver de quintuplets qui rendent compte de l'ensemble des propriétés. Par contre en lui laissant la possibilité de bouger on peut facilement affiner certaines propriétés.

ii) la seconde difficulté provient du nombre élevé d'hypothèses possibles pour la description du schéma en énergie. Pour illustrer cette difficulté, nous reportons sur la figure 18 le calcul dans le domaine paramagnétique de la capacité calorifique magnétique pour plusieurs schémas en énergie. Les schémas donnés affinent correctement les données expérimentales. On peut remarquer qu'on peut continûment faire varier la valeur du 3^{ème} niveau de 23K (schéma 1) à 47 K (schéma 3) sans compromettre dramatiquement l'accord global avec l'expérience (figure 18). Par ailleurs, comme nous l'avons vu au premier chapitre, il existe une ambiguïté sur la position du premier niveau excité. On doit donc chercher les paramètres pour deux grands groupes de schémas : ceux qui conduisent à un premier excité à 7 K et ceux qui conduisent à un premier excité à 17 K.

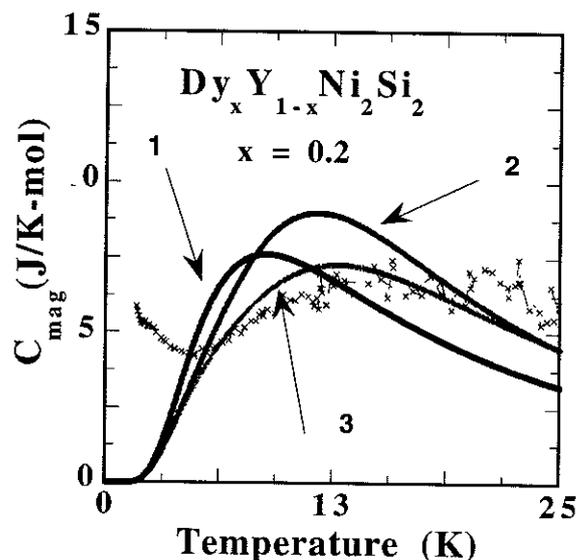


Fig 18 : évolution de différentes courbes de capacité calorifique dans le domaine paramagnétique pour les schémas : 1) 0 K, 17 K, 23 K, 37 K, 57 K; 2) 0 K, 17 K, 37 K, 37 K, 57 K; 3) 0 K, 17 K, 37 K, 47 K, 57 K.

iii) les règles de sélection ne permettent pas de réduire le nombre de schémas possibles. Il existe en effet un très grand nombre de combinaisons possibles de fonctions d'onde pouvant décrire un schéma donné en énergie. On peut évaluer le nombre de ces possibilités dans le cas simple où les fonctions d'onde sont composées du seul terme $\Gamma_6^{(i)}$ ou $\Gamma_7^{(i)}$ majoritaire. On ne fait aucune hypothèse sur la nature du fondamental. Alors 8! combinaisons de ces états sont à tester pour pouvoir prospecter l'ensemble des types de schémas possibles. Pour restreindre le nombre de combinaisons possible on peut faire des hypothèses sur la nature du niveau fondamental. A partir de la valeur de l'aimantation en champ fort ($8\mu_B$) on peut considérer, toujours dans le cadre d'un exemple simple, que le fondamental est majoritaire en $\Gamma_6^{(1)}$ ou $\Gamma_7^{(1)}$. Dans cet exemple on réduit ainsi le nombre de combinaison d'un facteur 4. Finalement si on est en mesure de faire des hypothèses sur le premier niveau excité on passe de 40320 combinaisons possibles à 2880.

iv) les mesures de l'inverse de susceptibilité ne présentent pas non plus d'effet lié au champ cristallin qui puissent particulariser ce dernier. Ce n'est pas le cas d'autres composés du même type tel que ErRu_2Si_2 . En effet les courbes sont pratiquement parallèles et il est très facile de trouver des ensembles de paramètres très différents rendant compte de ces courbes. Cette particularité des courbes de susceptibilité implique une réduction du champ de contraintes qui permettrait de réduire les zones de recherche des paramètres de champ cristallin.

v) enfin, les méthodes numériques d'affinement des données (moindres carrés) nécessitent de ne pas être trop loin de la bonne solution. C'est à dire que, pour chaque type d'expérience, il faut quadriller l'espace à cinq dimensions des paramètres de champ cristallin pour déterminer le minimum global de la fonction χ^2 à minimiser. Par ailleurs, il faut trouver le bon compromis entre les différents quintuplets qui minimisent les fonctions $\chi^2 = \sum_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2$, où y_i^{obs} et y_i^{calc} sont les intensités observées et calculées de la $i^{\text{ème}}$ valeur expérimentale d'un ensemble de données (par exemple de la capacité calorifique). Ce compromis est le plus souvent impossible à trouver puisque, pour la majorité des solutions envisagées, les ensembles de différents groupes de quintuplets sont disjoints.

II - 2 - 2 Méthode de recherche des paramètres de champ cristallin

Rappelons tout d'abord qu'il s'agit de rendre compte de données expérimentales à l'aide de quantités calculées ci-dessous :

i) la capacité calorifique dans le domaine paramagnétique qui a pour expression :

$$C_{para} = -\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \left[\sum_i E_i^2 p_i - \left(\sum_i E_i p_i \right)^2 \right] \quad \text{II - 11}$$

Cette relation permet d'estimer le peuplement des niveaux d'énergies (p_i) et d'estimer à partir de la position de l'anomalie Schottky la position de certains niveaux d'énergies (E_i).

ii) la section efficace de diffusion des neutrons qui représente la probabilité que le neutron d'énergie incidente E_i et de vecteur d'onde k_i soit diffusé avec une énergie E_f et un vecteur d'onde k_f par unité d'énergie et par unité d'angle solide dans le domaine paramagnétique :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d(\hbar\omega)} = \left(\frac{\gamma e^2 g_j}{2m_e c^2}\right)^2 S(\theta, \hbar\omega) \quad \text{II - 12}$$

$$\text{où } S(\theta, \hbar\omega) = f(\bar{Q}_d)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{n,m} p_m |\langle m | J_\perp | n \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_n - E_m) \quad \text{II - 13}$$

$S(\theta, \hbar\omega)$ est appelée la fonction de diffusion. Cette fonction est directement reliée au facteur de forme magnétique $f(\bar{Q}_d)$ ($\bar{Q}_d = k_f - k_i$; $\hbar\omega = E_i - E_f$), au facteur de Boltzmann p_m , au rapport k_f/k_i et enfin aux probabilités de transitions $|\langle m | J_\perp | n \rangle|^2$. En symétrie tétragonale cette dernière a pour expression :

$$|\langle m | J_\perp | n \rangle|^2 = \frac{2}{3} |\langle m | J_x | n \rangle|^2 + \frac{1}{3} |\langle m | J_y | n \rangle|^2 \quad \text{II - 14}$$

iii) la susceptibilité magnétique dans le domaine paramagnétique :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} - n$$

avec

$$\chi_o^\alpha = g_j^2 \mu_B^2 \sum_i p_i \left[-2 \sum_{j \neq i} \frac{|\langle i | J_\alpha | j \rangle|^2}{E_i - E_j} + \frac{1}{k_B T} |\langle i | J_\alpha | i \rangle|^2 \right] \quad \text{II - 15}$$

où J_α est la composante selon la direction α de \vec{J} , où $|i\rangle$ est une fonction d'ondes s'écrivant comme une combinaison linéaire de $|J, M_J\rangle$. Seul les niveaux où $\Delta M_J = \pm 4$ sont couplés. Ce calcul permet d'obtenir des indications précieuses lorsqu'il s'agira de choisir parmi plusieurs types de paramètres. Par contre, pour la détermination des paramètres, les données expérimentales ne sont pas assez particulières pour pouvoir isoler des petites zones de l'espace des paramètres.

Compte tenu du très grand nombre de possibilités à considérer la procédure classique qui consiste à affiner simultanément ces trois types d'expérience n'a pas été utilisée. L'affinement par moindres carrés imposait de trouver des compromis entre les paramètres trouvés pour chaque type de courbe affinée. Nous avons donc procédé de la manière suivante :

i) nous avons sélectionné un certain nombre de schémas de niveaux, sans faire d'hypothèse sur leur nature : tout d'abord, en plaçant des niveaux aux transferts d'énergie observés par diffusion inélastique des neutrons, en tenant compte des deux possibilités évoquées au paragraphe précédent quant à la position du premier niveau excité. Puis nous avons rajouté des niveaux sur certaines plages d'énergie de manière à rendre compte de la

capacité calorifique. Pour ces niveaux nous avons fixé une "largeur" arbitraire des niveaux pour rendre compte de la possible variation de positions de ces derniers.

ii) nous avons ensuite recherché dans l'hyperespace à cinq dimensions des paramètres de champ cristallin, les zones conduisant à chacun des schémas sélectionnés (zone S sur la figure 19). Afin de nous affranchir d'un quadrillage manuel de l'hyperespace et d'être sûr de ne pas exclure certaines zones nous avons effectué un "tirage aléatoire".

iii) nous avons ensuite repris les paramètres trouvés pour chacun des schémas et recherché les zones qui rendent compte du spectre de diffusion inélastiques à 9 K (intersection des zones N et S)

iv) pour augmenter la densité de points testés nous avons à l'aide d'un "tirage aléatoire" déterminé les zones conduisant à un bon affinement du spectre de diffusion inélastiques à 9 K (zone N).

Les zones retenues sont celles qui rendent compte du spectre de diffusion inélastiques à 9 K et de la chaleur spécifique.

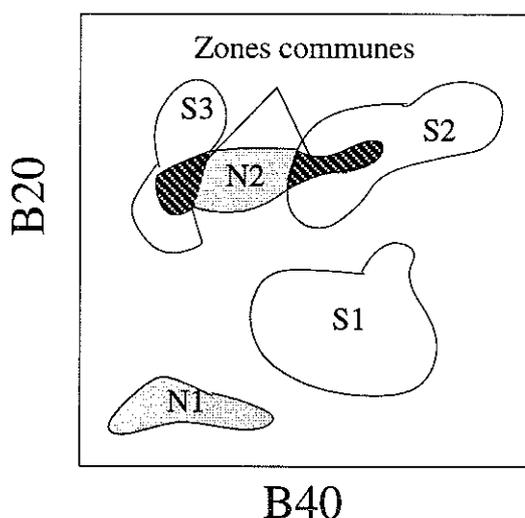
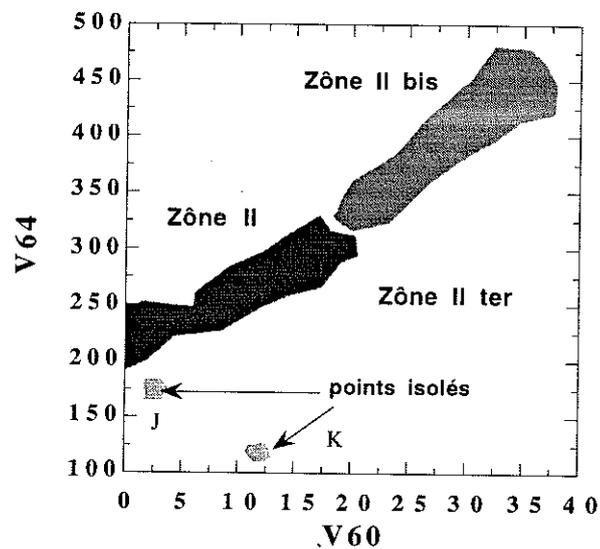


Fig 19 : schémas des diagrammes obtenus. On ne peut visualiser qu'une projection. Les parties en noires correspondent à l'intersection de zones où les hypothèses faites sur les schémas en énergie conduisent à un bon affinement des spectres de diffusion inélastique de neutrons. Les zones S_i correspondent à des zones donnant lieu à des schémas en énergie particuliers mais qui ne rendent pas compte des spectres de diffusion inélastique de neutrons. La zone N1 est une zone déterminé lors de la détermination de zones de quintuplets à partir du calcul de la fonction de diffusion; les schémas associés sont des schémas qui peuvent ne pas rendre compte, par exemple, du nombre de niveaux mis en jeu en dessous d'une certaine énergie.

II - 2 - 3 Analyse dans le domaine paramagnétique

Les figures 20 et 21 présentent un plan de projection des paramètres qui résume une partie de la recherche effectuée. Nous avons choisi de représenter des projections dans les plans associés à l'intersection des zones définies par des schémas en énergie donnés et l'affinement de la fonction de diffusion à 9 K. Nous avons également représenté des zones correspondant à l'affinement de la fonction de diffusion seule.

b) Groupe Γ_6



a) Groupe Γ_7

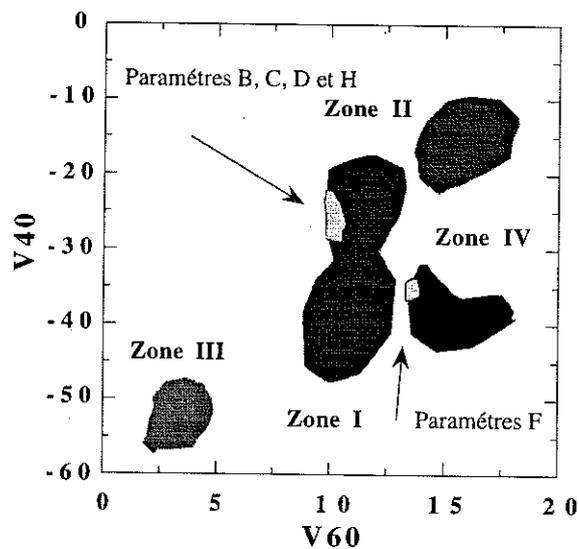


Fig 20 et 21 : visualisation de la projection des solutions du groupe Γ_6 et Γ_7 dans les plans $V64$ - $V60$ et $V40$ - $V60$.

L'hypercube initial de recherche des paramètres est le suivant : V20 E [65,42], V40 E [80,-80], V44 E [300,-300], V60 E [60,0], V64 E [400,0]. Dans cette ensemble on distingue deux grands groupes de paramètres caractérisés par un niveau fondamental en Γ_6 ou Γ_7 . Le niveau fondamental présente une valeur de α moyenne de 0,6 et 0,9 respectivement pour le groupe Γ_6 et pour le groupe Γ_7 .

Nous avons essayé de trouver des paramètres qui puissent donner lieu à un niveau fondamental en Γ_6 et à un schéma de champ cristallin à cinq niveaux. Le schéma, pour rendre compte de l'entropie, devrait posséder un premier excité à 7 K. L'ambiguïté qui subsiste sur ce niveau nous a également poussé à essayer de rendre compte des données expérimentales par un schéma où le premier excité était à 17 K. Pour ce groupe, deux points isolés J et K apparaissent avec les étagements des niveaux suivants : 0 K, 20 K, 22 K, 38 K, 60 K et 0 K, 14 K, 37 K, 37 K, 45 K, 52 K (figure). Nous n'avons pas trouvé de zones rendant compte à la fois de la fonction de diffusion à 9 K et de l'existence d'un niveau à 7 K. Pour essayer de retrouver ce schéma nous avons recherché des paramètres rendant compte directement de $S(Q,\omega)$ sans émettre d'hypothèses a priori sur les schémas. On obtient les zones II. Ces dernières sont caractérisées par des schémas où seulement quatre niveaux sont présents en dessous de 60 K : elles sont exclues.

Nous avons repris cette même démarche pour les schémas avec un niveau fondamental en Γ_7 . Ici encore il a été impossible de rendre compte simultanément de l'existence d'un niveau à 7 K et de la fonction de diffusion à 9 K. La zone II est directement exclue car elle conduit à un schéma de niveaux composé de 4 niveaux au-dessous de 60 K. Les zones I, III, IV sont des zones (figure 21) où les schémas de champ cristallin possèdent l'étagement de niveaux suivant :

- i) La zone I est défini par : 0 K, 17 K, 36 K, 45 K, 56 K
- ii) La zone III est défini par: 0 K, 17 K, 17 K, 36 K, 56 K
- iii) La zone IV est défini par: 0 K, 17 K, 25 K, 36 K, 56 K

Pour diminuer la taille des zones, nous avons ajouté comme conditions d'affinement les données d'inverse de susceptibilité et la fonction de diffusion à 40 K. Nous trouvons alors dans la zone I les points B, C, D et H et dans la zone IV le point F.

Le tableau II, résume les caractéristiques des schémas de champ cristallin associés à ces jeux de paramètres. On remarque que pour le groupe Γ_7 le paramètre V20 varie dans tout le domaine initiale de recherche. La densité de points trouvés rendant compte de la courbe de diffusion augmente toutefois lorsque les valeurs de V20 se rapprochent des valeurs extrêmes du domaine de variation fixé. Le paramètre V60 est stable, V44 et V64 sont positifs, V40 est négatif et stable dans la fourchette [-20 , -30]. Pour le groupe Γ_6 le paramètre V40 est positif.

Figure 22, nous présentons les calculs effectués pour les différents jeux de paramètres retenus. Nous reportons (points noirs) deux évaluations de l'entropie initiale : la courbe "expérience 1" est obtenue en évaluant l'entropie initiale à 0,5 J/K-mol et la courbe "expérience 2" en évaluant l'entropie initiale à 2 J/K-mol. La température d'ordre du composé étudié étant faible (6 K) la capacité calorifique à 1,5 K n'est pas négligeable. L'ambiguïté qui existe sur l'extrapolation de l'allure de la capacité calorifique quand la température tend vers zéro conduit à une indétermination de la valeur de l'entropie initiale.

Pour $T > T_N$, la pente initiale des courbes d'entropie calculées pour les paramètres B, C, D, G est trop forte et l'entropie calculée à T_N est systématiquement trop faible. L'entropie calculée à partir du jeu K est trop forte : le premier niveau excité est trop bas en énergie (2,8 K). Parmi les jeux B, C, D, F et H le jeu F est le jeu qui rend le moins bien compte de la courbe expérimentale de capacité calorifique. L'anomalie Schottky est mal positionnée.

Le jeu X a été choisi de manière à rendre compte le mieux possible de la courbe d'entropie magnétique. Le premier excité de ce schéma est situé à 7 K. Il correspond donc à un schéma compatible avec le spectre de diffusion des neutrons effectué au LLB. Ce spectre présentait un transfert aux alentours de 0,5 meV. Ce jeu permet également d'expliquer partiellement la remontée observée à basse température sur la courbe de capacité calorifique du composé dilué en dysprosium. Il semble que tant pour les courbes d'entropie que pour les courbes de capacité calorifique cette configuration des étagements de niveaux est favorable (figure 23).

	jeu B	jeu C	jeu D	jeu F	jeu H	jeu J	jeu K
V20	57,2	53,8	45,2	62,7	66	45,8	42,12
V40	-25,9	-24,9	-23,3	-31,9	-32,2	13,75	18,1
V44	102,8	84,6	48,6	306,2	147	119,6	120,1
V60	11	11,3	11,72	14,13	10,2	2,4	11,8
V64	157,3	151	178,5	188,7	190	174	118,2
E0	0	0	0	0	0	0	0
	Γ_7 $\alpha=0,96$ $\beta=-0,2$ $\gamma=-0,1$ $\xi=0$	Γ_7 $\alpha=0,96$ $\beta=-0,2$ $\gamma=-0,1$ $\xi=0$	Γ_7 $\alpha=-0,9$ $\beta=0,3$ $\gamma=0,1$ $\xi=-0,1$	Γ_7 $\alpha=0,97$ $\beta=-0,2$ $\gamma=-0,1$ $\xi=0$	Γ_7 $\alpha=-0,96$ $\beta=-0,27$ $\gamma=0,11$ $\xi=0$	Γ_6 $\alpha=-0,93$ $\beta=-0,33$ $\gamma=0,15$ $\xi=0$	Γ_6 $\alpha=0,96$ $\beta=-0,22$ $\gamma=-0,16$ $\xi=0$
E1	16,8	16,7	17,3	17,5	16,3	14	2,8
	Γ_7 $\alpha=-0,1$ $\beta=0$ $\gamma=-0,1$ $\xi=1$	Γ_7 $\alpha=-0,1$ $\beta=0$ $\gamma=-0,2$ $\xi=1$	Γ_7 $\alpha=0,1$ $\beta=0,1$ $\gamma=0,3$ $\xi=-1$	Γ_7 $\alpha=0$ $\beta=0$ $\gamma=-0,1$ $\xi=1$	Γ_7 $\alpha=0,1$ $\beta=0$ $\gamma=0,1$ $\xi=1$	Γ_7 $\alpha=-0,66$ $\beta=-0,6$ $\gamma=-0,46$ $\xi=0,1$	Γ_7 $\alpha=-0,92$ $\beta=-0,31$ $\gamma=-0,22$ $\xi=0$
E2	37,2	38	37,4	25,6	36,4	37,3	19,7
	Γ_6 $\alpha=-0,7$ $\beta=0,6$ $\gamma=0,3$ $\xi=0,23$	Γ_6 $\alpha=0,7$ $\beta=-0,6$ $\gamma=0,3$ $\xi=0,2$	Γ_6 $\alpha=-0,7$ $\beta=0,6$ $\gamma=0,3$ $\xi=-0$	Γ_6 $\alpha=0,2$ $\beta=-0,6$ $\gamma=-0,6$ $\xi=-0,6$	Γ_7 $\alpha=-0,6$ $\beta=-0,6$ $\gamma=0,3$ $\xi=-0,4$	Γ_6 $\alpha=-0,3$ $\beta=-0,48$ $\gamma=-0,78$ $\xi=-0,3$	Γ_6 $\alpha=-0,23$ $\beta=-0,33$ $\gamma=-0,9$ $\xi=-0,2$
E3	45,4	45,5	47,7	38,6	47,7	37,5	22
E4	55,8	56,3	58,7	53	57,8	52	38
E5	66	65,5	68	72	71,8	62	61
J(0)	-3	-3	-3	-3	-2,8		
J(Q)	0,156	0,164	0,170	0,157	0,161		

Tableau II : caractéristiques des différents jeux de paramètres. J(Q) est calculé à partir de l'équation II - 21.

Figure 24 et 25 nous comparons les calculs de fonction de diffusion à 9 K et 40 K avec les spectres expérimentaux. Tous les paramètres conduisent à un bon affinement de la fonction de diffusion à 40 K (figure 24). Cette courbe permet de visualiser l'incertitude tolérée dans la recherche des paramètres. Sur la figure 23 pour de faibles transferts d'énergie la barre d'erreur est la plus grande. Nous avons soustrait le pic central sans l'affiner. L'ajout d'une condition supplémentaire (le spectre à 40 K, figure 25) permet d'éliminer les jeux J et K. Les schémas équivalents au jeu X présenté précédemment n'ont pas permis de rendre compte de $S(Q, \omega)$ à 9 et 40 K. Nous n'avons pas de jeu de type X qui puisse rendre compte de l'ensemble des propriétés magnétiques dans le domaine paramagnétique.

Tous ces paramètres conduisent à une bonne estimation de l'inverse de la susceptibilité dans le domaine paramagnétique. Le groupe Γ_6 (jeu K dans la figure 27) ne conduit pas à une bonne estimation de l'aimantation à 8 T : le fondamental possède une composante trop riche $\Gamma_6^{(1)}$. Par contre, l'introduction d'un niveau, au-dessous de T_N , semble favoriser l'existence d'une anisotropie forte dans le plan de base, cette dernière étant la mieux estimée par les calculs d'aimantation fait pour les paramètres du groupe Γ_6 . L'ensemble des paramètres du groupe Γ_7 conduit à une bonne estimation de l'aimantation à 8 T : le fondamental possède une composante $\Gamma_7^{(1)}$ compatible avec la valeur de l'aimantation à 8 T. Cependant l'anisotropie dans la plan de base est faible et celle entre l'axe c et le plan de base est sur estimée. Le groupe Γ_7 présente la particularité de conduire dans le domaine paramagnétique à une description assez similaire des différentes propriétés physiques. Le jeu D conduit au meilleur compromis entre les différentes propriétés (figure 26). Il conduit à une meilleur estimation de l'anisotropie et l'anomalie Schottky à 15 K est mieux positionnée que pour le jeu F.

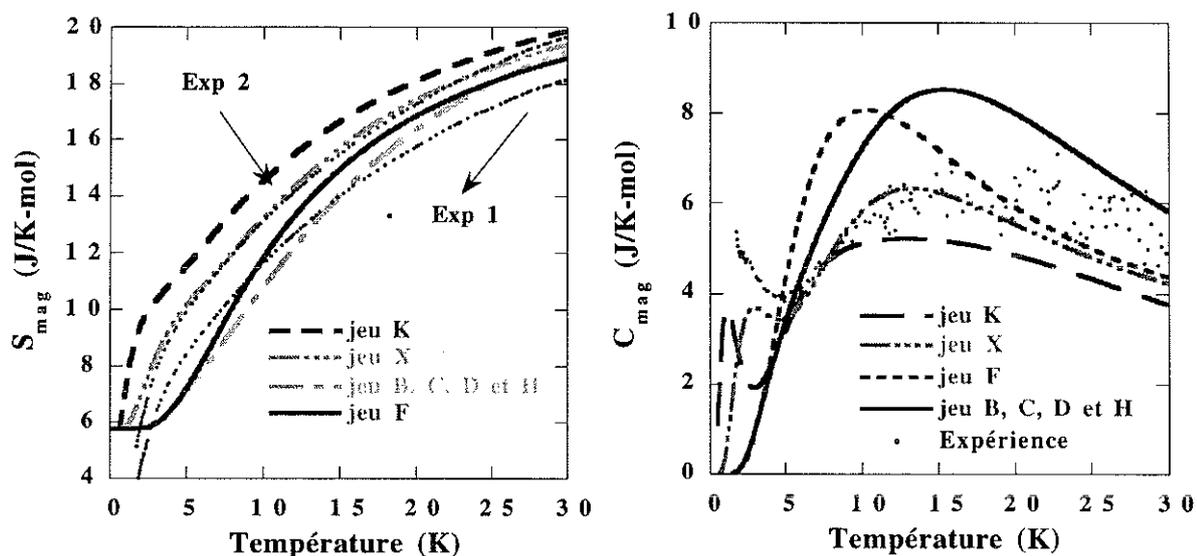


Fig 22 et 23 : courbes d'entropie magnétique et de capacité calorifique expérimentales (points noirs) et courbes calculées (lignes) pour différents jeux de paramètres présentés dans le tableau II.

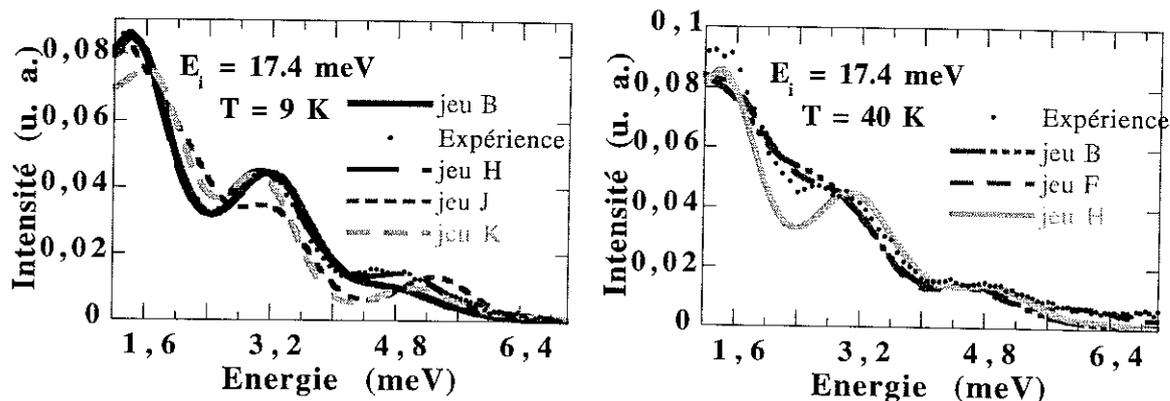


Fig 24 et 25 : spectres de diffusion inélastique de neutrons à 9 et 40 K. En points noirs on représente les données expérimentales. Pour un transfert en énergie inférieur à 1,6 meV l'écart toléré entre les courbes expérimentales et calculées est supérieur à celui toléré pour des transferts en énergie plus grand.

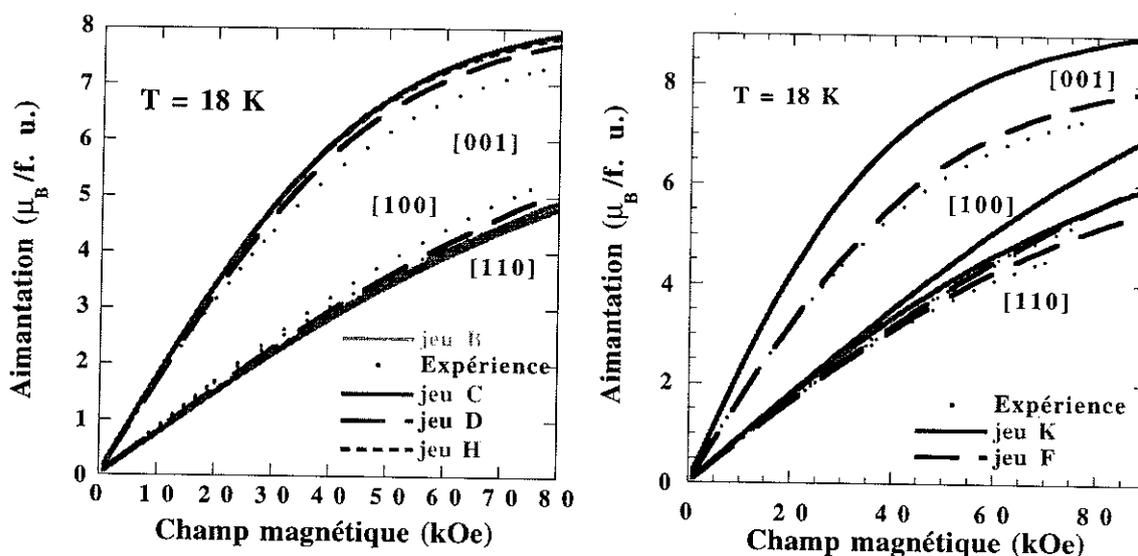


Fig 26 et 27 : courbes d'aimantation à 18 K selon les trois axes principaux [100], [110] et [001].

Nous n'avons pas trouvé de schéma équivalent au jeu X qui pourrait conduire à une meilleure estimation de la susceptibilité dans le plan de base et de l'anisotropie entre les axes du plan de base. Les calculs dans le domaine d'ordre seront effectués pour le jeu de paramètres D.

II - 3 Evolution des paramètres de champ cristallin

Si l'on considère le modèle de "charges ponctuelles" on doit pouvoir déduire les paramètres de champ cristallin de tous les composés d'une série à partir de la détermination d'un jeu fiable pour un des composés. Le tableau III montre l'évolution des paramètres expérimentaux dans la série. Deux aspects de l'évolution sont frappants : le paramètre d'ordre deux n'est pas constant et on ne conserve pas les signes des paramètres d'ordre supérieur de

champ cristallin. Les paramètres V40 et V64 changent de signe pour le composé à base de dysprosium. V20 décroît lorsque l'on augmente le nombre d'électrons 4f soit en passant de Pr vers Dy : l'anisotropie entre le plan de base et l'axe de facile aimantation diminue. Le module de V40 augmente. Le composé à base de dysprosium semble être caractérisé par une faible valeur de V44. Ce dernier contribue à mélanger les fonctions d'ondes de champ cristallin. Les changements de signes ainsi que la variation brutale de certains paramètres sont autant de faits qui montrent que le modèle de charges ponctuelles ne permet pas une bonne analyse de l'évolution des paramètres dans une série.

	PrNi ₂ Si ₂	TbNi ₂ Si ₂	DyNi ₂ Si ₂
A20	158,4	128,9	62,3
A40	13,3	16,5	-17,6
A44	112,7	322,2	36,7
A60	4	10,9	2,3
A64	-8	-162,4	35

Tableau III : évolution des paramètres de champ cristallin dans la série étudiée. L'équivalence entre les A_{nl} et les V_{nl} est donné par l'équation II - 7

Nous avons envisagé d'autres modèles de description phénoménologique du champ cristallin. Récemment, plusieurs équipes ont montré que l'on pouvait appliquer le modèle de superposition aux composés intermétalliques. Ici encore on se confronte à une mise en œuvre difficile et peu concluante pour les systèmes intermétalliques ternaires que nous étudions. Le modèle de superposition permet à partir des paramètres de champ cristallin pour un composé de symétrie donnée de déduire un jeu de paramètres dits intrinsèques qui permet de prévoir les paramètres phénoménologiques pour une autre symétrie. Il s'appuie sur les hypothèses^[29,30] suivantes : i) le champ cristallin est la somme des contributions dues aux premiers voisins. Les atomes plus distants sont négligés. ii) La contribution des voisins est considérée séparément et on considère que la contribution de chacun des voisins a une symétrie axiale. On définit ainsi trois paramètres intrinsèques A'₂(R), A'₄(R), A'₆(R). La relation qui relie les paramètres de champ cristallin expérimentaux et les paramètres intrinsèques est simple et on a :

$$A_n^m \langle r^n \rangle = \sum_i k_{nm}(i) A'_n(R_i) \quad \text{II - 16}$$

où $k_{nm}(i)$ est une sommation sur tous les atomes équidistants de l'atome magnétique.

Dans le système que nous étudions, les premiers voisins sont les atomes de silicium, les seconds sont les atomes de nickel et les troisièmes sont des atomes de silicium. Dans les chapitres suivants nous verrons que les propriétés magnétiques directement liées au champ cristallin sont très différentes pour chaque série caractérisée par un métal de transition et du silicium ou du germanium. Il est donc assez naturel de devoir tenir compte dans ce modèle des seconds et troisièmes voisins. Nous devons résoudre le système suivant pour déterminer à l'ordre quatre les paramètres intrinsèques :

$$V_4^0(TR) = A'_4(TR - Si_1)k_{40}(TR - Si_1) + A'_4(TR - Ni)k_{40}(TR - Ni) + A'_4(TR - Si_2)k_{40}(TR - Si_2)$$

$$V_4^A(TR) = A'_4(TR - Si_1)k_{44}(TR - Si_1) + A'_4(TR - Ni)k_{44}(TR - Ni) + A'_4(TR - Si_2)k_{44}(TR - Si_2)$$

avec la loi de puissance permettant d'extrapoler les paramètres intrinsèques suivant la distance :

$$A'_4(TR - Si_2) = A'_4(TR - Si_1) \left[\frac{d(TR - Si_1)}{d(TR - Si_2)} \right]^{T_4(Si)} \quad \text{II - 17}$$

Pour cette série nous avons obtenu un système de deux équations à quatre inconnues. Si on extrapole les résultats obtenus pour les séries RNi₅ et RNi₂^[31] il ne nous reste que trois inconnues (l'extrapolation est difficile car les paramètres définis pour le nickel ne sont pas constants sur les deux séries). Nous ne pouvons pas appliquer ce modèle car ici aussi nous devrions faire des approximations très fortes à savoir considérer que les paramètres intrinsèques sont à peu près constants dans une série. Nous avons fait cette hypothèse et en résolvant le systèmes d'équations pour deux jeux donnés de paramètres on n'obtient pas de résultats concluants. L'extrapolation des paramètres pour déterminer ceux de DyNi₂Si₂ n'est pas alors possible : nous ne pouvons pas rendre compte du changement de signes des paramètres expérimentaux. Pour mettre en œuvre ce modèle il semble que la loi de puissance ne puisse être appliquée. Une loi oscillante doit être prise en compte pour pouvoir générer des paramètres de signes opposés selon la distance^[29]. Récemment une telle loi a été proposée où les électrons de conduction sont introduits. La mise en œuvre de ce modèle pour les oxydes de terres rares conduit à des résultats qui permettent de prédire des jeux de paramètres expérimentaux qui rendent compte des caractéristiques données par l'expérience. Si, pour certains composés binaires intermétalliques (RNi₂ et RNi₅), ce modèle donne de bons résultats il ne permet pas de faire des prédictions d'une série à l'autre. Nous ne pourrons pas utiliser les paramètres définis dans la série RNi₂Si₂ pour l'étude d'autres séries.

Chapitre III

Analyse des résultats dans le domaine d'ordre

Dans le domaine d'ordre, l'interaction d'échange donnant lieu à l'ordre magnétique coopératif, couple les spins des différents ions par l'intermédiaire de la polarisation des électrons de conduction. Cette interaction d'échange, mise en évidence par Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida (RKKY), est oscillante et à longue portée. Il en résulte que, selon la distance entre les ions considérés, le couplage est soit positif soit négatif. La compétition entre ces interactions conduit à basses températures à des structures magnétiques frustrées.

III - 1 Frustration des interactions d'échange

Un système est dit frustré s'il ne peut satisfaire toutes les interactions d'échange simultanément. Prenons l'exemple décrit sur le schéma 1^[32] où l'on considère des interactions J_1 et J_2 négatives. Les interactions d'échange conduisent, sur les sites 3 et 4, à une indétermination sur le sens du moment. Dans ce cas précis, la topologie du réseau et le type particulier de couplage entre premiers et seconds voisins ne conduit pas à un arrangement simple des moments. Ce dernier dépendra alors du rapport entre J_2 et J_1 . Dans les composés que nous étudions (symétrie tétragonale centrée) la frustration liée à la topologie du réseau cristallin et la frustration liée à la compétition entre interactions sont présentes simultanément.

La configuration des moments stable à 0 K sera obtenue par minimisation de l'énergie totale du système. Le modèle ANNNI (Axial Next-Nearest Neighbour Ising Model) [32,33,34,35] à une, deux et trois dimensions, à travers l'étude des diagramme de phase T versus J_2/J_1 , permet d'expliquer l'apparition de structures commensurables ou incommensurables à moments égaux ou modulés pour des valeurs critique du rapport de J_2/J_1 . Le modèle ANNNI ne peut rendre compte des structures que nous avons observées dans les séries étudiées, car le couplage entre les moments est limité aux premiers et seconds voisins, mais il permet de comprendre les phénomènes et les variables physiques pertinentes pour l'analyse des phénomènes en jeu. La description de certains de ces systèmes conduit à des

diagrammes de phase où l'évolution des propriétés magnétiques dépend du rapport entre les interactions d'échange entre premiers et seconds voisins. Les diagrammes de phases synthétisent les rapport contradictoires entre les deux interactions considérées et l'entropie (le système cherche à minimiser son énergie totale). Si une interaction domine l'autre, l'ordre magnétique sera simple. Par contre, si les interactions sont de modules comparables ou la température suffisante (S augmente), le système évolue vers un compromis : la modulation des moments sur la période magnétique.

Le modèle d'Ising avec des interactions à longue portée^[36] i. e. trois ou quatre moments se rapproche d'une description des systèmes à longue portée. Les états stables sont obtenus en minimisant l'énergie libre pour l'ensemble des configurations des moments possibles. Il se limite à un petit nombre de voisins décrit dans l'espace direct. Plus récemment les modèles phénoménologiques de Date^[37,38] et Iwata^[39] conduisent à une modélisation des systèmes plus précise. Le modèle de Date introduit une description, dans l'espace réciproque, des interactions d'échange par un variation sinusoïdale du champ d'échange de période incommensurable. Le modèle d'Iwata ajoute au modèle de Date un traitement numérique autocohérent .

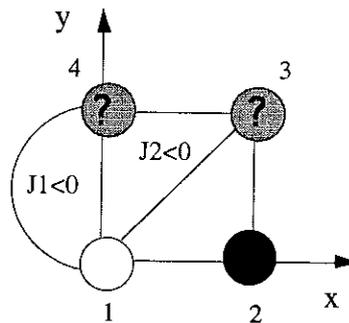


Schéma 1 : frustration dans un réseau carré. Les interactions d'échange J_1 et J_2 sont antiferromagnétiques entre premiers et seconds voisins. La topologie du réseau dans le plan et le type d'interactions choisi conduisent, sur les sites 3 et 4, à une ambiguïté sur le sens du moment. En noir sont représentés les moments "down" et en blanc les moments "up".

Les modèles cités précédemment ne permettent pas de stabiliser une structure modulée à 0 K. Le modèle de champ moyen périodique, en introduisant l'environnement de la terre rare (le champ cristallin), permet de rendre compte de ce genre de structure. Pour suivre l'évolution en champ et température des structures déterminées en champ nul et température nulle, l'approximation de champ moyen est utilisée. Pour pouvoir utiliser cette approximation, il faut inclure dans nos calculs un traitement autocohérent de ces derniers. En effet cette approximation relie le champ d'échange à l'aimantation et l'aimantation est reliée au champ d'échange vu par les atomes magnétiques. Par ailleurs les systèmes que nous considérons sont soumis à des interactions à longue portée : il est donc nécessaire de relier ces interactions à la maille magnétique. De plus le traitement autocohérent permet, à partir de conditions initiales, de trouver pour chaque température et chaque champ la structure magnétique. Ce modèle, dans les cas complexes, permet de mieux rendre compte des phénomènes observés. Il permet de considérer à la fois les effets du champ cristallin et les effets des interactions d'échange.

III - 2 Le modèle de champ moyen périodique autocohérent

III - 2 - 1 Hamiltonien total

Le modèle utilisé pour simuler les processus magnétiques dans le composé étudié est une extension de l'approximation de champ moyen en utilisant un calcul autocohérent.^[40,41] Cette extension permet de décrire des systèmes plus complexes où la structure magnétique est décrite sur plusieurs mailles cristallographiques. On utilise pour cela un Hamiltonien à N sites où N est le nombre de sites magnétiques. Sur chacun des sites le champ d'échange décrit par l'approximation de champ moyen n'a aucune raison d'être constant. Les fluctuations magnétiques au-dessus de T_N et les excitations collectives au-dessous de T_N ne sont pas considérées dans ce modèle. Dans ce modèle on considère un seul site magnétique par maille et une structure simple- \bar{Q} , c'est à dire décrite par un seul vecteur de propagation. La structure se réduit donc à une chaîne linéaire le long du vecteur de propagation \bar{Q} . Le Hamiltonien total pour N sites magnétiques s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_{CEF}(i) + \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_Z(i) + \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_{ech}(i) + E_{ech} \quad \text{III - 1}$$

où \mathcal{H}_{CEF} est donné par la relation II - 9, $\mathcal{H}_Z = g_J \mu_B \bar{J} \bar{H}$ est le Hamiltonien Zeeman et \bar{H} le champ interne. \mathcal{H}_{ech} est le Hamiltonien d'interaction d'échange bilinéaire isotrope suivant :

$$\mathcal{H}_{ech} = g_J \mu_B \bar{J} \bar{H}_{ech} \quad \text{III - 2}$$

$$\text{avec } H_{ech} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} J(ij) \bar{J}_i \bar{J}_j \quad \text{III - 3}$$

et E_{ech} est un terme d'énergie correctif provenant du traitement en champ moyen du Hamiltonien d'échange.

L'approximation de champ moyen permet de décrire l'interaction, entre le moment du site i et tous les autres moments, comme étant celle qui existerait entre le moment du site i et un champ fictif \bar{H}_{ech} moyen. Si cette approximation est grossière pour un calcul à une ou deux dimension, elle donne des résultats nettement plus précis à trois dimensions (le développement en puissance 1/2 dû à cette approximation se rapproche de la valeur 1/3 trouvée par un calcul qui considère les fluctuations magnétiques). Le champ local est défini par :

$$\bar{H}_{ech}(i) = \sum_{j \neq i} J(ij) \langle \bar{J}_j \rangle = (g_J \mu_B)^{-1} \sum_{j \neq i} J(ij) \bar{M}(j) \quad \text{III - 4}$$

où $\langle \bar{J}_j \rangle$ est la moyenne thermique et non la moyenne prise sur N sites.

La structure magnétique étant périodique et caractérisée par un vecteur de propagation \bar{Q} , on peut exprimer l'ensemble des $\bar{M}(j)$ par une série de Fourier.

$$\vec{M}(j) = \sum_n M_{nQ} e^{in\vec{Q}R_j} \quad \text{III - 5}$$

Avec la notation suivante pour $\vec{M}(j)$:

$$\vec{M}(j) = g_J \mu_B \langle \vec{J} \rangle \quad \text{III - 6}$$

Et finalement le champ d'échange est périodique de même période \vec{Q} . Alors :

$$\vec{H}_{ex}(i) = \sum_n \vec{H}_{nQ} e^{in\vec{Q}R_i} \quad \text{III - 7}$$

Et on peut relier H_{nQ} à M_{nQ} de la manière suivante :

$$\vec{H}_{nQ} = (g_J \mu_B)^{-2} J(nQ) \vec{M}_{nQ} \quad \text{III - 8}$$

où $J(nQ)$ sont les transformées de Fourier des $J(ij)$ pour les multiples successifs de Q .

III - 2 - 2 Grandeurs thermodynamiques

Le Hamiltonien (eq. III - 1) peut être diagonalisé de manière autocohérente, c'est à dire en réinjectant dans le Hamiltonien initial (à l'aide des équations II - 18 et II - 17) les coefficients de Fourier M_{nQ} calculés après une diagonalisation. On peut calculer l'énergie interne pour chaque ion magnétique pour toutes les températures et la dérivée par rapport à la température de la valeur moyenne de l'énergie interne sur une période magnétique c'est à dire la capacité calorifique. On a également accès aux quantités suivantes : l'aimantation moyenne, la susceptibilité et l'énergie libre.

En utilisant la théorie des perturbations on peut étudier analytiquement la région autour de la température d'ordre T_N ^[13]. Le moment magnétique ne peut pas être développé à partir des fonctions de Brillouin car, dans le cas le plus général pour les terres rares, le champ cristallin perturbe le système. On doit alors développer le moment magnétique sur chaque site en fonction des puissances impaires du champ d'échange sur le site considéré pondéré par les susceptibilités (d'ordre 1, 3, 5...) dues au CC seul.

$$M(i) = \chi_0 H_{ex}(i) + \chi_0^{(3)} H_{ex}^3 + \chi_0^{(5)} H_{ex}^5 + \dots \quad \text{III - 9}$$

On considère ici uniquement des structures colinéaires soit modulées en amplitude, soit à moments égaux le long d'une direction. On ne présente donc pas un calcul vectoriel. En remplaçant M et H_{ex} par leurs développements en série de Fourier (eq. III - 5 et III - 7) dans l'équation III - 9 et en identifiant les harmoniques de Fourier, on obtient un système d'équation couplées en M_{nQ} . En développant les harmoniques de Fourier M_{nQ} en puissances impaires de $t = (1-T/T_N)^{1/2}$ au voisinage de la température d'ordre (ce développement provient de l'approximation faite de champ moyen), on obtient à l'ordre zéro la relation :

$$(g_J \mu_B)^{-2} J(Q) \chi_0(T_N) = 1 \quad \text{III - 10}$$

qui relie la température d'ordre au coefficient $J(Q)$.

Pour calculer analytiquement l'énergie libre, interne et la capacité calorifique du système, il faut être capable d'évaluer :

$$F = -kT \ln Z \text{ avec } Z = tr(\exp(-\beta H)) \quad \text{III - 11}$$

En faisant un calcul de perturbation^[42] on montre que l'énergie libre peut s'écrire :

$$F = F_{cef} - \frac{1}{2} \chi_0 H_{ex}^2(i) - \frac{1}{4} \chi_0^{(3)} H_{ex}^4(i) + \frac{1}{2} M(i) H_{ex}(i) \quad \text{III - 12}$$

On déduit alors l'expression de l'énergie interne :

$$U(i) = U_{cef} - \frac{1}{2} H_{ex}^2(i) (\chi_0 - T \chi_0') - \frac{1}{4} H_{ex}^4(i) (\chi_0^{(3)} - T \chi_0'^{(3)}) + \frac{1}{2} M(i) H_{ex}(i) \quad \text{III - 13}$$

L'énergie interne est périodique et peut être développée en série de Fourier. Le terme d'ordre zéro de cette série est l'énergie interne moyenne sur une période magnétique. En faisant le même développement en t autour de T_N , on calcule la capacité calorifique près de la transition.

Pour une structure où les moments sont modulés en amplitude (MA), on trouve :

$$C_{mag} = C_{cef} + \Delta C_{MA} + C'_{MA} \frac{T - T_N}{T_N} + \dots \quad \text{III - 14}$$

$$\text{et } \Delta C_{MA} = -\frac{1}{3} T_N \frac{\chi_0'(T_N)^2}{\chi_0^{(3)}(T_N)} \quad \text{III - 15}$$

et la pente de la capacité calorifique juste au-dessous de T_N dépend du rapport $J(3Q)/J(Q)$.

Pour une structure où les moments sont égaux (ME): i. e. pour les structures ferromagnétiques, antiferromagnétiques simples ou pour les structures héliomagnétiques. On trouve :

$$C_{mag} = C_{cef} + \Delta C_{ME} + C'_{ME} \frac{T - T_N}{T_N} + \dots \quad \text{III - 16}$$

$$\text{et } \Delta C_{ME} = -\frac{1}{2} T_N \frac{\chi_0'(T_N)^2}{\chi_0^{(3)}(T_N)} = \frac{3}{2} \Delta C_{MA} \quad \text{III - 17}$$

A partir de ce modèle on a pu dégager les caractéristiques suivantes :

- i) La discontinuité de la capacité calorifique à la température d'ordre d'un système à moments magnétiques modulés est réduite d'un tiers par rapport à celle d'un système à moments magnétiques égaux et de 5/9 si la structure est double - Q.
- ii) Dans le cas d'une structure magnétique modulée en amplitude la pente de la capacité calorifique juste en dessous de T_N dépend du rapport $J(3Q)/J(Q)$.
- iii) Le champ d'échange est périodique et de même période que la structure magnétique. Les $J(nQ)$ apparaissent comme des filtres qui peuvent renforcer ou affaiblir les effets des différents harmoniques de $\langle M(i) \rangle$ sur le champ d'échange.
- iv) Pour un jeu de $J(nQ)$ donné, plus la période est courte, plus l'énergie libre du système est faible.
- v) Pour $H = 0$, le développement en série de Fourier pour une structure définie par $N = 1, 2$ et 4 se réduit au terme $J(Q)$.
- vi) Pour $H \neq 0$, il peut y avoir résurgence des vecteurs commensurables à longue période ou incommensurables présents à haute température et en champ nul quand le champ magnétique augmente.
- vii) Pour $H \neq 0$ et $T = 0$ K, une structure décrite par un vecteur incommensurable ne donnera pas lieu à un processus métamagnétique en marche d'escalier même à $T = 0$ K. Et pour une structure décrite par un vecteur commensurable, plus N est grand plus le nombre de configurations intermédiaires possibles est grand.

Ces différentes propriétés seront illustrées par l'examen des propriétés de DyNi_2Si_2 .

III - 3 Résultats quantitatifs

III - 3 - 1 Capacité calorifique magnétique

Pour effectuer les calculs dans le domaine d'ordre nous avons utilisé le jeu D. Dans un premier temps nous nous intéresserons à la détermination des paramètres $J(nQ)$ qui sont les valeurs, aux points nQ du réseau réciproque, de la transformée de Fourier des interactions d'échange J_{ij} . $J(Q)$ près de T_N est donné par la relation III - 10 et $J(3Q)$ est estimé à partir de la pente de la courbe de capacité calorifique juste en-dessous de la température d'ordre. La figure 28 montre l'évolution de la pente de capacité calorifique autour de T_N ; la pente diminue quand $J(3Q)$ augmente. On observe, par ailleurs, que pour une certaine valeur de $J(3Q)$ la pente devient négative et le maximum de capacité calorifique est déplacé, c'est le cas de plusieurs composés à base de Gadolinium ^[13]. Pour effectuer les calculs dans le domaine de température où Q est incommensurable nous avons bloqué ce dernier sur une valeur commensurable à très longue période. Ce type d'approximation a déjà été fait pour des systèmes idéaux; les propriétés

restent inchangées à partir d'un nombre minimum de sites considérés. Pour $Q_2 = (0,361, 0,361, 1)$ on arrondit la valeur 0,361 à 13/36.

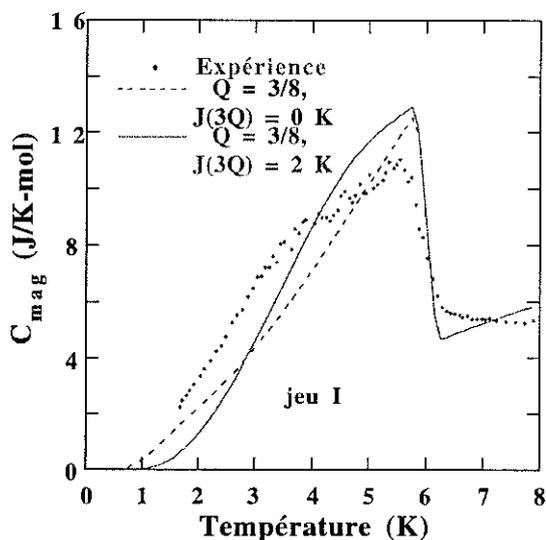


Fig 28 : évolution de la pente de la capacité calorifique autour de T_N .

A basse température la périodicité de la structure magnétique est donnée par le vecteur de propagation $Q_1 = (3/8, 3/8, 1)$ et cette dernière est décrite par un ensemble de $J(nQ_1)$ où n varie de 0 à 4 sous champ et par $J(Q_1)$ et $J(3Q_1)$ en champ nul. Pour le vecteur incommensurable les composantes $J(nQ_2)$ sont à prendre en compte. Nous n'avons considéré que les trois premiers pour simplifier le problème. Il faudrait, pour pousser l'analyse plus loin, faire des mesures de diffusion inélastique de neutrons sur monocristal, ce qui permettrait de déterminer la fonction $J(q)$. Pour estimer les paramètres qui traduisent les interactions d'échange, nous avons supposé que la fonction $J(q)$ était régulière (figure 29). Cette hypothèse permet de prédire l'évolution des valeurs, aux points nQ du réseau réciproque, de la transformée de Fourier des interactions d'échange J_{ij} .

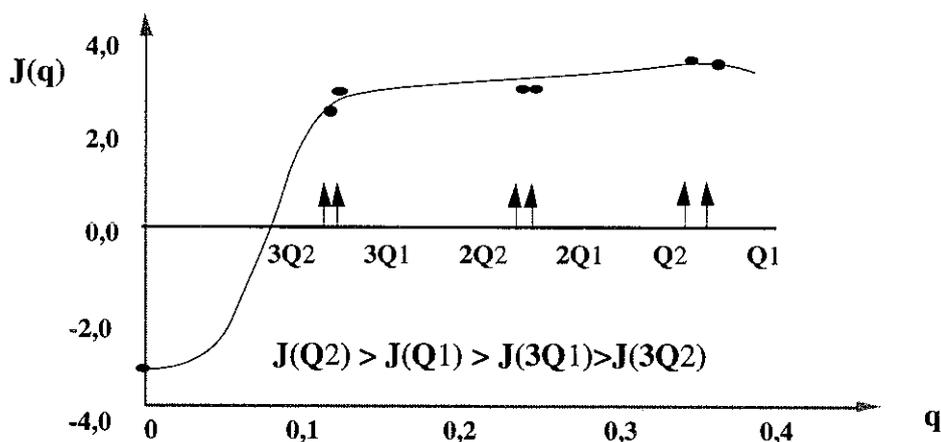


Fig 29 : évaluation de l'allure de $J(q)$. On reporte sur la figure les valeurs estimées, aux points nQ du réseau réciproque, de la transformée de Fourier des interactions d'échange J_{ij} .

Figure 30, nous reportons les calculs d'énergie libre effectués pour plusieurs valeurs de $J(3Q_1)$ quand $J(Q_1)$ est fixé. Nous comparons ces énergies libres à celle calculée pour $J(Q_2)$ et $J(3Q_2)$. A T_t , la transition de phase s'accompagne d'une discontinuité de l'énergie interne (chaleur latente de la transition) et par l'égalité des énergies libres de part et d'autre de la transition. Figure 30 nous reportons l'évolution du point de concours des énergies libres calculées pour les deux phases magnétiques. L'analyse conjointe de ces deux figures montre que l'énergie libre du système diminue quand $J(3Q_1)$ augmente, les autres coefficients de Fourier des interactions d'échanges étant fixés. Sur la courbe de $T_t(J(3Q_1))$ on remarque que cette propriété se traduit par une loi linéaire. On vérifie que la réduction de la périodicité de la structure s'accompagne d'une réduction de l'énergie libre. La température de transition a été fixée expérimentalement aux alentours de 3,7 K. Sur la figure 31 nous montrons l'évolution de cette température avec les valeurs des coefficients de Fourier des interactions d'échange. Toute droite qui coupe la droite $T_t = 3,7$ et qui est comprise entre le point A et B définit un couple $(J(3Q_1), J(Q_1))$. $J(Q_1)$ ne peut être supérieur à 3,55 K et inférieur à 3,4. La gamme de variation des $J(nQ)$ est petite compte tenu des inégalités précédentes et de l'allure supposée de $J(q)$ autour du point Q . Nous avons fixé une valeur de $J(Q_1)$ égale à 3,5 K. Pour le jeu D, (les figures précédentes montrent des calculs faits pour ce jeu) ces coefficients sont :

$$J(Q_2) = 3,63 \text{ K et } J(3Q_2) = 2,5 \text{ K pour } Q_2 = 0,361$$

$$J(Q_1) = 3,5 \text{ K et } J(3Q_1) = 2,9 \text{ K pour } Q_1 = 0,375$$

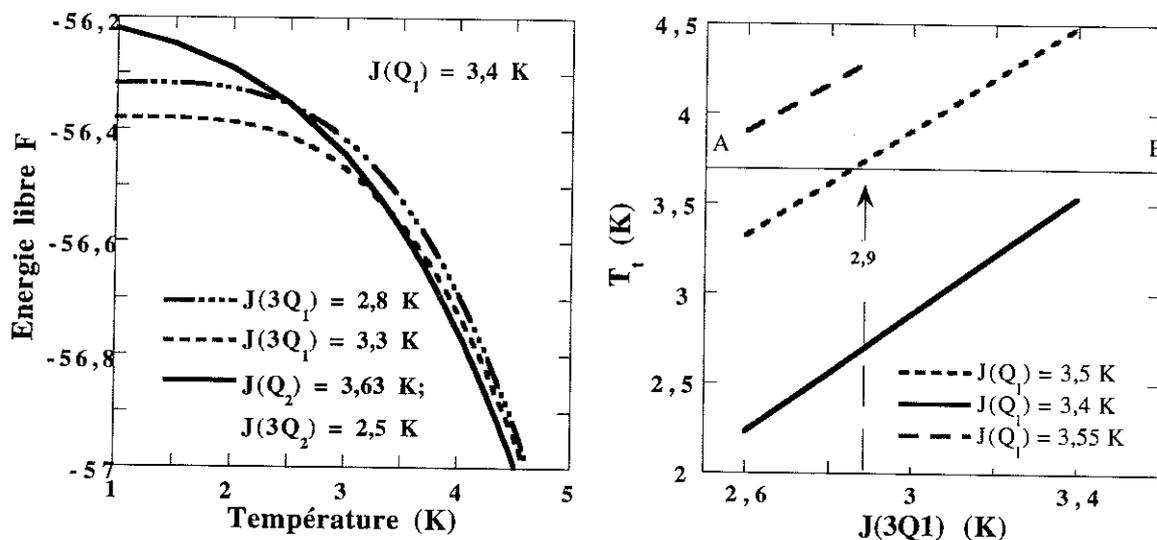


Fig 30 et 31 : évolution de l'énergie libre en fonction de la température pour plusieurs valeurs de $J(nQ_1)$. Evolution de la température de transition en fonction du paramètre $J(3Q_1)$ (les calculs sont faits pour le jeu D)

Les calculs de capacité calorifique pour les paramètres définis précédemment ne permettent pas de différencier les jeux de paramètres H et D. Sur la figure 32 nous ne présentons que le calcul pour le jeu D. Le calcul rend bien compte du saut de capacité calorifique et son amplitude à T_N confirme l'existence, juste en dessous de T_N , d'une structure magnétique modulée en amplitude. Pour $T < T_t$ nous avons tracé la dérivée de l'énergie interne pour le vecteur Q_1 . Pour $T > T_t$ nous avons tracé la dérivée de l'énergie interne pour le vecteur

Q₂. Le pic reporté à T_t sur la figure 32 correspond en fait à la discontinuité de la capacité calorifique due au choix des paramètres d'interactions d'échange de part et d'autre de la transition et non à la chaleur latente attendue lors de la transition du premier ordre. A basse température, la capacité calorifique calculée est systématiquement en dessous de la courbe expérimentale. On peut penser qu'un jeu de paramètres tel que le jeu X pourrait donner un accord global meilleur, du fait de l'existence d'un transfert à plus basse énergie.

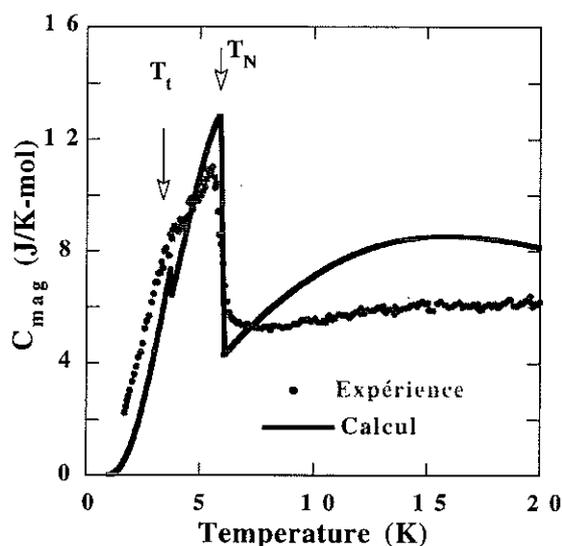


Fig 32 : courbes de capacité calorifique pour le jeu de paramètres D.

III - 3 - 2 Aimantation et susceptibilité

A titre d'exemple nous présentons sur la Figure 33 la forte évolution du comportement magnétique lorsque le paramètre $J(2Q)$ change de signe. Nous avons choisi de décrire, pour plus de simplicité, la structure suivant la direction $[111]$. Pour $J(2Q) = 2$ K les calculs montrent un processus métamagnétique de type "spin flip". le système atteint donc le régime ferromagnétique induit par sauts successifs de l'aimantation : $(4\bar{4})$, puis $(5\bar{3})$, puis $(6\bar{2})$ et enfin (80) . Pour $J(2Q) = -2$ K, les calculs effectués montrent que la structure $(4\bar{4})$ évolue sous champ comme suit : le module des moments des sites 5 et 8 diminue continûment jusqu'au premier champ critique où un renversement de ces moments a lieu. Ces moments sont des moments antiparallèles au champ appliqué et ils sont de part et d'autre du nœud de la sinusoïde qui décrit le champ d'échange (le champ d'échange sur ces sites est donc réduit). Puis le module du moment des sites 6 et 7 diminue très rapidement pour ensuite se retourner pour le second champ critique et atteindre ainsi le régime ferromagnétique induit. Ces sites correspondent aux deux derniers moments antiparallèles au champ appliqué. L'arrondi final observé sur la courbe d'aimantation calculée correspond à la purification sous champ des fonctions propres. C'est la possible variation continue du module des moments qui permet la réduction du saut en aimantation à la transition de phase sous champ. $J(2Q)$ permet donc de favoriser la stabilisation de phases différentes.

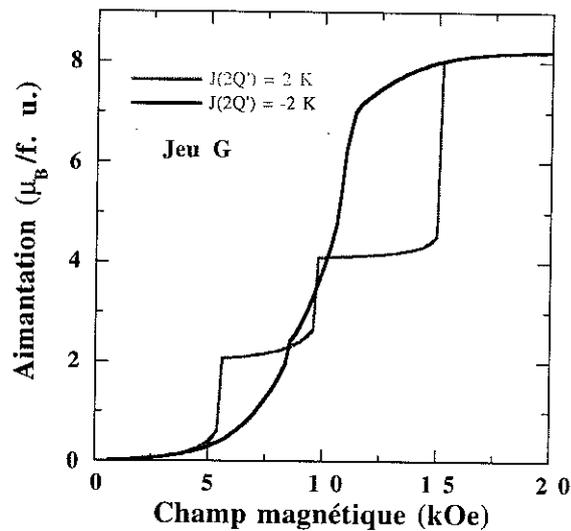


Fig 33 : exemple de variation du comportement magnétique avec la variation du paramètre $J(2Q)$.

Les calculs effectués pour le jeu de paramètres D permettent d'estimer l'évolution des champs critiques et du comportement magnétique du système pour des valeurs distinctes de $J(2Q)$ (tableau II). Ce dernier paramètre, compte tenu de l'inégalité précédente, varie dans le domaine suivant : [2,9; 3,5]. Nous observons une disparition du champ critique de H_{C1} ($5\bar{3}$) à 1,5 K : la phase ($5\bar{3}$) n'est plus stable. Pour $T = 3$ K on observe, pour une valeur critique de $J(2Q)$, la stabilisation d'une nouvelle phase ($7\bar{1}$), entre H_{C2} et H_{C3} . La variation de H_{Ci} en fonction de $J(2Q)$ à 1,5 K et 3 K permet d'estimer la valeur de $J(2Q)$ en ajustant H_{Ci} calculées aux valeurs expérimentales. Compte tenu de l'allure de la fonction $J(q)$ imaginée, on considérera la même valeur de $J(2Q)$ pour les deux structures magnétiques.

$T = 1,5$ K

$J(2Q)$	2,9	3	3,01	3,05	3,1	3,15	3,2	3,4
H_{C1}	6,4	6,2	—	—	—	—	—	—
H_{C2}	9,66	9,7	6,3	6,2	6,2	6,2	6,2	6,1
H_{C3}	16,2	16,1	16,1	16,3	16,3	16,3	16,6	16,7

$T = 3$ K

$J(2Q)$	2,9	3	3,2	3,4
H_{C1}	5	5	4,3	4,6
H_{C2}	8,1	8,3	8	7,8
H_{C4}	13,9	—	—	—
H_{C3}	14,4	14,2	14,3	14,6

Tableau II : évolution de la position des champs critiques en champ croissant pour $J(2Q)$ variable.

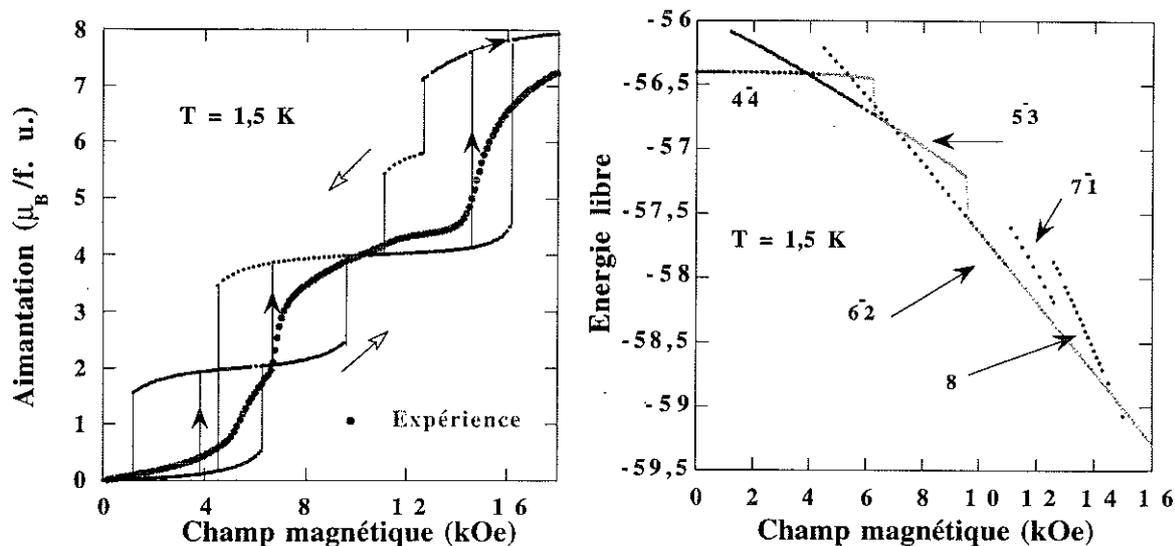


Fig 34 et 35 : courbe d'aimantation à 1,5 K.

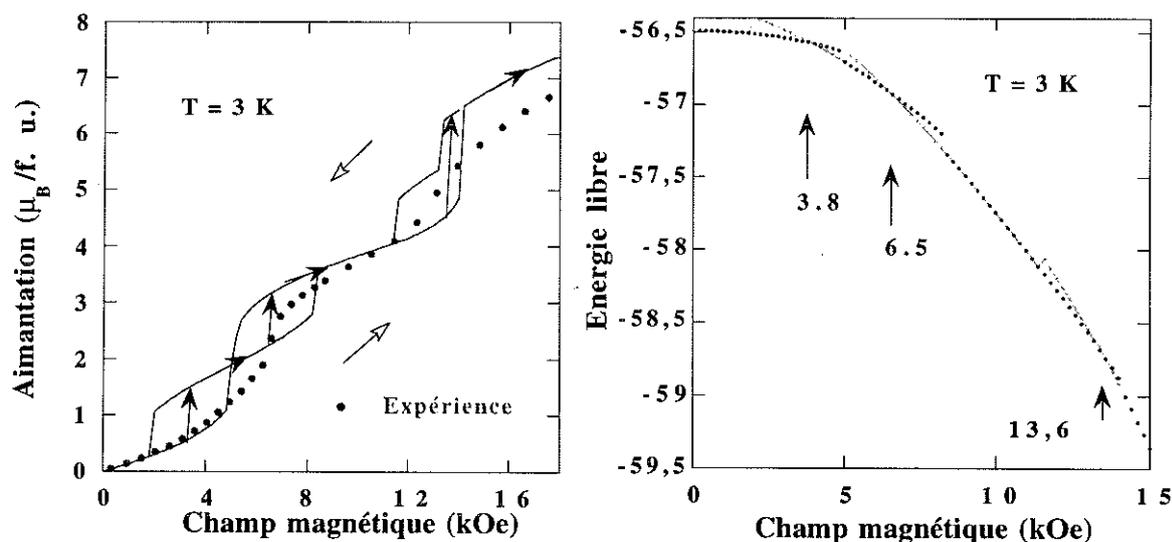


Fig 36 et 37 : courbes d'aimantation à 3 K et d'énergie libre en fonction du champ appliqué.

Nous présentons les résultats obtenus pour le jeu de paramètres suivant : $J(Q_2) = 3,63$ K; $J(2Q_2) = 3$ K; $J(3Q_2) = 2,5$ K; $J(Q_1) = 3,5$ K; $J(2Q_1) = 3$ K; $J(3Q_1) = 2,9$ K et les températures 1,5 K, 3 K et 4 K.

A 1,5 K les trois phases stabilisées par le calcul sont : (44) en champ nul, (53) pour le premier palier, (62) pour le second palier tandis que la structure ferromagnétique induite sous champ correspond au dernier palier (figures 34 et 35). Les flèches noires sur la figure indiquent le processus d'aimantation correspondant au croisement des énergies libres. On peut noter sur la figure que la structure (71) n'est pas favorable en énergie pour les conditions de $J(nQ)$ fixées. Les champ critiques correspondant au croisement des énergies libres sont en bon accord

avec ceux observés pour les seconde et troisième transitions sous champ. La première phase est moins bien positionnée par cette modélisation. La stabilisation de cette phase, comme nous l'avons vu, dépend beaucoup de la valeur de $J(2Q)$. Dans cette simulation nous n'avons introduit le coefficient d'ordre quatre. Il apparaît que la valeur prise pour $J(2Q)$ ne compense pas les effets du quatrième harmonique. A 3 K et 4 K le calcul rend compte de l'arrondissement des transitions due aux effets thermiques (figures 36, 37 et 38). Pour la même raison que précédemment la première transition à 3 K ne disparaît pas comme attendu, et à 4 K le champ critique calculé est surestimé par rapport à l'expérience. L'hystérésis est calculée en ne considérant que le champ cristallin et les interactions d'échange. On observe une diminution de cette dernière quand la température croît : entre 1,5 K et 4 K, l'hystérésis diminue d'un facteur deux.

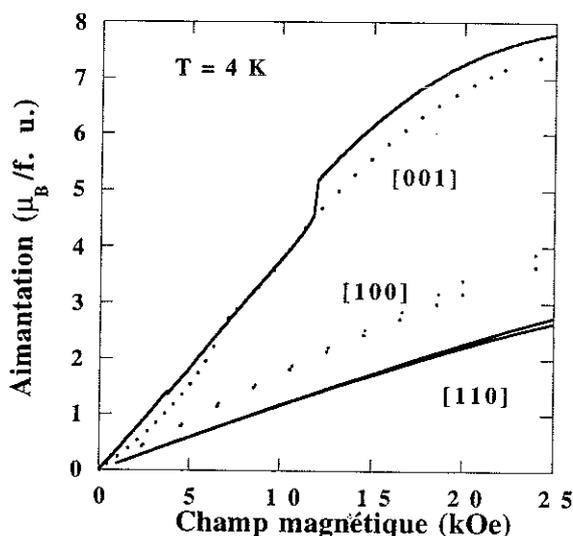


Fig 38 : courbe d'aimantation à 4 K.

Le modèle de champ moyen périodique autocohérent, qui demande une bonne connaissance du schéma de champ cristallin et des interactions d'échange, permet dans le cas complexe de DyNi₂Si₂ de retrouver le processus métamagnétique. Le renversement des moments antiparallèles au champ appliqué se fait pour des moments où le champ local total est faible. Il permet de rendre compte de l'évolution thermique des transitions et de la valeur réduite de l'aimantation à saturation. Cependant la susceptibilité superposée observée tant à des températures proche de T_N qu'à des températures aussi faibles que 100 mK n'est pas expliquée. Il faudrait certainement un schéma de champ cristallin qui permettrait une plus grande modulation des moments sous champ, par exemple le jeu de paramètres hypothétique X.

Figure 39 nous présentons les calculs de susceptibilité pour les axes [001] et [100]. L'anisotropie entre le plan de base et l'axe c est surestimée par le calcul (absence du doublet à 7 K). L'allure du pic à T_N est la même. Par contre la discontinuité à T_1 est renforcée par le calcul.

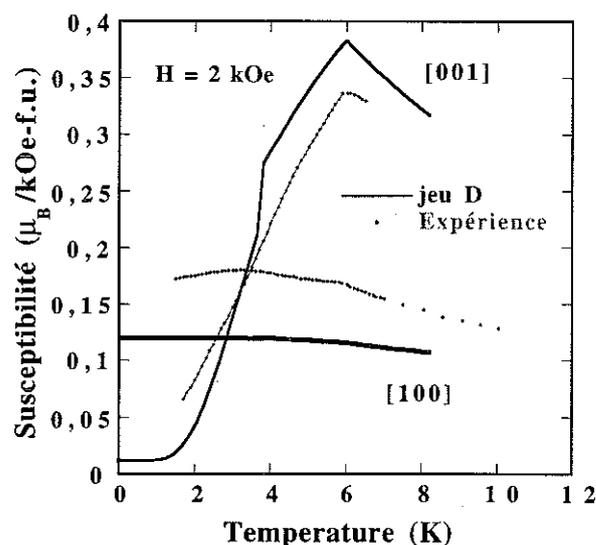


Fig 39 : courbe de susceptibilité magnétique pour un champ appliqué de 2 kOe selon les deux axes principaux [001] et [100].

Les courbes d'aimantation calculées dans le plan de base rendent compte de l'anisotropie observée (figure 40). Par contre la susceptibilité initiale est inférieure à celle trouvée expérimentalement. Pour augmenter cette dernière il faut, comme le montre l'équation II - 15, diminuer $(E_j - E_i)$ ou renforcer l'élément de matrice lié aux opérateurs J_x et J_y . Le jeu X apparaît encore ici comme un bon candidat puisque la différence d'énergie entre le fondamental et le premier excité diminue. On n'observe pas la transition dans le plan de base dans la gamme de champ comprise entre 0 et 70 kOe. La structure en parapluie se referme pour un champ appliqué d'environ 120 kOe. Ce processus est régulier contrairement au processus observé.

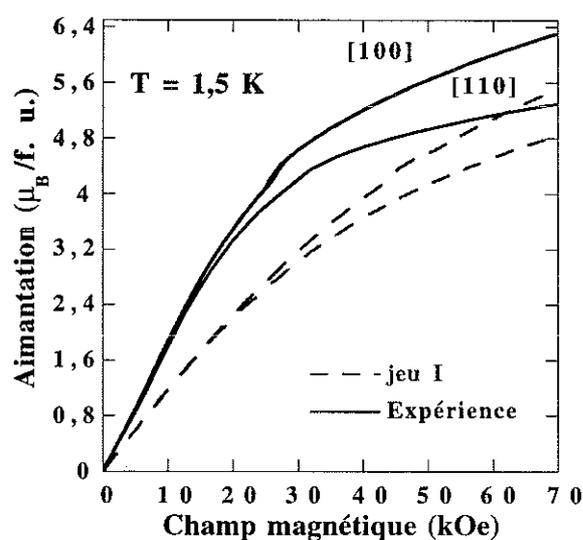


Fig 40 : courbe d'aimantation à 1,5 K pour un champ appliqué selon les deux axes du plan de base.

Conclusion

Malgré les difficultés expérimentales rencontrées, par exemple pour les mesures inélastiques de neutrons, cette étude a permis de mettre en évidence plusieurs caractéristiques des propriétés de DyNi_2Si_2 ; elle a conduit à modifier la technique de recherche des paramètres de champ cristallin en remplaçant la méthode d'affinement par les moindres carrés qui est difficile à mettre en œuvre lorsque la fonction à minimiser présente de nombreux minima locaux, par une méthode de recherche aléatoire. Cette recherche permet de trouver des zones de paramètres répondant à des contraintes physiques différentes. En effectuant des intersections entre les différentes zones caractérisées par une contrainte, on peut trouver des ensembles de paramètres rendant compte d'un ensemble de contraintes.

La première étape consistait à déterminer une première zone de l'espace. En effet, la variation de V_{20} dans cette série ne nous permettait pas d'extrapoler les autres paramètres par le modèle de charges ponctuelles. Nous n'avons pas d'arguments qui nous permettaient de restreindre cette zone a priori. La détermination des différentes contraintes nous a permis d'isoler un ensemble de paramètres qui, bien que présentant des schémas légèrement différents, rendait dans l'ensemble bien compte des contraintes du domaine paramagnétique. Dans ce chapitre, nous avons essayé de montrer comment nous avons procédé pour trouver ces paramètres en prenant un exemple d'ensemble initial restreint. Nous avons généré un premier ensemble en posant des contraintes sur la nature du fondamental et sur V_{20} . Les jeux présentés se divisent en trois grands groupes : ceux qui donnent un ensemble de propriétés dans le domaine paramagnétique correct, c'est à dire ceux qui sont définis par un schéma très semblable, ceux qui possèdent un fondamental en Γ_6 et qui ne rendent pas compte des courbes d'aimantation, et finalement le jeu X qui est la grande inconnue de cette recherche.

L'analyse de ce système dans le domaine d'ordre a d'abord permis de tester les paramètres de champ cristallin. Les contraintes du domaine d'ordre n'ont pas été suffisantes pour pouvoir diminuer la zone de recherche. Nous avons tout au plus pu faire le calcul pour un jeu qui nous a semblé être optimal. Par contre ces calculs ont montré quelles devraient être les caractéristiques de ce schéma (voir le tableau I pour observer l'enchaînement des niveaux). La forte anisotropie provient d'un fort élément de matrice de l'opérateur J_x et J_y dû au couplage direct entre $\Gamma_7^{(1)}$ et $\Gamma_7^{(4)}$ par exemple. Cet élément de matrice serait renforcé dans le cas du jeu X et conduirait très certainement à l'anisotropie observée (eq. II - 14).

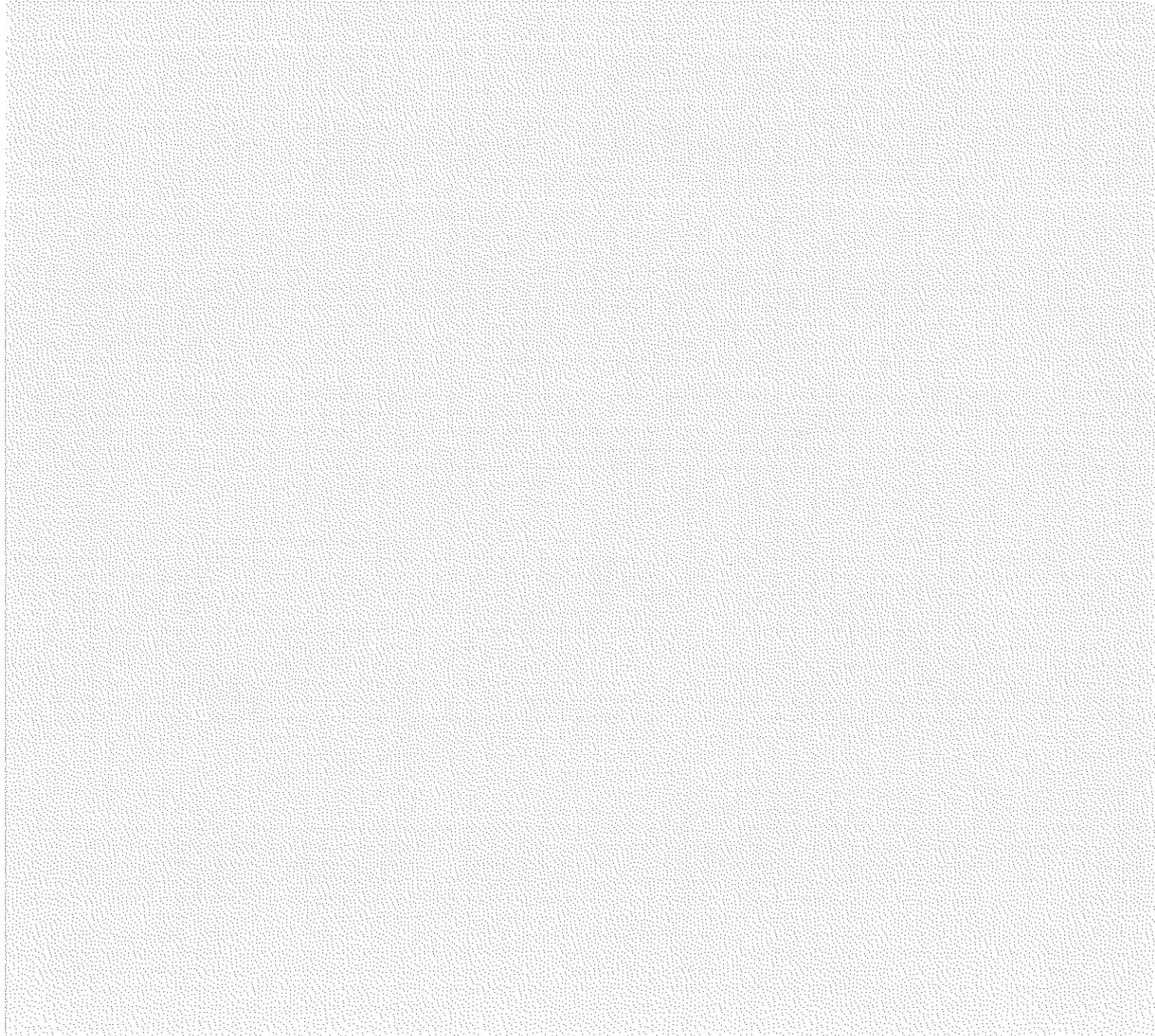
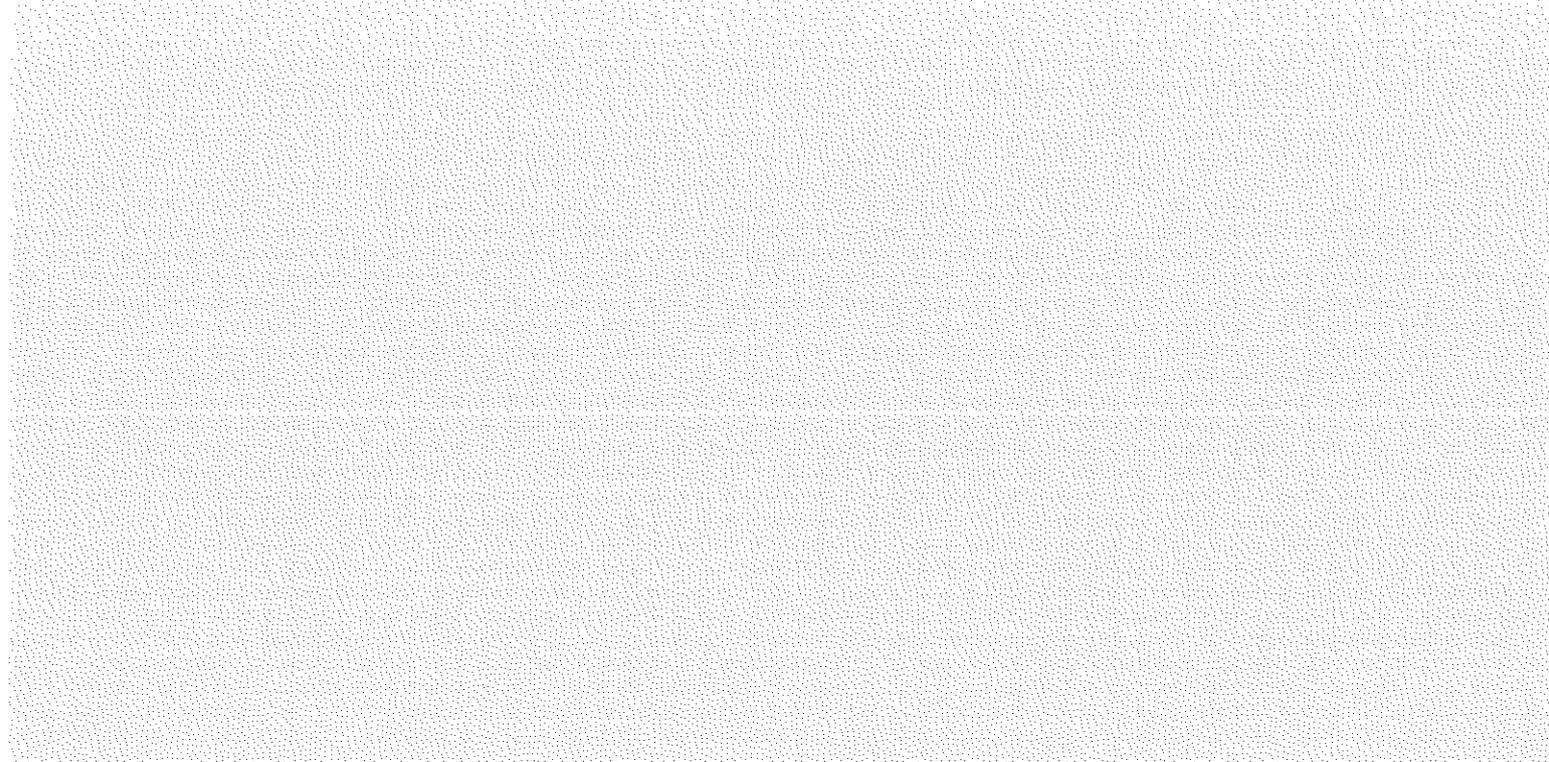
Cette analyse a permis également d'étudier les processus d'aimantation en simulant l'évolution des structures lorsqu'on applique un champ et que la température croît. Cette

simulation à l'aide du modèle de champ moyen périodique autocohérent à permis entre autre d'étudier l'influence des coefficients $J(nQ)$ et de voir l'effet de la compétition des interactions d'échanges sur les structures étudiées.

Nous avons déjà vu tout au long de ce chapitre l'évolution des propriétés magnétiques de cette série. Le composé PrNi₂Si₂ a été très bien étudié par diffusion inélastique de neutrons sur monocristal^[3] ce qui a permis d'évaluer l'allure de la fonction $J(q)$ et d'évaluer les interactions dans l'espace direct. L'argument de champ cristallin est cependant primordial dans ce composé pour pouvoir stabiliser une structure modulée quasi-sinusoidale à température nulle. Peut-on imaginer des structures encore plus complexes dont l'origine serait la compétition entre les interactions d'échange et un schéma particulier de champ cristallin créant une instabilité magnétique?

Partie II

Existence de "structures
magnétiques mixtes" dans les
composés TbRu_2X_2 et
 DyRu_2X_2



Partie II

Existence de "structures magnétiques mixtes" dans les composés $TbRu_2X_2$ et $DyRu_2X_2$

Introduction	63
Chapitre I : Mise en évidence expérimentale	64
I - 1 Capacité calorifique et entropie magnétique	64
I - 2 Structure magnétique en champ nul	69
I - 3 Aimantation et susceptibilité	75
I - 3 Mesures de résistivité	80
I - 4 $TbRu_2Ge_2$	81
I - 5 Discussion	90
Chapitre II : Analyse	92
II - 1 Champ cristallin	93
II - 2 Simulations du système	96
Conclusion	104

Introduction

Au chapitre précédent nous avons vu que la frustration des interactions d'échange pouvait être due à deux facteurs : la topologie du réseau cristallin et la compétition entre les interactions d'échange. Elle conduit à des structures magnétiques à longue période et/ou à des structures incommensurables avec le réseau cristallin. En présence d'anisotropie magnétocristalline favorisant un axe, les moments se caractérisent par une modulation spatiale de leur module. Cette modulation, suivant les coefficients de Fourier de la série $M(j)$, peut aller de l'antiphase à la sinusoïde. A travers l'étude des interactions d'échange du composé DyNi_2Si_2 ^[1] nous avons montré l'influence de la transformée de Fourier des interactions d'échange pour des vecteurs du réseau réciproque multiple de \mathbf{Q} ($J(n\mathbf{Q})$). Ainsi certaines valeurs et signes de ces paramètres d'échange $J(n\mathbf{Q})$ peuvent modifier le comportement magnétique de manière spectaculaire. Le processus métamagnétique de type "spin-flip" est très sensible aux différents $J(n\mathbf{Q})$.

Pour ce processus de "spin-flip" le champ cristallin joue un rôle essentiel; d'une part il est à l'origine de l'anisotropie magnétocristalline et d'autre part il fixe la variation en température et en champ du module du moment magnétique. Pour qu'il y ait retournement brusque d'un moment antiparallèle au champ, il faut une forte anisotropie uniaxiale qui confine tous les moments magnétiques d'une structure le long de l'axe de facile aimantation. Dans ce processus de "spin-flip", cette condition est essentielle. La combinaison de l'anisotropie magnétocristalline avec la variation rapide ou lente du moment sous champ permet également de comprendre les variations d'amplitude ΔM de l'aimantation.

Est-il possible d'obtenir des structures plus complexes où le processus métamagnétique ne serait pas dû au retournement brusque des moments pour un champ critique donné? Dans ces composés très fortement anisotropes, un autre type de processus semble difficile à concevoir. Peut-on imaginer et montrer l'existence dans ces systèmes de structures antiphases mixtes?

Une phase magnétique sera dite "structure antiphase mixte" dès qu'il existera plus de deux états discrets ($\pm M_S$) de la valeur du moment. Par exemple des systèmes où le moment prend les valeurs $+M_S$, 0 et $-M_S$ où M_S est l'aimantation à saturation. C'est le cas des composés RMn_2 et CeSb . Des systèmes où il existerait quatre états pour le moment, pourraient conduire également à des "structures antiphases mixtes"; on peut imaginer, par exemple, deux états d'aimantation forte et deux états d'aimantation réduite.

Dans un premier chapitre, nous présenterons une étude faite sur les composés $TbRu_2X_2$ ^[43] et $DyRu_2X_2$ ^[44,45] (X est soit du silicium soit du germanium). Nous mettrons en évidence l'existence d'une transition à des températures très faibles par rapport à la température de Néel. Nous essayerons de montrer que cette transition est d'origine magnétique. Nous étudierons les caractéristiques de cette transition ainsi que son évolution sous champ. A travers l'étude des structures magnétiques sous champ de $TbRu_2Ge_2$, nous verrons que les spectres de diffraction de neutrons sur monocristal s'interprètent correctement si on introduit des moments nuls sur certains sites. Nous démontrerons que les structures sans moments nuls ne conduisent pas à une interprétation cohérente de l'ensemble des résultats expérimentaux. Ce premier chapitre est une mise en évidence expérimentale de "structures antiphases mixtes" dans les systèmes que nous étudions.

Dans un second chapitre, nous analyserons plus quantitativement les résultats expérimentaux. Nous expliquerons en terme de frustration des interactions d'échange et d'instabilité magnétique, l'existence des moments nuls ou de module très faible sur certains sites de la maille magnétique. Nous analyserons l'effet du champ cristallin sur la stabilisation de telles structures. Puis nous simulerons le comportement de ce système magnétique sous champ et en température à l'aide du modèle de Champ Moyen Périodique autocohérent. Il peut exister des configurations du champ cristallin autorisant de telles phases mixtes à basse température. En particulier, il est nécessaire (mais pas suffisant) que le fondamental soit un singulet. Cette étude est semi-quantitative; nous nous sommes limités à trouver une configuration possible permettant une explication cohérente de l'ensemble des données expérimentales.

Chapitre I

Mise en évidence expérimentale

A travers l'étude de la capacité calorifique magnétique, de l'entropie magnétique, de la résistivité et des courbes d'aimantation des composés TbRu_2X_2 ^[43] et DyRu_2X_2 ^[45] ($\text{X}=\text{Si},\text{Ge}$), nous mettrons en évidence l'existence d'une anomalie d'origine magnétique à basse température dont le comportement en champ et température est originale. Nous montrerons que de part et d'autre de cette anomalie aucun changement de vecteur de propagation de la structure n'est observé. Finalement à partir de l'étude *semi-quantitative* des structures magnétiques sous champ de TbRu_2Ge_2 , nous mettrons en évidence un processus métamagnétique original dans ces composés.

I - 1 Capacité calorifique et entropie magnétique

I - 1 - 1 Capacité calorifique

La capacité calorifique magnétique a été obtenue par le même procédé expliqué dans la première partie de ce manuscrit. Les composés non magnétiques LaRu_2Si_2 et YRu_2Ge_2 ont été utilisés pour évaluer la contribution du réseau cristallin et celle des électrons de conduction. Le tableau I résume les propriétés associées à l'étude de la capacité calorifique magnétique : les coefficients de renormalisation $r_{\theta d}$ utilisés sont ceux déduits par le calcul du rapport des températures de Debye. Pour les trois composés mesurés, l'anomalie associée à la transition ordre-désordre à T_N est très prononcée, les valeurs des températures de Néel sont reportées dans le tableau I.

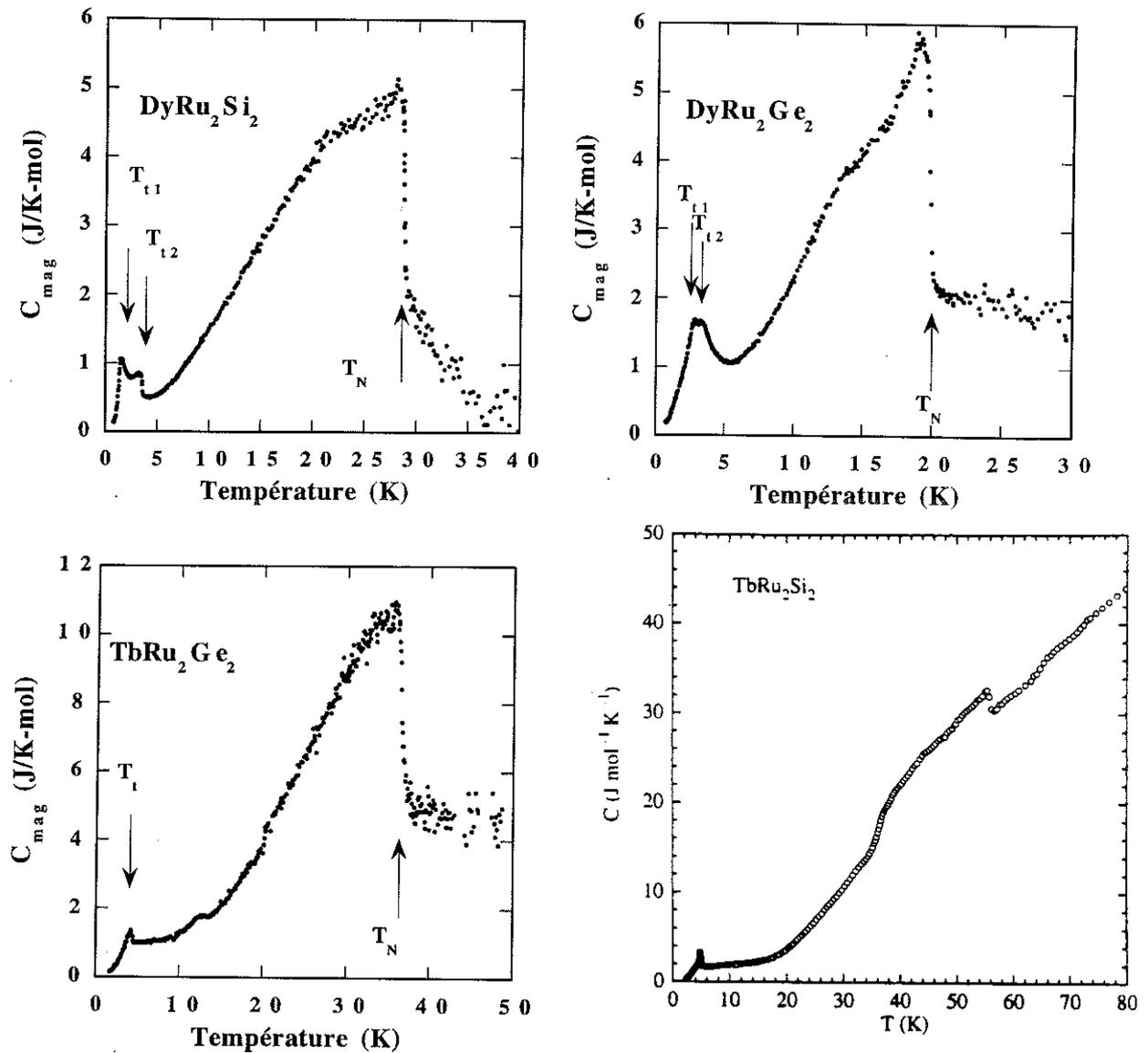


Fig1 : courbes de capacité calorifique magnétique de $DyRu_2Si_2$, $DyRu_2Ge_2$ et $TbRu_2Ge_2$ et courbe de capacité calorifique totale de $TbRu_2Si_2$ (d'après la référence [46])

La particularité des quatre courbes de capacité calorifique présentées est l'anomalie observable à basse température (figure 1). Celle de $TbRu_2Si_2$ a déjà été publiée[46] et les résultats sont très semblables à ceux de $TbRu_2Ge_2$. Pour les composés à base de dysprosium cette anomalie est caractérisée par un double pic, particularité peu courante pour une transition magnétique(cette anomalie est détaillée sur la figure 2). En effet dans le cas d'une transition magnétique ordre-ordre (en général du premier ordre) l'anomalie de capacité calorifique est un pic étroit ou une rupture de pente. Ici la largeur des pics s'étend sur plusieurs kelvins. Par ailleurs, quel que soit le composé considéré parmi les quatre étudiés, cette anomalie est caractérisée par un rapport T_i/T_N très petit alors qu'habituellement, ce rapport est supérieur à 40 %. Si cette anomalie est à associer à une transition magnétique, sa forme et la valeur de la

température de transition sont deux caractéristiques très peu usuelles dans la série des RM_2X_2 ^[15,47] où R est une terre rare normale.

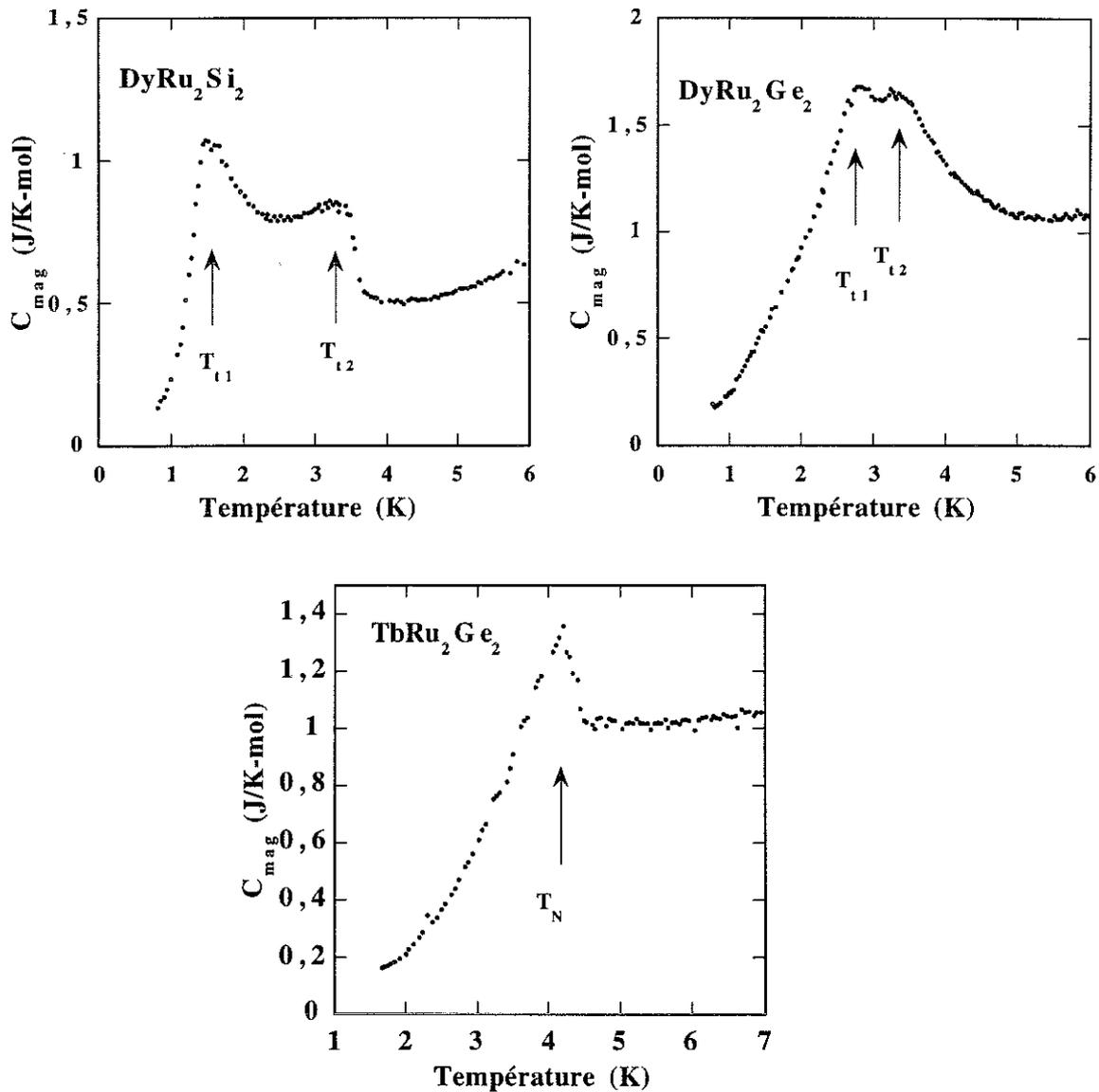


Fig 2 : anomalie à basse température de capacité calorifique de $DyRu_2Si_2$, $DyRu_2Ge_2$ et $TbRu_2Ge_2$

On peut s'interroger sur l'origine de cette anomalie. On pourrait l'attribuer soit à un schéma de champ cristallin particulier, soit à l'existence d'oxydes R_2O_3 , soit à l'interaction hyperfine et, finalement, on pourrait supposer qu'elle est d'origine magnétique^[48]. Pour affirmer que cette anomalie est d'origine magnétique, il faudrait étudier les structures magnétiques de ces composés pour $T < T_t$ et $T > T_t$ ou effectuer des mesures de la capacité calorifique sous champ. Le remplissage des niveaux hyperfins conduit en général à une anomalie de type Schottky à très basse température. Un affinement a été fait pour le composé $DyRu_2Si_2$, en considérant les valeurs des moments nucléaires des isotopes du Dysprosium et

en prenant la valeur du champ hyperfin déterminée par effet Mössbauer^[49]. Le maximum de l'anomalie calculée se situe aux alentours de 0,1 K au lieu de 1,5 K. De plus l'intensité du premier pic est inférieure à celle observée pour une anomalie Schottky due au remplissage des niveaux hyperfins. On ne peut rendre compte par ce type d'explication de cette anomalie. Par ailleurs, une forte proportion d'oxyde de terre rare ne pourrait-elle être à l'origine de cette anomalie? En effet le composé Tb_2O_3 s'ordonne en dessous de 2,45 K^[50]. A cette température on pourrait observer une anomalie de type ordre-désordre. Le positionnement de cette anomalie pour les composés $TbRu_2X_2$ est aux alentours de 4,5 K. Cette anomalie ne provient pas des oxydes de terres rares. De telles anomalies peuvent-elles être dues à un schéma particulier de champ cristallin? Nous verrons dans le second chapitre de cette partie que pour les composés à base de terbium un schéma particulier de champ cristallin peut expliquer partiellement cette anomalie.

	$TbRu_2Si_2$	$TbRu_2Ge_2$	$DyRu_2Si_2$	$DyRu_2Ge_2$
T_N (K)	57 *	37	29	20
T_t (K)	4,7 *	4,3	3,5 et 1,5	3,4 et 2,8
r_{0d}		0,86	0,786	0,966
$S(T_t)$ (J/K-mol)		1,16	1,3	1,96
$S(T_N)$ (J/K-mol)		7,8	5,5	5,7
nombre de niveaux		2,6	1,9	2
$\Delta S/R \ln(2)$		0,127**	0,226	0,340
Nbre de sites		16	8,85 soit 9	5,9 soit 6

Tableau I : Données de capacité calorifique. * : les résultats sont publiés dans la référence^[46]. ** : Pour $TbRu_2Ge_2$ le rapport calculé est $\Delta S/R \ln(3)$. r_{0d} est le coefficient de renormalisation permettant d'extrapoler la contribution des phonons.

I - I - 2 Entropie magnétique

En intégrant C/T par rapport à T on obtient les courbes d'entropie magnétiques (figure 3). L'évaluation de l'entropie manquante à basse température se fait à partir de l'extrapolation à 0 K de la capacité calorifique magnétique. L'étude de l'entropie est très importante car, comme nous l'avons déjà vu, elle donne des renseignements quantitatifs précieux sur l'étagement des niveaux de champ cristallin.

Pour $DyRu_2Si_2$ et $DyRu_2Ge_2$ l'entropie à T_N vaut respectivement 5,5 J/K-mol et 5,7 J/K-mol. Pour le second composé deux niveaux sont remplis à T_N et pour le premier 1,9. La levée de dégénérescence du multiplet J par le champ cristallin conduit à un doublet fondamental. Pour $DyRu_2Si_2$ le nombre d'états peuplés est légèrement inférieur à 2, cette réduction de la capacité calorifique et de l'entropie magnétique est due essentiellement à la présence de fluctuations magnétiques autour de la transition ordre-désordre. L'observation d'un plateau sur la courbe $S_{mag}(T)$ au-dessus de T_N est un indice qui permet de considérer que le premier excité est très

séparé du niveau fondamental. Des spectres Mössbauer de DyRu_2Si_2 ^[49] ont mis en évidence que ce premier excité se situe à environ 100 K du niveau fondamental. Pour DyRu_2Ge_2 l'augmentation sensible de l'entropie au-dessus de T_N indique que le premier excité est plus bas en énergie que pour DyRu_2Si_2 . Toutefois ce dernier doit être aux alentours de 80 K.

Si l'on fait l'hypothèse que la chute d'entropie à basse température ΔS est due à la levée de dégénérescence du fondamental par les interactions d'échange pour un nombre limité de sites, alors on peut relier le rapport $\Delta S/R \ln(2)$ aux nombres de ces sites. Pour DyRu_2Si_2 et DyRu_2Ge_2 ce rapport vaut respectivement 0,226 et 0,340 soit environ 1/4,5 et 1/3. Ce calcul donne accès en fait aux demi-périodes magnétiques. La maille magnétique de DyRu_2Si_2 contiendrait alors 9 sites et celle de DyRu_2Ge_2 6. Autrement dit, deux sites sur 6 ou 9 verraient un champ d'échange nul pour $T > T_t$ et non nul en dessous. Pour DyRu_2Si_2 le nombre de sites magnétiques de la structure magnétique associé au vecteur de propagation $\mathbf{Q} = (2/9, 0, 0)$ est justement 9. Par contre, pour DyRu_2Ge_2 , l'hypothèse n'est pas compatible avec la valeur du vecteur de propagation $\mathbf{Q} = (0,2405, 0,0244, 0)$. L'hypothèse faite conduit donc à une bonne estimation du nombre de sites magnétiques pour DyRu_2Si_2 . Pourquoi et comment la levée de dégénérescence pourrait-elle être réduite à un nombre limité de sites?

Pour TbRu_2Ge_2 , l'entropie à T_N est de 7,8 J/K-mol. Trois états sont donc pratiquement peuplés à 37 K. Le terbium est un ion "non-Kramer", la levée de dégénérescence du multiplet fondamental J par le champ cristallin conduit à l'existence de doublets ou de singulets. En dessous de 50 K le schéma de champ cristallin de TbRu_2Ge_2 présente trois niveaux : un doublet et un singulet ou trois singulets. Si l'on considère, dans une première approximation, que dans ce système tout se passe comme si l'on avait un pseudo-triplet fondamental, on peut alors, comme précédemment, relier l'augmentation de l'entropie à T_t au nombre de sites magnétiques par période. Cette approximation conduit à 16 sites, valeur compatible avec les 17 sites déduits de la valeur du vecteur de propagation $\mathbf{Q} = (4/17, 0, 0)$. L'hypothèse précédente est une première approche. Elle demandera à être affinée en fonction des analyses qui vont suivre.

L'entropie et la capacité calorifique de TbRu_2Si_2 ont été étudiées et les analyses faites pour ce composé proposent des explications en termes de transition ordre-désordre^[46]. Une explication en ces termes implique qu'un ion sur N sites, par exemple, ordonné à basses températures, devient paramagnétique au-dessus de T_t , c'est à dire bien avant la température d'ordre T_N . Les calculs présentés supposent un système de type Ising à deux niveaux et les calculs sont effectués pour un site isolé parmi les 26 sites qui décrivent la structure magnétique. Cette hypothèse nous apparaît peu plausible et nous proposons plus loin une autre explication.

L'étude de l'entropie de l'anomalie à basse température montre que cette "transition" s'accompagne d'une forte augmentation du nombre d'états peuplés à T_t , au moins pour un nombre limité de sites. Cette transition a lieu à une température très petite par rapport à la température d'ordre et la largeur de l'anomalie est anormalement large pour une transition du premier ordre accompagnant un changement de vecteur de propagation. Cette apparente contradiction entre l'allure de cette transition et l'allure attendue pour une anomalie liée au changement de périodicité d'une structure magnétique, nous a conduit à suivre l'évolution du vecteur de propagation en champ nul en fonction de la température.

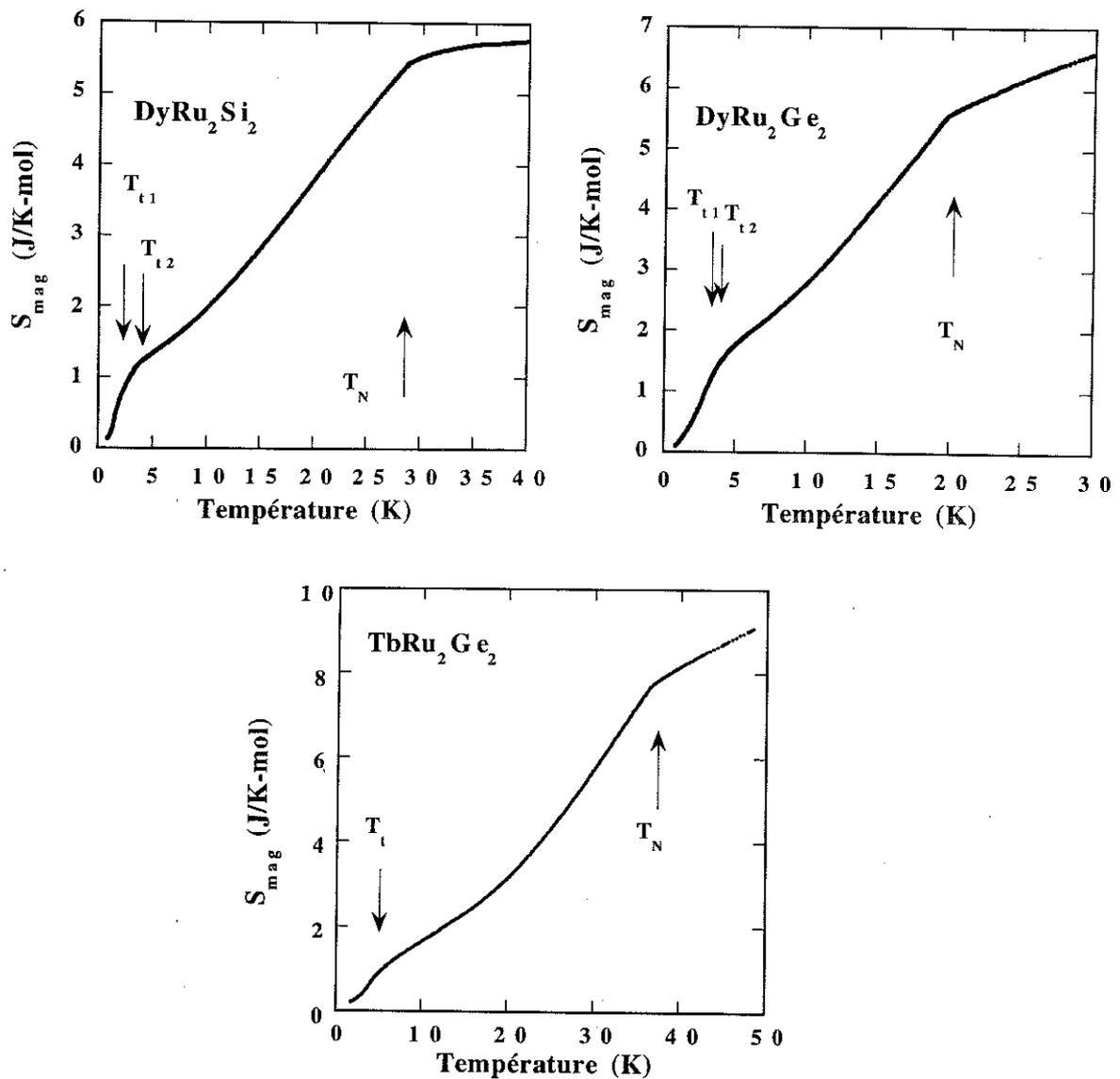


Fig 3 : courbes d'entropie magnétique de $DyRu_2Si_2$, $DyRu_2Ge_2$ et $TbRu_2Ge_2$

I - 2 Structure magnétique en champ nul

Pour les composés que nous présentons, les propriétés magnétiques peuvent être décrites en supposant le moment localisé sur l'ion 4f de terre rare, l'anisotropie magnétocristalline suffisante pour bloquer les moments dans une direction privilégiée (l'axe [001] pour ces quatre composés) et la frustration des interactions d'échange responsable de l'existence de structures modulées. Il existe trois types de structures modulées : les structures strictement incommensurables avec le réseau cristallin et les structures commensurables, celles-ci pouvant conduire à basse température à des phases compensées (pas de composante spontanée de l'aimantation) et des phases non compensées (existence d'une composante spontanée de l'aimantation). Comme nous l'avons vu précédemment à travers l'équation III - 5, le moment magnétique $M(j)$ peut se décomposer en série de Fourier. L'étude des harmoniques de la

décomposition de $M(j)$ en série de Fourier est donc nécessaire lorsqu'il s'agira de déterminer la structure magnétique d'un composé. Il est important de remarquer que le vecteur de propagation pour une structure commensurable s'écrit $\mathbf{Q} = (P/N, 0, 0)$, P et N étant premiers entre eux. Il en découle que, du fait que la structure est centrée (2 atomes R en $0, 0, 0$ et $1/2, 1/2, 1/2$) selon la parité de N et P , les structures antiphases parfaites (i.e. où les moments sont égaux soit à M_S soit à $-M_S$) seront soit compensées soit non compensées. Si P est impair, les structures décrites par ces vecteurs de propagation seront compensées. Si P est pair, les structures seront non compensées (schéma 1).

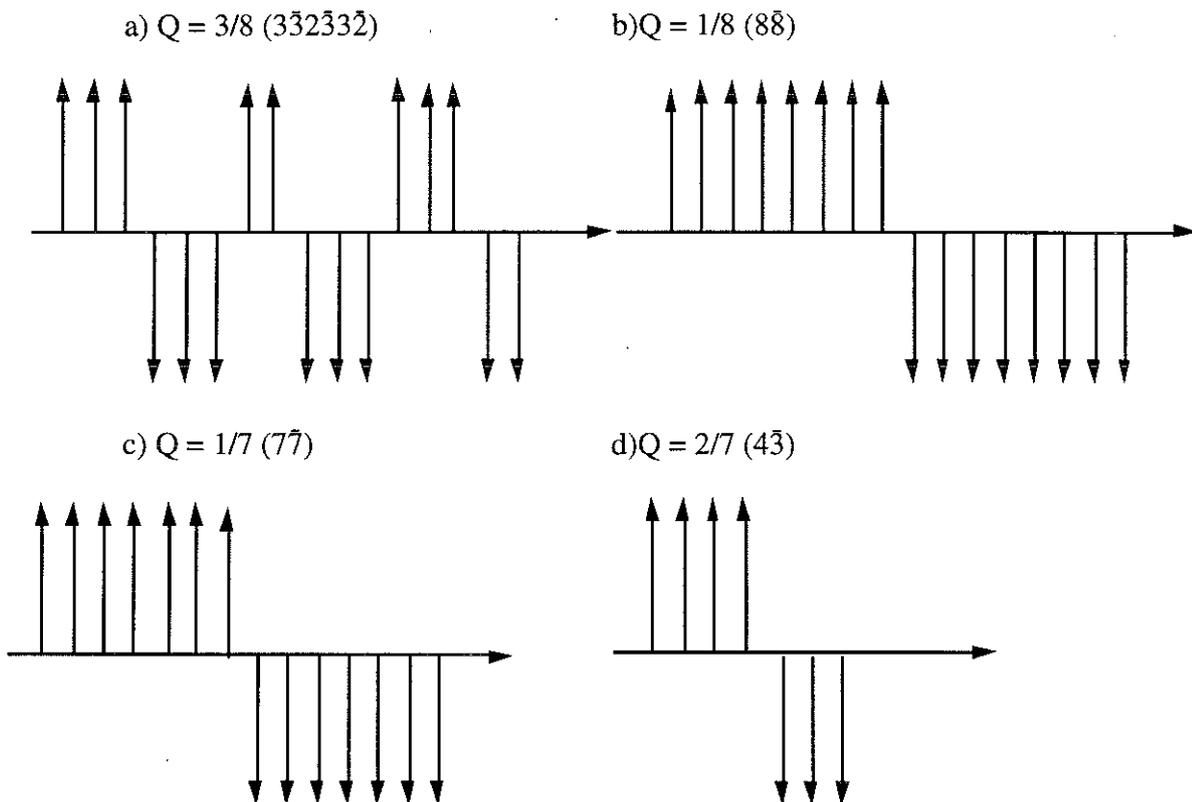


Schéma 1 : structures antiphases parfaites pour plusieurs types de vecteur de propagation $\mathbf{Q} = (P/N)\mathbf{K}$. Les structures a) b) et c) sont compensées (P impair). Noter comment la valeur du numérateur change la distribution des moments successifs le long de \mathbf{Q} (dans cette description, on représente tous les plans ferromagnétiques perpendiculaires à \mathbf{Q}). La structure d) est non compensée (P pair).

Les composés $TbRu_2Si_2$ et $DyRu_2Si_2$ ont déjà fait l'objet d'une étude par diffraction neutronique^[51,52]. Les vecteurs de propagation sont de la forme $(\tau, 0, 0)$, avec $\tau = 0,23$ pour $TbRu_2Si_2$ et $0,222$ pour $DyRu_2Si_2$. Les vecteurs de propagation les plus proches d'une valeur commensurable avec la maille cristallographique sont $Q_X = 3/13 = 0,2308$ pour $TbRu_2Si_2$ et $Q_X = 2/9 = 0,2222$ pour $DyRu_2Si_2$. Pour $TbRu_2Si_2$ la structure magnétique, dans l'hypothèse de l'existence d'une structure antiphase parfaite à basse température, est décrite par l'enchaînement des 26 moments ($5\bar{4}4\bar{5}4\bar{4}$). La structure magnétique est compensée. Pour $DyRu_2Si_2$ la structure magnétique, dans l'hypothèse de l'existence d'une structure antiphase parfaite à basse

température, est décrite par l'enchaînement des 9 moments (54) pour les plans ferromagnétiques le long de \mathbf{Q} . Une autre description équivalente sur 9 sites magnétiques successifs situés sur l'axe [100] conduit à la séquence des moments (3 $\bar{2}$ 2 $\bar{2}$). La structure magnétique est non compensée.

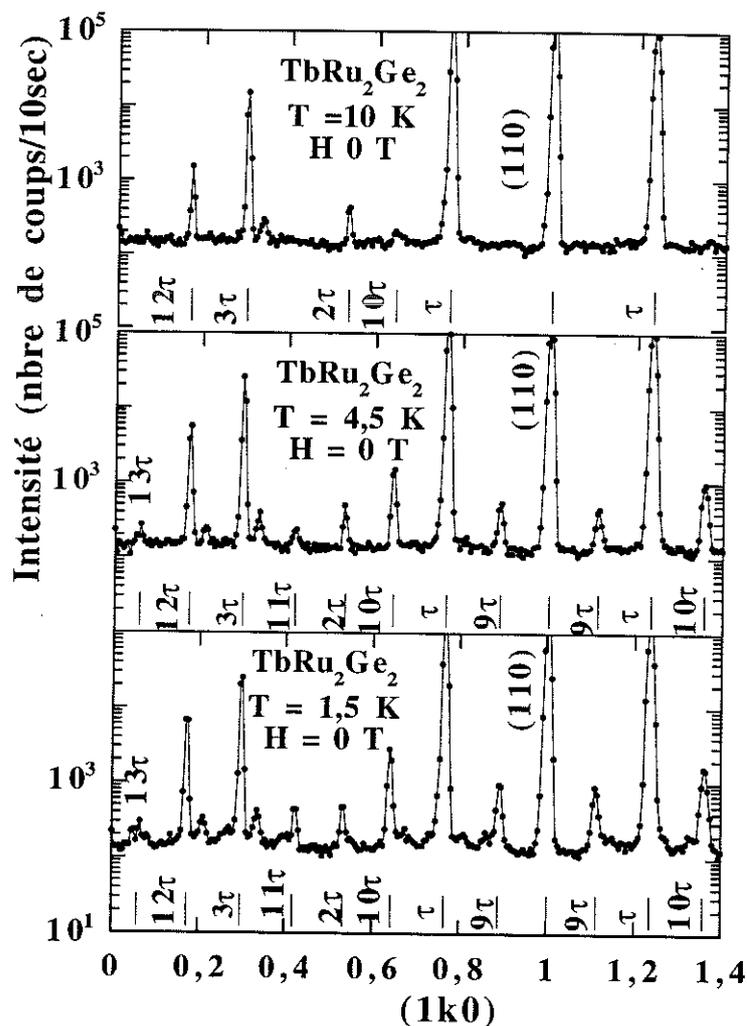


Fig 4 : spectres de diffraction de neutrons sur un monocristal de TbRu_2Ge_2 à 1,6 K, 4,5 K, 10 K et 28K. Nous montrons les harmoniques \mathbf{Q} . La notation prise associée $\mathbf{Q} = (1, 1-\tau, 0)$ à τ .

Pour le composé TbRu_2Ge_2 une étude de diffraction neutronique^[53] a montré que le vecteur de propagation valait $\mathbf{Q} = (\tau, 0, 0)$ et $\tau = 0,2331$. Récemment des mesures sur monocristal effectuées au Japon par T. Shigeoka au "Japan Atomic Energy Research Institute (Tokyo)" ont permis d'étudier l'évolution du vecteur de propagation et de ses harmoniques en température. La longueur d'onde utilisée était de 2,534 Å et le paramètre de maille a est 4,2314 Å. Les spectres effectués à 1,6 K, 4,5 K, 10 K et 28 K ne permettent pas de conclure que le vecteur de propagation bouge entre 1,6 et 28 K (figure 4). Pour minimiser l'erreur commise sur l'estimation de la position d'une seule raie, plusieurs raies ont été considérées.

L'affinement de la composante τ du vecteur de propagation $\mathbf{Q} = (\tau, 0, 0)$ sur plusieurs raies conduit à $\tau = 0,2352 \pm 0,0007$. La valeur de τ est proche de celle de $4/17 = 0,2353$. Au dessus de 30 K, il apparaît un second vecteur de propagation $\mathbf{Q}_2 = (0,247, 0, 0)$ qui n'influe pas sur les propriétés à basses températures que nous étudions.

Dans l'hypothèse d'une structure antiphase parfaite, la structure en champ nul serait décrite par la séquence des 17 moments (1 $\bar{2}$ 2 $\bar{2}$ 3 $\bar{2}$ 2 $\bar{2}$ 1) pour des sites successifs le long de l'axe des x (seconde façon équivalente de décrire l'enchaînement des moments introduite pour le composé DyRu₂Si₂). La structure serait une structure non-compensée. L'étude de l'évolution thermique des harmoniques d'ordre supérieur entre 1,5 K à 30 K a été faite et montre entre 1,5 K et 6 K une décroissance de l'harmonique principale de \mathbf{Q} et de l'harmonique d'ordre 3 ainsi qu'une forte décroissance de l'harmonique d'ordre 9 (figure 5). Toujours dans le cadre d'une structure antiphase parfaite le passage de 1,5 K à 6 K s'accompagne d'une forte modulation de la structure magnétique. Il est difficile de savoir, sans compléter cette étude de diffraction sur monocristal pour les composés DyRu₂X₂ et TbRu₂Si₂, si cette brusque décroissance de l'intensité d'une raie correspondant à un harmonique du vecteur de propagation est une caractéristique commune à ces composés. L'évolution des harmoniques $3\mathbf{Q}$ et $5\mathbf{Q}$ montre une décroissance régulière en température de ces dernières pour DyRu₂Si₂. Aucune mesure, cependant, n'a été faite en dessous de 4,2 K. Les conclusions de ces premières mesures sont les suivantes : les structures de ces deux composés semblent être antiphases à 4,2 K.

Pour le composé DyRu₂Ge₂ nous avons effectué une étude de diffraction de neutrons sur poudre qui a donc permis de déterminer le vecteur de propagation. Nous avons suivi l'évolution des pics de diffraction en température. La figure 6 montre les spectres à 15 K, 5 K et 1,5 K. L'évolution de ces pics en température ne met en évidence aucun changement de vecteur de propagation qui vaut $\mathbf{Q} = (0,2405, 0,0244, 0)$.

Toutes les études faites de diffraction de neutrons ne montrent pas de changement perceptible du vecteur de propagation de part et d'autre de l'anomalie à basse température observée sur les courbes de capacité calorifique. Une forte modulation de la structure magnétique est attendue pour TbRu₂Ge₂ au dessus de l'anomalie. Il faut compléter ces études pour savoir si cette propriété est commune aux quatre composés étudiés.

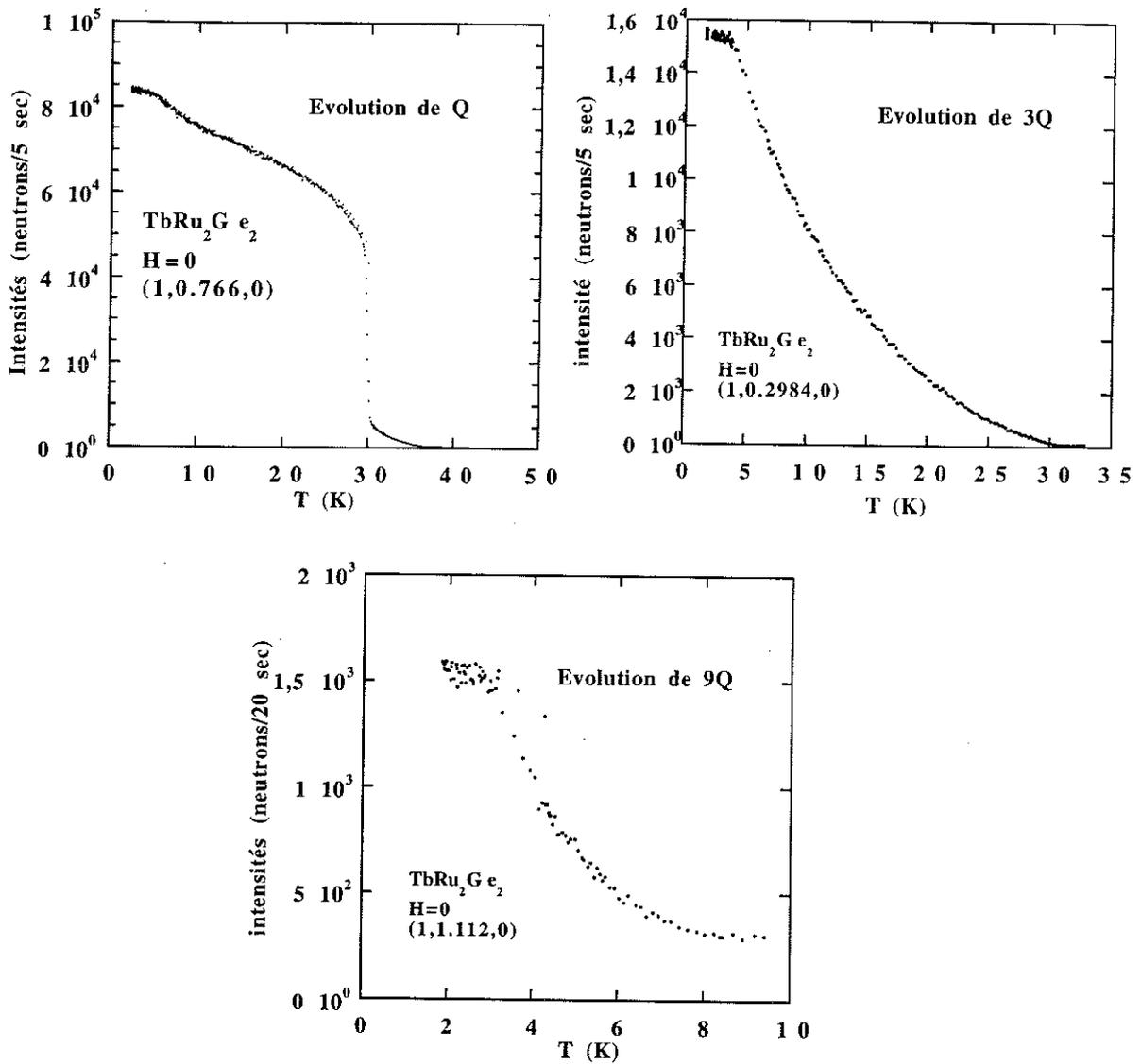


Fig 5 : spectres de diffraction neutronique sur monocristal des raies magnétiques du composé TbRu_2Ge_2 . Evolution en température des raies Q, 3Q et 9Q.

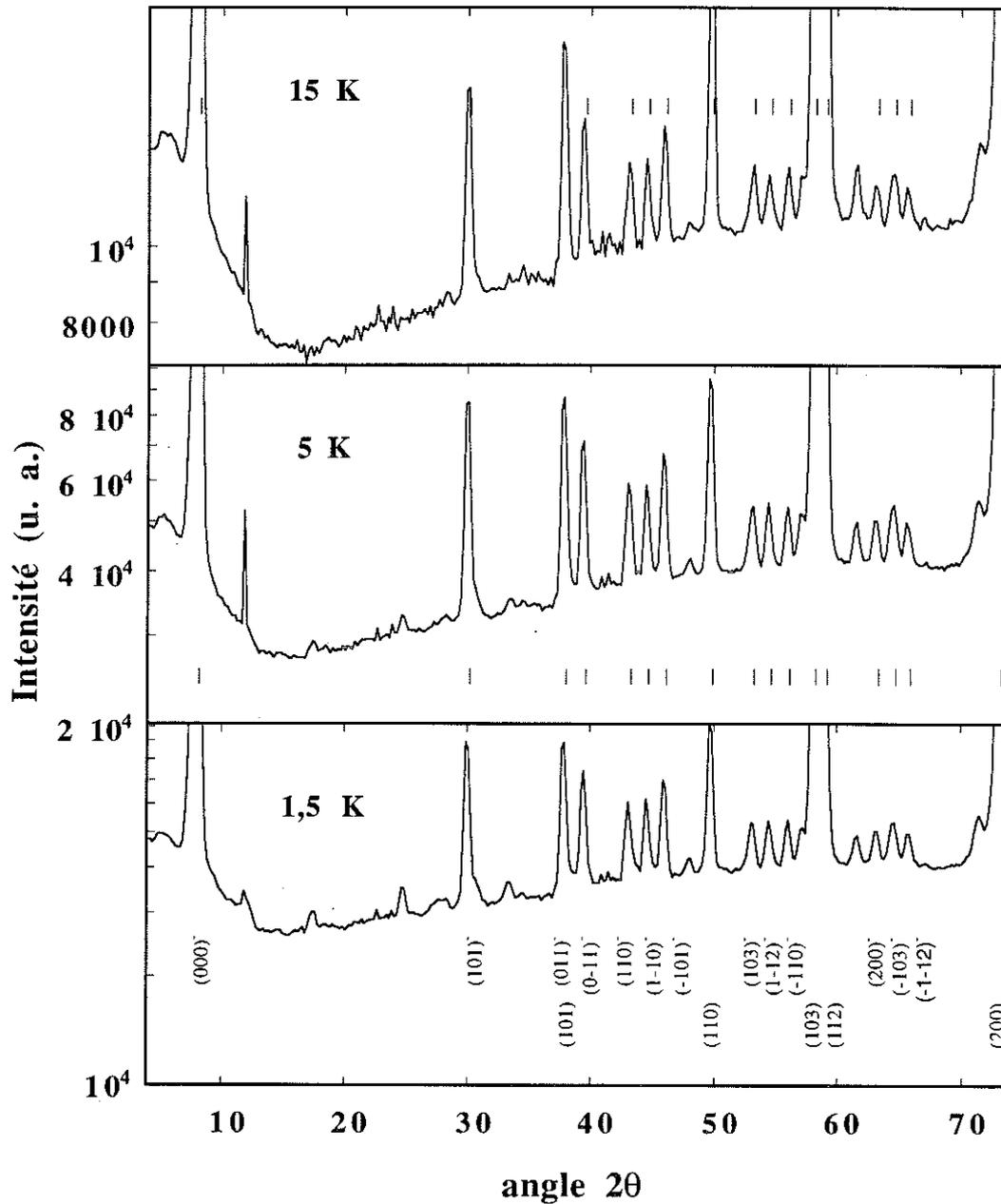


Fig 6 : spectres de diffraction de neutrons sur une poudre de DyRu₂Ge₂. Les raies magnétiques sont indexées comme suit : $(hkl)^- = (hkl)^N - (Q_x Q_y Q_z)$ avec $(hkl)^N$ désignant les raies nucléaires. Les raies magnétiques $(103)^-$ et $(112)^-$ sont confondues ainsi que les raies magnétiques $(-103)^-$ et $(-112)^-$.

I - 3 Aimantation et susceptibilité

I - 3 - 1 Susceptibilité

L'étude des différentes susceptibilités souligne également l'existence d'une anomalie marquée à basse température (figure 7 et 7bis). Pour les composés à base de terbium, la variation thermique de l'aimantation sous un champ appliqué selon l'axe c montre un premier maximum dû à l'apparition de l'ordre magnétique à T_N . Une décroissance très marquée de celle-ci est observée en dessous de 4 K pour $TbRu_2Si_2$ et 5 K pour $TbRu_2Ge_2$. La forte décroissance de l'aimantation souligne l'existence pour ces deux composés d'un changement de comportement magnétique. Les températures correspondent à celles indiquées par les courbes de capacité calorifique. Pour $DyRu_2Si_2$ on observe également deux maxima, le premier est situé à la température d'ordre et le second est autour de 2 K pour un champ appliqué faible selon l'axe de facile aimantation. Une forte décroissance de cette variation thermique de l'aimantation est également observée en dessous de 2 K. Pour le composé $DyRu_2Ge_2$ l'anomalie est beaucoup moins marquée.

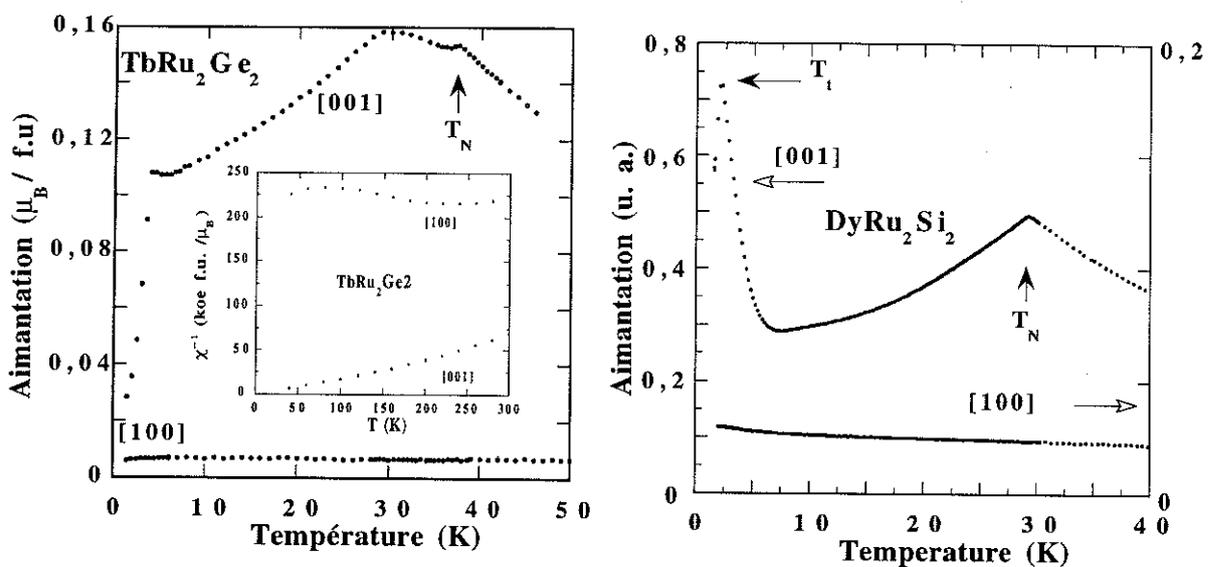


Fig 7 et 7bis : courbes de variation thermique de l'aimantation selon l'axe c pour un champ appliqué de 0,1 T. L'encart de la figure montre le comportement de l'inverse de la susceptibilité dans le domaine paramagnétique. Sur les courbes d'inverse de susceptibilité on n'observe pas la région linéaire habituelle à haute température. Les effets de champ cristallin sont très forts, les termes d'ordre supérieur à deux doivent être grand.

L'analyse des courbes de variation thermique de l'aimantation souligne deux caractéristiques communes à ces composés : l'existence d'un changement de comportement à T_t . La valeur T_t correspond à celle observées sur les courbes de capacité calorifique. La seconde caractéristique commune aux quatre composés est la très forte anisotropie observée entre le plan de base et l'axe de facile aimantation (encart figure 7). Cette très forte anisotropie permet de supposer que ces systèmes peuvent être considérés comme étant de type Ising (les moments sont confinés le long de l'axe de facile aimantation soit c pour ces quatre composés).

Les courbes d'inverses de susceptibilité de ces quatre composés soulignent l'existence d'une forte influence du champ cristallin jusqu'à 300 K. Il est alors impossible d'évaluer les températures de curie paramagnétiques selon le plan de base et l'axe de facile aimantation (encart figure 7). On peut cependant évaluer qualitativement les valeurs des températures paramagnétique de Curie et la constante de Curie comme suit :

La loi de Curie -Weiss s'écrit à haute température :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad \text{I - 1}$$

On peut tracer la fonction $1/\chi T$ en fonction de $1/T$ (figure 8) et :

$$\frac{1}{\chi T} = \frac{1}{C} - \frac{\theta_p}{C} \frac{1}{T} \text{ avec } \lim_{\frac{1}{T} \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\chi T} \right) = \frac{1}{C} \quad \text{I - 2}$$

et la pente de la droite vaudra θ_p/C .

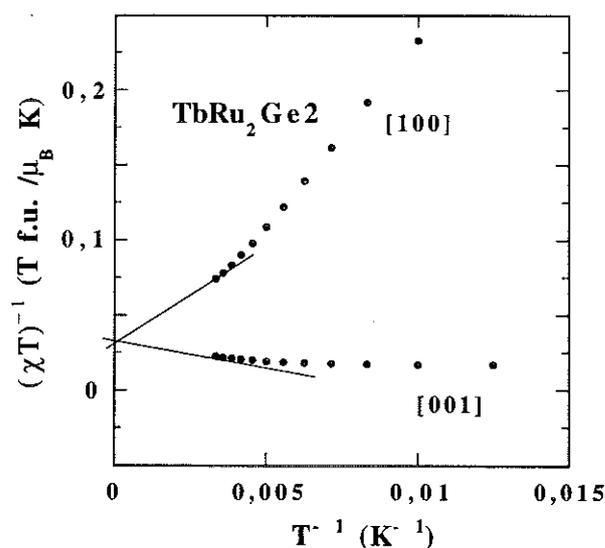


Fig 8 et 8bis : courbes $1/\chi T$ en fonction de $1/T$ pour les axes [001] et [100].

A partir des pentes de ces courbes avec la droite $1/T = 0$, on peut déduire les valeurs des températures de Curie pour l'axe parallèle et perpendiculaire à c . On trouve pour la première 88 K et -394 K pour la seconde. Ces températures conduisent à une évaluation de $J(0)$ de -230 K. Il existe cependant un grand écart entre l'extrapolation de $J(0)$ à partir des températures de Curie et la valeur déduite par l'affinement de courbes d'aimantation dans le domaine paramagnétique. Par exemple, pour le composé $DyNi_2Si_2$, la valeur de $J(0)$ déduite des températures de Curie est -8,3 K et celle déduite des affinements des courbes d'aimantation dans le domaine paramagnétique est de -3 K. $J(0)$ est estimé à partir des températures de Curie paramagnétiques qui sont elles même estimées à partir d'une approximation. Nous montrons dans l'annexe 1

cette approximation où seulement le terme d'ordre deux du champ cristallin est pris en compte. A partir des résultats exposés dans l'annexe I, on peut également déduire le paramètre d'ordre deux de champ cristallin des courbes d'inverses de susceptibilité. Dans le cadre des approximations présentées, le paramètre d'ordre deux V_{20} vaut environ 960 K.

I - 3 - 1 Aimantation ($H // c$)

Les courbes d'aimantation de $DyRu_2Ge_2$ à 1,5 K et 6 K ne montrent pas un changement de comportement magnétique très marqué. Le vecteur de propagation de la structure magnétique de $DyRu_2Ge_2$ est $(\tau, \tau', 0)$, avec τ' incommensurable avec la maille cristallographique. L'alignement successif des moments magnétiques selon le sens du champ conduit à un comportement linéaire de l'aimantation. En comparant soigneusement les courbes d'aimantation à 1,5 K et 6 K, on remarque, à 1,5 K, un minimum léger de la dérivée par rapport au champ pour un champ appliqué de 0,3 T. Bien que l'évolution thermique de cette anomalie à basse température soit très spectaculaire sur la courbe de capacité calorifique et d'entropie elle l'est beaucoup moins sur les courbes de variation thermique de l'aimantation et sur les courbes d'aimantation.

Les courbes d'aimantation à 1,5 K et 6 K, pour les trois autres composés $TbRu_2X_2$ et $DyRu_2Si_2$, mettent en évidence un changement de comportement magnétique, beaucoup plus net que pour $DyRu_2Ge_2$ (figures 9 et 10). A 1,5 K, les processus métamagnétiques en champ faible sont caractérisés par des sauts d'aimantation et des paliers en aimantation. A 6 K le comportement de l'aimantation est linéaire. Nous avons vu précédemment qu'aucun des 3 composés cités ne présente un changement de vecteur de propagation perceptible entre 6 K et 1,5 K. Il est donc impossible d'attribuer ce changement de comportement au passage d'une structure incommensurable vers une structure commensurable à longue période. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, les températures de ces transitions sont très faibles par rapport aux températures d'ordres alors que souvent de telles transitions surviennent à des températures qui valent 50% et plus de la température d'ordre.

Dans un processus de type "spin-flip" classique on peut relier l'amplitude des sauts d'aimantation (ΔM) à la période de la structure magnétique. Dans le cas d'une antiphase parfaite le retournement d'un moment antiparallèle au champ conduit à un saut d'aimantation $\Delta M_0 = 2 * M_S / N$ où N est le nombre de sites par maille magnétique et M_S l'aimantation à saturation (figure 11). Le renversement successif des moments conduit donc à des sauts dont les valeurs valent $\Delta M = k \Delta M_0 = 2k(M_S / N)$ où k est entier et dépend du nombre de moments retournés. Expérimentalement, les sauts observés sur les courbes d'aimantation sont deux fois plus faibles que ceux prévus, ils correspondent à des multiples de $k * M_S / N$ (tableau II).

Pour $TbRu_2Si_2$, la structure antiphase parfaite compensée correspondant à $N = 26$ conduirait à des sauts dont l'amplitude vaudrait $2k * 9 / 26 = 0,692 \mu_B / f.u.$ alors que les valeurs observées sont les suivantes $9 / 26 k = 0,35 \mu_B / f.u.$. Il existe donc des paliers intermédiaires supplémentaires. Pour $TbRu_2Ge_2$ et $DyRu_2Si_2$ la structure antiphase parfaite non compensée conduirait à des paliers d'aimantation valant $(1,06 k + 0,53) \mu_B / f.u.$ pour le premier et $(2,22 k + 1,1) \mu_B / f.u.$ pour le second. Les sauts observés correspondent à des valeurs multiples de $9 / 17 k = 0,53 \mu_B / f.u.$ pour $TbRu_2Ge_2$ et $10 / 9 k = 1,1 \mu_B / f.u.$ pour $DyRu_2Si_2$. Là aussi, les

courbes d'aimantation mettent en évidence l'existence de paliers intermédiaires supplémentaires dont un palier, en champ nul, d'aimantation nulle pour ces deux derniers composés.

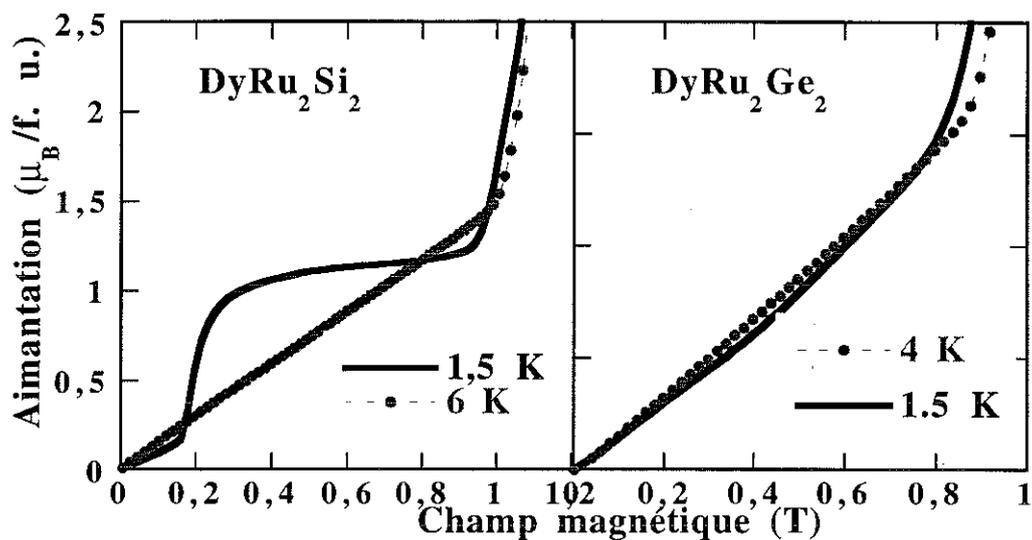


Fig 9 : Courbes d'aimantation à champ faible pour différentes température de DyRu_2X_2

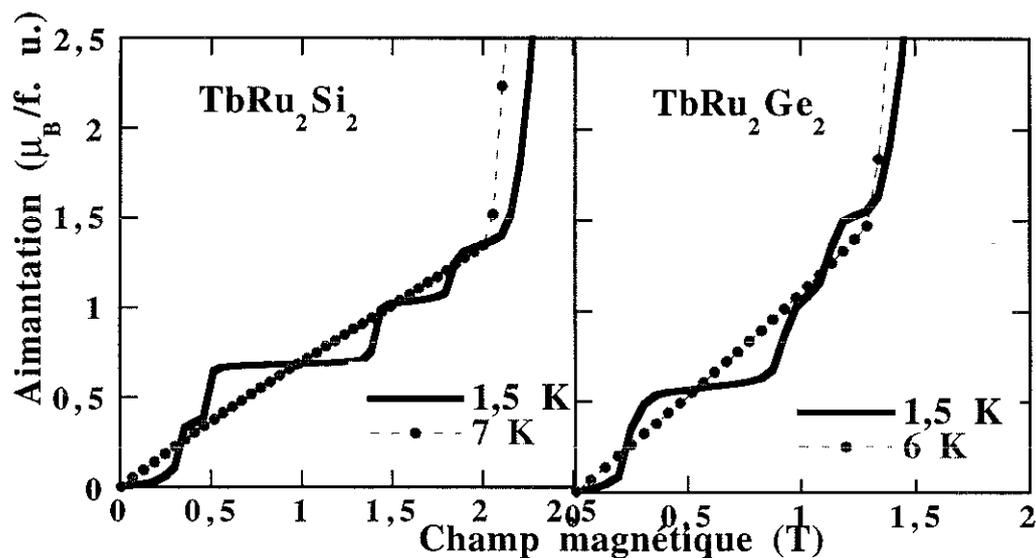


Fig 10 : courbes d'aimantation à champ faible pour différentes température de TbRu_2X_2

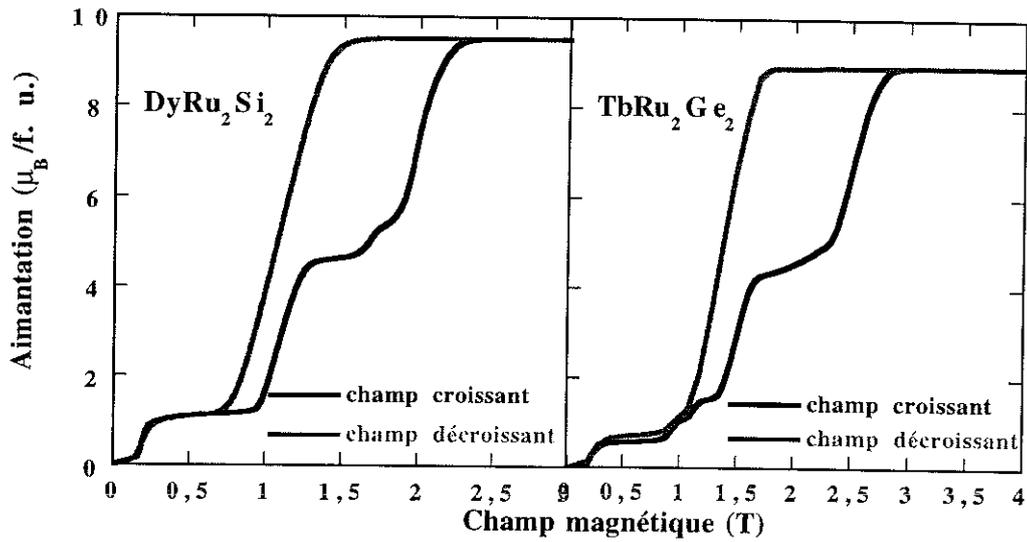


Fig 11 : courbes d'aimantation à 1,5 K. L'aimantation à saturation vaut $9,6 \mu_B/\text{f.u.}$ pour DyRu_2Si_2 et $8,9 \mu_B/\text{f.u.}$ pour TbRu_2Si_2 .

Pour expliquer ce phénomène, tout en conservant un processus métamagnétique de type "spin-flip", on peut supposer l'existence d'un doublement de la maille magnétique. Cette hypothèse n'est pas vérifiée par les études de diffraction de neutrons où les pics de surstructures ne sont pas observés. Pour que l'ensemble des résultats des courbes d'aimantation conduise à une interprétation cohérente, on est donc amené à introduire un état supplémentaire pour le moment magnétique. On introduit alors des structures magnétiques antiphases mixtes où les moments peuvent prendre les valeurs $-M_S$, 0 et $+M_S$. Cette hypothèse permet d'annuler la composante ferromagnétique en champ nul pour les structures magnétiques de DyRu_2Si_2 et TbRu_2Ge_2 et d'expliquer la réduction de moitié des sauts en aimantation. En effet, le retournement d'un moment peut alors se faire par une étape intermédiaire où le moment s'annule. Cette hypothèse sera confirmée par une étude de diffraction sur un monocristal de TbRu_2Ge_2 . Nous étudierons les phases I, II, III et IV sur le diagramme de phase H-T présentée sur la figure 12.

Composés	T_t, T_N K	Q	Propriétés $\mu_B/\text{f.u.}$	$2M_S/N$ $\mu_B/\text{f.u.}$	N	ΔM_{exp} $\mu_B/\text{f.u.}$
TbRu_2Si_2	$T_t = 5$ $T_N = 57$	(3/13 0 0)	$M_S = 8.9$ m/c	0,692	26	0,35
TbRu_2Ge_2	$T_t = 4.3$ $T_t' = 30$ $T_N = 37$	(4/17 0 0)	$M_S = 8.9$ m/c	1,06	17	0,53
DyRu_2Si_2	$T_t = 3.5$ $T_N = 29$	(2/9 0 0)	$M_S = 9.6$ m/c	2,22	9	1,1
DyRu_2Ge_2	$T_t = 3.4$ $T_N = 15$	AF	$M_S = 9.8$ m/c			

Tableau II : données des courbes d'aimantation et de diffraction de neutrons

L'étude de l'évolution sous champ des propriétés magnétiques montre, d'une part, que la structure en champ nul n'est certainement pas aussi simple qu'il le paraît (composé antiphase non compensé sans composante spontanée de l'aimantation) et, d'autre part, que l'évolution sous champ de cette structure initiale ne se fait pas par un processus de "spin-flip" usuel (les sauts équidistants en aimantation ne correspondent pas aux valeurs attendues pour un processus de renversements de moments). Les diagrammes de phase H-T mettent en évidence la succession des petites phases correspondant à l'anomalie à basse température.

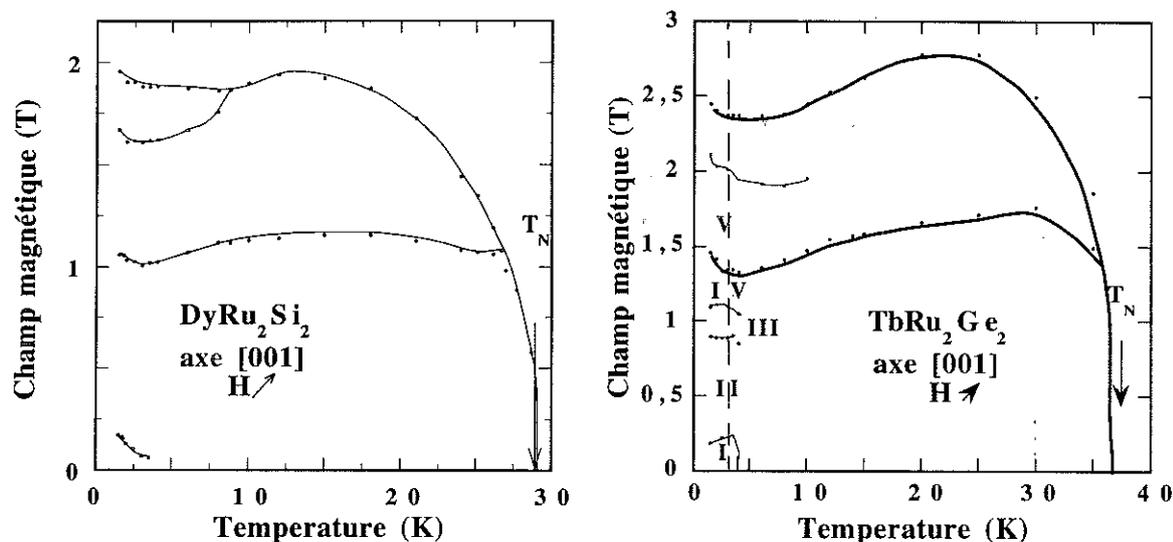


Fig 12 : diagramme de phase de DyRu_2Si_2 et TbRu_2Ge_2 .

I - 3 Mesures de résistivité

Pour DyRu_2Si_2 , nous avons effectué des mesures de résistivité sur un échantillon polycristallin (figure 13). La courbe de résistivité présente un minimum à 3,2 K. La résistivité augmente à basses températures : le comportement est anormal pour un composé métallique. L'évolution en champ de cette anomalie montre la disparition de cette dernière pour un champ critique moyen de 0,5 T (pour un champ appliqué perpendiculairement au courant). Cette valeur est compatible avec celle présentée dans le diagramme de phase (figure 12). Cette expérience de résistivité confirme le caractère magnétique de cette anomalie. Cette mesure a été faite sur un polycristal différent de celui utilisé pour la capacité calorifique pour s'affranchir des éventuelles impuretés magnétiques.

Des mesures préliminaires sur monocristal ont été faites. Cependant la configuration utilisée (courant parallèle à l'axe c) ne conduit pas à une anomalie marquée à basse température. En effet il est intéressant de pouvoir mesurer cette résistivité avec un courant parallèle ou perpendiculaire à c avec pour chaque configuration un champ appliqué selon l'axe facile ou difficile d'aimantation. Pour un courant appliqué selon l'axe du vecteur de propagation les anomalies, si elles sont dues à des arrangements particuliers des moments, devraient être plus spectaculaires.

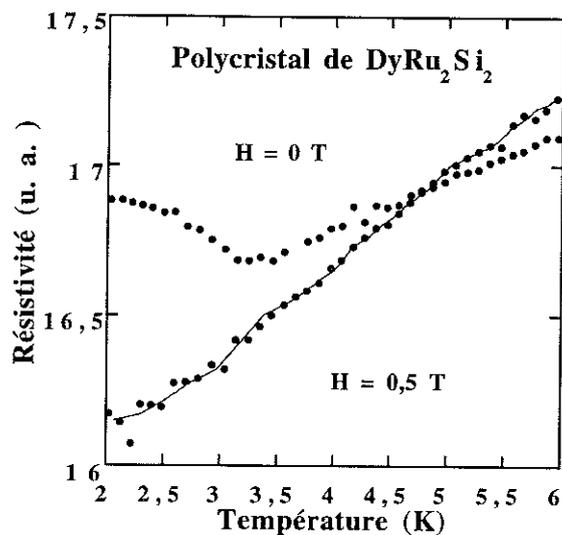


Fig 13: variation de la résistivité de $DyRu_2Si_2$ pour un champ appliqué de 0 T et 0,5 T⁶.

I - 4 $TbRu_2Ge_2$: diffraction neutronique sur monocristal

I - 4 - 1 Diffraction neutronique sur monocristal

Pour le type de structures magnétiques étudiées (une chaîne linéaire le long du vecteur de propagation), les harmoniques du vecteur de propagation $\mathbf{Q} = (P/N)\mathbf{K}$ de la forme $n'\mathbf{Q} = n\mathbf{Q} + kN\mathbf{Q}$ seront équivalentes à $n\mathbf{Q}$. La série de Fourier qui décrit l'évolution de la valeur du moment sur le site j (eq. III - 5) peut se simplifier et on montre que la décomposition en série de Fourier de $M(j)$ peut s'écrire à l'aide de composantes $\tilde{M}_{n\mathbf{Q}}$ qui sont définies par une série de Fourier équivalente à celle décrite par l'équation III - 5 sous forme tronquée. C'est ainsi que suivant la périodicité de la structure un nombre limité d'harmoniques seront à considérer. On peut donc dire que la commensurabilité d'une structure entraîne des relations de symétrie par translation conduisant à l'équivalence de certains harmoniques de Fourier, et à une description de $M(j)$, à l'aide d'une série tronquée, avec un nombre d'harmoniques réduit. Pour N pair le nombre d'harmoniques pour décrire la structure est $N/2$ en champ nul et de N sous champ. L'application d'un champ fait pousser les harmoniques pairs. Pour N impair le nombre d'harmoniques pour décrire la structure est N , que le champ soit nul ou non nul^[54]. Les harmoniques pairs seront présents dans la description de la structure magnétique en champ nul. Pour $TbRu_2Si_2$, N est pair et le nombre d'harmonique servant à décrire la structure en champ nul est 13. Pour $TbRu_2Ge_2$, N est impair et 17 harmoniques sont nécessaires pour la description d'une structure modulée quelconque.

⁶ : Ces mesures ont été effectués sur un polycristal avec la collaboration de Jacques Pierre au laboratoire de Magnétisme Louis Néel.

Pour la description d'un tel système par diffraction neutronique sur monocristal, les propriétés de ces harmoniques seront très importantes. En effet, on peut relier l'intensité des raies observées avec les harmoniques \tilde{M}_{nQ} ^[55]. On pourra donc directement comparer $\sqrt{I_{nQ}/I_Q}$ avec le rapport $\tilde{M}_{nQ}/\tilde{M}_Q$. On peut montrer que le rapport des facteurs de structures magnétiques, pour un vecteur de diffusion de $K-nQ$ et Q , est directement proportionnel au produit de $(\tilde{M}_{nQ}/\tilde{M}_Q)$ avec $(f(K-nQ)/f(Q))$, où $f(\mathbf{q})$ est le facteur de forme magnétique dû à la répartition spatiale des électrons de l'ion 4f et \mathbf{q} est le vecteur de diffusion défini par $\mathbf{q} = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$. Si les deux vecteurs de diffusion sont proches le terme $(f(K-nQ)/f(Q))$ est proche de 1. Le facteur de forme de l'ion Terbium suit la variation suivante :

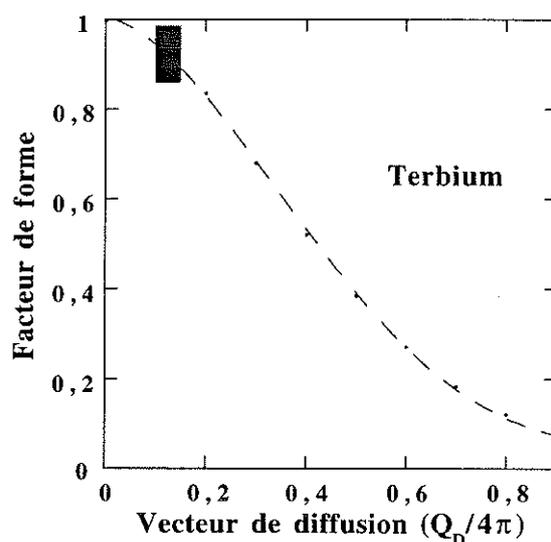


Fig 14: facteur de forme magnétique de l'ion Terbium. On montre le domaine de variation du vecteur de diffusion pour l'expérience effectuée par T. Shigeoka.

La lente décroissance du facteur de forme nous permet pour cette étude semi-quantitative de négliger cette contribution (figure 14). En effet le facteur de forme varie de 0,955 à 0,9 lorsque le vecteur de diffusion $|\mathbf{q}|/4\pi$ varie de 0,11 à 0,147, ce domaine de variation correspondant à celui de l'expérience de diffraction. Le terme correctif varie de 0,99 à 1,05 lorsque $\mathbf{q}/4\pi$ varie. La contribution de l'harmonique $9Q$ sera sous-estimée d'un facteur 0,99 par l'observation tandis que celle de $4Q$ et $13Q$ surestimée d'un facteur 1,05.

I - 4 - 1 - 1 Phase I (2 K, 0 T)

Pour décrire une modulation quelconque de la structure magnétique de $TbRu_2Ge_2$, il faut 17 harmoniques nQ où n varie de -8 à 8. Les positions suivantes sont équivalentes : $9\tau \equiv -8\tau$, $10\tau \equiv -7\tau$, $11\tau \equiv -6\tau$, $12\tau \equiv -5\tau$ et $13\tau \equiv -4\tau$. La fonction décrivant la variation du moment magnétique $M(j)$ est réelle; cette relation implique que $M_{-nQ} = M_{nQ}^*$. De plus l'étude faite pour déterminer les structures magnétiques pour les différentes phases présentes dans le diagramme de phase se limite à la comparaison des modules de M_{nQ} avec les intensités observées. On peut

Partie II : existence de "phases mixtes" dans $TbRu_2X_2$ et $DyRu_2X_2$

donc dans cette étude restreindre le nombre d'harmoniques observés à 9. On décrira la structure par les neuf premiers harmoniques de la structure (0 à 8). Pour évaluer l'erreur commise entre les structures calculées et l'expérience nous avons défini le facteur de confiance comme suit :

$$R = \left(\frac{\sum_i (y_{obs} - y_{cal})^2}{\sum_i y_{obs}^2} \right)^{1/2}$$

I - 4

Pour simuler les structures nous avons considéré soit des structures antiphases parfaites (tableau IV) soit des structures antiphases mixtes (tableau V). Les harmoniques d'ordre trois conduisent pour les deux simulations de structure faites au même ordre de grandeur. Les harmoniques qui diffèrent le plus entre les deux simulations sont ceux d'ordre 2, 4, 6 et 7 (tableaux IV et V). La structure antiphase parfaite (1 $\bar{2}$ 2 $\bar{2}$ 3 $\bar{2}$ 2 $\bar{2}$ 1) conduirait à un spectre de neutrons où les intensités des raies relatives à la seconde, quatrième, sixième et septième harmonique seraient plus fortes que celles observées. Le facteur de confiance est de 32,5 %. L'introduction de la structure antiphase mixte (1 $\bar{2}$ 2 $\bar{2}$ 2 0 $\bar{2}$ 2 $\bar{2}$ 1) permet la réduction de la contribution de ces dernières (tableau V). On parvient ainsi à un meilleur accord entre l'expérience et l'observation. Le facteur de confiance est 12,5 %. Nous avons rejeté, précédemment, la possibilité d'un doublement de la maille magnétique pour expliquer la réduction de moitié des sauts d'aimantation. Une telle structure antiphase parfaite compensée serait décrite par des harmoniques impairs du vecteur de propagation et l'intensité des raies observées auraient, en première approximation, les valeurs suivantes : $I_{nQ'} = (1/n^2)I_{Q'}$ avec $Q' = Q/2$. Ceci n'est pas observé.

$\lambda = 2.378$
Neutrons 2.524

$\frac{\cos \theta_{nQ}}{\cos \theta_Q}$
 1
 1.0133
 1.0217
 1.0253
 1.0241
 1.0182
 1.0075
 0.9913

Position des raies expérimentales : T = 2 K H = 0 T	Angle 2θ $^\circ$	Harmoniques	$\sqrt{I_{nQ}/I_Q}$
0.76480	40.961	1	1.0000
0.52860	36.645	2	0.048927
0.29430	33.681	3	0.34227
0.0590	32.330	4 (13)	
0.17340	32.768	5 (12)	0.17433
0.40860	34.943	6 (11)	0.055344
0.64360	38.599	7 (10)	0.11908
0.88450	43.559	8 (9)	0.085851

Tableau III : dépouillement du spectre de diffraction de neutrons sur monocristal à 2 K en champ nul.

$$I_{nQ} = I_{nQ}^B = \frac{I_{nQ}^B}{L} = I_{nQ}^B \cdot \sin 2\theta$$

$$|F_{nQ}|^2 = I_{nQ}^B \cdot \sin 2\theta \cdot \cos^2 \theta = \frac{I_{nQ}^B \cdot \sin 2\theta \cdot \cos^2 \theta}{\sin 2\theta} = I_{nQ}^B \cdot \cos^2 \theta$$

$$\frac{|F_{nQ}|}{|F_Q|} = \frac{I_{nQ} |M_{nQ}|}{I_Q |M_Q|} = \sqrt{\frac{I_{nQ} \cos^2 \theta_n}{I_Q \cos^2 \theta}} = \frac{\cos \theta_{nQ}}{\cos \theta_Q} \sqrt{\frac{I_{nQ}}{I_Q}} \Rightarrow \frac{|M_{nQ}|}{|M_Q|} = \sqrt{\frac{I_{nQ}}{I_Q}} \cdot \frac{\cos \theta_{nQ}}{\cos \theta_Q} \cdot \frac{I_Q}{I_{nQ}}$$

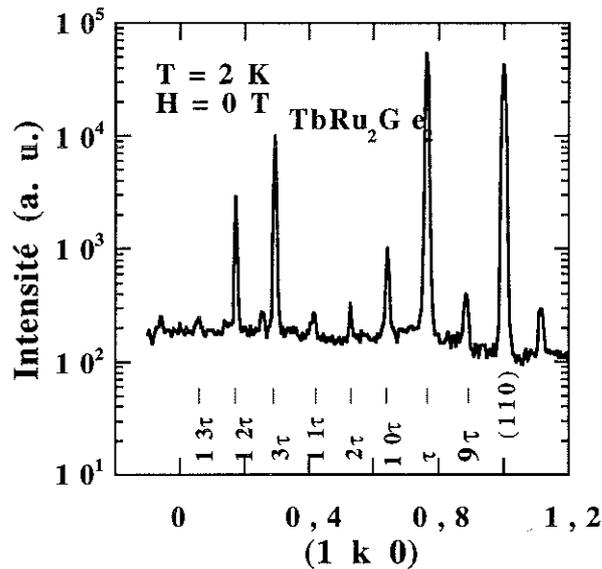


Fig 15 : spectre de diffraction de neutrons sur monocristal à $T = 2$ K et $H = 0$ T.

+---+---+---+---+---+---+	
Harmoniques	M_{n0}/M_0
1	1
2	0,0938
3	0,3371
9	0,1248
10	0,1531
11	0,1085
12	0,2069
13	0,0989

Tableau IV : structure antiphase parfaite : l'aimantation résultante est de $0,52 \mu\text{B/f.u.}$

+---+---+---+---+---+---+0---+---+---+	
Harmoniques	M_{n0}/M_0
1	1
2	0,017
3	0,3256
9	0,08445
10	0,1227
11	0,0574
12	0,1861
13	0,0359

Tableau V : structure antiphase mixte : l'aimantation résultante est nulle.

I - 4 - 1 - 2 Phase II (2 K, 0,5 T)

Pour décrire cette seconde phase nous avons procédé de la même manière. Nous avons d'abord comparé les résultats expérimentaux (figure 16) avec la structure antiphase parfaite (tableau IV) dont l'aimantation correspond à celle observée sur le premier palier. Par rapport à l'expérience, les harmoniques d'ordre 5, 6, 7 et 8 sont nettement surestimés par la simulation faite (figure 16). Le facteur de confiance est de 55,7 %. Pour décrire cette phase avec une

Partie II : existence de "phases mixtes" dans $TbRu_2X_2$ et $DyRu_2X_2$

"structure antiphase mixte" nous avons introduit un nombre pair de moments nuls . En conservant le premier site nul de la phase I, nous avons systématiquement testé toutes les possibilités d'annulation d'un second site. Seule une structure antiphase mixte particulière permet de diminuer fortement la contribution du neuvième harmonique. Le meilleur accord est trouvé pour la structure antiphase mixte $(1\bar{2}2\bar{2}20\bar{1}02\bar{2}1)$ (tableau VI et figure 17 où la structure correspondante est désignée par des triangles). Le facteur de confiance est de 7,9 %.

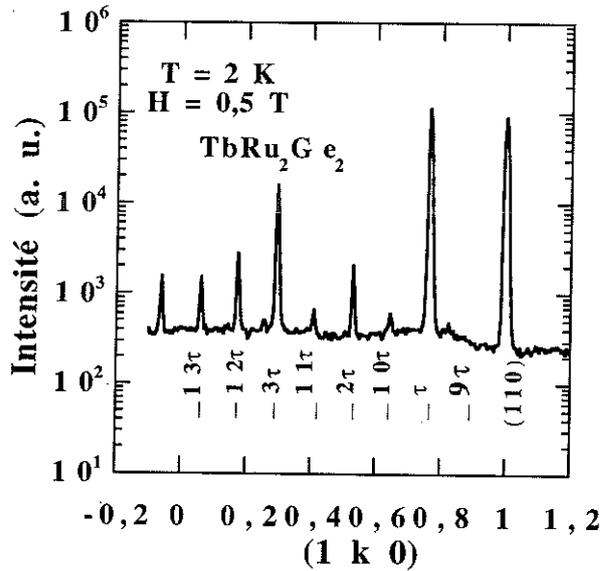


Fig 16 : spectre de diffraction de neutrons sur monocristal à T = 2 K et H = 0,5 T.

Harmoniques	M_{nQ}/M_Q
1.0000	1.0000
2.0000	0.089044
3.0000	0.29163
4.0000	0.074392
5.0000	0.12691
6.0000	0.049211
7.0000	0.042626
8.0000	0.011720

Tableau VI : structure antiphase mixte à deux sites nuls : l'aimantation résultante est de 0,52 $\mu B/f.u.$.

Position des raies expérimentales : T = 2 K H = 0,5 T	Angle de 2 θ	Harmoniques	$\sqrt{I_{nQ}/I_Q}$
0.76480	40.961	1	1.00000
0.52970	36.662	2	0.10925
0.29450	33.683	3	0.30248
0,0590	32,330	4(13)	0.089648
0.17350	32.768	5 (12)	0.12100
0.40850	34.941	6 (11)	0.044547
0.64420	38.610	7 (10)	0.044674
		8 (9)	

Tableau VII : dépouillement du spectre de diffraction de neutrons sur monocristal à T = 2 K et H = 0,5 T.

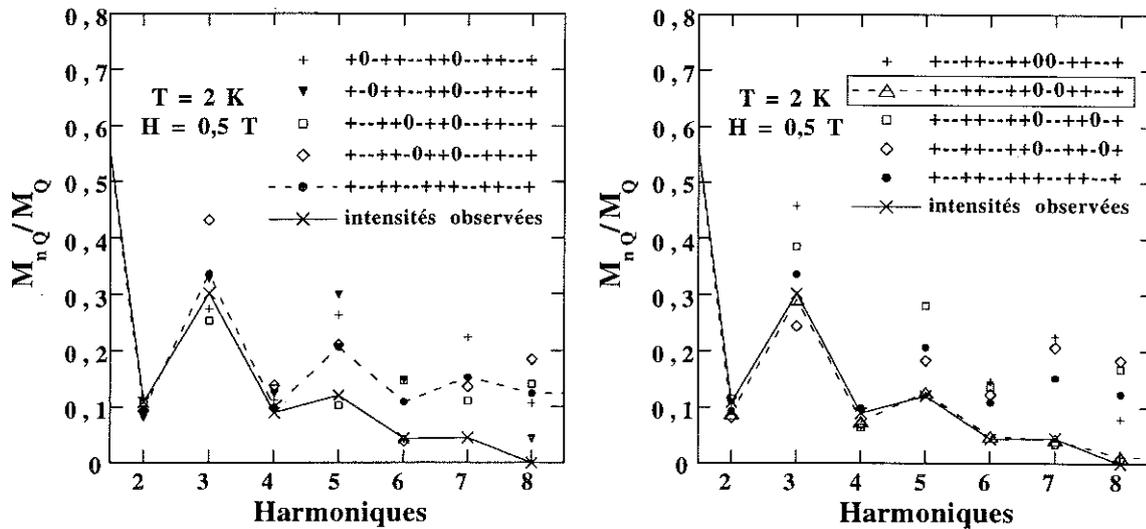


Fig 17 : calcul des contributions relatives des harmoniques M_nQ pour plusieurs structures. Chacune des figures permet de comparer les calculs effectués sur des structures antiphases mixtes avec l'observation et la structure antiphase non compensée. Le meilleur accord entre la structure antiphase mixte et l'expérience est encadré.

I - 4 - 1 - 3 Phase III (2 K, 1 T)

La phase III conduit à un palier en aimantation où l'aimantation vaut $1,06 \mu_B/f.u.$. Ce palier ne correspond pas au retournement d'un moment de la structure antiphase parfaite. Nous avons considéré à partir de la structure de la phase II ($1 \bar{2} 2 \bar{2} 2 0 \bar{1} 0 2 \bar{2} 1$), le passage d'un seul site nul à $+M_S$: les deux solutions sont équivalentes ($1 \bar{2} 2 \bar{2} 3 \bar{1} 0 2 \bar{2} 1$) (tableau VIII et IX). L'accord entre l'expérience et l'observation est très bon. Le facteur de confiance est de 9,9 %.

Position des raies expérimentales : $T = 2 \text{ K } H = 1 \text{ T}$	Angle 2θ	Harmoniques	$\sqrt{I_{nQ}/I_Q}$
0.76470	40.959	1	1.0000
0.52970	36,662	2	0,2104
0.29440	33.682	3	0.28999
0.059000	32.330	4 (13)	0.16584
0.17340	32.768	5 (12)	0.11334
0.40840	34.940	6 (11)	0.13179
0.64770	38,674	7 (10)	0,0682
0.87860	43.426	8 (9)	0.10429

Tableau VIII : dépouillement du spectre de diffraction de neutrons sur monocristal à $T = 2 \text{ K}$ et $H = 1 \text{ T}$.

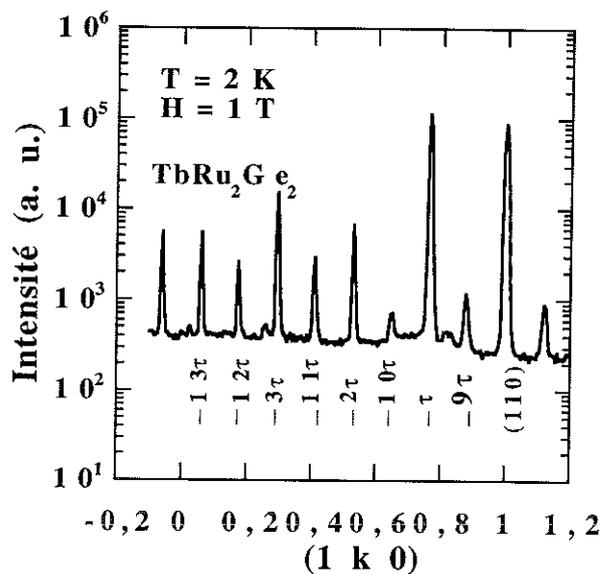


Fig 18 : spectre de diffraction de neutrons sur monocristal à $T = 2$ K et $H = 1$ T.

Harmoniques	M_{ng}/M_g
1.0000	1.0000
2.0000	0.18291
3.0000	0.28205
4.0000	0.16614
5.0000	0.12008
6.0000	0.13875
7.0000	0.076520
8.0000	0.10327

Tableau IX : structure antiphase mixte avec un seul site nul : l'aimantation résultante est de $1,06 \mu_B/f.u.$

I - 4 - 1 - 4 Phase IV (2 K, 1,2 T)

La phase IV conduit à un palier où l'aimantation vaut $1,6 \mu_B/f.u.$. Ce palier correspond au retournement d'un moment antiparallèle au champ de la structure antiphase parfaite. Nous avons donc, comme pour la phase II, testé l'accord entre l'expérience et la structure antiphase parfaite $(1 \bar{2} 2 \bar{2} 3 \bar{1} 3 \bar{2} 1)$ (figure 20). Le facteur de confiance est de 53 %. Cette structure conduirait à des intensités trop fortes des raies correspondant aux harmoniques d'ordre 4, 6, 7 et 8. Nous avons donc introduit un nombre pair de moment nul. Nous avons conservé le site nul de la phase III et testé systématiquement toutes les possibilités d'annulation d'un second site. Le meilleur accord est trouvé pour la structure $(1 \bar{2} 2 0 \bar{1} 3 \bar{1} 0 2 \bar{2} 1)$. Le facteur de confiance est de 9,4 %.

Position des raies expérimentales : $T = 2$ K $H = 1,2$ T	Angle de 2θ	Harmoniques	$\sqrt{I_{ng}/I_0}$
-0.061900	32.336	4	0.18672
0.059100	32.330	13	0.18309
0.29450	33.683	3	0.22137
0.40860	34.943	11	0.093267
0.52980	36.663	2	0.28337
0.76490	40.963	1	1.0000

Tableau X : dépouillement du spectre de diffraction de neutrons sur monocristal à $T = 2$ K et $H = 1,2$ T.

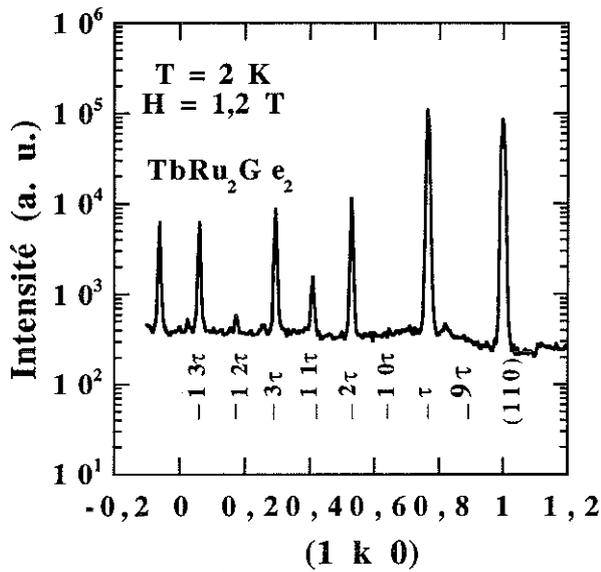


Fig 19 : spectre de diffraction de neutrons sur monocristal à T = 2 K et H = 1,2T.

Harmoniques	M_{nQ}/M_Q
1.0000	1.0000
2.0000	0.26410
3.0000	0.21147
4.0000	0.19084
5.0000	0.026968
6.0000	0.096363
7.0000	0.019976
8.0000	0.014372

Tableau IX : structure antiphase mixte avec deux site nuls : l'aimantation résultante est de 1,6 $\mu\text{B}/\text{f.u.}$.

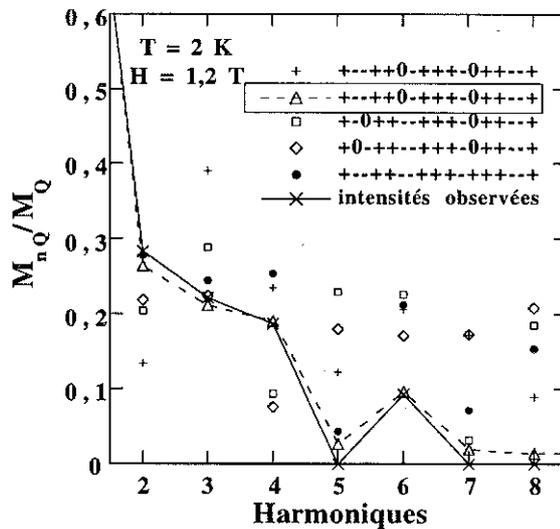
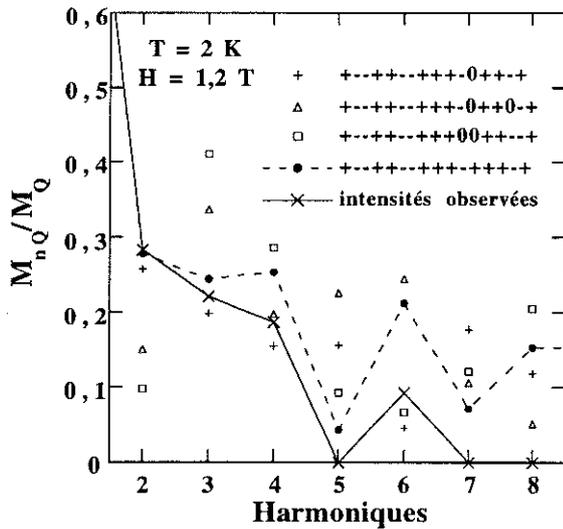


Fig 20 : calcul des contributions relatives des harmoniques M_nQ pour plusieurs structures. Chacune des figures permet de comparer les calculs effectués sur des "structures antiphases mixtes" avec l'observation et la structure antiphase sans sites nuls. Le meilleur accord entre la structure antiphase mixte et l'expérience est encadré.

I - 4 - 1 - 5 Phase V (2 K, 1,7 T)

L'aimantation du quatrième palier est de $4,7 \mu_B/f.u.$. Cette dernière correspond à l'aimantation due aux renversements, selon le sens du champ appliqué, de quatre moments. Les structures simples sans moments nuls conduisent à des valeurs des harmoniques d'ordre 2, 3, 4, 5, 6 et 7 très fortes, l'harmonique d'ordre deux pouvant valoir $2/3$ de l'harmonique principale (figure 21). Les simulations effectuées ne rendent pas compte de la faible contribution de l'harmonique d'ordre 2. Pour cette dernière transition il est difficile de proposer une "structure antiphase mixte" comme précédemment car il sera difficile de choisir parmi toutes les possibilités de structures laquelle est la plus probable. Une forte modulation quasi sinusoïdale pourrait expliquer la réduction des harmoniques non principale. Une telle structure se décrit avec l'harmonique d'ordre un de la série de Fourier de l'aimantation et celle d'ordre zéro. On peut imaginer également l'annulation de sites magnétiques et le retournement de certains des moments antiparallèles au champ. Les études de diffraction de neutrons sur un monocristal de $TbRu_2Si_2$ montrent que la phase équivalente à celle-ci est double-Q^[52,56,57], le cadre de l'approximation faite ne peut rendre compte de ces structures.

Position des raies expérimentales : T = 2 K H = 1,7T	Angle de 2 θ	Harmoniques	$\sqrt{I_{n0}/I_0}$
0,7644	40,953	1	1.0000
0.52970	36.662	2	0.14036
0.29430	33.681	3	0.053168
-0.062300	32.337	4	0.036846
0.8777	43,405	8 (9)	0,04842

Tableau XI : dépouillement du spectre de diffraction de neutrons sur monocristal à T = 2 K et H = 1,7 T.

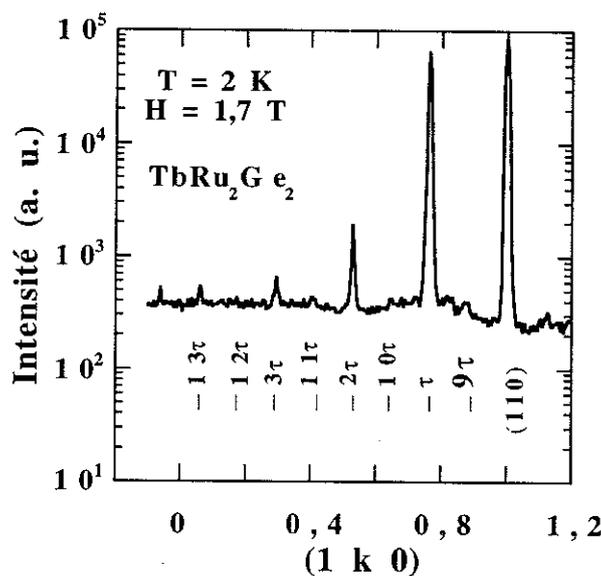


Fig 21 : spectre de diffraction de neutrons sur monocristal à T = 2 K et H = 1,7T.

I - 5 Discussion

A travers l'étude systématique de la capacité calorifique, de l'entropie, des courbes d'aimantation et de la résistivité, nous avons mis en évidence l'origine magnétique de l'anomalie à basse température observés dans TbRu_2X_2 et DyRu_2X_2 . Quel que soit le composé, il semble exclu d'associer cette anomalie à une transition ordre-ordre classique, i.e. à un changement de vecteur de propagation.

L'anomalie de capacité calorifique du composé TbRu_2Si_2 a été interprétée en terme de transition ordre-désordre^[46] : i. e. le pic observé sur les courbes correspondrait donc à l'anomalie λ caractéristique du passage d'un site donné du domaine d'ordre vers le domaine paramagnétique. A basse température les moments auraient pour valeurs soit M_S soit $-M_S$. Cette explication, si elle permet d'expliquer l'allure de l'anomalie, ne conduit pas à une description cohérente de l'ensemble des propriétés observées. En effet une telle hypothèse ne peut fournir une explication de la non-existence d'une aimantation spontanée dans les composés TbRu_2Ge_2 et DyRu_2Si_2 . Par ailleurs elle ne peut fournir une explication sur la valeur des paliers observés sur les courbes d'aimantation de TbRu_2X_2 . Les simulations faites du comportement magnétique de ce composé n'introduit pas un calcul sur les N sites mais seulement un calcul à un site. Cette analyse est fautive pour une structure magnétique à longue période.

Dans ce premier chapitre nous nous sommes intéressés à la démonstration du caractère anormal de cette transition et à la description des structures magnétiques sous champ et en champ nul d'un des quatre composés. Une interprétation similaire conduit à des hypothèses de structures semblable, à celles effectuées dans ce premier chapitre, pour TbRu_2Si_2 ^[58]. Figure 22 nous présentons l'évolution de la structure magnétique pour le composé TbRu_2Ge_2 . On considère que trois états sont accessibles à 1,5 K pour les moments magnétiques (M_S , 0, $-M_S$). La structure en champ nul est expliquée et une évolution sous champ n'impliquant pas de processus de "spin flip" classique apparaît.

La phase I est décrite par une structure magnétique antiphase mixte où un seul moment nul apparaît (figure 22). La deuxième phase correspond à l'annulation d'un deuxième moment. La phase III correspond au passage d'un moment nul vers un moment d'amplitude $+M_S$. La phase IV correspond à l'annulation d'un autre moment. Sous champ, les moments nuls induits proviennent de sites où le moment valait $-M_S$. Les paliers supplémentaires induits par ce mécanisme - par rapport à ceux stabilisés par un processus classique de spin-flip - correspondent à des structures antiphases mixtes où un nombre impair de moments s'annulent. Les paliers de même aimantation correspondent à des structures où un nombre pair de moments s'annulent. La séquence des sauts observés est très logique et "naturelle" et correspond à de faibles bouleversements de la structure. Pour TbRu_2Si_2 ^[56,57] ce processus est simplifié car la première structure en champ nul correspond à l'antiphase sans moments nuls. Le processus fait intervenir, sous champ, l'annulation d'un site pour récupérer la moitié du saut en aimantation correspondant à un phénomène de "spin-flip". C'est le même processus qui est décrit pour TbRu_2Ge_2 .

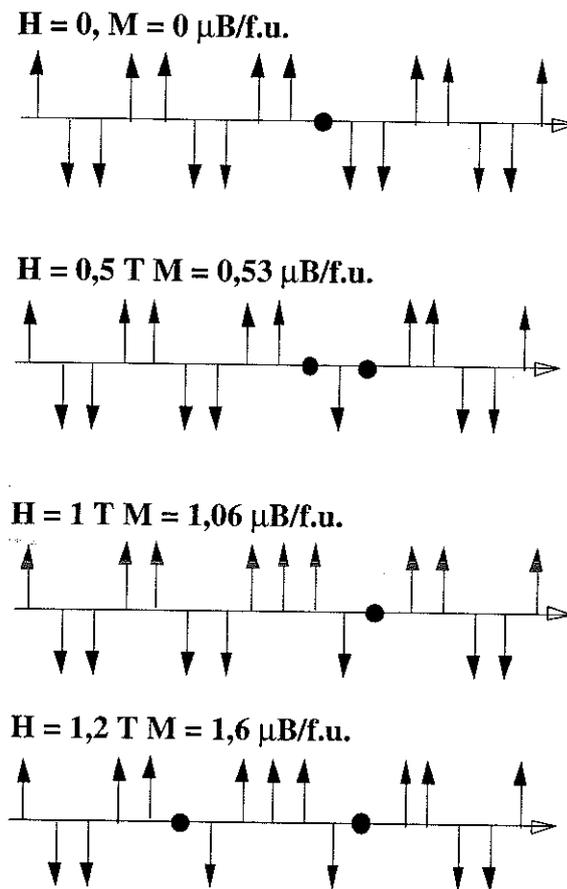


Fig 22 : évolution à 1,5 K sous champ de la structure initiale pour TbRu_2Ge_2 . Les ronds noirs correspondent aux sites nuls.

Pour le composé PrCo_2Si_2 les structures introduites avec des moments nuls permettent d'expliquer les anomalies de capacité calorifique à basses températures^[39,59,60,61,62]. Les anomalies observées sont dues à deux phénomènes : à une transition magnétique où il y a changement de vecteur de propagation, plus au passage d'un doublet + - vers un doublet +0. Le passage d'un doublet +- vers un doublet +0 permet d'expliquer la forte variation de la capacité calorifique par rapport à la variation attendue pour un changement de vecteur de propagation. Les analyses faites pour ce composé sont similaires à celles faites pour le composé TbRu_2Si_2 et impliquent le passage d'un moment ordonné vers un moment paramagnétique lors de la transition. Nous avons vu que ce type d'interprétation est impossible dans le cadre d'une structure magnétique à longue période. Il faut introduire une origine "physique" différente pour pouvoir expliquer la forme de l'anomalie à basse température.

Dans ce chapitre nous avons orienté notre compréhension de cette anomalie en essayant de rendre compte semi-quantitativement des structures magnétiques. Nous n'avons pas essayé de comprendre quels sont, hormis le caractère frustré des interactions, les facteurs qui stabilisent des structures antiphases mixtes dans les composés déjà étudiés. Ce sera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre II

Analyse

Une structure magnétique sera dite mixte lorsque plus de deux états discrets ($\pm M_S$) existeront pour le moment magnétique. Par exemple lorsque le moment vaut soit $-M_S$, soit "0", soit $+M_S$. Nous allons rapidement rappeler les caractéristiques de deux composés qui présentent des "phases mixtes" à basses températures ou des plans "paramagnétiques" à haute température : certains composés de la série RMn_2 (composés caractéristiques de systèmes frustrés à magnétisme itinérant) et le composé $CeSb$ (caractérisé par le magnétisme anormal de la terre rare).

Pour stabiliser une structure mixte dans les composés RMn_2 , il faut, d'une part, une forte frustration des interactions d'échange et une forte anisotropie et d'autre part il faut que le système soit proche d'une instabilité magnétique. Dans ce système l'instabilité magnétique est liée à l'existence d'une distance critique en deçà de laquelle le manganèse devient non magnétique. Les interactions Mn-Mn dans cette série sont d'un ordre de grandeur supérieures aux interactions R-R et R-Mn. Pour une distance entre les atomes de manganèse inférieure à une valeur critique $d_c = 2,7 \text{ \AA}$, le manganèse n'est plus magnétique et l'ordre magnétique résulte de l'ordre des terres rares^[63]. Pour une distance d_c supérieur à $2,7 \text{ \AA}$, l'ordre est antiferromagnétique. Autour de cette valeur critique ($DyMn_2$), le système est très proche de l'instabilité magnétique. La forte anisotropie confine les moments de manganèse dans le plan de base. Ces trois ingrédients conduisent à l'existence de structures magnétiques originales comme les structures antiphases mixtes. Ainsi le composé $DyMn_2$ présente une telle structure. Les phases antiphases mixtes dans ce composé ont 25% de moments nuls sur les atomes de manganèse^[64,65]. La minimisation de l'énergie totale est maximale pour une phase antiphase mixte. L'instabilité étant de caractère non magnétique, le système annule un site pour minimiser la frustration à condition toutefois qu'il existe une anisotropie suffisante pour confiner les moments soit dans le plan soit le long d'une direction. Il est important de signaler que, loin de cette valeur critique, on retrouve des structures frustrées telles que celles décrites par des arrangements de moments colinéaires ($ThMn_2$)^[66] ou par la modulation hélicoïdale distordue à

longue période des moments $(YMn_2)^{[67]}$ qui sont plus caractéristiques des structures trouvées dans les composés à magnétisme localisé.

L'instabilité dans les systèmes frustrés peut avoir d'autres origines. C'est le cas pour le composé CeSb où il existe, à haute température, une alternance de plans ordonnés magnétiquement avec des plans dits "paramagnétiques"^[68]. L'explication de l'origine de ces derniers n'est pas encore totalement comprise. Une explication en terme d'instabilité magnétique conduirait à l'introduction de moments nuls : l'hybridation des électrons 4f localisés avec les orbitales p ou d de la bande de conduction dans le potentiel cristallin conduit à une modification de la fonction d'onde des électrons 4f^[69]. Dans le cas de réseau Kondo cette modification stabilise un état singulet non magnétique. Lorsque les interactions Kondo et RKKY sont en compétition, le système est au voisinage d'une instabilité magnétique. En effet les interactions RKKY favorisent l'établissement d'un ordre magnétique tandis que l'effet Kondo s'oppose à celui-ci par la création d'états fondamentaux non magnétiques. Quand ces deux types d'interaction ont une énergie comparable, des phases mixtes peuvent être stabilisées permettant de minimiser la frustration des interactions d'échange. Ici encore les moments sont modulés et l'anisotropie d'origine magnétocristalline est très forte.

Le champ cristallin peut-il être à l'origine d'une instabilité magnétique? Cette instabilité magnétique peut-elle permettre de minimiser l'énergie du système en annulant le moment magnétique sur un site ou en rendant ce dernier très faible? Les moments magnétiques, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, peuvent, dans les systèmes que nous étudions, être d'amplitudes variables. A 0 K, si le niveau fondamental est un singulet et qu'il existe un premier niveau excité magnétique, l'application d'un champ conduit, si ce dernier est suffisant, à un fondamental magnétique par croisement des niveaux. Si le champ effectif dû aux interactions d'échange varie selon le site magnétique, on peut alors avoir coexistence de sites magnétiques et non magnétiques. Pour expliquer le comportement de $TbRu_2X_2$ nous allons montrer que de telles hypothèses sont possibles c'est à dire que, avec un type de schéma particulier, on peut stabiliser des structures antiphases mixtes. Il faut ici différencier l'annulation d'un moment sur un site magnétique par effet thermique au voisinage de la température d'ordre et la présence de moments "nuls" à 0 K.

II - 1 Champ cristallin

Pour rendre compte des structures antiphases mixtes introduites dans le chapitre précédent, il faut trouver un type de schéma de champ cristallin donnant lieu à trois états pour le moment magnétique. Ces trois états possibles en fonction du champ sont :

- i) deux états de forte aimantation $\pm M_S$.
- ii) un état d'aimantation nulle ou faible.

Nous présentons dans cette étude semi-quantitative un type de schéma de champ cristallin pouvant donner lieu à ces trois états pour le moment magnétique.

Le champ cristallin lève la dégénérescence du multiplet $J = 6$ donné par les règles de Hund. Pour la symétrie D_{4h} le groupe de rotation $D_{J=6}$ se décompose de la manière suivante :

$$D_{J=6} = 2\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus 2\Gamma_3 \oplus 2\Gamma_4 \oplus 3\Gamma_5$$

Conclusion

Le schéma de champ cristallin dans le domaine paramagnétique possède sept singulets et trois doublets (Γ_5). Les fonctions propres pour l'ion de terbium sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \Psi(\Gamma_1^{(1)}) &= \alpha_1 \frac{|4\rangle + |-4\rangle}{\sqrt{2}} + \beta_1 |0\rangle \\ \Psi(\Gamma_1^{(2)}) &= -\beta_1 \frac{|4\rangle + |-4\rangle}{\sqrt{2}} + \alpha_1 |0\rangle \\ \Psi(\Gamma_2) &= \alpha_2 \frac{|4\rangle - |-4\rangle}{\sqrt{2}} \\ \Psi(\Gamma_3^{(1)}) &= \alpha_3 \frac{|6\rangle + |-6\rangle}{\sqrt{2}} + \beta_3 \frac{|2\rangle + |-2\rangle}{\sqrt{2}} \\ \Psi(\Gamma_3^{(2)}) &= -\beta_3 \frac{|6\rangle + |-6\rangle}{\sqrt{2}} + \alpha_3 \frac{|2\rangle + |-2\rangle}{\sqrt{2}} \\ \Psi(\Gamma_4^{(1)}) &= \alpha_4 \frac{|6\rangle - |-6\rangle}{\sqrt{2}} + \beta_4 \frac{|2\rangle - |-2\rangle}{\sqrt{2}} \\ \Psi(\Gamma_4^{(2)}) &= -\beta_4 \frac{|6\rangle - |-6\rangle}{\sqrt{2}} + \alpha_4 \frac{|2\rangle - |-2\rangle}{\sqrt{2}} \\ \Psi(\Gamma_5^{(1)}) &= \alpha_5^{(1)} |\pm 5\rangle + \beta_5^{(1)} |\pm 1\rangle + \gamma_5^{(1)} |\mp 3\rangle \\ \Psi(\Gamma_5^{(2)}) &= \alpha_5^{(2)} |\pm 5\rangle + \beta_5^{(2)} |\pm 1\rangle + \gamma_5^{(2)} |\mp 3\rangle \\ \Psi(\Gamma_5^{(3)}) &= \alpha_5^{(3)} |\pm 5\rangle + \beta_5^{(3)} |\pm 1\rangle + \gamma_5^{(3)} |\mp 3\rangle \end{aligned}$$

Nous avons vu précédemment à partir de mesures de capacité calorifique, qu'en dessous de T_N trois niveaux de champ cristallin existaient dans $TbRu_2Ge_2$. Les hypothèses faites sur le schéma de champ cristallin conduisent donc à considérer un singulet fondamental, et soit deux singulets comme niveaux excités, soit un doublet. Les mesures d'aimantation montrent que sous 3 T, l'aimantation correspondant à l'ion libre du terbium est pratiquement atteinte. Il est donc probable que le premier excité soit décrit par une fonction d'onde du type $\Psi(\Gamma_4^{(i)})$ ou du type $\Psi(\Gamma_3^{(i)})$. Pour pouvoir décrire des structures antiphases mixtes il faut également que la susceptibilité initiale sur un site magnétique soit faible. C'est à partir de ces trois caractéristiques que nous avons essayé de trouver des schémas de champ cristallin appropriés.

Nous proposons un schéma de champ cristallin décrit par l'étagement des niveaux d'énergie suivant :

- jeu 1 : 0 K, 7 K, 8 K, 45 K ... 1257 K

une décomposition du multiplet $J = 6$ qui se caractérise par un niveau fondamental dont la composition est :

- jeu 1 : $-0,69(|4\rangle + |-4\rangle) + 0,19|0\rangle$ (Γ_1)

et un premier excité dont la composition est :

- jeu 1 : $0,65(|6\rangle + |-6\rangle) - 0,27(|2\rangle + |-2\rangle)$ (Γ_3)

Pour caractériser ce schéma particulier ($V_{20} = 798$ K, $V_{40} = 432$ K, $V_{44} = 1643$ K, $V_{60} = 514$ K et $V_{64} = -4900$ K), nous avons calculé la susceptibilité due au champ cristallin

$$B_2^0 = -8,05 \quad B_4^0 = 0,0528 \quad B_4^{-95} = 0,2011 \quad B_6^0 = 0,000576 \quad B_6^4 = 0,00518$$

$\rightarrow \approx 1,01 \times 10^{-2}$

sans interactions d'échange, l'évolution sous champ du module d'un moment lorsque le champ est appliqué selon l'axe c , et nous avons calculé l'évolution de l'énergie des niveaux de champ cristallin sous champ magnétique (figures 23)

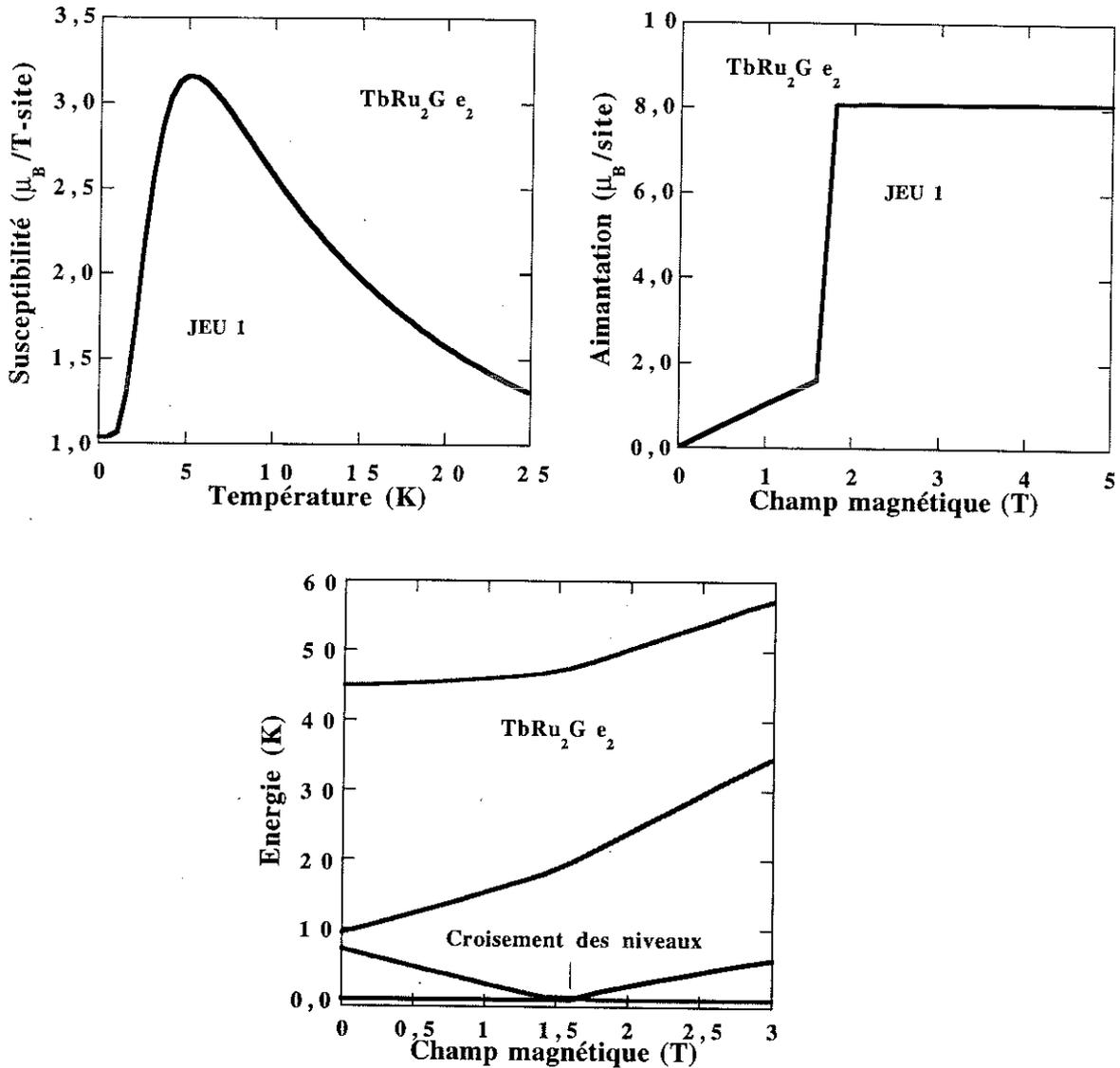


Fig 23 : susceptibilité magnétique due au champ cristallin sans interactions d'échange. Courbes d'aimantation sans interactions d'échange, et évolution de l'énergie des trois premiers niveaux de champ cristallin en fonction du champ magnétique appliqué.

Ce schéma présente des caractéristiques favorables à notre étude et d'autres un peu moins bonnes. L'aimantation sous champ fort est de 8 $\mu_B/f.u.$ au lieu de 9 $\mu_B/f.u.$ attendue. La susceptibilité initiale à basse température sur la courbe d'aimantation à 0 K n'est pas nulle mais faible cependant. Les champs critiques sont trop forts par rapport à ceux observés sur les courbes d'aimantation. Par contre la courbe d'aimantation à 0 K présente bien les deux régimes distincts recherchés:

- i) le premier correspond à une valeur du module du moment forte $\pm 8 \mu_B$ ($H > 1,6$ T).

ii) le second correspond à un faible module du moment, inférieur à $1,8 \mu_B$ ($H < 1,6$ T)

La courbe de susceptibilité présente un maximum très prononcé autour de 5 K qui pourra conduire à un changement de comportement magnétique en fonction de la température. L'évolution de l'énergie des niveaux en fonction du champ magnétique permet de visualiser pour un champ critique de 1,6 T un croisement de niveaux. Pour $H < H_C$ le fondamental du système est un singulet non magnétique et pour $H > H_C$ le niveau fondamental est magnétique. On peut ainsi espérer obtenir sur une chaîne de 17 moments des sites particulier où le champ local sera compris entre $-H_C$ et H_C .

II - 2 Simulations du système

Nous présentons dans cette sous-partie une simulation de l'évolution en température et en champ de structures différentes stables à 0 K. Nous avons utilisé le Modèle de Champ Moyen Périodique Autocohérent pour simuler ces comportements. Cette étude est *semi-quantitative* et le but est de montrer que des structures magnétiques mixtes peuvent être stabilisées afin de minimiser la frustration lorsque le champ cristallin est suffisamment particulier. Nous présentons une étude de l'évolution de la structure magnétique initiale à travers l'étude de la susceptibilité magnétique et de la capacité calorifique. Nous regarderons également l'évolution en champ de la structure magnétique initiale. Pour ce faire, nous n'allons pas introduire dans la description de ces systèmes tous les harmoniques observés et par conséquent nous restreindrons l'étude des variations de comportements magnétiques en fonction des paramètres d'échange en introduisant seulement les coefficients $J(0)$, $J(Q)$, $J(2Q)$ et $J(3Q)$.

Il est difficile d'estimer la valeur de $J(0)$ car celle-ci se déduit des valeurs des températures de Curie paramagnétiques, qui sont difficiles à évaluer lorsque que la pente théorique de l'ion libre n'est pas observée sur les courbes d'inverse de susceptibilité. La valeur de $J(q)$ est donnée par les relations suivantes :

$$J(q) = \frac{3\theta^*(q)}{J(J+1)} \text{ pour } q \neq 0 \quad \text{II - 1}$$

$$J(0) = \frac{3\theta^*(0)}{J(J+1)} = \left[\left(\frac{2}{3}\right)\theta_{\perp} + \left(\frac{1}{3}\right)\theta_{\parallel} \right] * \frac{3}{J(J+1)} \quad \text{II - 2}$$

La valeur de $\theta^*(0)$ est fortement négative et nous la prendrons égale à -30 K. La valeur de $\theta^*(Q)$ est fixée par la température d'ordre du système et vaut 25 K. Entre $q = 0$ et $q = 4/17$ la valeur de la fonction $\theta^*(q)$ passe de -30 K à 25 K. Il est donc difficile d'évaluer la gamme de variations de $\theta^*(2Q)$ et $\theta^*(3Q)$.

II - 2 - 1 Structure magnétique pour $T < T_t$

Le but de cette simulation est de montrer qu'avec un schéma de champ cristallin particulier il est possible d'obtenir une structure mixte à 0 K. Pour effectuer ce calcul nous avons procédé en deux étapes.

II - 2 - 1 - 1 Procédure de calcul

Dans la première étape du calcul nous avons :

- i) fixé les conditions initiales de $M(r)$
- ii) laisse le système évoluer par un calcul autocohérent.

Les conditions initiales sur $M(r)$ sont fixés par l'introduction de valeurs particulières de M_nQ . Ces valeurs fixent la phase de cette fonction périodique par rapport à un système d'axes de référence. Le traitement autocohérent des structures initiales permet d'obtenir un nouvel ensemble de valeurs M_nQ définissant une structure stable pour le calcul.

La seconde étape du calcul permet de tester toutes les structures stables, obtenues à partir de conditions initiales différentes, entre elles. Pour les comparer nous avons considéré que le minimum de l'énergie libre et la stabilité du calcul étaient les critères à prendre en compte. En introduisant des conditions initiales légèrement différentes, on teste la convergence de ces dernières. Une structure sera dite stable, pour le calcul autocohérent, quand un écart à cette solution permet néanmoins la convergence du calcul vers cette même structure.

Les simulations effectuées ne conduisent, quelles que soient les conditions initiales du calcul, qu'à deux types de structures définies par les phases ϕ_1 et ϕ_2 (le déphasage entre la modulation du champ d'échange et un système de référence pris par rapport à la position des atomes définit les phases ϕ_1 et ϕ_2). Le schéma 2 montre la configuration des moments pour ces deux phases. Pour ϕ_1 le calcul stabilise une structure mixte et pour ϕ_2 le calcul stabilise une structure classique.

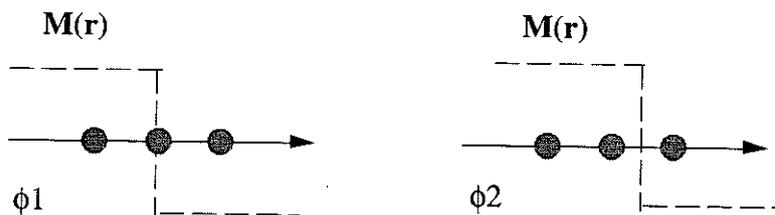


Schéma 2 : la phase ϕ_1 conduit à une aimantation nulle sur un site. La phase ϕ_2 conduit à la même valeur du module du moment de part et d'autre du zéro de $M(r)$.

II - 2 - 1 - 2 Résultats des simulations

Pour le schéma particulier de champ cristallin et pour des conditions fixées des coefficients d'échange on obtient les deux structures suivantes (figure 24) :

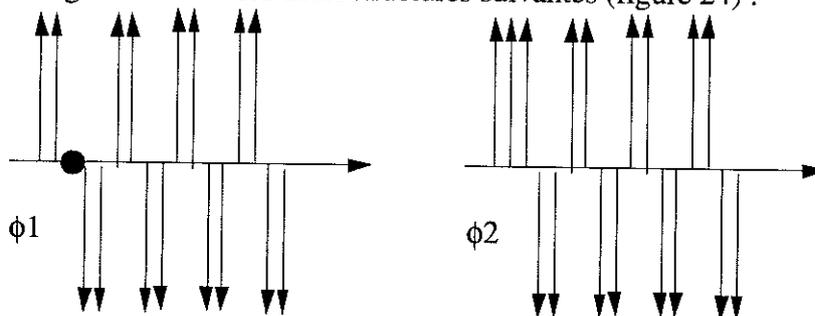


Fig 24 : la première structure avec un site nul est la plus structure stable.

Le minimum de l'énergie libre est obtenu pour la structure mixte et cette dernière est stable pour le calcul autocohérent (tableau XII).

jeu 1					
$\theta^*(0)$ (K)	$\theta^*(Q)$ (K)	$\theta^*(2Q)$ (K)	$\theta^*(3Q)$ (K)	ϕ_2 F (K)	ϕ_1 F (K)
-30	25	15	15	-446,7 M = 0,47	-446,9 M = 0

Tableau XII : comparaison de l'énergie libre pour une structure magnétique où le zéro de la fonction de champ d'échange est au milieu de deux sites magnétiques (ϕ_2) avec l'énergie libre d'une structure magnétique où le zéro de la fonction de champ d'échange est bloqué sur un site magnétique (ϕ_1).

II - 2 - 2 Evolution sous champ de cette structure

A 0 K, nous avons simulé le comportement magnétique sous champ de la structure antiphase mixte (fig 25). Par cette simulation on trouve sept phases où les structures magnétiques sont données par la figure 26. Les trois premières phases correspondent au premier, second et quatrième paliers déterminés sur les courbes d'aimantation (figure 10). La valeur de l'aimantation sur ces paliers est légèrement inférieure à celle observée car le jeu de paramètres de champ cristallin conduit à un schéma particulier qui implique une réduction de l'aimantation à saturation. Entre les structures déduites des spectres de diffraction des neutrons et la simulation présentée dans ce chapitre il existe des différences. En particulier, la simulation ne permet pas de rendre compte de la structure exacte de la deuxième phase ni de l'existence de la troisième phase. Ces différences proviennent des coefficients d'interactions d'échange introduits dans la simulation.

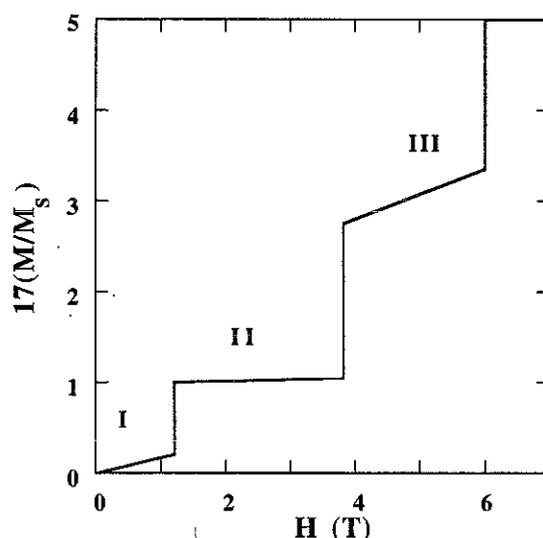


Fig 25 : courbe d'aimantation calculée. Remarquer la différence entre les susceptibilités superposées pour les trois premiers paliers reportés sur cette figure.

Il est remarquable de souligner l'apparition sous champ, dans la simulation, de certains paliers d'aimantation où des structures mixtes sont décrites. Notamment la phase III de la simulation

correspond exactement à la phase IV expérimentales (figure 12). L'annulation du moment sur un site provient du passage d'un champ local total, sur un site, inférieur à $-H_C$ vers un champ proche de 0 T.

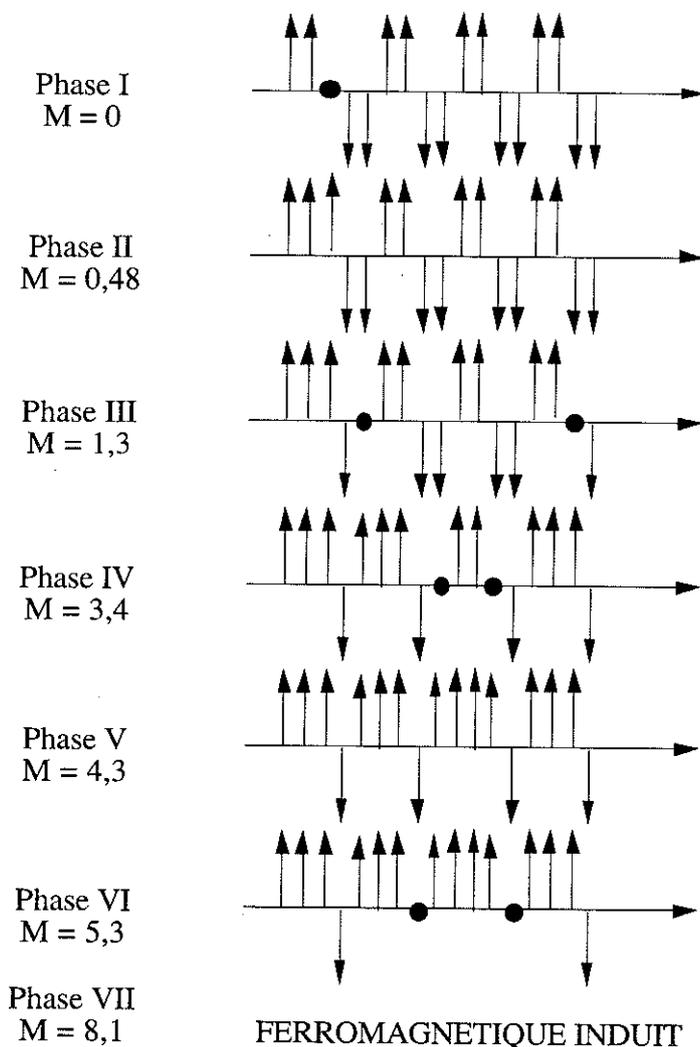


Fig 26 : évolution sous champ de la structure mixte stable à 0 K.

La susceptibilité des paliers en aimantation est donné par la variation de l'aimantation sur un site de moment nul pour un petit champ proche de 0 (figure 23) : le nombre de moments nuls peut donc être relié à la pente des différents paliers observés pendant le processus d'aimantation (figure 25 , 26 et la figure 10).

II - 2 - 3 Evolution en température

Evolution de la structure magnétique

Nous avons tout d'abord cherché à déterminer la stabilité (au sens du calcul effectué) de la structure antiphase mixte. Jusqu'à 4 K, la structure antiphase mixte est stable et l'évolution thermique de l'énergie libre est présenté sur la figure 27. A partir de 5 K, environ, la structure

antiphase n'est plus stable au sens du calcul autocohérent : une légère perturbation de la structure initiale permet au calcul de converger vers un autre minimum de l'énergie correspondant à une structure non mixte. L'énergie libre vaut pour la structure mixte -447,1886 K et pour la structure non mixte -447,1854 K à 5 K (figure 27). Il semblerait que les effets thermiques favorisent une "transition de phase" qui au lieu de s'accompagner d'un changement de la périodicité de la maille magnétique s'accompagne de la variation brutale du module de certains moments (figure 28). Figure 29, nous avons reporté la variation thermique de l'aimantation pour un seul site magnétique sans interactions d'échange. De 0 K à 5 K le comportement magnétique change : la valeur de l'aimantation sous un champ de 1 T passe de 1 à 3 μ_B . C'est certainement cette variation très particulière de l'aimantation donnée par le champ cristallin qui permet de comprendre cette "transition de phase".

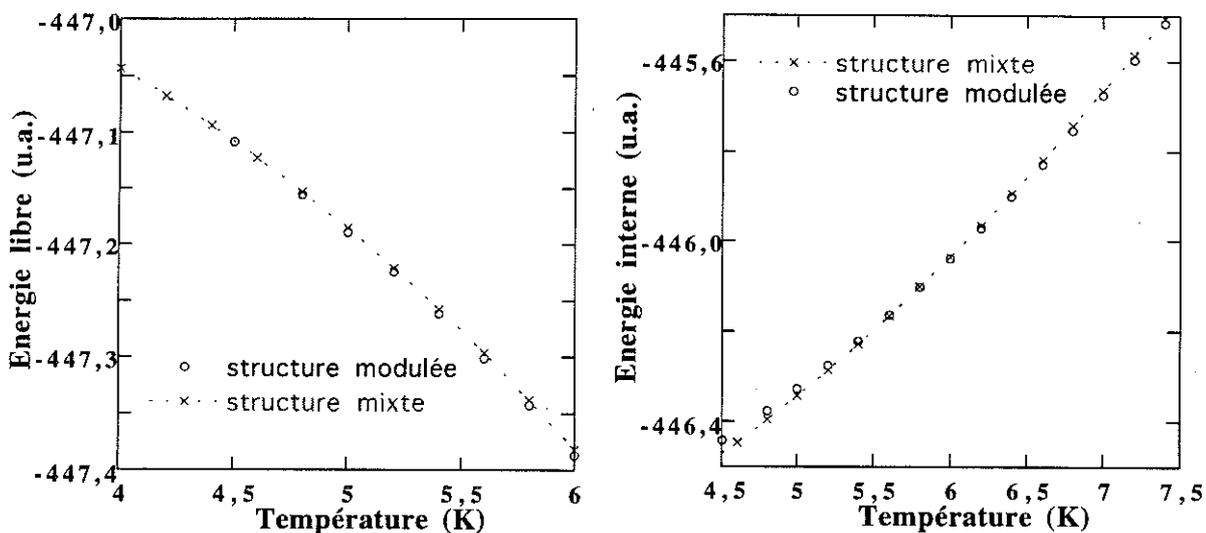


Fig 27 ; calcul de l'énergie libre et de l'énergie interne pour les deux structures suivantes : structure mixte et structure sans moments nuls et modulée. A 5,8 K on remarque un croisement des courbes d'énergie interne. A 4,5 K les énergies libres sont égales pour les deux structures. En dessous de 4,5 K l'énergie de la structure modulée est supérieure à celle de la structure mixte.

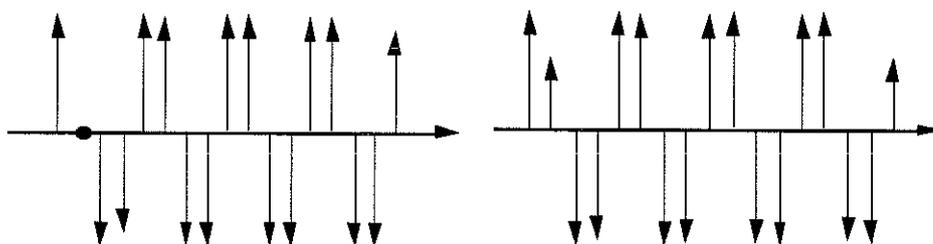


Fig 28 : structures magnétiques à 5 K : la structure sans moments nuls et modulée en amplitude est la structure stable et d'énergie libre la plus faible.

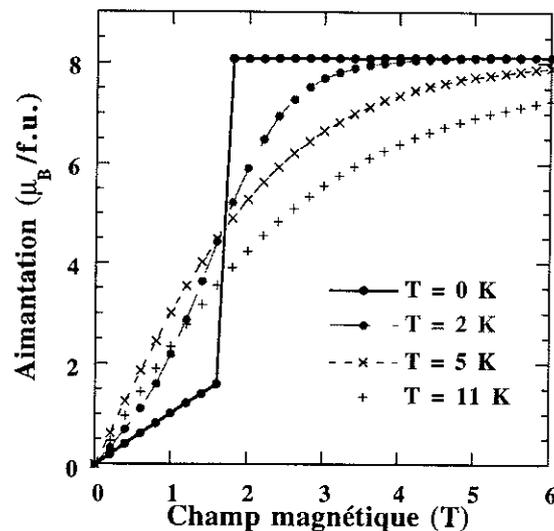


Fig 29 : évolution thermique de l'aimantation pour un site seul sans interactions d'échange.

Susceptibilité et capacité calorifique magnétique

Nous avons calculé pour les deux structures de la figure 28 la variation thermique de la susceptibilité magnétique (fig 30). L'anomalie ordre-désordre est bien positionnée. A basse température la simulation prévoit une forte décroissance de la susceptibilité comme observé sur la courbe de la figure 7. Pour la structure mixte à 4,45 K la courbe est très arrondie alors que la variation thermique de l'aimantation mesurée se caractérise par l'existence d'un point anguleux. Pour retrouver ce point anguleux, nous avons calculé la variation thermique de la susceptibilité pour la structure modulée sans moments nuls. Figure 30, nous avons reporté les calculs effectués pour les deux structures. Si, à 4,45 K, on considère qu'il existe une "transition de phase" entre une structure mixte à basse température et une structure modulée sans moments nuls, on peut reconstruire la variation totale de la susceptibilité magnétique en juxtaposant les deux courbes de part et d'autre de la transition. On retrouve ainsi un comportement similaire à celui observé.

Figure 31, nous présentons les courbes de capacité calorifique calculées en dessous de 4,5 K pour la structure mixte et au dessus de 4,5 K pour la structure modulée sans moments nuls. La discontinuité sur cette courbe correspond à la différence entre les énergies internes à la température de croisement des énergies libres. La forte valeur à 8 K sur la courbe de capacité calorifique correspond au peuplement du premier niveau excité. Cette valeur est nettement supérieure à celle observée sur la courbe expérimentale (figures 1 et 2). L'écart entre le niveau fondamental et le premier excité doit être nettement supérieur à celui considéré pour cette simulation (7 K).

II - 2 - 4 Evolution sous champ de la structure pour $T > T_t$

Pour $T > T_t$, les courbes expérimentales montrent que le processus métamagnétique est linéaire. Cette linéarité apparaissait incohérente avec l'existence d'une transition sans changement de périodicité des structures magnétiques. En effet, plus la structure est décrite avec un grand nombre de sites magnétiques plus le saut correspondant au renversement d'un moment est petit ($2 \cdot M_S/N$). La simulation du processus d'aimantation à 10 K conduit à un adoucissement du processus métamagnétique : entre 0 et 4 T le processus magnétique est quasiment linéaire (figure 32).

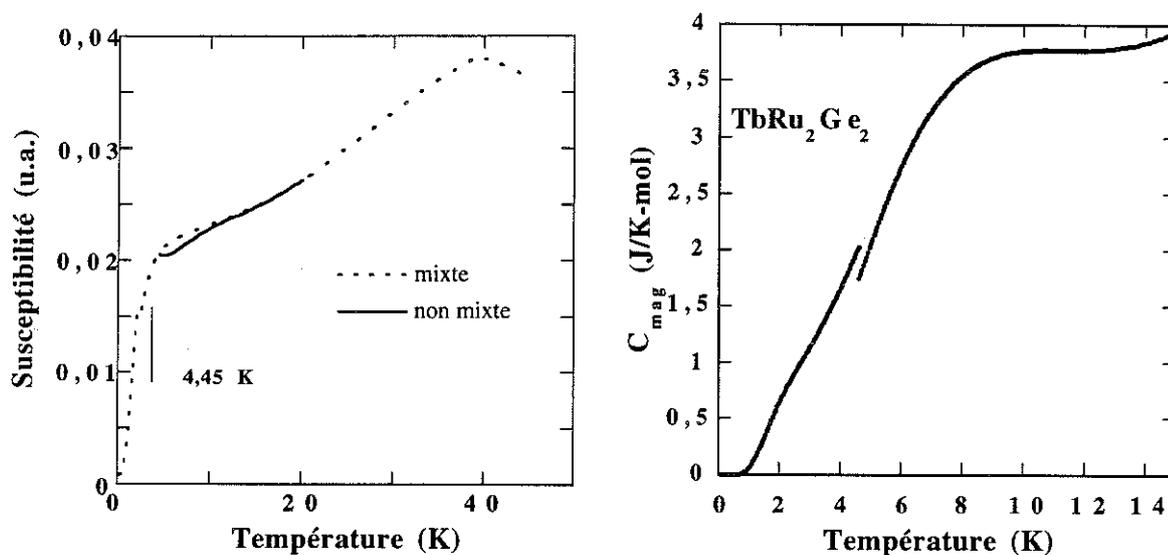


Fig 30 et 31: susceptibilité magnétique calculée et calcul de la capacité calorifique magnétique.

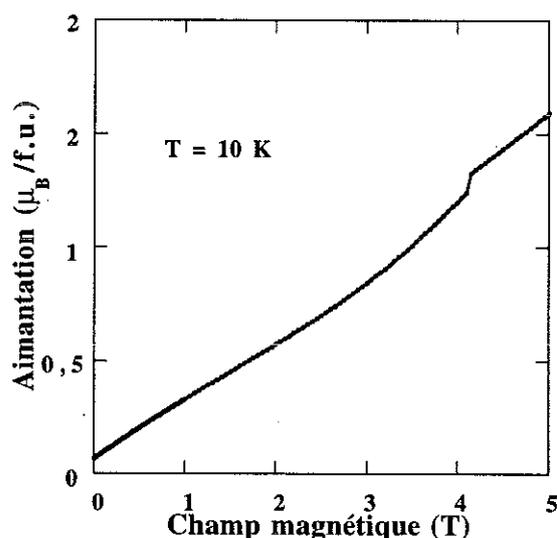


Fig 32 : courbe d'aimantation calculée à 10 K. Remarquer que pour les conditions fixées par la simulation, il subsiste à 10 K une petite composante ferromagnétique. Le paramètre fixé arbitrairement $\theta^*(3Q)$ est trop grand : il renforce le caractère antiphase de la structure magnétique.

Partie II : existence de "phases mixtes" dans TbRu_2X_2 et DyRu_2X_2

Sans changement de vecteur de propagation, un schéma de champ cristallin particulier permet de rendre compte des caractéristiques principales du processus d'aimantation pour $T < T_t$ et $T > T_t$.

Conclusion

A partir les courbes expérimentales de capacité calorifique et de susceptibilité magnétique, nous avons mis en évidence, dans les composés DyRu_2X_2 et TbRu_2X_2 , l'existence d'une anomalie d'origine magnétique à une température très petite par rapport à la température d'ordre. L'évolution en température conduit pour les courbes de capacité calorifique à l'existence d'un pic ou d'un double pic et pour les courbes de susceptibilité magnétique à une forte augmentation de la susceptibilité sur une petite gamme de température. L'évolution en champ permet de mettre en évidence de part et d'autre de la transition deux régimes différents du processus d'aimantation. Pour $T < T_t$, on observe des sauts en aimantation tandis que pour $T > T_t$, on observe un comportement linéaire jusqu'à un champ critique sur les courbes d'aimantation.

La difficulté d'interprétation réside dans l'incohérence apparente de l'ensemble des caractéristiques physiques de ces systèmes. Prenons, par exemple, le composé TbRu_2Ge_2 qui réunit la plupart des incohérences remarquées. Le processus d'aimantation change de 1,5 K à 6 K sans pour autant s'accompagner d'un changement de vecteur de propagation de la structure magnétique. Le vecteur de propagation de la structure magnétique définit à 0 K une structure non compensée et sur les courbes d'aimantation on n'observe pas d'aimantation spontanée. A 1,5 K les paliers des courbes d'aimantation ne possèdent pas une aimantation correspondant à celle résultant du renversement, selon le sens du champ appliqué, d'un moment, de deux moments et ainsi de suite. Les sauts sont réduits de moitié. Nous avons proposé dans le dernier chapitre de cette partie une interprétation semi-quantitative de l'ensemble des propriétés pour le composé TbRu_2Ge_2 . Il est à noter que des analyses similaires pourraient expliquer le comportement de TbRu_2Si_2 à basse température. Le processus métamagnétique est particulier et les sauts d'aimantation correspondent au passage d'un moment magnétique de l'état $0 \mu_B$ vers l'état $+M_S$ ou au passage d'un moment magnétique de l'état $-M_S$ vers l'état $0 \mu_B$.

Nous avons d'abord considéré un schéma de champ cristallin particulier qui peut conduire à une instabilité magnétique. L'évolution en champ et température de l'aimantation d'un site dû au champ cristallin et sans interactions d'échange doit être très particulière pour pouvoir conduire sous champ à deux états du moment différent, et, en température à deux états de

l'aimantation très différents pour un champ constant. Plus le passage sera discontinu entre ces deux états, et plus la différence des modules des moments sera grande entre ces deux états, et plus l'anomalie associée sera importante. Les schémas de champ cristallin pouvant conduire à de tels comportements sont très particuliers. Il faut un singulet fondamental non magnétique et un niveau excité magnétique proche.

A partir de ce schéma particulier nous avons montré qu'il était possible de stabiliser des structures antiphases mixtes à basse température. Le croisement d'énergie libre avec une légère variation de l'énergie interne permet de confirmer par le calcul l'existence d'un pic. L'étude des différentes structures magnétiques de part et d'autre du pic de capacité calorifique montre qu'il semble être possible d'expliquer cette anomalie en terme de changement de structure magnétique de même périodicité. Il s'agit donc d'un nouveau type très particulier de "transition de phase".

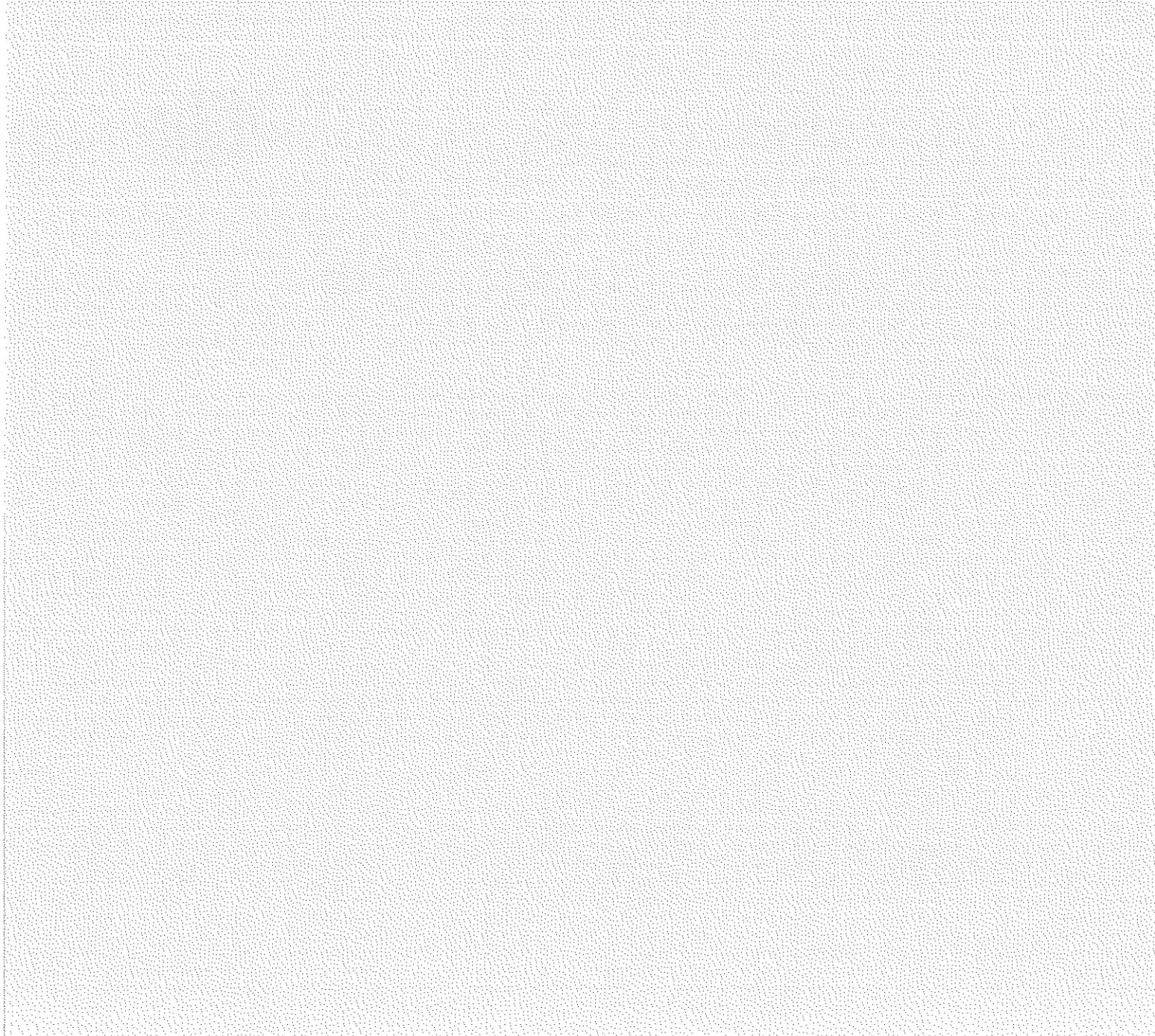
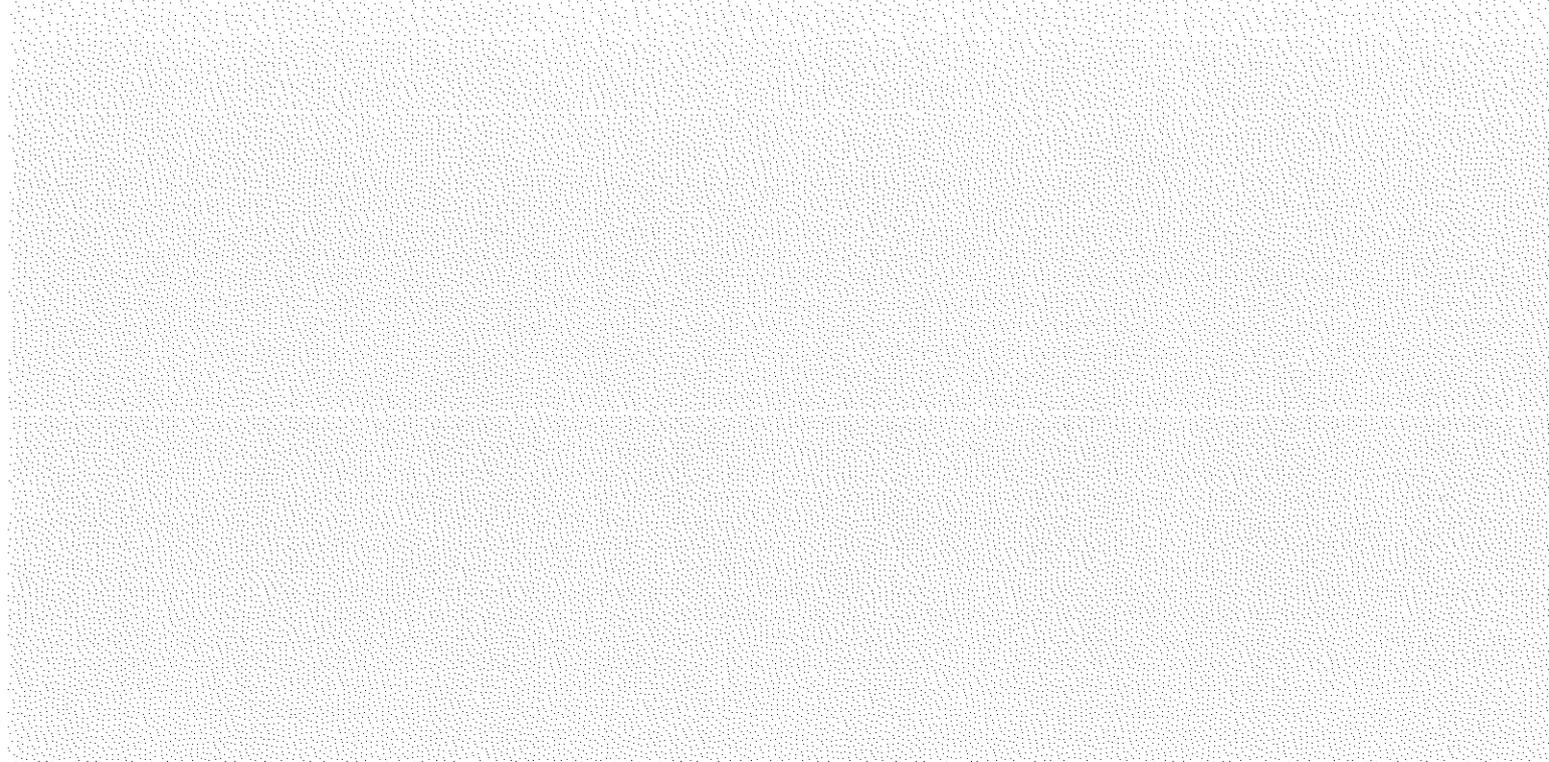
L'évolution en champ des deux structures de part et d'autre de T_t confirme les hypothèses faites au premier chapitre. L'introduction de sites nuls dans la description des structures magnétiques permet donc d'expliquer

- La réduction des sauts des courbes d'aimantation à 1,5 K d'un facteur deux.
- l'absence d'aimantation spontanée.
- l'existence de susceptibilités superposés différentes selon le palier considéré. On a montré que l'on pouvait relier la valeur de la susceptibilité superposée aux nombres de moments nuls décrivant la structure magnétique.
- le changement de comportement magnétique entre 1,5 K et 6 K par une "transition de phase" sans changement du vecteur de propagation
- la valeur réduite de T_t par rapport à T_N . Les simulations de ce système montre que très vite l'agitation thermique permet de stabiliser une structure sans moments nuls plus favorable en énergie qu'une structure antiphase mixte.

Cependant il est une question qui reste ouverte. Que se passe-t-il pour les composés à base de Dysprosium? Est-ce-qu'un schéma particulier de champ cristallin pourrait conduire à des structures mixtes? Est-ce possible de trouver un doublet faiblement magnétique tout en conservant l'axe de facile aimantation? Comment obtenir un tel système si le niveau fondamental est isolé? Autant de questions qui ne trouveront un début d'explication qu'en effectuant une étude précise des structures magnétiques ainsi qu'une étude précise du schéma de champ cristallin.

Partie III

Richesse des comportements
magnétiques dans les séries
 RRu_2X_2 et RCo_2X_2



Partie III

Richesse des comportements magnétiques dans les séries RRu_2X_2 et RCo_2X_2

Chapitre I : Diagrammes de phase et processus métamagnétiques récurrents dans les séries étudiées	110
I - 1 Systèmes de type Ising	110
I - 2 Système de type X-Y	123
I - 3 Systèmes à faible anisotropie	127
Chapitre II : Etude comparative des séries RRu_2X_2 et RCo_2X_2	134
I - 1 Présentation des tableaux	134
I - 2 Evolution des propriétés liées aux interactions d'échange	139
I - 3 Evolution des propriétés liées au champ cristallin	144
Discussion	149

Chapitre I

Diagrammes de phase et processus métamagnétiques récurrents dans les séries étudiées

Dans ce premier chapitre, nous allons décrire le comportement magnétique des composés DyCo_2Si_2 ^[23,70,71], NdRu_2Ge_2 ^[72], ErRu_2Si_2 ^[73] et GdRu_2Ge_2 ^[74,75]. Chacun de ces composés présente un comportement magnétique type que l'on retrouve dans certains des composés des autres séries présentées. Le composé DyCo_2Si_2 suit le comportement en "spin-flip" attendu pour un système de type Ising à courte période. Le composé NdRu_2Ge_2 présente une transition ferromagnétique - antiferromagnétique. Le composé ErRu_2Si_2 est un composé de type X-Y et GdRu_2Ge_2 est caractéristique du comportement magnétique des systèmes à faible anisotropie magnétocristalline.

I - 1 Systèmes de type Ising

En raison de la très forte anisotropie uniaxiale qui force les moments à être parallèles à l'axe d'ordre quatre, certains composés étudiés peuvent être considérés comme des pseudo-systèmes d'Ising. Dans ces systèmes, le processus métamagnétique le plus courant est le renversement successif des moments antiparallèles au champ ("spin-flip") ou l'anti-renversement des moments parallèles ("anti spin-flip"). Les processus métamagnétiques à sauts multiples dans de tels systèmes sont courants. Les systèmes à longue période sont, le plus souvent, décrits par plus d'une transition métamagnétique sous champ contrairement à un système antiferromagnétique simple qui est décrit par une seule transition sous champ. Nous illustrerons le mécanisme de "spin-flip" par l'étude du composé DyCo_2Si_2 . A travers l'étude de NdRu_2Ge_2 nous montrerons l'existence et les caractéristiques, dans de tels systèmes, d'une transition ferromagnétique - antiferromagnétique.

I - 1 - 1 DyCo₂Si₂

I - 1 - 1 - 1 Capacité calorifique totale

Sur la figure 1, nous présentons la courbe de capacité calorifique totale de DyCo₂Si₂. Nous n'avons pas étudié, pour ce composé, la capacité calorifique d'un composé isomorphe non magnétique. On observe deux pics prononcés à 21,4 K et à 20,3 K. Le premier pic est associé à la température de Néel. Le second est associé au changement du vecteur de propagation entre ces deux domaines de températures. La structure devient antiferromagnétique simple^[14,15] à basse température.

En dessous de 5 K, un maximum local très arrondi est mis en évidence. Ce dernier n'est pas lié à une transition de phase. Nous avons déjà évoqué ce type d'anomalie similaire à celui décrit pour les composés à base de gadolinium^[13,16]. L'anomalie se comporte comme une anomalie de type Schottky, mais ici les niveaux de champ cristallin sont soumis à un champ d'échange dépendant de la température. Pour pouvoir mieux préciser cette anomalie il faudrait connaître le schéma de champ cristallin.

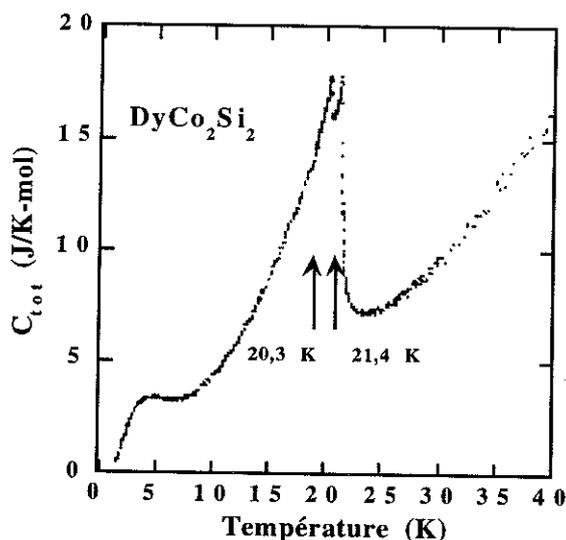


Fig 1 : capacité calorifique totale de DyCo₂Si₂

I - 1 - 1 - 2 Résultats dans le domaine paramagnétique

La figure 2 montre le comportement magnétique de DyCo₂Si₂ dans le domaine paramagnétique proche de T_N pour un champ appliqué selon les trois axes principaux de symétrie. Selon l'axe de facile aimantation, à savoir l'axe *c*, le comportement est pratiquement linéaire dans une grande gamme de champ ($H < 3$ T). Dans le plan de base, on peut remarquer, en champ fort ($H > 2$ T), l'anisotropie entre l'axe [100] et [110] en faveur de l'axe [100]. Pour un champ interne de 7,6 T l'aimantation vaut 2,24 μ_B /f.u. et 1,93 μ_B /f.u. pour l'axe [110]. L'anisotropie dans le plan de base est à attribuer aux coefficients du champ cristallin d'ordre supérieur à deux.

A partir des tracés d'Arrott, nous avons déduit la variation thermique des inverses des susceptibilités paramagnétiques selon les axes [001] et [100] (figure 3). A partir de 200 K, le comportement des inverses de susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss. En dessous de 200 K les écarts à la linéarité proviennent de l'influence des paramètres d'ordre supérieur du champ cristallin. Le moment effectif diffère légèrement suivant l'axe considéré. Il vaut $11,5 \mu_B/f.u.$ selon l'axe [001] et $12 \mu_B/f.u.$ selon l'axe [100]. Ces valeurs diffèrent sensiblement du moment effectif de l'ion libre Dy^{3+} ($10,65 \mu_B/f.u.$). Ce comportement est dû essentiellement à la contribution des électrons de conduction, peut-être renforcée ici par la présence du cobalt. Les températures de Curie paramagnétiques sont $\theta_p'' = 30K$ et $\theta_p^{\perp} = -100K$.

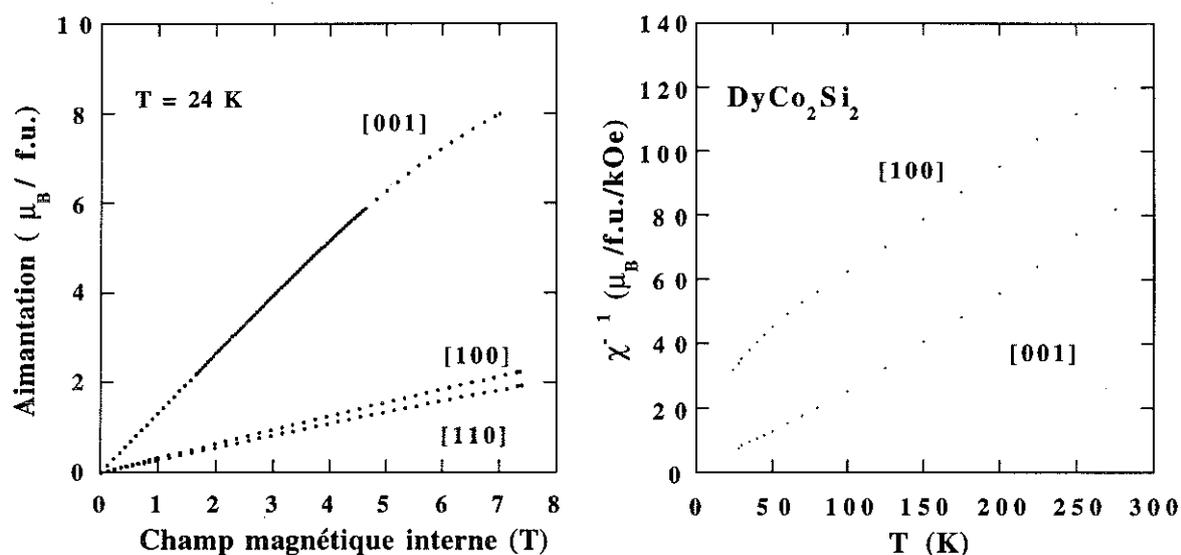


Fig 2 et 3 : courbes d'aimantation à 24 K pour un champ appliqué selon les axes [001], [100] et [110]. Nous avons reporté ici la variation en fonction du champ interne, soit le champ appliqué plus le champ démagnétisant. Courbes d'inverse de susceptibilité dans le domaine paramagnétique.

I - 1 - 1 - 3 Résultats dans le domaine d'ordre

Aimantation et diagramme de phase

Les courbes d'aimantation, à 1,5 K, selon les trois axes principaux [001], [100] et [110] sont présentées sur la figure 4. Selon les deux axes binaires [110] et [100], le comportement est pratiquement linéaire et l'anisotropie entre les deux axes est très faible. L'aimantation vaut, pour un champ magnétique interne de 7,6 T, $2,9 \mu_B/f.u.$ et $2,93 \mu_B/f.u.$ respectivement pour [110] et [100]. Selon l'axe [001], deux transitions métamagnétiques sont observées. Elles ne présentent pas d'hystérésis. L'aimantation atteint $10 \mu_B/f.u.$ pour un champ interne de 4 T. Cette valeur est la valeur attendue pour l'ion libre de Dy^{3+} . La première transition conduit à un palier qui vaut en aimantation la moitié de l'aimantation à saturation; ceci suggère (et nous verrons que c'est le cas) que la moitié des moments antiparallèles au champ appliqué se retourne.

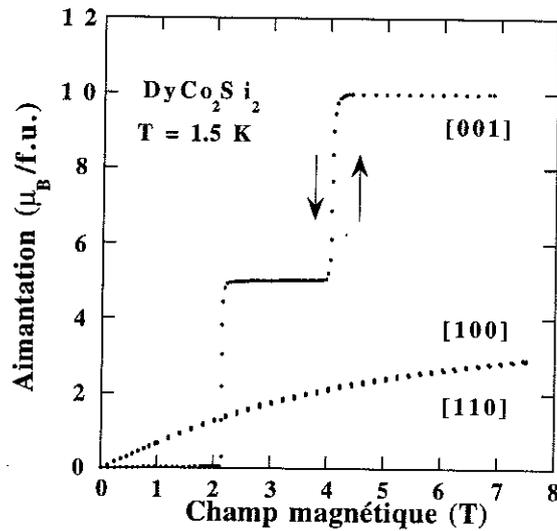


Fig 4 : courbes d'aimantation à 1,5 K pour un champ interne appliqué selon les axes [001], [110] et [100]. Selon l'axe [001] les transitions sont verticales (transition du premier ordre).

L'évolution thermique des courbes d'aimantation selon l'axe [001] est reportée sur la figure 5. Sur la figure 6 nous montrons l'évolution thermique des courbes de dérivée de l'aimantation par rapport au champ en fonction du champ. De 1,5 K à 12 K deux transitions sont observables. On observe bien l'arrondissement des transitions prévu par les effets thermiques. A 11 K, on remarque que la transition en champ faible, de largeur anormale, s'arrondit plus vite que la seconde. Cette particularité des transitions suggère que ces dernières passent du premier ordre au second ordre. L'utilisation du champ interne a permis d'accroître la mise en évidence de ce changement d'ordre dans les transitions. De 1,5 K à 10,5 K, la première transition est caractérisée sur ces courbes par un pic très prononcé. A 12 K, ce pic se transforme en une large bosse. Alors que de 1,5 K à 10,5 K la valeur du champ critique augmente avec la température, à partir de 11 K et jusqu'à 15 K, la valeur du champ critique diminue. Nous avons appelé F le point où il y a un changement de comportement, et E la température pour laquelle cette première transition disparaît (figure 7). A partir de 17 K une nouvelle transition apparaît pour un champ critique supérieur à celui de la deuxième transition. A $T_N = 23$ K le comportement des courbes d'aimantation devient paramagnétique.

A partir de cette analyse, nous avons reporté l'évolution des champs critiques des transitions observées en fonction de la température (figure 7). Le diagramme de phase présente trois phases distinctes. Le domaine de température d'existence de la phase III est petit. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par mesure de capacité calorifique. Nous verrons plus loin (page 116) que cette phase correspond à un vecteur de propagation incommensurable. La phase I est caractérisée par le vecteur de propagation (0, 0, 1). La phase II correspond au doublement de la maille magnétique comme nous le verrons plus loin. Le point E n'est donc pas un point critique, il doit exister une ligne de fermeture de la phase II que nous n'avons pas pu voir sur les courbes d'aimantation. Le point F marque le changement d'ordre de la transition entre la phase I et II. C'est un point tricritique. Il doit exister un point similaire F' sur la ligne de transition entre la phase II et la phase ferromagnétique induite.

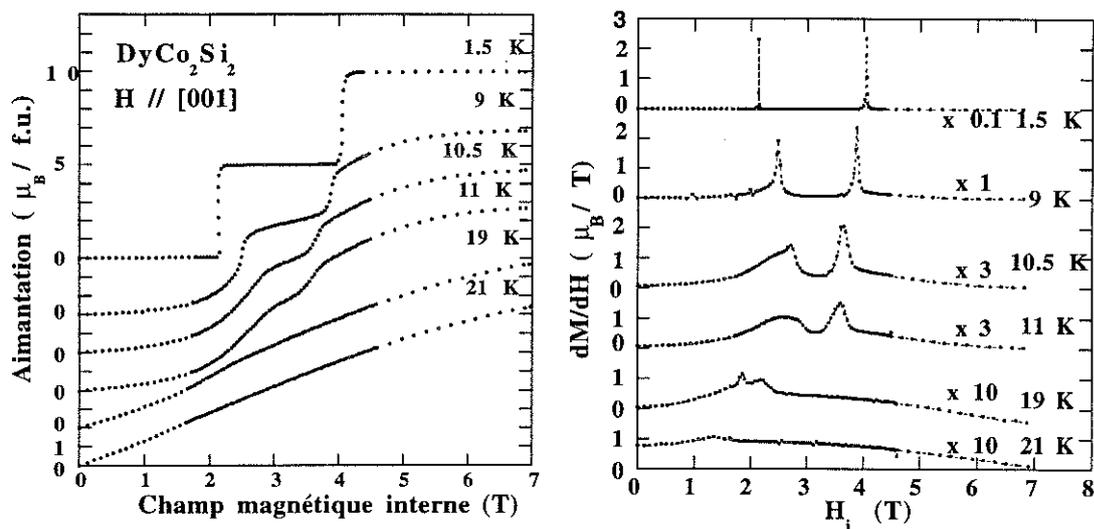


Fig 5 et 6 : courbes d'aimantation selon les trois axes cristallographiques [001], [100] et [110]. Courbes de dérivées de l'aimantation par rapport au champ interne pour plusieurs températures. Remarquer le facteur d'échelle qui diffère d'une courbe à l'autre.

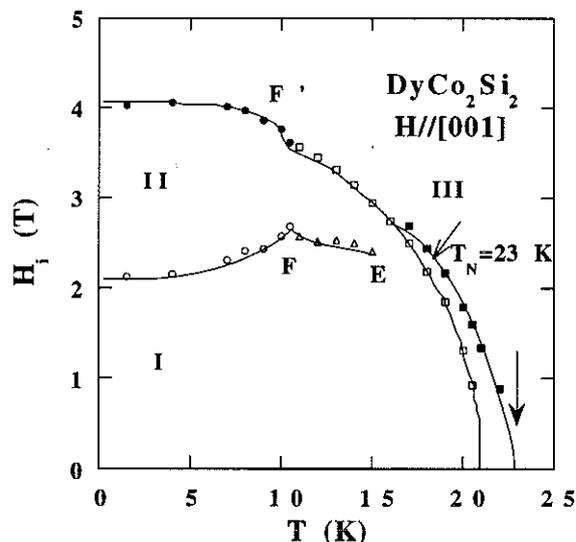


Fig 7 : diagramme de phase H-T. Le champ reporté est le champ interne.

Susceptibilité

Figure 8, nous présentons la variation thermique de l'aimantation pour différents champs appliqués selon les axes cristallographiques [001] et [110]. Pour un champ appliqué de 0,1 T, le comportement de la variation thermique de l'aimantation le long de l'axe [110] varie lentement, et décroît quand la température croît. Aucune anomalie n'est observée. Selon l'axe [001] l'anomalie due à la transition ordre-désordre est très prononcée et $T_N = 23$ K. On peut

remarquer que cette valeur est différente de celle obtenue sur la courbe de capacité calorifique. Il existe certainement une différence d'étalonnage en température entre les deux expériences. La seconde anomalie, attendue à 20,4 K, est peu marquée sur la courbe de variation thermique de l'aimantation.

Pour un champ appliqué de 2,7 T ($H_i = 2,2$ T) selon l'axe [001] (sur le diagramme de phase on se déplace suivant la droite $H = 2,2$ T), quand la température décroît, trois anomalies sont observées à 18,7 K, 17 K et 8,2 K.. La première correspond au passage du domaine ferromagnétique induit à la phase III. La seconde anomalie, légère rupture de pente, correspond au passage de la phase III à la phase I. La troisième anomalie, brusque augmentation de l'aimantation, correspond au passage de la phase I à la phase II.

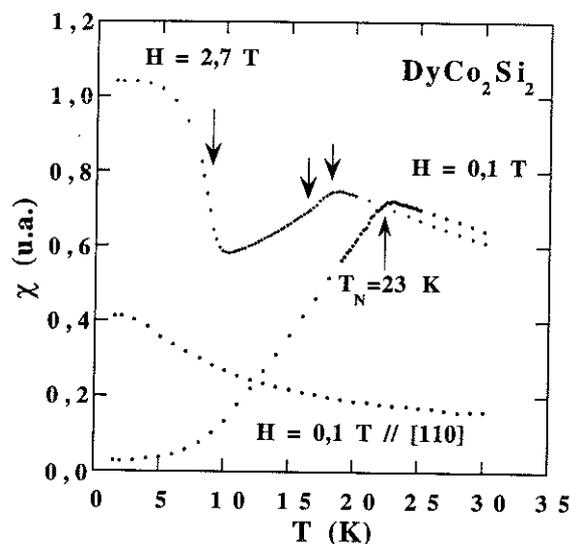


Fig 8 : variation thermique de l'aimantation pour un champ appliqué de 0,1 et 2,7 T selon les directions [001] et [110].

Structure magnétique en champ nul et sous champ

Nous avons effectué des mesures de diffraction de neutrons sur poudre pour déterminer le vecteur de propagation de la phase III. Nous avons utilisé le spectromètre D1B au réacteur de l'ILL. La longueur d'onde était de 2,52 Å. Nous montrons sur la figure 9 le passage entre la phase I et la phase III. Le vecteur de propagation est $\mathbf{Q}_3 = (0, 0, 0,9606)$.

Les mesures de diffraction neutronique sur monocristal et sous champ ont été effectuées à SILOE sur le spectromètre DN3 au CENG. La longueur d'onde était de 1,537 Å. Le monocristal était orienté selon l'axe [001]. Pour pouvoir sonder les strates non équatoriales, le spectromètre est équipé d'un bras levant.

En champ nul et à 4 K, les raies magnétiques de type sont indexées en (hkl) avec $h+k+l = 2n+1$, et n entier. Dans la symétrie tétragonale centrée ces raies sont interdites. La phase I possède donc un vecteur de propagation simple, $\mathbf{Q}_1 = (0, 0, 1)$. La structure magnétique se décrit par la séquence $(11; \bar{1}1; \bar{1})$. L'affinement des raies observées conduit à une valeur du

moment de $(10,0 \pm 0,5) \mu_B$ et les moments sont confinés le long de l'axe [001]. Le facteur de confiance est de 15,1 %.

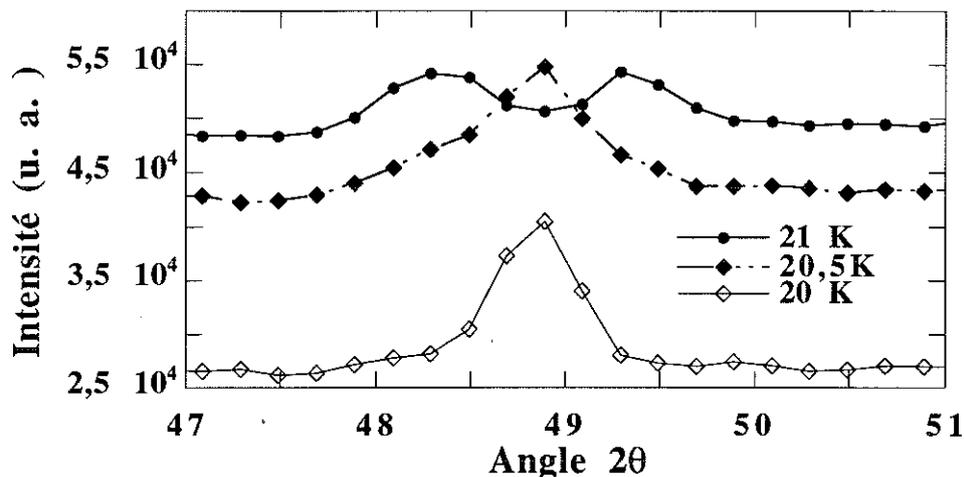


Fig 9 : spectres de diffraction de neutrons sur poudre. Nous montrons le passage de la phase I à la phase III. On remarque l'apparition d'un dédoublement de certaines raies, ici nous montrons le dédoublement de la raie (102). Ces raies satellites permettent de déterminer le vecteur de propagation et il vaut $(0, 0, 0,9606)$.

Afin de déterminer le vecteur de propagation de la phase II, nous avons appliqué un champ de 3 T le long de l'axe [001]. Les raies magnétiques associées au vecteur de propagation \mathbf{Q}_1 voient leur intensité diminuer. En parallèle, des pics associés au vecteur de propagation $\mathbf{Q}_2 = (1/2, 1/2, 1/2)$ apparaissent. Le vecteur de propagation $(0, 0, 1)$ est équivalent par une translation du vecteur $(1, 1, 0)$ du réseau réciproque au vecteur $(1, 1, 1)$. Le vecteur de propagation \mathbf{Q}_2 est donc sous-harmonique du vecteur \mathbf{Q}_1 . Ceci se traduit par le doublement de la maille magnétique. Les pics magnétiques associés à la composante ferromagnétique sont confondus avec les raies nucléaires. Nous avons donc évalué la composante ferromagnétique à partir des mesures d'aimantation faites à 4 K. Cette composante vaut $M_{\mathbf{Q}_0} = 5,0 \mu_B$. Pour l'étude de cette phase nous avons affiné l'intensité des raies dues aux vecteurs \mathbf{Q}_1 et \mathbf{Q}_2 . On obtient $M_{\mathbf{Q}_1} = 5,9 \pm 0,5 \mu_B$ et $M_{\mathbf{Q}_2} = 10,8 \pm 0,5 \mu_B$. La variation de la valeur du moment magnétique suit la fonction :

$$M(r) = M_{\mathbf{Q}_0} + M_{\mathbf{Q}_1} \cos(2\pi\vec{Q}_1\vec{r}) + M_{\mathbf{Q}_2} \cos(2\pi\vec{Q}_2\vec{r} - \pi/2)$$

Le déphasage introduit n'est pas déduit de l'expérience. Il est fixé de telle sorte que tous les sites magnétiques présentent la même valeur du moment magnétique que ce soit en champ nul ou sous champ. La structure le long de la direction [111] est décrite par la séquence $(31; \bar{1})$. Entre la phase I et II, on observe donc un doublement de la maille magnétique avec renversement de la moitié des moments antiparallèles au champ appliqué. Si on revient à la courbe d'aimantation présentée plus haut (figure 4), le palier à $0 \mu_B$ correspond à

l'enchaînement des moments $(11; \bar{1}1; \bar{1})$, celui à $5 \mu_B$ à l'enchaînement des moments $(31; \bar{1})$ et finalement le dernier palier correspond à l'enchaînement des moments (40) (figures 4 et 10).

A champ constant, la structure $(31; \bar{1})$ antiphase à basse température doit évoluer vers une structure modulée en amplitude. A $H = 3 \text{ T}$ et $T = 10 \text{ K}$ nous avons suivi l'évolution de l'intensité des raies associées aux différents vecteurs de propagation. On observe une augmentation de l'intensité des raies associés à Q_1 . Sur les courbes d'aimantation la composante ferromagnétique diminue. L'aimantation du second palier vaut $4,2 \mu_B$. Par contre l'intensité des raies liée au vecteur Q_1 augmente. Les affinements des raies conduisent aux valeurs suivantes : $M_{Q_1} = 6,4 \pm 0,5 \mu_B$ et $M_{Q_2} = 8,0 \pm 0,5 \mu_B$.

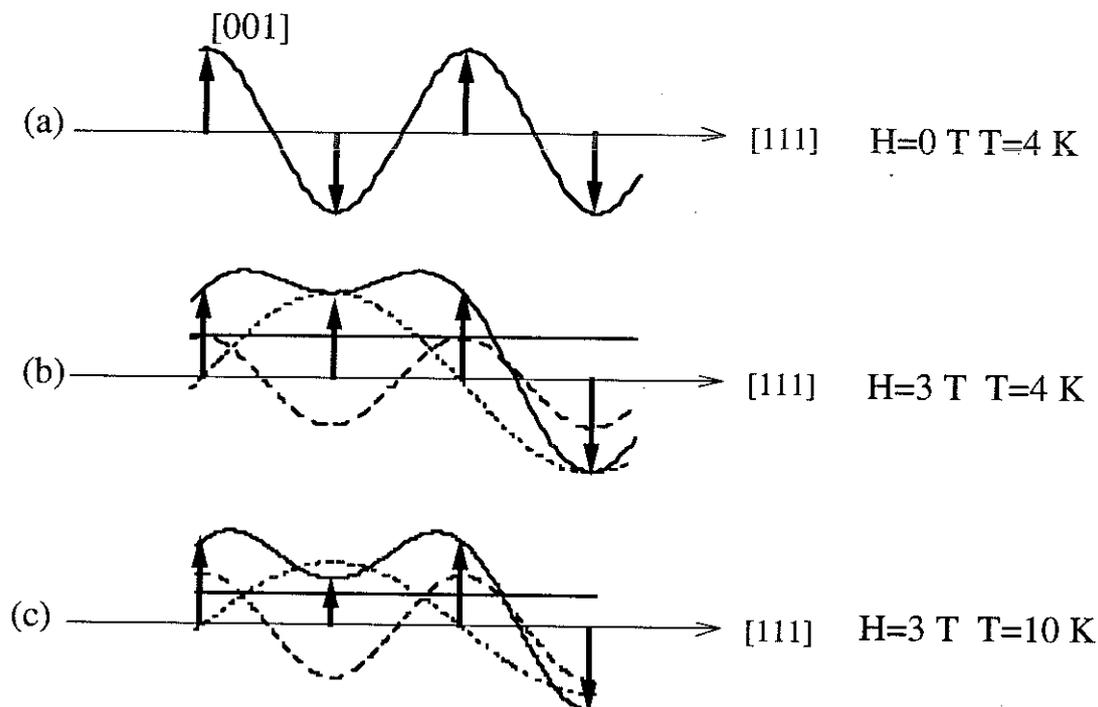


Fig 10 : Schéma de la structure magnétique. a) $H = 0 \text{ T}$ et $T = 4 \text{ K}$; b) $H = 3 \text{ T}$ et $T = 4 \text{ K}$ c) $H = 3 \text{ T}$ et $T = 10 \text{ K}$. Le trait continu correspond à la résultante; le trait en petit pointillé correspond à la résultante due à l'harmonique Q_1 et le trait en grand pointillé correspond à la résultante due à l'harmonique Q_2 ; la droite en trait continu correspond à la composante M_{Q_0} .

I - 1 - 2 $NdRu_2Ge_2$

I - 1 - 2 - 1 Capacité calorifique et entropie magnétique

Les études antérieures sur ce composé ont montré qu'il était ferromagnétique pour $T_f < 10 \text{ K}$ et antiferromagnétique pour $10 \text{ K} < T < 17 \text{ K}$. Les vecteurs de propagation dans le domaine antiferromagnétique sont $Q_1 = (0,19, 0,05, 0,125)$ et $Q_2 = (0,12, 0,12, 0)$. La structure magnétique dans ce domaine est modulée en amplitude. Les vecteurs de propagation sont incommensurables avec la maille cristallographique.

Les mesures de capacité calorifique faites au laboratoire confirment l'existence d'une transition de phase à $T_t = 10$ K (figure 11). L'anomalie liée à la transition ordre-désordre est très marquée (peut-être du premier ordre) et la température d'ordre vaut $T_N = 18$ K. En intégrant C/T par rapport à la température nous avons déduit la variation thermique de l'entropie. L'entropie à T_N vaut $R\ln(1,6)$ (figure 11). Le Nd^{+3} est un ion "Kramers", la levée de dégénérescence du multiplet $J = 9/2$ par le champ cristallin conduit à des doublets. L'allure de la pente d'entropie au-dessus de T_N indique que le premier niveau excité se situe largement au-delà des 40 K. Le fondamental est donc un doublet très isolé. Il est intéressant de noter le défaut d'entropie à T_N . En général on observe une réduction de l'entropie de l'ordre de 15 % et les fluctuations perturbent le système jusqu'à $2 T_N$. Dans ce composé, pour $T = 2T_N$ on ne récupère pas encore la valeur de $R\ln(2)$. Les fluctuations magnétiques sont importantes.

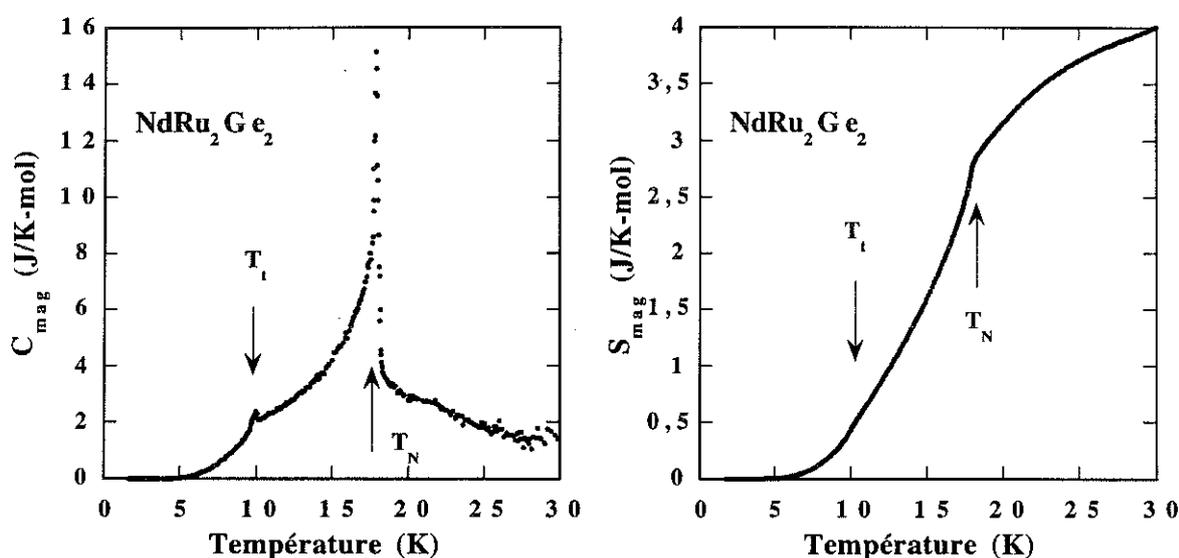


Fig 11 : courbes de capacité calorifique et d'entropie magnétique du composé $NdRu_2Ge_2$

I - 1 - 2 - 2 Résultats dans le domaine paramagnétique

A partir des tracés d'Arrott, nous avons déduit la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique (figure 12). Les courbes d'inverses de susceptibilité magnétique selon les trois axes cristallographiques soulignent l'existence d'une forte influence du champ cristallin jusqu'à 300 K : le comportement linéaire de Curie-Weiss n'est pas atteint. Comme pour les composés étudiés dans la partie précédente de ce manuscrit, nous avons tracé la fonction $(\chi T)^{-1}$ en fonction de $1/T$ pour pouvoir extrapoler les valeurs des températures de Curie paramagnétiques et le paramètre d'ordre deux de champ cristallin (figure 10). Par ce procédé, on estime les valeurs de Curie paramagnétiques à $\theta_p^\perp = -186K$ et $\theta_p^\parallel = 35K$. Le terme d'ordre deux de champ cristallin est évalué à $V_{20} = 1200$ K.

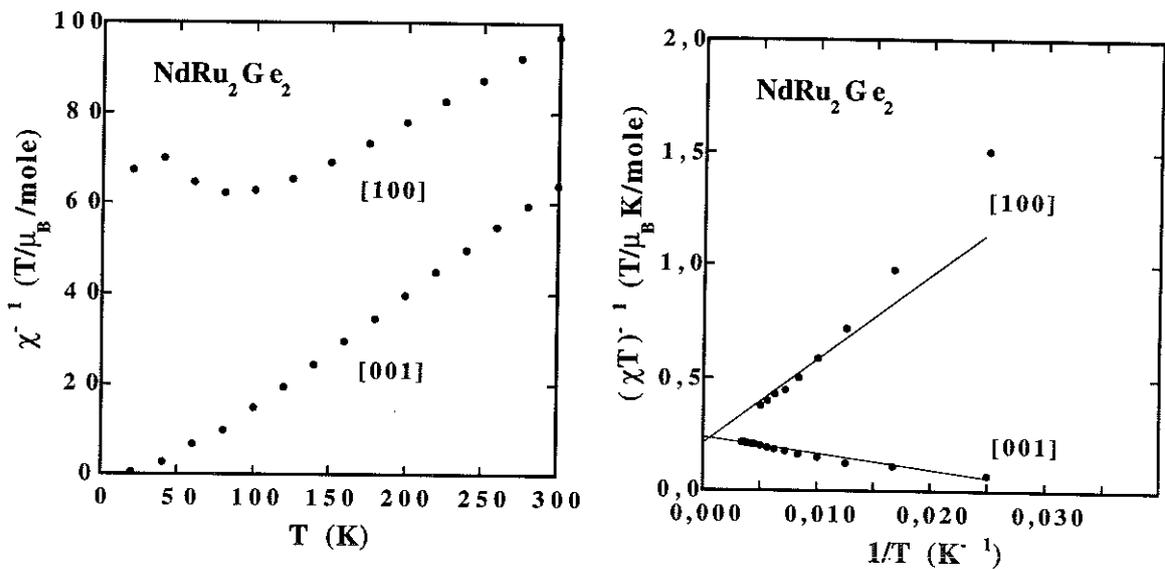


Fig 12 : courbe d'inverse de susceptibilité et courbes de $1/\chi T$ en fonction de $1/T$.

I - 1 - 2 - 3 Résultats dans le domaine d'ordre

Susceptibilité

Les mesures effectuées confirment l'existence d'un comportement ferromagnétique en dessous de 10 K. La variation thermique de l'aimantation est bien celle attendue pour un système ferromagnétique (figure 13). Au-dessus de 10 K, le comportement de la variation thermique de la susceptibilité est caractéristique d'un système antiferromagnétique. La brusque décroissance de l'aimantation sur un petit domaine de température montre bien la transition du premier ordre entre les deux états de ce composé.

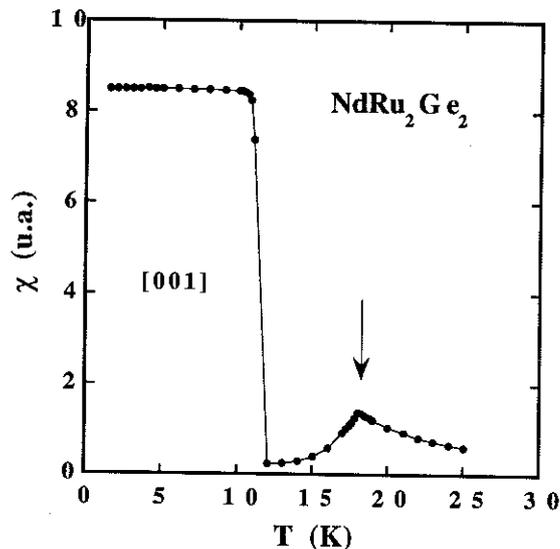


Fig 13 : variation thermique de l'aimantation pour un champ appliqué le long de l'axe [001].

Aimantation et diagramme de phase

Sur la figure 14, nous montrons les courbes d'aimantation pour un champ appliqué le long des directions [001], [100] et [110] à 1,5 K, 13 K et 16 K. A 1,5 K, selon l'axe [001], l'hystérésis observée est due à l'existence de domaines de moments antiparallèles entre eux dans le domaine ferromagnétique. A 1,5 K, on remarque qu'il existe une petite composante ferromagnétique qui doit provenir d'un léger déséquilibre entre les domaines. Ces derniers disparaissent à $H_c = 0,4$ T en champ croissant et ne réapparaissent pas complètement en champ décroissant. On observe ainsi une aimantation spontanée de $1,8 \mu_B$. A 5 K, le phénomène d'hystérésis disparaît, il n'y a plus de déséquilibre entre les domaines. La transition en champ interne est verticale. L'aimantation à saturation est de $3,04 \mu_B/f.u.$; cette valeur est légèrement inférieure à celle de l'ion libre ($3,27 \mu_B/f.u.$) et à celle déterminée par des mesures de diffraction de neutrons ($3,64 \mu_B/f.u.$). Cette différence entre la valeur mesurée par les courbes d'aimantation et les spectres de neutrons pourrait venir de la polarisation négative des électrons 4d de Ru. Pour les terres rares légères, le couplage entre les électrons 4d et 4f est négatif tandis que pour les terres rares lourdes celui-ci est positif. C'est ainsi que l'on observera souvent un "renforcement" du moment magnétique pour les terres rares lourdes ($DyCo_2Si_2$) et une "diminution" du moment pour les terres rares légères. Selon les axes du plan de base le comportement est linéaire et l'aimantation atteint, sous 7,6 T, $0,13 \mu_B/f.u.$. Il existe donc une anisotropie très forte entre le plan de base et l'axe de facile aimantation.

Au-dessus de 10 K, le comportement magnétique est caractéristique du comportement d'un système antiferromagnétique de type Ising (figure 14). En champ interne, pour un champ critique particulier, on observe, à 13 K, une brusque augmentation de l'aimantation. Comme précédemment cette transition est brutale et verticale en champ interne. La transition est du premier ordre et correspond au renversement des moments antiparallèles au champ appliqué. La structure est proche de l'antiphase parfaite alors que la température vaut environ 70 % de la température d'ordre. A 16 K, on observe une diminution de la pente de la transition; la transition est plus douce. Comme pour le composé précédent la transition passe du premier au second ordre. La température de changement de comportement est 15,5 K.

Nous avons reporté, figure 15, la variation thermique des champs critiques. Entre 10 K et 15,5 K (point C) la transition métamagnétique est du premier ordre : le processus métamagnétique est un processus simple de type "spin-flip". Au-dessus de cette température, la structure est modulée en amplitude, comme le montre l'arrondissement de la transition métamagnétique, sur la figure 14, à 16 K.

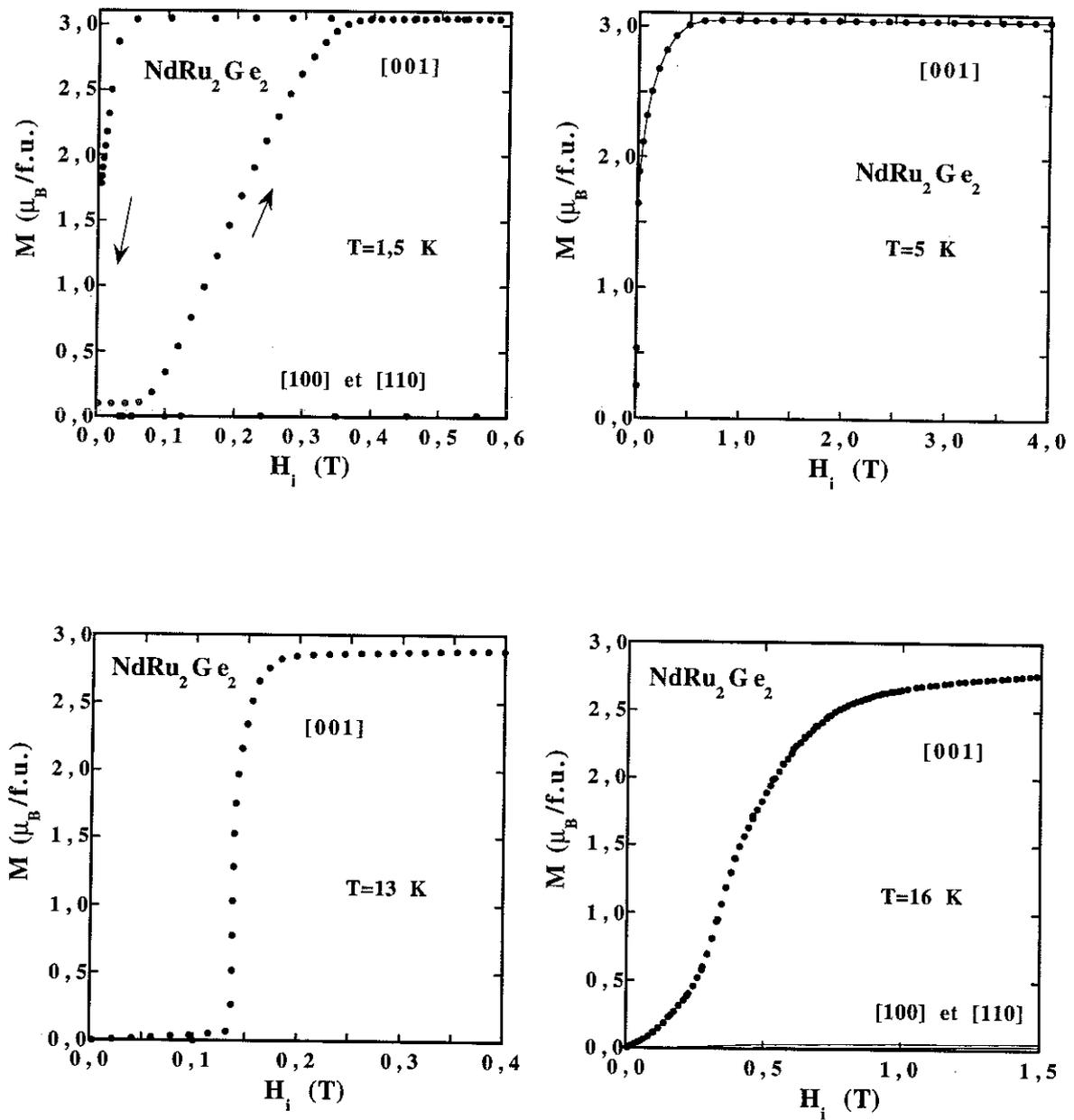


Fig 14 : courbes d'aimantation selon les trois axes [001], [100] et [110] à 1,5 K, 13 K et 16 K. La courbe à 1,5 K est caractéristique d'un comportement ferromagnétique et celle à 13 K d'un comportement antiferromagnétique. La courbe à 16 K montre l'évolution de l'allure de la transition de phase en fonction de la température.

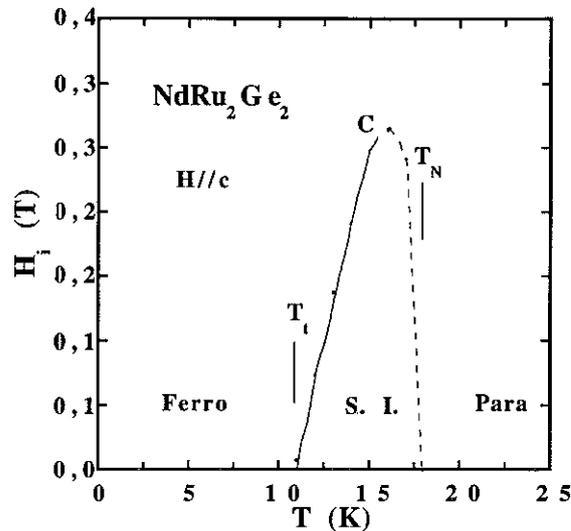


Fig 15 : diagramme de phase H_i - T. Le point C correspond au changement d'ordre de la transition. S. I. : la structure est incommensurable ou commensurable à longue période.

I - 1 - 3 Discussion

Pour le composé $DyCo_2Si_2$, nous avons montré que la frontière entre la phase I et II est complexe. Au point F du diagramme de phase (point tricritique) on observe un changement de régime. La transition est du premier ordre pour $T < T_F$ et du second ordre pour $T > T_F$. Le point E est également intéressant. En fait, il doit exister une ligne séparant complètement les deux phases. La fin de cette ligne nous semble être due à l'arrondissement des transitions autour de T_N qui rend difficile la détermination des champs critiques. Pour le composé $NdRu_2Ge_2$, nous avons également trouvé un point équivalent au point F (point C).

Le composé $DyCo_2Si_2$ apparaît comme un composé particulièrement intéressant pour montrer le processus métamagnétique de type "spin-flip" qui a lieu en deux étapes. Les transitions sont très marquées et l'aimantation à basse température vaut 0, 5 ou 10 μ_B . Le même type de comportement a été mis en évidence pour le composé $NdRu_2Ge_2$ mais le processus a lieu en une seule étape : les moments antiparallèles au champ se retournent tous pour un champ critique particulier. Paradoxalement, ces deux composés suivent une évolution sous champ qui contredit les prévisions faite sur l'évolution sous champ des structures à longue période par rapport aux structures à courte période. Dans ces exemples, c'est la structure antiferromagnétique simple qui présente un processus métamagnétique en deux étapes.

Pour le composé à base de néodyme nous avons mis en évidence une transition du premier ordre qui s'accompagne du passage d'une structure ferromagnétique à une structure antiferromagnétique à longue période. Ce comportement est également observé pour le composé $NdRu_2Si_2$. On peut souligner l'allure inhabituelle du diagramme de phase où la région incommensurable est "encerclée" par une zone ferromagnétique (induite ou spontanée).

I - 2 Système de type X-Y : ErRu_2Si_2

En raison de la très forte anisotropie entre le plan de base et l'axe c , dans ces systèmes de type X-Y, les moments magnétiques sont confinés dans le plan de base. Les processus métamagnétiques attendus sont a priori plus complexes. En effet, dans le cas précédent, l'anisotropie magnétocristalline bloquait les moments le long de l'axe de facile aimantation. Dans le cas de figure où les moments sont confinés dans le plan de base, les processus métamagnétiques sont à deux dimensions au lieu d'une. Dans la série des composés RGa_2 ^[76], de tels systèmes ont déjà été étudiés et il a été mis en évidence des processus d'aimantation très complexes. Nous allons présenter des mesures d'aimantation faites sur un monocristal de ErRu_2Si_2 . Pour ce composé le processus d'aimantation est moins spectaculaire que ceux trouvés pour les composés de la même série à forte anisotropie uniaxiale en faveur de l'axe c .

I - 2 - 1 Capacité calorifique et entropie magnétique

De précédentes études de diffraction de neutrons ont montré que le vecteur de propagation est $\mathbf{Q} = (1/5 \ 0 \ 0)$ et que les moments magnétiques sont perpendiculaires à l'axe c . La structure magnétique est une structure antiphase avec l'arrangement suivant des moments : $(55; \bar{1})$ le long de \mathbf{Q} .

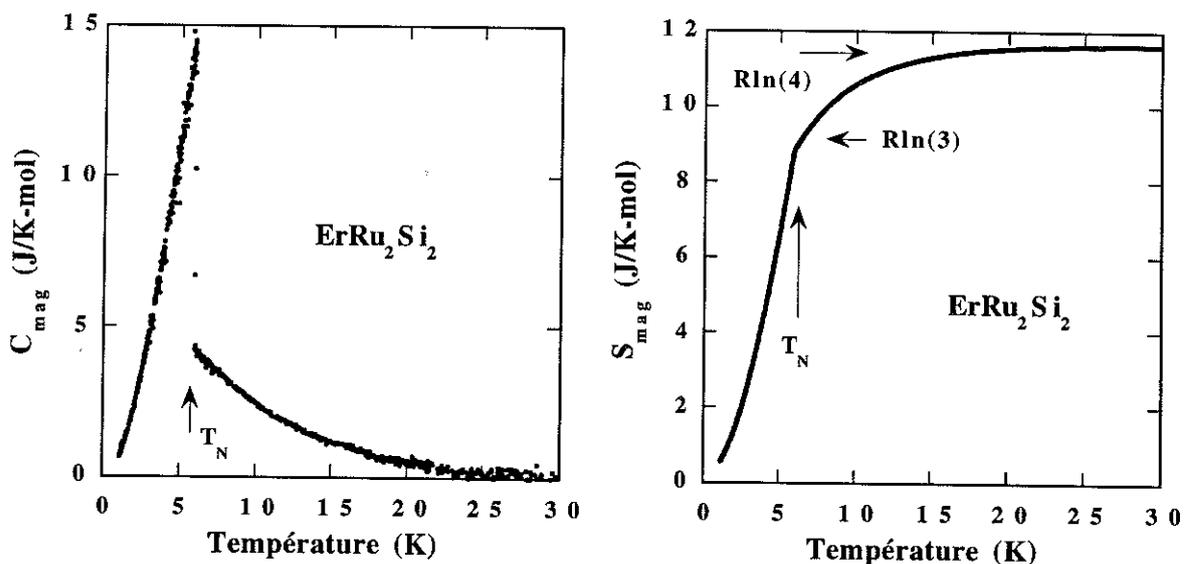


Fig 16 : courbes de capacité calorifique magnétique et d'entropie magnétique

Les mesures de capacité calorifique montrent que la température d'ordre est de 6 K et qu'aucune autre anomalie n'est présente en dessous (figure 16). On observe au-dessus de la température d'ordre que la capacité calorifique est encore forte et décroît rapidement pour s'annuler à 24 K. L'allure de cette remontée de la capacité calorifique entre 24 K et 6 K peut être la fin d'une anomalie schottky ou être due aux fluctuations magnétiques. Si cette anomalie est de type Schottky alors on peut penser que le premier niveau excité est situé aux alentours de 12 K.

En intégrant C/T par rapport à la température et en évaluant l'entropie initiale à partir de la courbe de capacité calorifique nous avons pu tracer la courbe d'entropie magnétique (figure 16). A T_N , l'entropie magnétique vaut $R\ln(3)$ et $R\ln(4)$ vers 20 K. Deux niveaux de champ cristallin (doublet) sont donc à, 20 K, peuplés. Au-dessus de 20 K la courbe d'entropie sature. Il est donc fort probable que les autres niveaux excités soient beaucoup plus loin en énergie. Il reste une indétermination sur le niveau fondamental : soit le fondamental est un doublet et le premier excité se situe aux alentours de 12 K soit le fondamental est un pseudo quadruplet et les fluctuations magnétiques sont très importantes dans ce composé.

I - 2 - 2 Résultats dans le domaine paramagnétique

Figure 18, nous reportons l'évolution thermique des inverses de susceptibilité selon les axes [001] et [100]. Au-delà de 200 K, les courbes suivent un comportement de type Curie-Weiss. Les températures de Curie paramagnétiques valent 23 K selon l'axe [100] et - 250 K selon l'axe [001]. Les moments effectifs suivant les deux axes valent $9,85 \mu_B$ pour l'axe [001] et $10,1 \mu_B$ pour l'axe [100] valeurs assez proches de la valeur théorique $9,6 \mu_B$. On peut, à partir des valeurs des températures de Curie paramagnétiques déduire la valeur du coefficient d'ordre deux de champ cristallin. Il vaut -1420 K.

En dessous de 150 K, on peut observer, pour l'axe [001], une forte déviation du comportement de l'inverse de la susceptibilité par rapport au comportement linéaire de Curie-Weiss. La contribution des termes d'ordre supérieur de champ cristallin doit être très importante dans ce composé. La courbe d'inverse de susceptibilité pourra constituer un test décisif lorsqu'il s'agira de déterminer l'ensemble des paramètres de champ cristallin.

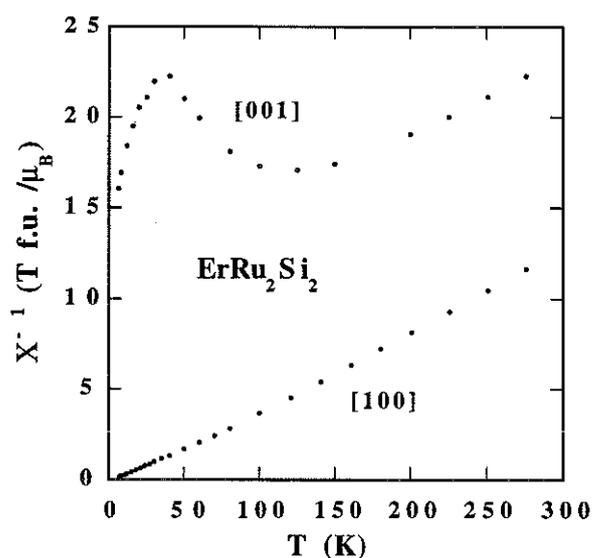


Fig 17 : variation thermique des inverses de susceptibilité pour un champ appliqué le long de [100] et [001].

I - 2 - 3 Aimantation et diagramme de phase

Dans la plupart des systèmes à faible anisotropie - ici il existe une faible anisotropie dans le plan de base - le processus d'aimantation conduit souvent à une transition dite de "spin-flop". Cette dernière correspond à la rotation des moments perpendiculairement à la direction du champ. Pour des champs supérieurs au champ critique la structure se referme pour atteindre la phase ferromagnétique induite.

Les études antérieures^[73] montrent que le processus d'aimantation dans ce composé ne présente pas de transition de type "spin-flop". Les auteurs concluent que le processus d'aimantation implique le renversement des spins antiparallèles au champ le long de la direction du champ appliqué. Ils appuient leur analyse sur l'apparition progressive de l'harmonique d'ordre deux du vecteur de propagation. La structure magnétique à 1,8 K est encore modulée en amplitude.

Sur la figure 18, nous reportons les mesures d'aimantation effectuées sur un monocristal de ErRu_2Si_2 pour un champ appliqué le long des axes [100] et [001] à 1,5 K et 5 K. A 1,5 K, pour l'axe [100], une seule transition est observée. L'aimantation à 10 T vaut $6,1 \mu_B/\text{f.u.}$. Cette valeur est nettement inférieure à celle attendue pour l'ion libre de Er^{3+} ($9 \mu_B/\text{Er}^{3+}$). Comme pour le composé DyNi_2Si_2 il est probable que le niveau fondamental du système subit fortement les effets de champ cristallin. En champ faible, compte tenu du comportement métamagnétique mis en évidence par diffraction de neutrons sur monocristal, le comportement linéaire serait dû au caractère modulé de la structure : en champ appliqué le module des moments varie sensiblement. On ne peut cependant exclure complètement l'éventualité d'existence de domaines (pente non nulle des courbes d'aimantation en champ nul). Dans ce cas, la transition serait associée aux domaines parallèles au champ appliqué et la susceptibilité initiale serait attribué en grande partie à l'existence de domaines perpendiculaires au champ magnétique. Une mesure à très basse température permettrait de conclure : si la pente initiale s'annule alors le processus métamagnétique est de type "spin-flip". Selon l'axe [001], le comportement est linéaire et l'aimantation à 10 T vaut $0,65 \mu_B/\text{f.u.}$.

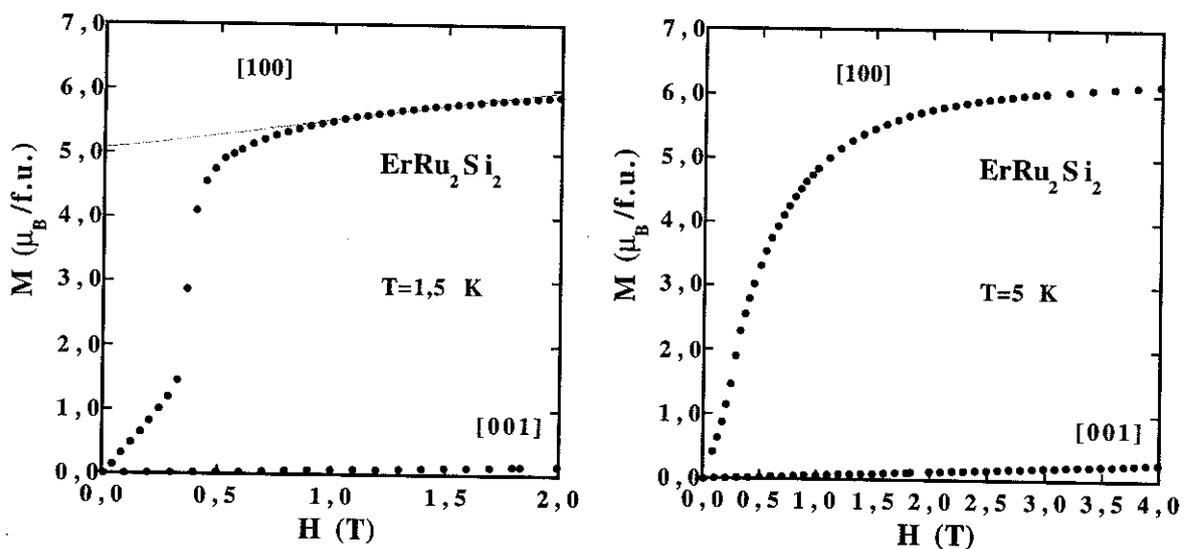


Fig 18 : courbe d'aimantations selon les axes [100] et [001] à 1,5 K et 5K

A 5 K, la modulation des moments est plus forte, la transition est très arrondie. Figure 19, nous avons reporté l'évolution thermique du champ critique. Le diagramme de phase est très simple. Par rapport au processus d'aimantation des composés de type Ising, les composés de type X-Y ne sont pas aussi spectaculaires. Les composés tétragonaux de ces séries n'apparaissent pas comme des systèmes aussi riches, pour l'étude des comportements magnétiques de type X-Y, que les composés hexagonaux de la série RGe₂.

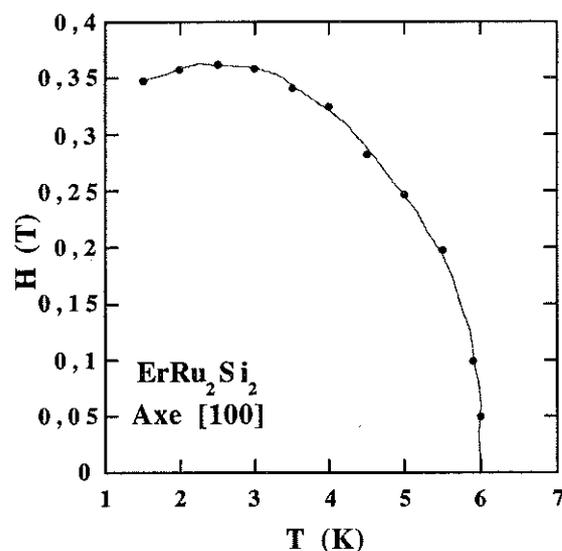


Fig 19 : diagramme de phase H-T.

I - 3 Systèmes à faible anisotropie : GdRu₂Ge₂

Comme nous venons de le voir, dans la plupart des terres rares, la principale source d'anisotropie est l'anisotropie magnétocristalline. Pour étudier les propriétés magnétiques en l'absence de champ cristallin, les composés à base de Gadolinium sont tout spécialement indiqués. L'état orbital S de sa couche 4f le rend insensible aux effets de champ cristallin. Cependant les processus d'aimantation sont souvent plus complexes que prévus; on peut observer des processus d'aimantation à sauts multiples mais de faible amplitude ou des ruptures de pente ou encore des courbures positives dans les courbes d'aimantation. Des analyses précises de la capacité calorifique ont montré que les structures pouvaient être modulées en amplitude. Les études récentes de composés à base de gadolinium faites sur monocristaux ont souvent mis en évidence un comportement quasi-isotrope selon les différentes directions. Dans ces cas de figure la structure magnétique dans son ensemble est "libre" de prendre n'importe quelle orientation dans le cristal. Le composé que nous allons étudier est particulier. Il montre une grande différence de comportement magnétique pour un champ appliqué le long de [001] ou pour un champ appliqué le long de [100]. Ce composé présente une anisotropie des interactions d'échange non négligeable.

I - 3 - 1 Capacité calorifique et entropie magnétique

La contribution magnétique de la capacité calorifique a été obtenue après soustraction de la contribution du réseau et des électrons de conduction. Nous avons mesuré la capacité calorifique du composé non magnétique isomorphe YRu₂Ge₂ et estimé le coefficient de renormalisation entre GdRu₂Ge₂ et YRu₂Ge₂ à 0,85. Sur la figure 20 nous montrons la contribution magnétique déduite par ce procédé. Une première anomalie est observable, en température décroissante, à 33 K. Elle correspond au passage de l'état paramagnétique vers l'état ordonné. L'amplitude du saut de la capacité calorifique à 33 K vaut 12,5 J/mol-K. En l'absence de champ cristallin les relations III - 15 et III - 17 de la première partie se réduisent à :

$$\Delta C_{ME} = \frac{5J(J+1)}{2J^2 + 2J + 1} \quad \text{I - 1}$$

$$\text{et } \Delta C_{MA} = \frac{10}{3} \frac{J(J+1)}{2J^2 + 2J + 1} \quad \text{I - 2}$$

Le saut observé à T_N est une indication précieuse pour déterminer la nature de la structure magnétique de GdRu₂Ge₂ près de la température d'ordre. L'amplitude du saut à T_N pour une structure à moments égaux est de 20 J/K-mol et de 13,4 J/K-mol pour une structure où les moments sont modulés en amplitude. Il est donc probable que la structure de GdRu₂Ge₂ soit modulée en amplitude à T_N. La structure magnétique n'est ni antiferromagnétique simple ni hélicoïdale. En dessous de T_N deux autres anomalies sont observées. Nous pouvons remarquer à 28,4 K et 10 K deux pics bien marqués. Il sera intéressant de relier ces anomalies aux courbes d'aimantation.

Figure 20, nous montrons la variation thermique de l'entropie. A T_N, on obtient 88 % de la valeur attendue (R ln(8)). Cette dernière n'est obtenue qu'aux alentours de 50 K. Cette particularité est souvent observée dans les composés à base de Gadolinium. Cet écart d'entropie provient des fluctuations magnétiques autour de T_N.

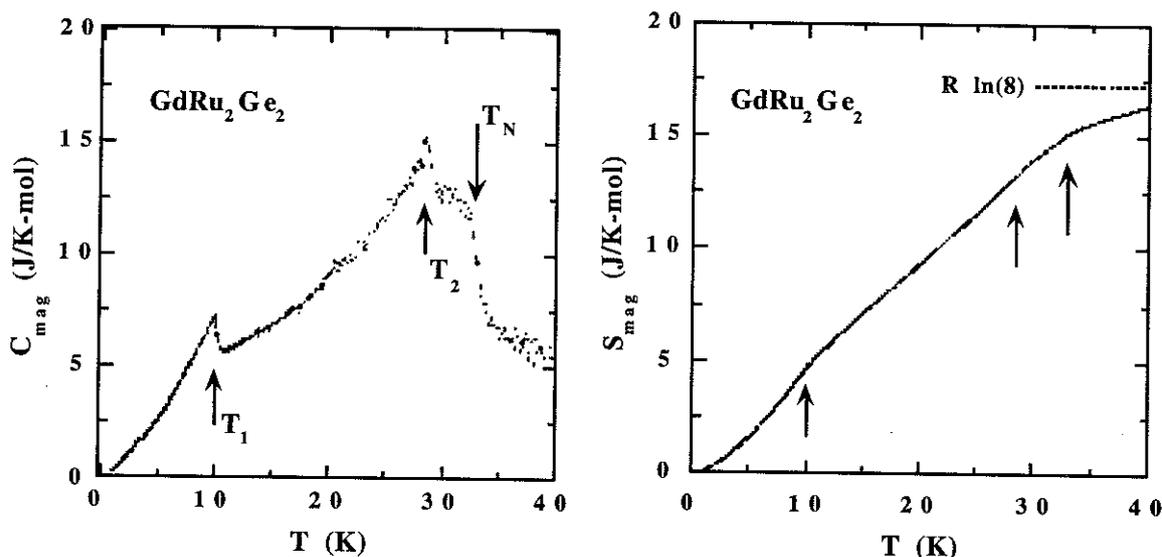


Fig 20 : courbes de la variation thermique de la capacité calorifique et de l'entropie magnétique de GdRu₂Ge₂.

I - 3 - 2 Résultats dans le domaine paramagnétique

Sur la figure 21, nous avons reporté la variation thermique des inverses des susceptibilités selon les axes [001] et [100]. Les deux courbes se superposent. L'effet du champ cristallin est donc négligeable. La température paramagnétique de Curie vaut $\theta_p = 40K$. Cette valeur est fortement positive par rapport à la température d'ordre qui vaut 33 K. Le moment effectif vaut $8,1 \mu_B$. Cette valeur est légèrement supérieure à celle de l'ion libre ($7,94 \mu_B/Gd^{+3}$). Afin d'évaluer la contribution intrinsèque des électrons de conduction nous avons mesuré l'aimantation d'un composé isomorphe non magnétique : YRu_2Ge_2 . De 1,5 K à 300 K, l'aimantation de ce composé est négligeable et la susceptibilité initiale extrapolée sur la courbe d'aimantation à 1,5 K conduit à une valeur de $4 \cdot 10^{-4} \mu_B/T$. On peut donc penser que le Gadolinium renforce les effets de la bande de conduction qui pourraient être à l'origine des écarts observés entre le moment effectif expérimental et théorique.

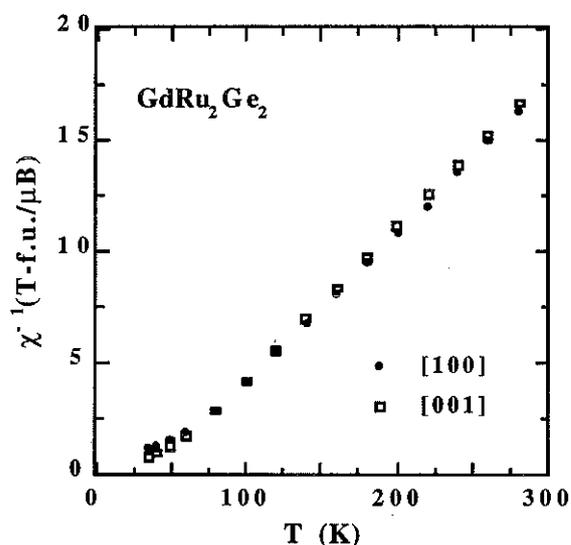


Fig 21 : courbes d'inverse de susceptibilité selon les axes [001] et [100].

I - 3 - 3 Résultats dans le domaine d'ordre

I - 3 - 3 - 1 Susceptibilité

Figure 22, nous montrons l'évolution thermique de l'aimantation pour un champ appliqué de 0,1 T selon les axes [100] et [001]. Sur les deux courbes présentées, on peut remarquer deux anomalies. La première, à 33 K, est l'anomalie liée à la transition ordre-désordre. Cette anomalie est nettement moins marquée pour l'axe [100] que pour l'axe [001]. La deuxième anomalie très bien marquée pour [100] correspond à celle relevée sur la courbe de capacité calorifique à T_2 . Il est important de remarquer l'anisotropie inattendue qui existe entre l'axe d'ordre quatre et l'axe binaire: la valeur de la variation thermique de l'aimantation est systématiquement plus faible selon l'axe [001].

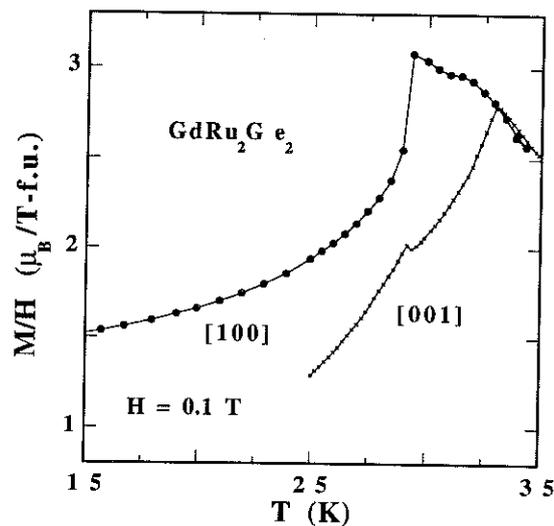


Fig 22 : courbes de variation thermique de l'aimantation pour un champ appliqué faible selon les axes [100] et [001].

I - 3 - 3 - 2 Aimantation et diagramme de phase

Sur la figure 23, nous montrons les courbes d'aimantation mesurées sur un monocristal de $GdRu_2Ge_2$ selon les axes [100] et [001] à 1,5 K. Selon l'axe binaire [100], trois transitions métamagnétiques sont observées. Les champs critiques valent environ 0,8 T, 4,5 T et 6 T. La transition à 4,5 T s'accompagne d'un saut d'aimantation de $0,3 \mu_B/f.u.$. A 6 T, on observe une rupture de pente qui correspond à la fermeture de la structure magnétique vers la structure ferromagnétique induite. L'aimantation à saturation vaut $7,2 \mu_B/f.u.$.

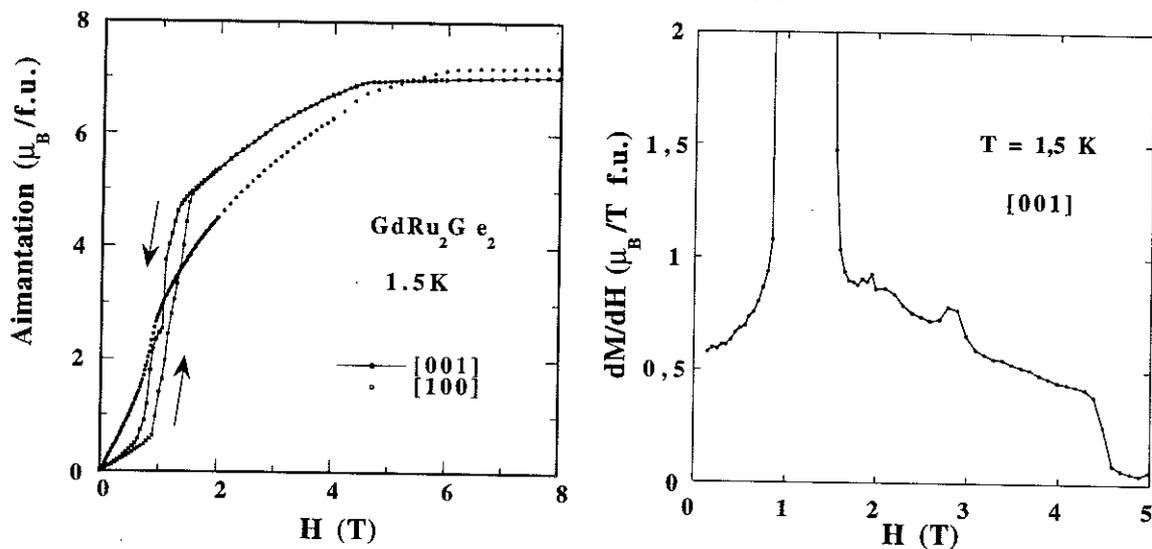


Fig 23 : courbes d'aimantation à 1,5 K pour un champ appliqué selon les axes [001] et [100]. Courbe de la dérivée de l'aimantation par rapport au champ magnétique en fonction du champ à 1,5 K.

Selon l'axe [001] plusieurs transitions sont observées. Le saut en aimantation qui accompagne la première transition vaut $4,2 \mu_B/f.u.$. Le champ critique de fermeture de la structure magnétique vaut 4,5 T (rupture de pente sur la figure 23) et l'aimantation à saturation vaut $7 \mu_B/f.u.$, valeur identique à celle de l'ion libre ($7 \mu_B/Gd^{+3}$). En fait, il existe une succession de petites transitions intermédiaires lors du saut important en aimantation : elles correspondent certainement à des petites modifications des structures magnétiques sous champ. Cette grande transition présente une hystérésis non négligeable d'environ 0,3 T.

Le comportement sous champ varie beaucoup suivant l'axe d'application du champ magnétique. On remarque que les champs critiques sont différents, que les sauts en aimantation ne sont pas du même ordre de grandeur et que les valeurs de l'aimantation à saturation sont différentes : les processus d'aimantation sont différents selon l'axe d'application du champ magnétique. Selon l'axe [100] le processus est plus doux, en particulier pour la première transition à 0,8 T. Les changements de configurations des moments magnétiques sont donc moins importants que ceux attendus pour un champ appliqué le long de l'axe [001]. Ces changements doivent être progressifs.

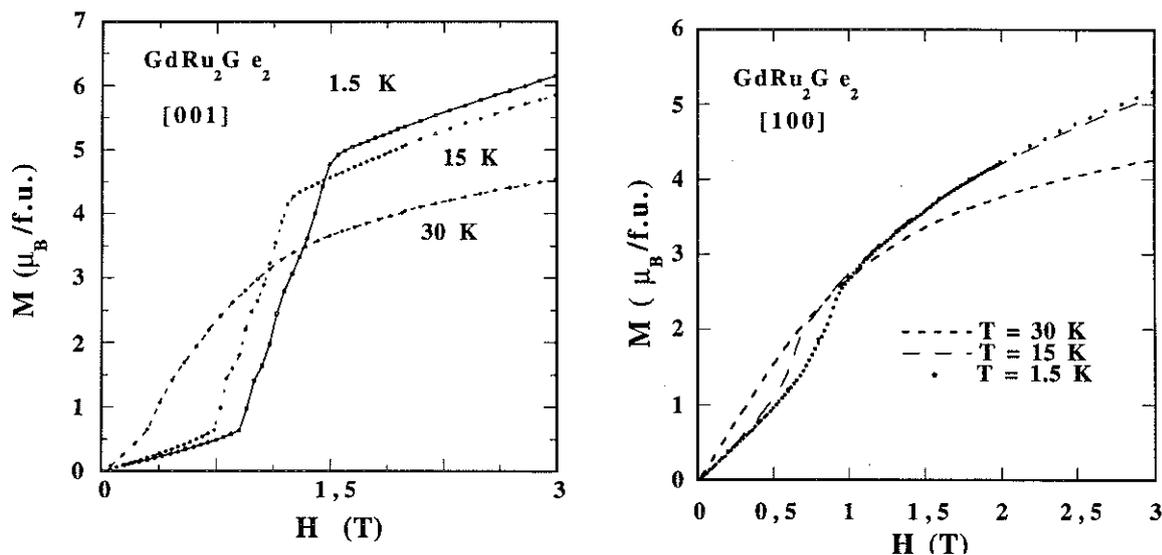


Fig 24 : Evolution thermique des courbes d'aimantation suivant les axes [001] et [100].

Figure 24 nous présentons l'évolution thermique des processus métamagnétiques pour un champ appliqué le long de [100] et de [001]. Figure 25, nous montrons, à travers les deux diagrammes de phase, l'évolution thermique des champs critiques. Pour un champ appliqué le long de [001], six phases différentes sont reportées; pour un champ appliqué le long de [100], 4 phases sont reportées. On ne remarque pas sur les courbes d'aimantation de changement de comportement magnétique à 10 K, température pour laquelle, il existe une anomalie très prononcée sur la capacité calorifique. Les deux diagrammes sont différents notamment l'allure de la troisième phase. Pour un champ le long de [100] on attend à basse température la résurgence, en champ fort, du vecteur de propagation décrivant la phase III près de T_N . Pour

un champ appliqué le long de l'axe [001] le processus métamagnétique semble beaucoup plus complexe.

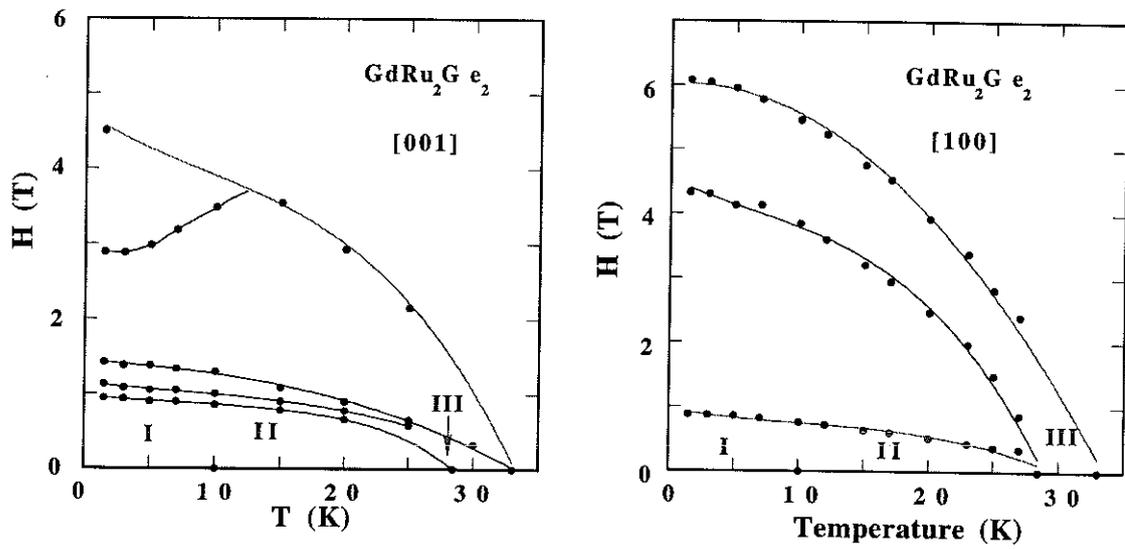


Fig 25 : Diagrammes de phase pour un champ appliqué le long des axes cristallographiques [001] et [100].

I - 3 - 3 Discussion

L'étude, suivant les deux axes principaux, d'un monocristal de $GdRu_2Ge_2$ a permis de mettre en évidence dans ces systèmes à faible anisotropie :

i) des comportements métamagnétiques à sauts multiples

ii) des comportements métamagnétiques différents selon la direction d'application du champ magnétique : une anisotropie non négligeable entre le plan de base et l'axe [001].

iii) la structure magnétique proche de la température d'ordre. Elle est modulée en amplitude.

iv) des transitions du premier ordre (hystérésis) notamment pour la première transition sur les courbes d'aimantation pour H appliqué le long de [001], et des transitions plus douces, notamment des ruptures de pentes observés sur les courbes d'aimantation aux champs de saturation.

Les deux premières particularités de ce composé sont peu caractéristiques de ces systèmes. On s'attendait à une différence de comportements entre les deux axes nettement plus faible. Il semble donc que ce système est un système privilégié pour étudier l'anisotropie des interactions d'échange bilinéaire à deux ions. La complexité du processus métamagnétique est une indication supplémentaire sur le caractère modulé de la structure. En effet une structure hélicoïdale conduit à un processus d'aimantation plus simple. L'amplitude du saut en aimantation à basse température pourrait être une indication supplémentaire du caractère antiphase de la structure.

D'après la théorie de Nagamiya^[77], le champ de saturation H_S s'écrit, pour une structure en hélice :

$$\mu_0 H_S = \mu_0 \frac{J(J(Q) - J(0))}{g_J \mu_B}$$

où $J(q)$ est la transformée de Fourier des interactions d'échange.

La différence entre les champs critiques sur les courbes d'aimantation selon que le champ soit appliqué selon la direction de [100] ou de [001] est de 1,5 T. Cette différence implique que $J(Q)$ n'a pas la même valeur dans les deux configurations : le vecteur de propagation varie selon la direction du champ appliqué et/ou les composantes $J_{xx}(Q)$ et $J_{zz}(Q)$ différent (anisotropie des interactions d'échange).

Par ailleurs, on sait que $J(0)$ est proportionnel à la température paramagnétique de Curie et que $J(Q)$ est proportionnel à T_N . Ces relations impliquent que le champ de saturation dans ce système devrait être négatif! Cette incohérence qui était déjà apparente sur les courbes d'inverses de susceptibilité (la température de Curie paramagnétique est supérieure à T_N) est difficilement attribuable à l'anisotropie des interactions d'échange et reste inexplicée.

Le composé GdGa_2 ^[54] a fait l'objet d'une étude très détaillée à partir du modèle de champ moyen périodique. Le modèle a permis de prévoir pour ce composé le type de structures favorables à champ nul ainsi que de prévoir le type de structures stabilisées sous champ. Elle a permis également à partir d'une étude systématique de l'influence des $J(nQ)$ isotropes de montrer :

i) que l'on peut calculer les sauts en aimantation et leur variation en fonction de $J(0)$ et $J(Q)$ est connue.

ii) que le rapport entre le premier champ critique et le champ de saturation dépend du rapport $J(0)/J(Q)$.

iii) que le coefficient $J(2Q)$ influe sur la susceptibilité à champ fort et faible

iv) que $J(3Q)$ modifie la valeur du premier champ critique

Dans GdRu_2Ge_2 il est probable que les structures magnétiques en champ nul soit modulées en amplitude. Par contre, sous champ on attend des structures de type hélice déformée ou éventail. Ce sont pour ces structures que les calculs ont été faits. Ils permettent de différencier les comportements des structures coniques, des structures en hélice ou en éventail. En effet, l'existence sous champ d'une structure en hélice est improbable puisque la variation de l'aimantation de cette dernière est linéaire avec le champ jusqu'à un champ critique de saturation.

Ce système est donc un système idéal (lorsque les vecteurs de propagation seront connus) pour l'étude des processus métamagnétique dans des systèmes à faible anisotropie et pour l'étude de l'anisotropie des interactions d'échange à deux ions.

Chapitre II

Etude comparative des séries RRu_2X_2 et RCo_2X_2

Dans ce second chapitre nous allons présenter une étude comparative des séries RRu_2X_2 et RCo_2X_2 . Nous allons dégager les principales caractéristiques de ces séries. Pour les comparer nous avons choisi de présenter l'évolution des propriétés magnétiques liées aux interactions d'échange en fonction du nombre d'électrons 4f de la terre rare R, en fonction du métal de transition et en fonction de l'élément X (Si ou Ge). Nous avons également choisi de suivre l'évolution des propriétés liées aux champ cristallin en fonction du nombre d'électrons 4f de la terre rare, en fonction du métal de transition et en fonction de l'élément X.

I - 1 Présentation des tableaux

Nous présentons, dans les tableaux suivants, différentes propriétés magnétiques des séries RRu_2X_2 et RCo_2X_2 . Le premier tableau montre l'évolution du nombre quantique J et des constantes μ_{max} , μ_{eff} et le facteur de de Gennes pour les ions de terres rares 3^+ . Les valeurs des constantes μ_{max} et μ_{eff} permettent de mettre en évidence les différences entre le comportement de l'ion libre et celui de la terre rare étudiée dans un environnement différent.

Les valeurs des vecteurs de propagation ont été déterminées à partir de diffraction de neutrons sur poudre. Certains des composés présentés ont fait l'objet d'une étude de diffraction de neutrons sur monocristal comme par exemple les composés : $TbRu_2X_2$, $PrCo_2Si_2$, $DyCo_2Ge_2$ et $DyRu_2Si_2$ et les trois composés de la série RNi_2Si_2 . Les valeurs des températures critiques ont été déterminées par des mesures de capacité calorifique, de susceptibilité magnétique et confirmées pour certains des composés par une étude sur monocristal.

Partie III : Richesse des comportements magnétiques

Le terme d'interaction d'échange isotrope dans le domaine paramagnétique θ^* peut être évalué à partir des relations II - 1 et II - 2 de la partie II. Nous avons préféré comparer θ^* aux températures d'ordre car ces deux variables sont homogènes à une température. θ^* est estimé à partir du comportement des inverses de susceptibilité qui néglige les effets de champ cristallin provenant des termes d'ordre supérieur à deux. Cette même approximation est prise en compte pour déduire les valeurs du terme d'ordre deux de champ cristallin V_{20} . Pour les composés des séries RRu_2X_2 , les écarts à la linéarité à 300 K sont encore très grands. Les constantes présentées pour ces séries seront donc à considérer avec précaution.

Pour les composés à base de praséodyme le terme d'ordre deux de champ cristallin est estimé à partir de l'affinement des courbes de variation thermique de la susceptibilité dans le domaine paramagnétique. Dans cet affinement, les cinq paramètres de champ cristallin et le terme d'interaction d'échange paramagnétique $J(0)$ sont pris en compte. A partir des considérations présentées dans le second chapitre de la première partie de ce manuscrit sur la difficulté à déterminer des paramètres de champ cristallin il faudra également considérer les termes d'ordre deux de champ cristallin avec précaution.

La constante M_S donnée dans les tableaux est l'aimantation maximale atteinte, dans le domaine de champ accessible et à basse température, dans les différents magnétomètres utilisés et à partir de mesures d'aimantation sur monocristal. Pour la plupart ces valeurs correspondent à la valeur μ_{max} . Les écarts entre ces deux valeurs permettent d'estimer qualitativement le mélange des fonction J, M_J .

Pour certains composés nous présentons des résultats qualitatifs sur l'étagement des niveaux de champ cristallin. A l'exception des composés à base de praséodyme ces estimations proviennent d'une étude de la capacité calorifique magnétique et de l'entropie magnétique. Pour les composés à base de praséodyme l'étagement des niveaux est donné par les résultats des affinements présentés ci-dessus.

Les constantes présentées pour les composés RNi_2Si_2 sont fiables. Elles proviennent d'une étude quantitative des interactions d'échange et du champ cristallin. Les paramètres de mailles de la série RRu_2Si_2 ont été étudiés par la même méthode et les échantillons préparés de la même façon. Il est donc raisonnable de considérer que les valeurs données sont directement comparables entre elles.

Ion	n4f	J	gJ	μ_{max}	μ_{eff}	Facteur de de Gennes ($gJ-1$) ² J(J+1)
Pr	2	4	4/5	3,2	3,58	0,8
Nd	3	9/2	8/11	3,27	3,62	1,84
Gd	7	7/2	2	7	7,94	15,75
Tb	8	6	3/2	9	9,7	10,5
Dy	9	15/2	4/3	10	10,6	7,08
Ho	10	8	5/4	10	10,6	4,5
Er	11	15/2	6/5	9	9,6	2,55

Tableau I : caractéristiques des ions de terres rares 3+.

Composés	T _i , T _C (K)	Q	θ* et (V ₂₀) (K)	M _S et direction des moments magnétiques (μ _B /f.u.)
PrRu ₂ Si ₂ [14,51,78]	14	Ferro	(681)	2,7 m/c
NdRu ₂ Si ₂ [14,15,79,8 0]	10 et 24	T<10 K : (000) T>10 K: (0,13, 0,13, 0)		2,8 m/c
GdRu ₂ Si ₂ [74,75]	40 et 47	?	40 (0)	7,1
TbRu ₂ Si ₂ [43,52,57,8 1]	5 et 57	(3/13, 0, 0)	-425 (716)	8,9 m/c
DyRu ₂ Si ₂ [44,49]	3,5 et 29	(2/9, 0, 0)		9,6 m/c
HoRu ₂ Si ₂ [51,82]	19	(1/5, 0, 0)		9,25
ErRu ₂ Si ₂	6	(1/5, 0, 0)	(1420)	6,5 m⊥c

Tableau II : évolution de certaines propriétés pour les composés de la série RRu₂Si₂. Pour tous ces composés une étude complète (trois axes) ou partielle (axe de facile aimantation) a été faite.

Composés	a (Å)	c (Å)	z _{Si}
PrRu ₂ Si ₂	4,1966	9,7797	0,3710
NdRu ₂ Si ₂	4,1860	9,7350	0,3730
GdRu ₂ Si ₂	4,1650	9,6100	
TbRu ₂ Si ₂	4,1550	9,5750	0,3714
DyRu ₂ Si ₂	4,1520	9,5350	0,3658
HoRu ₂ Si ₂	4,1480	9,5150	0,3600
ErRu ₂ Si ₂	4,1370	9,4830	0,3603

Tableau III: paramètres de mailles de la série RRu₂Si₂ déterminés à partir de diffraction de neutrons sur poudre. Pour le composé à base de gadolinium (coefficient d'absorption très fort) les auteurs ne présentent pas d'affinement des raies nucléaires. Le terme z_{Si} n'est pas déterminé^[51].

Composés	V ₂₀	Estimation de la position des niveaux les plus bas en énergie	J(0) 2/3θ _p + 1/3θ _{p⊥} .
NdRu ₂ Ge ₂	1200	65% Rln(2) (T _N) bien isolé	- 39
GdRu ₂ Ge ₂	0	88 % Rln(8) (T _N)	40
TbRu ₂ Ge ₂	960	trois états isolés	-230
DyRu ₂ Ge ₂		un doublet fondamental isolé	

Tableau IV : évolution de certaines propriétés pour les composés de la série RRu₂Ge₂

Composés	T_t, T_C (K)	Q	M_S et direction des moments magnétiques ($\mu_B/f.u.$)
$PrRu_2Ge_2$	18	Ferro	1,8 m//c
$NdRu_2Ge_2$ [72,80,83]	10 et 17	$T < 10$ K : (000) $T > 10$ K : (0,13, 0,13, 0) et (0,19,0,05,0,125)	3,27 m//c
$GdRu_2Ge_2$ ^[75]	10, 29 et 33	?	7,1
$TbRu_2Ge_2$ [43,84,85,86]	4,3 30 et 37	$T < 30$ K : (4/17, 0, 0) $T > 30$ K : (0, 0, 21/85)	8,9 m//c
$DyRu_2Ge_2$ ^[45,87,88]	? et 15	(0,24, 0,0244, 0)	9,8 m//c
$HoRu_2Ge_2$ ^[89]	20	(0,221, 0,111, 0)	6,6
$ErRu_2Ge_2$ ^[90]	4	(1/5, 0, 0)	10 m⊥c

Tableau V : évolution de certaines propriétés pour les composés de la série RRu_2Ge_2 . $HoRu_2Ge_2$ et $ErRu_2Ge_2$ n'ont pas été étudiés sur monocristal.

Composés	T_t, T_C (K)	Q	θ^* et (V_{20}) (K)	M_S et direction des moments magnétiques ($\mu_B/f.u.$)
$PrCo_2Si_2$ [39,59,60,61,62,91]	9,6, 16,4 et 29,7	(0, 0, 0,77) (24<T<29,7) (0, 0, 0,926) (15<T<16,4) (0,0,1) (T<9,6)	(381)	3,2 m//c
$NdCo_2Si_2$ [92,93]	15, 24 et 32	(0, 0, 0,785) (24<T<32) (0, 0, 0,928) (15<T<24) (0,0,1) (T<15)		3,4 m//c
$GdCo_2Si_2$ [70,71,94]	45	AF	-40 (0)	m⊥c
$TbCo_2Si_2$ [70,71,94,95]	46	(0,0,1)		9,2 m//c
$DyCo_2Si_2$ [23]	20,3 et 21,4	(0,0,1)(T<20,3) (0, 0, 0,9606) (T>20,3)	-13 (271)	10 m//c
$HoCo_2Si_2$	10,2	(0,0,1)		10,4 m//c
$ErCo_2Si_2$	11	(0,0,1)		8,7 m⊥c

Tableau VI : évolution de certaines propriétés pour les composés de la série RCo_2Si_2 . Les composés $GdCo_2Si_2$, $TbCo_2Si_2$, $HoCo_2Si_2$ et $ErCo_2Si_2$ ont été étudiés sur poudre orientée.

Composés	T _t , T _c (K)	V ₂₀	Q	θ* et (V ₂₀) (K)	M _s et direction des moments magnétiques (μ _B /f.u.)
PrCo ₂ Ge ₂	28	309	(0, 0, 0,73)	(309)	3,7 m//c
NdCo ₂ Ge ₂	10 et 28	249	(0, 0, 0,739) 10<T<28 (0,0,1) (T<10)	-14 (249)	3,3 m//c
GdCo ₂ Ge ₂	40	0		-39,5 (0)	
TbCo ₂ Ge ₂	32	420	(0,0,1)	-36 (420)	8,8 m//c
DyCo ₂ Ge ₂	16		(0,0,1)		9,5 m//c
HoCo ₂ Ge ₂	8		(0,0,1)		8,6 m//c
ErCo ₂ Ge ₂	4,2		(0,0,1)		7,3 m⊥c

Tableau VII : évolution de certaines propriétés pour les composés de la série RCo₂Ge₂^[70,94]. Seuls les composés à base de praséodyme, terbium^[96] et dysprosium ont fait l'objet d'une étude sur monocristal.

I - 2 Evolution des propriétés liées aux interactions d'échange

I - 2 - 1 Evolution des propriétés magnétiques en fonction du nombre d'électrons 4f de la terre rare

Vecteur de propagation

Les vecteurs de propagation des deux séries RRu_2X_2 sont dans le plan de base de la première zone de Brillouin à l'exception d'un des vecteurs de propagation de $NdRu_2Ge_2$ qui possède une petite composante le long de l'axe z. On distingue pour ces deux séries deux types très différents de vecteurs de propagation : le premier ensemble associé à des comportements magnétiques similaires est caractérisé par les composés à base de terres rares légères et le second par les composés à base de terre rares lourdes.

Pour les composés de néodyme, dans les séries RRu_2X_2 on observe une transition du premier ordre ferromagnétique-antiferromagnétique et les vecteurs de propagation sont le long de la direction [110]. Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce manuscrit, quand la température décroît, on s'attend au blocage du vecteur de propagation de la phase à haute température décrivant une structure à longue période vers un vecteur de propagation décrivant une structure de périodicité réduite. Dans le cas des terres rares légères les vecteurs de propagation à haute température des phases antiferromagnétiques ont un module proche du vecteur de propagation $Q_0 = (0, 0, 0)$. Pour les composés $PrRu_2X_2$, le vecteur de propagation $(0, 0, 0)$ est stable dans toute la gamme de température.

Pour les composés à base de terres rares lourdes, dans les séries RRu_2X_2 , les vecteurs de propagation sont situés le long de la direction [100]. Le module des vecteurs de propagation décroît régulièrement et varie de 0,235, pour le terbium, à 0,2 pour l'holmium. Le module des vecteurs de propagation associé aux composés à base de terres rares lourdes est supérieur à celui des composés à base de terres rares légères; les structures magnétiques sont plus complexes et les structures, au lieu d'être ferromagnétiques à basse température, évoluent vers des structures commensurables à longue période. Pour la série RRu_2Si_2 on observe une diminution du nombre de moments servant à décrire la structure magnétique avec l'augmentation du nombre d'électrons 4f de la terre rare.

Les vecteurs de propagation pour les séries RCO_2Ge_2 sont plus simples. Ils sont tous localisés le long de la direction [001]. Pour les terres rares légères, les structures magnétiques sont à longue période. A l'exception de $PrCo_2Ge_2$, les autres composés présentent plusieurs transitions de phase à champ nul. Comme pour $PrNi_2Si_2$, $PrCo_2Ge_2$ est décrit par une structure incommensurable jusqu'à 0 K (la nature du niveau fondamental permettra soit de stabiliser une structure modulée à 0 K soit une structure antiphase). Pour les terres rares lourdes, les vecteurs de propagation sont très simples et la structure magnétique est antiferromagnétique simple. Le composé $DyCo_2Si_2$ est particulier puisqu'il présente en plus sur une petite gamme de températures (1,1 K), juste en dessous de la température d'ordre, une structure modulée en amplitude incommensurable avec la périodicité du réseau.

Température d'ordre et températures critique de transition magnétique

Sur la figure 26, nous avons reporté la variation de la température d'ordre par rapport au nombre d'électrons 4f. Pour pouvoir comparer les interactions d'échange avec la loi de de Gennes il faudrait connaître la variation du paramètre $J(Q)$ en fonction du nombre d'électrons 4f. Pour les séries à base de ruthénium, la température d'ordre du terbium est nettement supérieure à celle des composés à base de Gadolinium. Cette remarque indique que les séries étudiées ne semblent pas suivre la loi de de Gennes prédite pour le comportement des terres rares. Par ailleurs les températures d'ordres des composés à base de terres rares légères sont systématiquement supérieures ou comparables à celles des composés à base d'erbium et d'holmium. Pour les terres rares légères ce comportement a déjà été observé dans d'autres séries (par exemple la série RGa_2 ^[18,55])

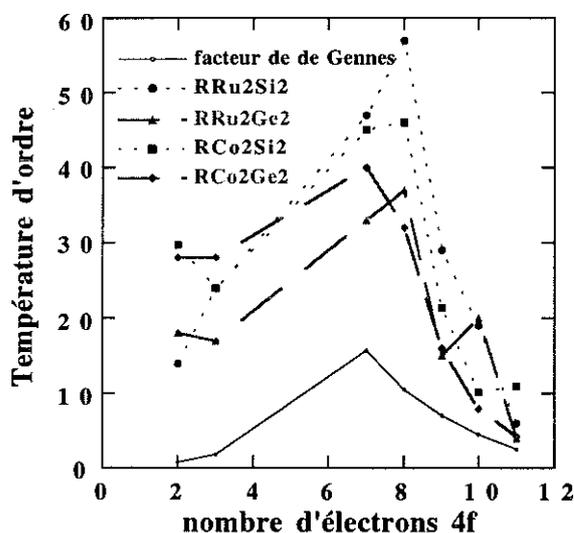


Fig 26 : variation de la température d'ordre en fonction du nombre d'électrons 4f pour les quatre séries présentées. Remarquez que l'on ne reporte pas la valeur du coefficient $J(Q)$ en fonction du nombre d'électrons 4f.

Si on étudie le rapport T_I/T_N , on peut également, pour les séries RRu_2X_2 , séparer le comportement de ces composés en deux groupes. Le premier groupe est défini par un rapport $T_I/T_N > 0,4$, s'il n'existe qu'une seule transition en champ nul, et $T_I/T_N > 0,3$, s'il existe plus d'une transition en champ nul. Ces transitions s'accompagnent d'un changement de périodicité de la structure magnétique entre les différents domaines de températures défini. Le second groupe est caractérisé par un rapport $T_I/T_N < 0,12$. Ces transitions ne s'accompagnent pas d'un changement de périodicité de la structure magnétique. Les composés $TbRu_2X_2$ et $DyRu_2X_2$ font partie du second groupe.

I - 2 - 2 Evolution des propriétés magnétiques en fonction du métal de transition

Entre la série à base de cobalt et la série à base de ruthénium on remarque que, pour les terres rares légères, le module du vecteur de propagation est supérieur pour la série RCo_2X_2 . Ils diffèrent suffisamment pour que le blocage du vecteur de propagation à longue période associé à la phase haute température change le comportement magnétique des composés. Les composés à base de ruthénium présentent des structures ferromagnétiques tandis que les composés à base de cobalt présentent des structures antiferromagnétiques simples. Pour les composés à base de terres rares légères la température d'ordre des composés avec le cobalt est supérieure à celles des composés avec le ruthénium. Le rapport $T_N(Ru)/T_N(Co)$ vaut en moyenne 0,62.

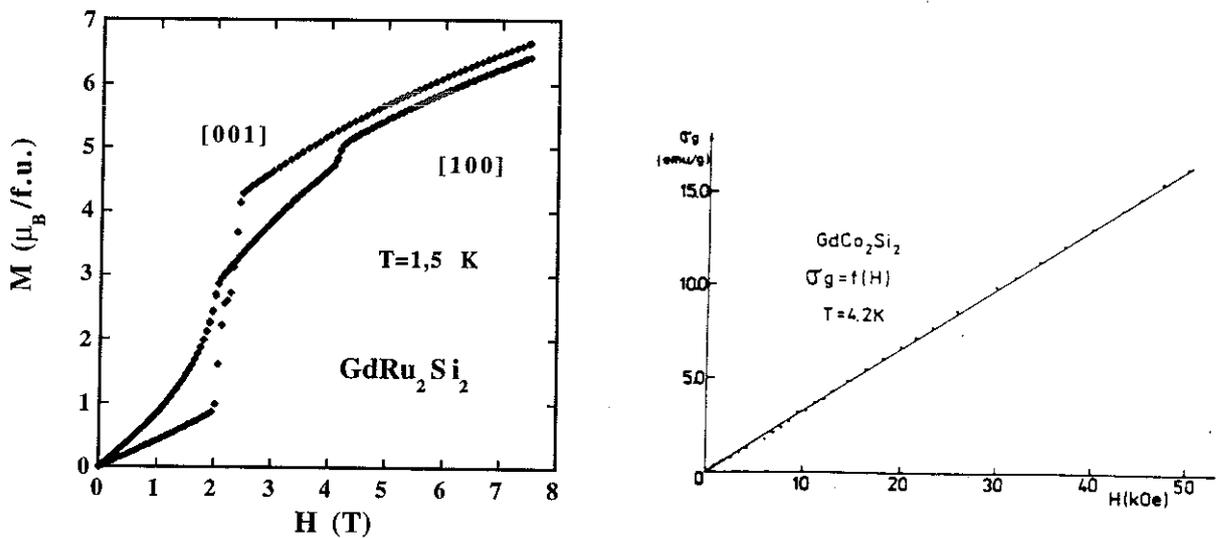


Fig 27 : courbes d'aimantation à 1,5 K et 4,2 K pour les composés $GdRu_2Si_2$ et $GdCo_2Si_2$ respectivement. La courbe pour $GdCo_2Si_2$ est tirée de la référence^[95]

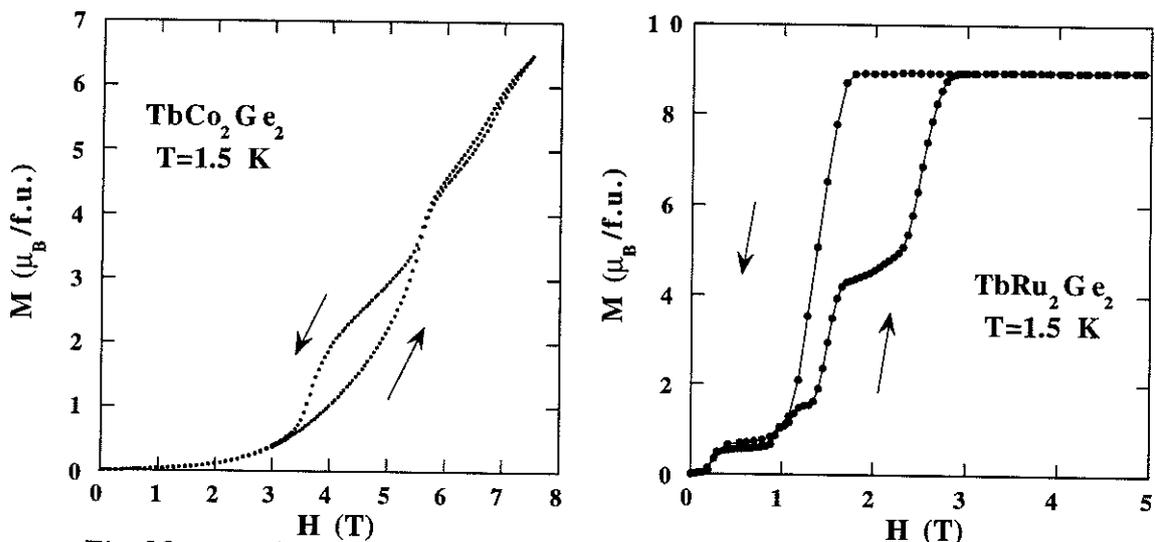


Fig 28 : courbes d'aimantation à 1,5 K des composés $TbCo_2Ge_2$ et $TbRu_2Ge_2$.

Le changement de métal de transition influe également sur la valeur du vecteur de propagation pour les terres rares lourdes. Pour les séries à base de cobalt la structure magnétique est antiferromagnétique simple. Les composés à base de ruthénium possèdent des vecteurs de propagation qui définissent des structures plus complexes modulées en amplitude et incommensurables ou commensurables à longue période. Les processus métamagnétiques sont plus complexes. Prenons, par exemple, les composés à base de gadolinium et de terbium. Les figures 27 et 28 illustrent les courbes d'aimantation et le processus métamagnétique à basse température. Sur la figure nous avons reporté les courbes d'aimantation à 1,5 K des composés $GdRu_2Si_2$ et $GdCo_2Si_2$. Le comportement magnétique sous champ du composé à base de ruthénium est similaire à celui de $GdRu_2Ge_2$ décrit dans le chapitre précédent. Par contre le comportement du composé à base de cobalt est nettement plus simple. Il est linéaire jusqu'à 5 T ce qui probablement implique un comportement plus classique pour ce composé. Sur la figure nous avons reporté les courbes d'aimantation des composés $TbCo_2Ge_2$ et $TbRu_2Ge_2$. Le composé $TbRu_2Ge_2$ a déjà fait l'objet d'une étude approfondie dans la partie II de ce manuscrit. Nous avons vu qu'à basse température le processus métamagnétique de ce composé est particulièrement original. Pour le composé à base de cobalt, malgré la simplicité de la structure en champ nul, la courbe d'aimantation présente sous champ trois transitions exceptionnellement douces et arrondies. Par ailleurs, on peut également remarquer la différence de comportement de l'hystérésis entre ces deux composés. D'une série à l'autre, lorsque seul le métal de transition change, le comportement magnétique change beaucoup.

Si nous suivons l'évolution du coefficient d'interaction d'échange paramagnétique $J(0)$ à travers les différentes séries on peut remarquer que :

- pour les composés à base de gadolinium ce paramètre change de signe. Dans les composés à base de ruthénium il est positif et favorise un ordre ferromagnétique tandis que pour les composés à base de cobalt il est négatif.

- les interactions ferromagnétiques sont renforcées quand on diminue le nombre d'électrons 4f dans les séries à base de ruthénium alors que pour les composés à base de cobalt ces interactions sont toujours défavorisées.

Nous venons de voir qu'une des principales différences entre les composés à base de cobalt et de ruthénium était la grande différence des vecteurs de propagation qui impliquait des structures magnétiques et des processus métamagnétiques très différents. Les processus métamagnétiques les plus complexes sont ceux donnés par les composés à base de ruthénium. Le vecteur de propagation, proche de T_N , décrit des structures à longue période ou incommensurables, les diagrammes de phases sont complexes. Par ailleurs, à basse température, pour les terres rares lourdes, les vecteurs de propagation décrivant des structures à longues périodes, sont stables jusqu'à 0 K. Il n'y a pas, comme pour les composés à base de cobalt, de blocage des vecteurs simples vers un vecteur décrivant une structure de périodicité réduite.

Si nous reprenons l'image simplifiée du modèle ANNNI présenté dans la première partie de ce manuscrit, nous pouvons essayer de comprendre en termes de frustration des interactions d'échange les différences de comportement. Nous avons recopié sur la figure 29 le diagramme

de phase calculé à l'aide de l'approximation de champ moyen pour chaque valeur de J_2/J_1 ($J_2 < 0$) et $J_1 > 0$) en fonction de T ^[32]. Dans ce diagramme on remarque que la complexité, à 0 K, des structures magnétiques croît lorsque le rapport des paramètres d'échange vaut 0,5. Il est fort probable que pour les composés à base de ruthénium la frustration des interactions d'échange soit plus forte que dans ceux à base de cobalt : l'évolution en champ et température des structures magnétiques et alors plus complexe. Sur le diagramme nous pouvons voir que, à basse température, la valeur 0,5 du rapport des interactions d'échange conduit à une multitude de structures magnétiques bien plus complexes que pour un rapport inférieur ou supérieur à 0,5.

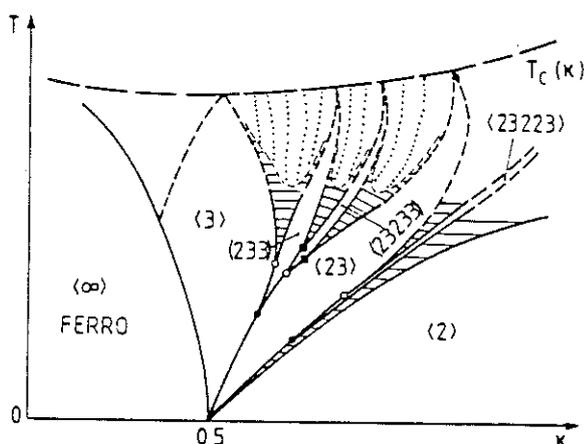


Fig 29 : diagramme de phase T versus J_2/J_1 calculé avec l'approximation de champ moyen^[32].

I - 2 - 3 Evolution des propriétés magnétiques en fonction de l'élément X

L'étude de l'évolution des propriétés magnétiques en fonction de l'élément X montre que :

- les températures d'ordre sont supérieures pour les composés à base de Silicium à l'exception des composés : PrRu_2Si_2 et HoRu_2Si_2 (figure 25).
- les caractéristiques des vecteurs de propagation sont conservées à savoir le caractère commensurable à longue période des structures magnétiques, les transitions ferromagnétique-antiferromagnétique, les structures antiferromagnétiques simples.
- le paramètre $J(0)$ est du même ordre de grandeur et de même signe.

La substitution du silicium par le germanium influe donc principalement sur le module des interactions d'échange et n'a pas beaucoup d'effet important sur la forme des interactions d'échange ($J(q)$). Les processus métamagnétiques sont similaires, que l'on considère le composé à base de silicium ou de germanium.

I - 3 Evolution des propriétés liées au champ cristallin

I - 3 - 1 Evolution des propriétés liées au champ cristallin en fonction du nombre d'électrons 4f de la terre rare

Dans toutes les séries étudiés le changement de direction du moment magnétique entre le plan de base et l'axe quaternaire suit l'évolution du signe du paramètre α_J caractéristique de la terre rare considéré. Pour $\alpha_J > 0$ le moment magnétique est dans le plan de base et pour $\alpha_J < 0$ le moment magnétique est selon l'axe c. (cas de holmium)

Dans la première partie de ce manuscrit nous avons suivi l'évolution du paramètre d'ordre deux de champ cristallin dans la série RNi_2Si_2 . Le paramètre V_{20} décroît avec l'augmentation du nombre d'électrons 4f. Pour la série RRu_2X_2 l'évolution du paramètre d'ordre deux de champ cristallin suit le comportement inverse. Nous avons déjà remarqué qu'il existe un écart entre les valeurs déduites des inverses de la susceptibilité et celles déduites des affinements. Ces écarts sont d'autant plus fort que les approximations faites sont contestables : il est difficile de conclure sur le comportement de V_{20} dans une série dans cette étude qualitative sans disposer de données plus précises et plus complètes.

I - 3 - 2 Evolution des propriétés liées au champ cristallin en fonction du métal de transition

Sur la figure 30 , nous avons reporté les courbes d'inverses de susceptibilité de $DyRu_2Si_2$, $DyCo_2Si_2$ et $DyNi_2Si_2$. L'amplitude de l'étagement en énergie des niveaux de champ cristallin est la plus grande pour les composés à base de ruthénium. Cette amplitude diminue pour les composés à base de cobalt puis la plus petite est celle observée pour les composés à base de nickel. Cette propriété se déduit à partir des écarts observés à la loi linéaire de type Curie-Weiss pour l'inverse de la susceptibilité dans le domaine paramagnétique (figure 30). Dès que l'on obtient la pente de l'ion libre on peut considérer que la plupart des niveaux de champ cristallin sont peuplés. Pour les courbes présentées, la pente de l'ion libre est observée pour $DyNi_2Si_2$ aux alentours de 150 K, pour $DyCo_2Si_2$, aux alentours de 200 K et pour $DyRu_2Si_2$ elle n'est pas observée. En résumé l'amplitude du champ cristallin diminue selon la séquence Ru, Co et Ni, c'est à dire quand le remplissage de la couche d augmente

La contribution des termes croisés des paramètres de champ cristallin suit une évolution inverse. Nous avons reporté sur la figure 31 le comportement de l'aimantation suivant les deux axes du plan de base juste au-dessus de T_N . Pour les composés à base de nickel l'anisotropie dans le plan de base est la plus grande. On remarque toutefois que la susceptibilité initiale dans le plan de base est la même quel que soit l'axe considéré. Cette remarque est en accord avec la symétrie des composés étudiés. Le mélange des fonctions d'onde de champ cristallin dû aux termes non diagonaux (V_{44} et V_{64}) augmente donc selon la séquence Ni, Co et Ru, ou du moins leurs effets se font plus sentir.

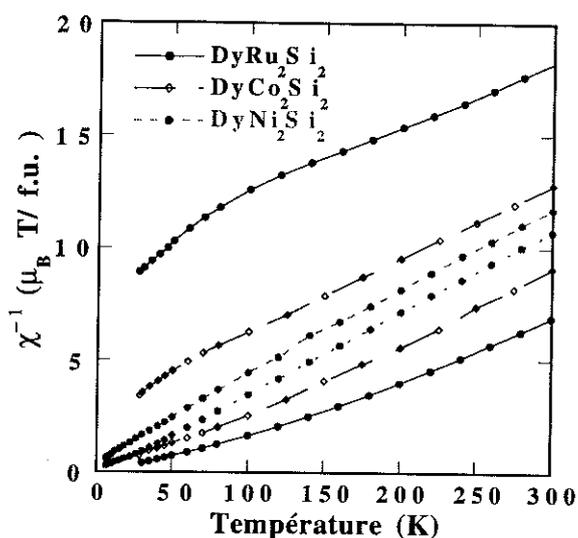


Fig 30 : courbes d'inverses de la susceptibilité des composés DyRu_2Si_2 , DyCo_2Si_2 et DyNi_2Si_2 .

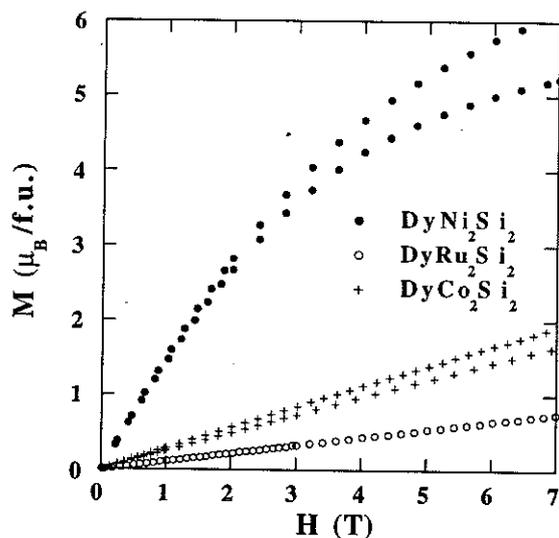


Fig 31 : courbes d'aimantation pour un champ appliqué selon les deux directions du plan de base juste au-dessus de la température d'ordre pour les composés DyRu_2Si_2 , DyCo_2Si_2 et DyNi_2Si_2 .

I - 3 - 3 Evolution des propriétés liées au champ cristallin en fonction de l'élément X

L'évolution des propriétés liées au champ cristallin en fonction de l'élément X n'influe pas sensiblement sur l'amplitude totale de l'étagement des niveaux de champ cristallin. Au premier chapitre de la partie II de ce manuscrit nous avons montré que l'étagement des niveaux des deux premiers niveaux dans DyRu_2X_2 était légèrement différent. Pour le composé à base de germanium le premier excité se rapproche du niveau fondamental. La substitution du silicium

par le germanium implique de petites perturbations sur la disposition relative des niveaux de champ cristallin.

Sur la figure 32, nous avons reporté les courbes d'aimantation à 1,5 K pour DyCo_2Ge_2 et DyCo_2Si_2 pour un champ appliqué selon l'axe de facile aimantation. On observe d'une part une légère diminution de la valeur de l'aimantation à saturation pour le composé DyCo_2Ge_2 et d'autre part la susceptibilité superposée est nettement plus forte. Il semble donc que la disposition relative et la composition précise des niveaux de champ cristallin se modifient suffisamment pour introduire une modulation du moment magnétique sous champ et un mélange des termes M_J, J .

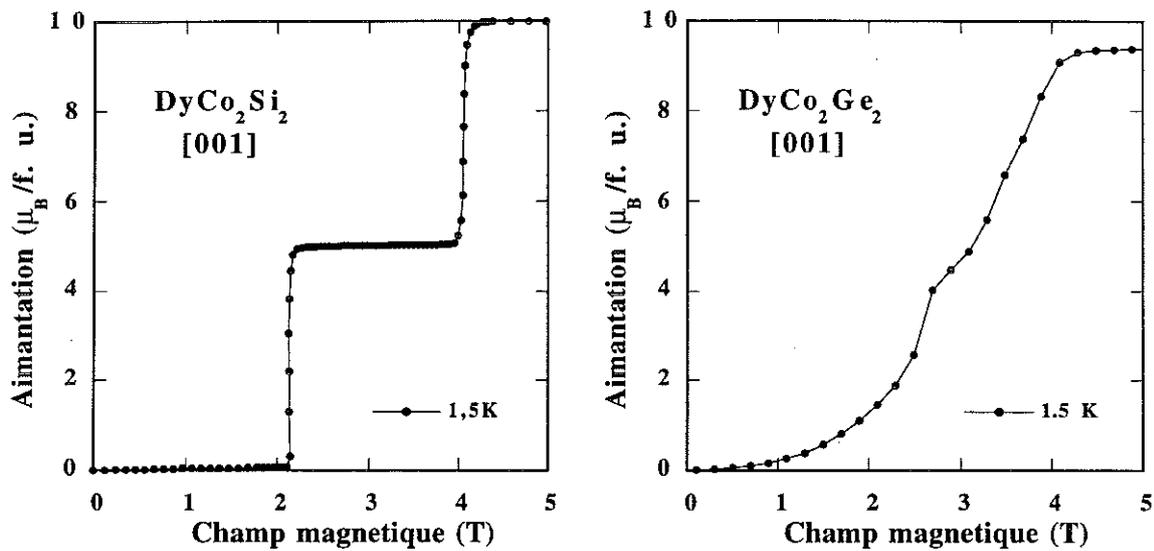


Fig 32: courbes d'aimantation pour un champ appliqué selon l'axe [001] à 1,5 K les composés DyCo_2Ge_2 et DyCo_2Si_2 .

Discussion

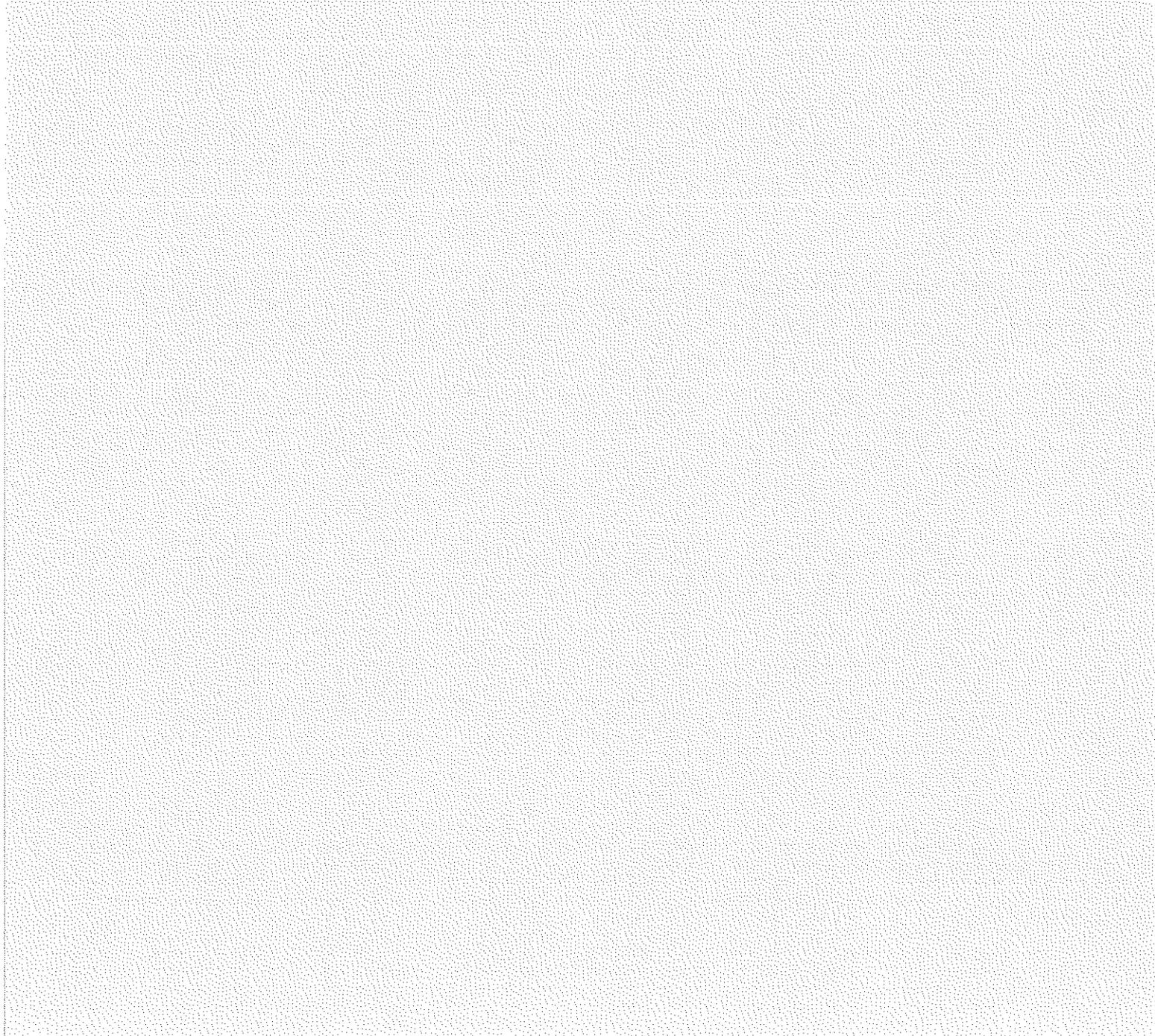
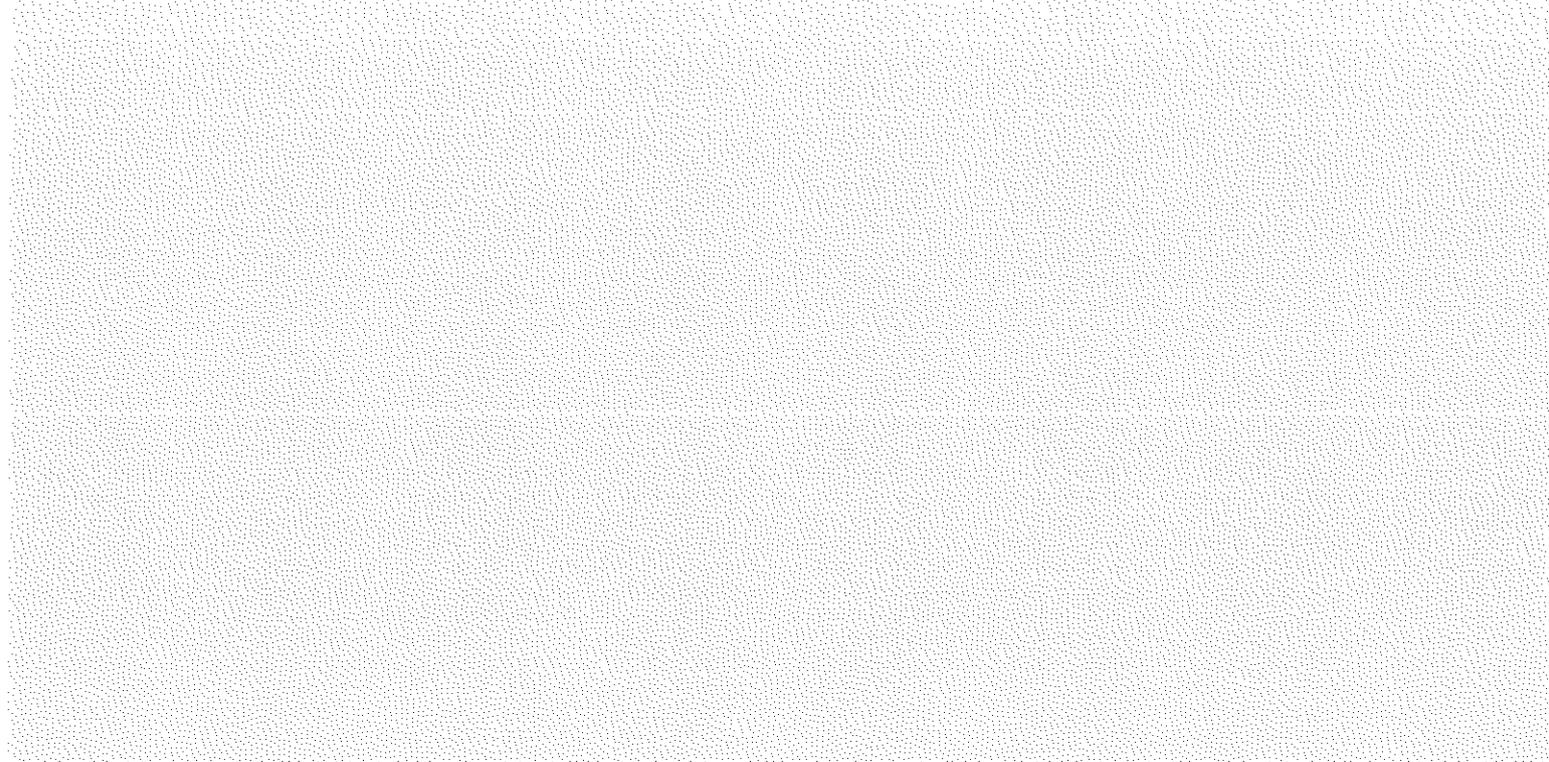
Dans cette dernière partie, nous avons mis en évidence la richesse des comportements magnétiques en faisant une étude comparative des séries RRu_2X_2 et RCO_2X_2 . L'étude de l'évolution des propriétés magnétiques en fonction du nombre d'électrons 4f de la terre rare a permis de montrer que : i) pour les terres rares légères dans les séries RRu_2X_2 les vecteurs de propagation incommensurables près de la température d'ordre, se bloquent, lorsque la température décroît, sur le vecteur de propagation (0, 0, 0). Les structures magnétiques sont ferromagnétiques. Pour les séries RCO_2X_2 le module du vecteur de propagation près de la température d'ordre est plus grand et les structures magnétiques à basse température sont antiferromagnétiques simples. ii) Pour les composés à base de terres rares lourdes, ces derniers sont soit antiferromagnétiques simples soit antiferromagnétiques à longue période. iii) En fonction de la valeur du rapport T_I/T_N , nous avons mis en évidence deux types de transition en champ nul. Le premier type de transition correspond en température décroissante à la réduction de la périodicité de la maille magnétique. Le second type de transition ne s'accompagne pas de la réduction de la maille magnétique. Cette hypothèse concerne les composés $DyRu_2X_2$ et $TbRu_2X_2$ ainsi que le composé $PrCo_2Si_2$ [59,60,61,62,91].

L'étude de l'évolution des propriétés magnétiques en fonction du métal de transition a permis de montrer que le changement de métal de transition influe directement sur la complexité des structures magnétiques en champ nul. Pour les séries à base de ruthénium les vecteurs de propagation décrivent des structures magnétiques à longue période à 0 K et pour les composés à base de cobalt les vecteurs de propagation décrivent des structures magnétiques à courte période à 0 K. Les interactions d'échange sont donc modifiées par le changement de métal de transition. L'amplitude de l'étagement des niveaux de champ cristallin est également modifiée. Dans ces séries la bande de conduction, qui joue un rôle fondamental dans ces interactions, est donc profondément modifiée par le métal de transition.

L'étude de l'évolution des propriétés magnétiques en fonction de l'élément X a permis de montrer que l'amplitude des interactions d'échange est modifiée par le changement de l'élément X. L'amplitude de l'étagement des niveaux de champ cristallin reste inchangée. Par contre, cette substitution conduit à une perturbation locale dans la description du schéma de champ cristallin.

Il est intéressant de remarquer que l'élément X est le premier voisin de la terre rare. On aurait pu s'attendre à une plus grande modification des propriétés magnétiques. Cependant, les petites modifications semblent suffisantes pour induire sur les courbes d'aimantation des composés à base de germanium une forte susceptibilité superposée au cours des processus d'aimantation. Il semble qu'il y ait pour ces composés une plus forte modulation des moments magnétiques.

Conclusion générale



Conclusion générale

Dans l'ensemble de ce manuscrit nous avons mis en évidence la richesse des comportements magnétiques dans les séries étudiées. Cette richesse ne nécessite pas d'autres ingrédients que la présence d'interactions magnétiques à longue portée et antagonistes d'une part, et d'anisotropie magnétocristalline d'autre part, même si d'autres couplages, non considérés ici, peuvent jouer un rôle. Elle est illustrée par une variété de comportement qui sont résumés ci-dessous et qui ouvrent, pour certaines, de nouvelles perspectives.

Dans les deux premières parties de ce manuscrit nous avons approfondi l'étude de deux composés : DyNi_2Si_2 et TbRu_2Ge_2 . Ces deux composés, de par la forte anisotropie magnétocristalline - qui confine les moments selon l'axe c et confère un caractère fortement uniaxial au comportement magnétique - sont des systèmes de type Ising.

Le processus métamagnétique le plus courant est le renversement successif des moments antiparallèles au champ magnétique appliqué ("spin-flip"). Nous avons illustré ce processus à travers l'étude de DyNi_2Si_2 (structure magnétique à longue période) et à travers l'étude de DyCo_2Si_2 (structure magnétique à courte période). Les processus métamagnétiques sont caractérisés sur les courbes d'aimantation par des sauts multiples de l'aimantation. L'amplitude de ces sauts correspond à une variation de l'aimantation de $2M_S/N$.

A travers l'étude de TbRu_2Ge_2 nous avons mis en évidence, pour la première fois, l'existence de phases mixtes dans ces systèmes. La possible existence de moments nuls sur un nombre réduit de sites magnétiques a permis de mettre en évidence un nouveau type de processus métamagnétique. Ce processus se traduit, lors d'une transition de phase sous champ, par le passage d'un moment de l'état d'aimantation $0 \mu_B$ vers l'état d'aimantation $+M_S$ ou par le passage d'un moment de l'état $-M_S$ vers l'état d'aimantation $0 \mu_B$. Les courbes d'aimantation sont également caractérisées par des sauts multiples, mais ici l'amplitude des sauts s'accompagne d'une variation de l'aimantation de M_S/N .

Dans la dernière partie nous avons étudié le comportement magnétique du composé ErRu_2Si_2 . En raison de la très forte anisotropie magnétocristalline qui confine les moments dans le plan de base, ce composé est de type X-Y. La complexité des structures magnétiques est

Conclusion générale

accrue : les processus métamagnétiques sont à deux dimensions. Les composés de ces séries de type X-Y ne semblent pourtant pas présenter de comportements métamagnétiques X - Y aussi riches que ceux étudiés dans les systèmes de type Ising.

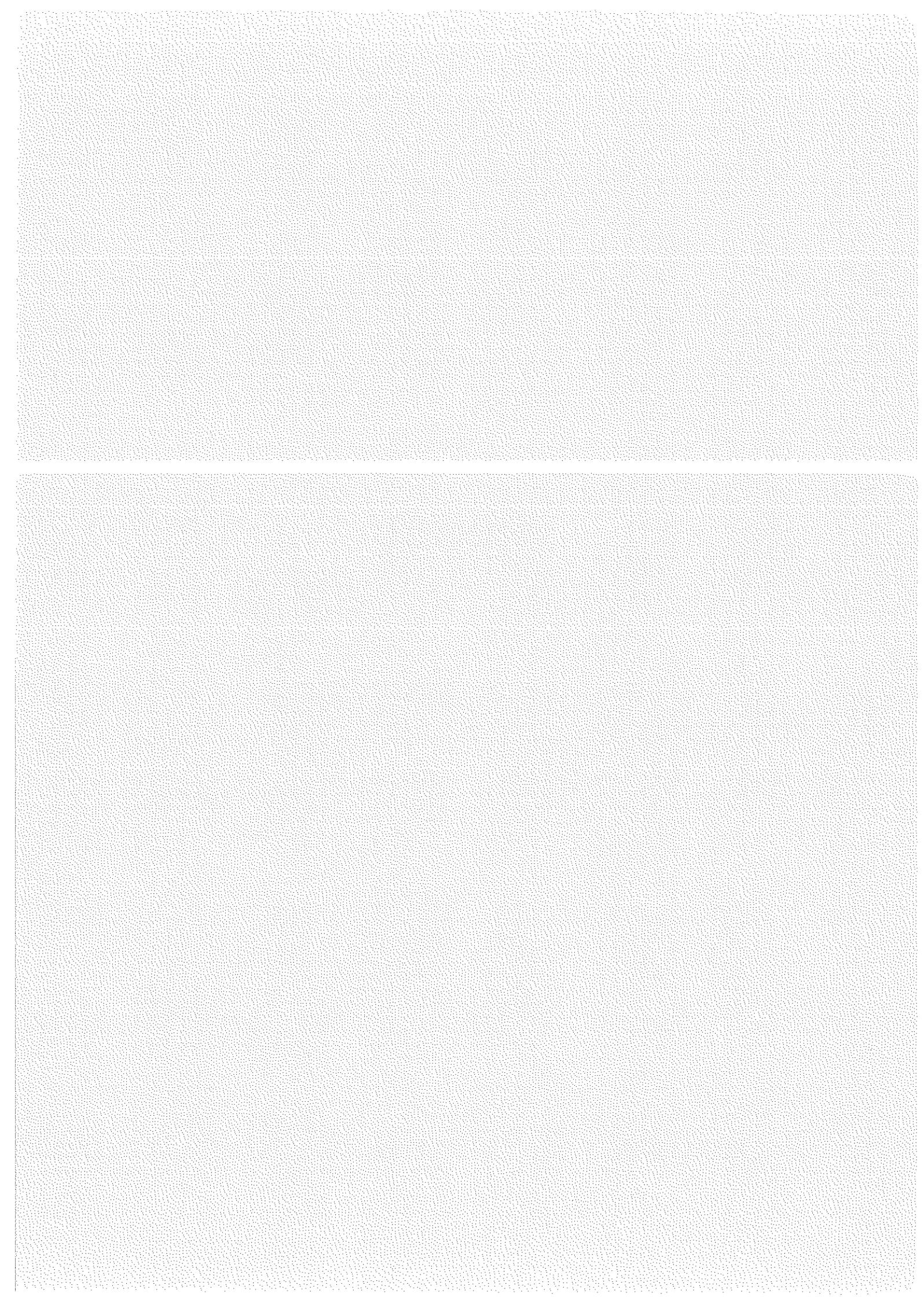
A travers l'étude sur monocristal du composé GdRu_2Ge_2 nous avons mis en évidence, par contre, la très grande richesse et complexité des phénomènes magnétiques dans les systèmes à faible anisotropie d'origine magnétocristalline. Cette étude a permis de montrer l'existence de comportements à sauts multiples (avec une variation de l'aimantation de l'ordre de plusieurs $\mu_B/\text{f.u.}$) et l'existence d'une anisotropie non négligeable entre l'axe c et le plan de base dont l'origine réside dans les interactions d'échange. Par ailleurs, plusieurs points particuliers incompris ouvrent la voie à des études ultérieures. Sur les diagrammes de phases présentés, on remarque que les vecteurs de propagation proche de T_N sont différents sous champ et que les champs critiques de saturation sont différents. On s'attend à ce que $J_{zz}(\mathbf{Q})$ soit différent de $J_{xx}(\mathbf{Q})$, cette explication en termes d'anisotropie des interactions d'échange permet de comprendre la différence entre les valeurs de champs critiques de saturation. Cependant, en appliquant la théorie de Nagamiya à ce système, on calcule un champ critique de saturation négatif ($J(0)$ est supérieur à $J(\mathbf{Q})$). Les valeurs $J(0)$ et $J(\mathbf{Q})$ expérimentales sont incompatibles avec l'apparition d'un ordre antiferromagnétique. Cette incohérence ne peut être exclusivement attribuable à l'anisotropie des interactions d'échange. Il en résulte que dans ce système l'ordre ferromagnétique devrait apparaître dans le domaine d'ordre. Une étude approfondie des mécanismes métamagnétiques dans ce composé et une étude précise de l'origine de l'anisotropie dans les composés GdRu_2X_2 pourrait conduire à des résultats aussi surprenants que ceux obtenus pour les composés TbRu_2X_2 .

L'étude expérimentale faite sur les composés DyRu_2X_2 nous a permis de conclure que très certainement, comme pour les composés TbRu_2X_2 , l'introduction de phases mixtes dans les processus métamagnétiques, pourrait expliquer les courbes d'aimantation, de susceptibilité et l'anomalie à basse température observée sur les courbes de capacité calorifique. Pour les composés TbRu_2X_2 , l'origine de ces phases mixtes, a été attribué à l'existence d'un singulet non magnétique fondamental. Pour les composés DyRu_2X_2 , une telle explication est impossible : le dysprosium est un ion "Kramers". En introduisant l'hypothèse d'une forte modulation du module du moment du dysprosium (nous avons déjà vu que cette dernière était possible lorsque nous avons comparé les courbes d'aimantation de DyCo_2Si_2 avec celles de DyCo_2Ge_2) on peut concevoir l'existence de plusieurs états du moments magnétiques : $\pm M_S$ et $\pm m$ où le module de m est inférieur à celui de M_S . Une étude précise du diagramme de phase (structures sous champ) et du champ cristallin sont nécessaires pour mieux comprendre les phénomènes magnétiques dans ces composés à base de dysprosium.

Lors de l'étude de la capacité calorifique magnétique de NdRu_2Ge_2 nous avons mis en évidence la possible existence de fluctuations magnétiques non négligeables dans ce système. Une étude des fluctuations magnétiques utilisant les muons a déjà été faite pour le composé PrCo_2Si_2 ^[91]. Les auteurs se sont intéressés aux transitions de phases en champ nul et sous champ. Leur étude montre que le temps de relaxation change aux champs critiques et températures critiques. Ce type d'étude pourrait conduire à d'autres études et pourrait permettre de comprendre les phénomènes caractérisants les transitions de phases. Une étude approfondie de la dynamique sous champ pourrait permettre de comprendre les phénomènes d'hystérésis. En effet, les affinements obtenus, à partir du Modèle de Champ Moyen Périodique, ne

permettent pas de rendre compte de l'hystérésis observée sur les courbes d'aimantation. Une explication en terme de champ cristallin et d'interaction d'échange RKKY ne suffit pas à la compréhension de ces phénomènes.

Annexe



Annexe

Inverse de la susceptibilité dans le domaine paramagnétique

Sans interactions d'échange entre les ions de Terres Rares on peut écrire la susceptibilité magnétique comme suit :

$$\chi_{\alpha^0} = (\mu_B g_J)^2 \sum_i -2 \sum_{j \neq i} \frac{|\langle i | J_{\alpha} | j \rangle|^2}{E_i - E_j} + \frac{1}{k_B T} |\langle i | J_{\alpha} | i \rangle|^2$$

où $\alpha = //$ ou \perp et $p_i, |i\rangle, |j\rangle, E_i$ et E_j sont respectivement la population du niveau i , les fonctions d'onde et les énergies et enfin J_{α} est la projection de J selon H .

Le développement de cette relation en puissance de $1/T$ à haute température conduit à la relation suivante :

$$\chi_{\alpha^0} = \frac{C^{(1)}}{T} \left(1 - \frac{1}{k_B T} \text{Tr} \frac{H_{CC} q O_{2\alpha}(J)}{J(J+1)(2J+1)} \right) + O(1/T^3)$$

où $C^{(1)}$ est la constante de Curie et $q O_{2\alpha}$ l'opérateur de Stevens quand l'axe de quantification est parallèle à la direction α . Après simplifications on obtient :

$$\frac{1}{\chi_{//}^0} = \frac{T}{C^{(1)}} + \frac{AB_{20}}{C^{(1)}} + O(1/T) \quad \text{et} \quad \frac{1}{\chi_{\perp}^0} = \frac{T}{C^{(1)}} - \frac{AB_{20}}{2C^{(1)}} + O(1/T)$$

où $A = (2J-1)(2J+3) / (5k_B)$.

Maintenant, si on considère que les moments de terres rares sont, dans le domaine paramagnétique, couplés par une interaction d'échange isotrope alors $M_{\alpha} = \chi_{\alpha} H_{\alpha}$ en champ faible avec $\chi_{\alpha} = \chi_{\alpha^0} / (1 - n \chi_{\alpha^0})$ où n est le coefficient d'échange paramagnétique.

Finalement l'inverse de la susceptibilité s'écrit en fonction du paramètre d'ordre deux et de n comme suit :

$$\frac{1}{\chi_{\perp}^0} = \frac{T}{C^{(1)}} - n - \frac{AB_{20}}{2C^{(1)}} + O(1/T) \text{ et } \frac{1}{\chi_{//}^0} = \frac{T}{C^{(1)}} - n + \frac{AB_{20}}{C^{(1)}} + O(1/T)$$

Références

[Illegible text due to heavy noise]

[Illegible text due to heavy noise]

Références

- 1 : Garnier, A., D. Gignoux and D. Schmitt, 1995, *J. Magn. Magn. Mater.* **145**, 67
- 2 : Barandiaran, J.M., D. Gignoux, D. Schmitt, J.C. Gomez-Sal and J. Rodriguez @ Fernandez, 1987, *J. Magn. Magn. Mater.* **69**, 61
- 3 : Blanco, J.A., R.M. Nicklow and D. Schmitt, 1995, *Phys. B* **213&214**, 327
- 4 : Blanco, J.A., D. Schmitt and J.C. Gomez-Sal, 1992, *J. Magn. Magn. Mater.* **116**, 128
- 5 : Blanco, J.A., D. Gignoux and D. Schmitt, 1992, *Phys. Rev. B* **45**, 2529
- 6 : Blanco, J.A., D. Gignoux, D. Schmitt and C. Vettier, 1991, *J. Magn. Magn. Mater.* **97**, 4
- 7 : Blanco, J.A., D. Gignoux and D. Schmitt, 1992, *Z. Phys. B - Cond. Matter* **89**, 343
- 8 : Coqblin, B., 1977, in "The Electronic Structure of Rare Earth Metals and Alloys", (Academic Press, London)
- 9 : Kasuya, T., 1956, *Progr. Theor. Phys.* **16**, 45
- 10 : Rudermann, M.A. and C. Kittel, 1954, *Phys. Rev.* **96**, 99
- 11 : Yoshida, K., 1957, *Phys. Rev.* **106**, 893
- 12 : Barandiaran, J.M., D. Gignoux, D. Schmitt, J.C. Gomez-Sal, J. Rodriguez Fernandez, P. Chieux and J. Schweizer, 1988, *J. Magn. Magn. Mater.* **73**, 233
- 13 : Blanco, J.A., D. Gignoux and D. Schmitt, 1991, *Phys. Rev. B* **43**, 13145
- 14 : Szytula, A., W. Bazela and J. Leciejewicz, 1983, *Solid State Communications* **48**, 1053

Références

- 15** : Szytula, A. and J. Leciejewicz, 1989, in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Vol. **12**, ed. eds. K.A. Gschneidner Jr and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam) p. 133
- 16** : Bouvier, M., P. Lethuillier and D. Schmitt, 1991, Phys. Rev. B **43**, 13137
- 17** : Ball, A.R., D. Gignoux, D. Schmitt and F.Y. Zhang, 1993, Phys. Rev. B **47**, 11887
- 18** : Ball, A.R., D. Gignoux, D. Schmitt and F.Y. Zhang, 1995, J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 1121
- 19** : Ball, A.R., D. Gignoux, J. Rodriguez Fernandez and D. Schmitt, 1994, J. Magn. Magn. Mater. **137**, 281
- 20** : Ball, A.R., D. Gignoux, D. Schmitt, F.Y. Zhang and P. Burlet, 1994, J. Magn. Magn. Mater. **130**, 317
- 21** : Ball, A.R., D. Gignoux, A.P. Murani and D. Schmitt, 1993, Physica B **190**, 214
- 22** : Barthem, C.M.T.S., D. Gignoux, A. Nait-Saada and D. Schmitt, 1988, Phys. Rev. B **37**, 1733
- 23** : Shigeoka, T., A. Garnier, D. Gignoux, D. Schmitt, F.Y. Zhang and P. Burlet, 1994, J. Phys. Soc. Jpn **63**, 2731
- 24** : Ito, M., H. Deguchi, K. Takeda and Y. Hashimoto, 1993, J. Phys. Soc. Jpn **62**, 3019
- 25** : Hashimoto, Y., T. Shigeoka, N. Iwata, H. Yoshizawa, Y. Ohara, M. Nishi, A. Murata, M. Ohashi, H. Onodera and Y. Yamaguchi, 1993, Japanese Journal of Applied Physics **32 Suppl. 3**, 338
- 26** : Hashimoto, Y., T. Shigeoka, N. Iwata, H. Yoshizawa, Y. Oohara and M. Nishi, 1995, J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 903
- 27** : Herpin, A., 1968, "Théorie du Magnétisme", Presses Universitaires de France (1968) Paris
- 28** : Koster, G.F., J.O. Dimmock, W. R.G. and S. H., 1963, "Properties of the thirty-two groups", MIT Press, Cambridge
- 29** : Orlov, V.G., 1986, J. Magn. Magn. Mater. **61**, 337
- 30** : Newman, D.J., 1971, Adv. phys. **20**, 197
- 31** : Divis, M., 1991, Physic state of solid **164**, 227
- 32** : Selke, W., 1988, Phys. Reports **170**, 213

- 33** : Bak, P. and J. von Boehm, 1980, Phys. Rev. B **21**, 5297
- 34** : Bak, P., 1981, Phys. Rev. Let. **46**, 791
- 35** : Bak, P., 1982, Rep. Prog. Phys. **45**, 587
- 36** : Mashiyama, H., 1983, J. phys. C : Solid State Physic **16**, 187
- 37** : Date, M., 1988, J. Phys. Soc. Jap. **57**, 3682
- 38** : Date, M., 1990, J. Magn. Magn. Mater. **90-91**, 1
- 39** : Iwata, N., 1990, J. Magn. Magn. Mater. **86**, 225
- 40** : Gignoux, D. and D. Schmitt, 1993, Phys. Rev. B **48**, 12682
- 41** : Gignoux, D. and D. Schmitt, 1995, J. All. Comp. **225**, 423
- 42** : Morin, P. and D. Schmitt, 1990, "Ferromagnetic Materials", Ed. W. P. Wohlfarth and K. H. J. Bushov, North Holland **Vol. 5, Chap. 1**,
- 43** : Garnier, A., D. Gignoux, D. Schmitt and T. Shigeoka, 1995, Phys. B **212**, 343
- 44** : Andreani, B., G.L.F. Fraga, A. Garnier, D. Gignoux, D. Maurin, D. Schmitt and T. Shigeoka, 1995, J. Phys. : Condensed Matter **7**, 1889
- 45** : Bouvier, M., G.L.F. Fraga, A. Garnier, D. Gignoux, D. Schmitt and T. Shigeoka, 1996, Europhysics Letters **33**, 647
- 46** : Salgueiro da Silva, M.A., J.B. Sousa, B. Chevalier, J. Etourneau, E. Gmelin and W. Schnelle, 1995, Phys. Rev. B **52**,
- 47** : Szytula, A., 1991, in "Handbook of Magnetic Materials", Vol. **6**, ed. eds. K.H.J. Buschow (North-Holland, Amsterdam) Chap. 2, p. 85
- 48** : Lounasmaa, O.V., 1967, ed. Freedman A. J. et Frankel R. B. (New York : Academic)
- 49** : Tomala, K., J.P. Sanchez and R. Kmiec, 1989, J. Phys. : Condensed Matter **1**, 4415
- 50** : Gerstein, B.C., F.J. Jelinek and S.F. H., 1962, Phys. Rev. Let. **8**, 425
- 51** : Slaski, M., A. Szytula, J. Leciejewicz and A. Zygmunt, 1984, J. Magn. Magn. Mater. **46**, 114
- 52** : Kawano, S., T. Shigeoka, N. Iwata, S. Mitani and Ridwan, 1993, J. All. Comp. **193**, 303
- 53** : Yakinthos, J.K. and E. Roudaut, 1986, Journal de Physique **47**, 1239

Références

- 54** : Ball, A., 1994, Thèse doctorale de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, France
- 55** : Ball, A.R., 1993, Thesis (University of Grenoble, France) unpublished.
- 56** : Shigeoka, T., S. Kawano, N. Iwata and H. Fujii, 1992, Phys. B **180-181**, 82
- 57** : Shigeoka, T., N. Iwata, A. Garnier, D. Gignoux, D. Schmitt and F.Y. Zhang, 1995, J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 901
- 58** : Shigeoka, T., M. Eguchi, S. Kawano and N. Iwata, 1995, phys. B **213-214**, 315
- 59** : Shigeoka, T., N. Iwata, H. Fujii, T. Okamoto and Y. Hashimoto, 1987, J. Magn. Magn. Mat. **70**, 239
- 60** : Shigeoka, T., H. Fujii, K. Yonenobu, K. Sugiyama and M. Date, 1989, J. Phys. Soc. Jpn **58**, 394
- 61** : Shigeoka, T., N. Iwata, Y. Hashimoto, Y. Andoh and H. Fujii, 1989, Phys. B **156-157**, 741
- 62** : Motokawa, M., H. Nojiri and Y. Endoh, 1992, Phys. B **177**, 279
- 63** : Wada, H., H. Nakura, K. Yoshimura, M. Shiga and Y. Nakamura, 1987, J. Magn. Magn. Mater. **70**, 129
- 64** : Yoshinura, K., M. Shiga and Y. Nakamura, 1986, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 3585
- 65** : Ritter, C., S.H. Kilcoyne and R. Cywinski, 1991, J. Phys. Condns. Matter. **3**, 727
- 66** : Deportes, J., R. Lemaire, B. Ouladdiaf, E. Rouault and F. Sayetat, 1987, J. Magn. Magn. Mater. **70**, 191
- 67** : Ballou, R., J. Deportes, R. Lemaire and B. Ouladdiaf, 1987, J. Magn. Magn. Mater. **70**, 129
- 68** : Rossat-Mignod, J., P. Burlet, H. Bartholin, O. Vogt and R. Lagnier, 1980, J. Phys. C. **13**, 6381
- 69** : Lacroix, C., 1991, J. Magn. Magn. Mater. **100**, 90
- 70** : Vinokurova, L., V. Ivanov and A. Szytula, 1991, J. Magn. Magn. Mater. **99**, 193
- 71** : Vinokurova, L., V. Ivanov and A. Szytula, 1992, J. Magn. Magn. Mater. **111**, L235
- 72** : Garnier, A., D. Gignoux, N. Iwata, D. Schmitt, T. Shigeoka and F.Y. Zhang, 1995, J. Magn. Magn. Mater. **140-144**, 897

- 73** : Hamada, R., T. Takeuchi, T. Taniguchi, S. Kawarazaki and Y. Miyako, 1995, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 907
- 74** : Garnier, A., D. Gignoux, N. Iwata, D. Schmitt, T. Shigeoka and F.Y. Zhang, 1995, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 899
- 75** : Garnier, A., D. Gignoux, D. Schmitt and T. Shigeoka, 1995, unpublished
- 76** : Zhang, F.Y., 1992, Thesis (University of Grenoble, France) unpublished.
- 77** : Nagamiya, T., K. Nagata and Y. Kitano, 1962, *Progr. Theor. Phys.* **27**, 1253
- 78** : Shigeoka, T., N. Iwata and H. Fujii, 1992, *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107**, 1229
- 79** : Sousa, J.B., M.M. Amado, R.P. Pinto, M. Salgueiro Silva, M.E. Braga, B. Chevalier and J. Etourneau, 1992, *J. Magn. Magn. Mater.* **111**, 239
- 80** : Slaski, M., J. Kurzyk, A. Szytula, B. Dunlap, Z. Sungaila and A. Umezawa, 1988, *Journal de Physique* **49**, C8
- 81** : Hiebl, K., C. Horvath, P. Rogl and M.J. Sienko, 1983, *J. Magn. Magn. Mater.* **37**, 287
- 82** : Slaski, M., J. Leciejewicz and A. Szytula, 1983, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **39**, 268
- 83** : Szytula, A., A. Oles, M. Perrin, M. Slaski, W. Kwok, Z. Sungaila and B.D. Dunlap, 1987, *J. Magn. Magn. Mater.* **69**, 305
- 84** : Ivanov, V., L. Vinokurova and A. Szytula, 1993, *J. All. Comp.* **201**, 109
- 85** : Kawano, S. and T. Shigeoka, 1995,
- 86** : Szytula, A., J. Leciejewicz, W. Bazela, H. Ptasiwicz-Bak and A. Zygmunt, 1987, *J. Magn. Magn. Mater.* **69**, 299
- 87** : Yakinthos, J.K., M. Bogé, C. Jeandey and J.L. Oddou, 1987, *Solid State Communications* **61**, 427
- 88** : Boge, M., C. Jeandey, J.L. Oddou and J.K. Yakinthos, 1988, *Journal de Physique* **49**, C8
- 89** : Yakinthos, J.K. and E. Roudaut, 1987, *J. Magn. Magn. Mater.* **68**, 90
- 90** : Pinto, H., M. Melamud, M. Kuznietz and H. Shaked, 1985, *Phys. Rev. B* **31**, 508

Références

- 91** : Motokawa, M., H. Nojiri, M. Uchi, K. Nishiyama and K. Nagamine, 1990, J. Magn. Magn. Mater. **90-91**, 773
- 92** : Shigeoka, T., N. Iwata, Y. Hashimoto, Y. Andoh and H. Fujii, 1988, J. Physique **49**, C8
- 93** : Iwasa, K., N. Wakabayashi, T. Takabatake, H. Fujii and T. Shigeoka, 1994, J. Phys. Soc. Jpn **63**, 127
- 94** : Vinokurova, L., V. Ivanov and A. Szytula, 1992, J. All. Comp. **190**, L23
- 95** : Kolenda, M., A. Szytula and A. Zygmunt, 1982, in "Crystalline Electric Field Effects in f-Electron Magnetism", ed. eds. R.P. Guertin, W. Suski and Z. Zolnierek (Plenum, New-York) p. 309
- 96** : Shigeoka, T., A. Garnier, D. Gignoux, D. Schmitt, F.Y. Zhang and J. Voiron, 1995, Phys. B **211**, 118

Table des matières

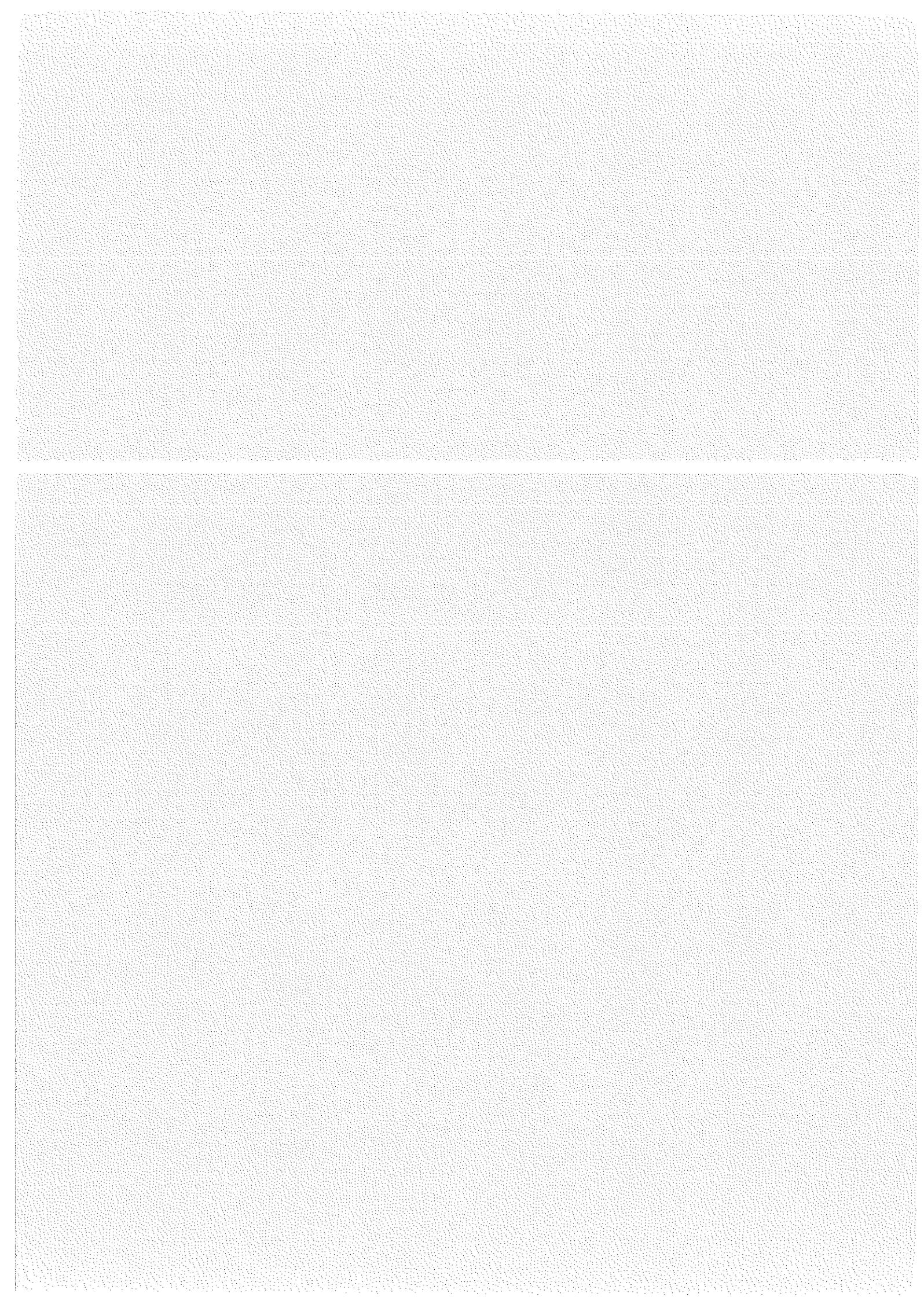


Table des matières

Introduction générale	3
Partie I : DyNi₂Si₂	7
Introduction	9
Chapitre I : Résultats expérimentaux	11
I - 1 Capacité calorifique	12
I - 2 Diffusion inélastique de neutrons	14
I - 2 - 2 <i>Analyse des résultats expérimentaux</i>	15
I - 3 Diffraction neutronique en champ nul	19
I - 3 - 1 <i>Diffraction neutronique sur poudre</i>	19
I - 3 - 2 <i>Diffraction neutronique sur monocristal</i>	21
I - 4 Susceptibilité et aimantation dans le domaine paramagnétique	22
I - 4 - 2 <i>Inverse de la susceptibilité</i>	22
I - 5 Susceptibilité et aimantation dans le domaine d'ordre	23
I - 5 - 1 <i>Susceptibilité selon les trois Axes</i>	23
I - 5 - 2 <i>Aimantation selon l'axe [001]</i>	24
I - 5 - 3 <i>Aimantation selon les axes binaires</i>	26
I - 6 Discussion	27
Chapitre II : Analyse des résultats dans le domaine paramagnétique	29
II - 1 Formalisme et théorie du champ cristallin	29
II - 1 - 1 <i>Le Hamiltonien perturbateur</i>	29
II - 1 - 2 <i>Calcul des éléments de matrice et expression du Hamiltonien pour le système étudié</i>	30
II - 2 Méthode de recherche et détermination des paramètres de champ cristallin	32
II - 2 - 1 <i>Définition de la problématique</i>	32
II - 2 - 2 <i>Méthode de recherche des paramètres de champ cristallin</i>	33
II - 2 - 2 <i>Analyse dans le domaine paramagnétique</i>	35
II - 3 Evolution des paramètres de champ cristallin	40
Chapitre III : Analyse des résultats dans le domaine d'ordre	43
III - 1 Frustration des interactions d'échange	43
III - 2 Le modèle de champ moyen périodique autocohérent	45
III - 2 - 1 <i>Hamiltonien total</i>	45
III - 2 - 2 <i>Grandeurs thermodynamiques</i>	46

III - 3 Résultats quantitatifs	48
III - 3 - 1 Capacité calorifique magnétique	48
III - 3 - 2 Aimantation et susceptibilité	51
Conclusion	57
Partie II : Existence de "structures magnétiques mixtes" dans les composés TbRu₂X₂ et DyRu₂X₂	61
Introduction	63
Chapitre I : Mise en évidence expérimentale	64
I - 1 Capacité calorifique et entropie magnétique	64
I - 1 - 1 Capacité calorifique	64
I - 1 - 2 Entropie magnétique	67
I - 2 Structure magnétique en champ nul	69
I - 3 Aimantation et susceptibilité	75
I - 3 - 1 Susceptibilité	75
I - 3 - 1 Aimantation	77
I - 3 Mesures de résistivité	80
I - 4 TbRu ₂ Ge ₂ : diffraction neutronique sur monocristal	81
I - 4 - 1 TbRu ₂ Ge ₂ : diffraction neutronique sur monocristal	81
I - 4 - 2 Phase I (2 K, 0 T)	82
I - 4 - 3 Phase II (2 K, 0,5 T)	84
I - 4 - 4 Phase III (2 K, 1 T)	86
I - 4 - 5 Phase IV (2 K, 1,2 T)	87
I - 4 - 6 Phase V (2 K, 1,7 T)	89
I - 5 Discussion	90
Chapitre II : Analyse	92
II - 1 Champ cristallin	93
II - 2 Simulations du système	96
II - 2 - 1 Structure magnétique pour $T < T_t$	96
II - 2 - 2 Evolution sous champ de cette structure	98
II - 2 - 3 Evolution en température	99
II - 2 - 4 Evolution sous champ de la structure pour $T > T_t$	102
Conclusion	104
Partie III : Richesse des comportements magnétiques dans les séries RRu₂X₂ et RCo₂X₂	108
Chapitre I : Diagrammes de phase et processus métamagnétiques récurrents dans les séries étudiées	110
I - 1 Systèmes de type Ising	110
I - 1 - 1 DyCo ₂ Si ₂	110
I - 1 - 1 - 1 Capacité calorifique totale	111
I - 1 - 1 - 2 Résultats dans le domaine paramagnétique	111
I - 1 - 1 - 3 Résultats dans le domaine d'ordre	112
I - 1 - 2 NdRu ₂ Ge ₂	117
I - 1 - 2 - 1 Capacité calorifique et entropie magnétique	117
I - 1 - 2 - 2 Résultats dans le domaine paramagnétique	118
I - 1 - 2 - 3 Résultats dans le domaine d'ordre	119
I - 1 - 3 Discussion	122
I - 2 Système de type X-Y : ErRu ₂ Si ₂	123
I - 2 - 1 Capacité calorifique et entropie magnétique	123
I - 2 - 2 Résultats dans le domaine paramagnétique	124
I - 2 - 3 Aimantation et diagramme de phase	125

I - 3 Systèmes à faible anisotropie : GdRu ₂ Ge ₂	127
<i>I - 3 - 1 Capacité calorifique et entropie magnétique</i>	127
<i>I - 3 - 2 Résultats dans le domaine paramagnétique</i>	128
<i>I - 3 - 3 Résultats dans le domaine d'ordre</i>	129
I - 3 - 3 - 1 Susceptibilité	129
I - 3 - 3 - 2 Aimantation et diagramme de phase	130
<i>I - 3 - 3 Discussion</i>	132
Chapitre II : Etude comparative des séries RRu₂X₂ et RCo₂X₂	134
I - 1 Présentation des tableaux	134
I - 2 Evolution des propriétés liées aux interactions d'échange	139
<i>I - 2 - 1 Evolution des propriétés magnétiques en fonction du nombre d'électrons 4f de la terre rare</i>	139
<i>I - 2 - 2 Evolution des propriétés magnétiques en fonction du métal de transition</i>	141
<i>I - 2 - 3 Evolution des propriétés magnétiques en fonction de l'élément X</i>	144
I - 3 Evolution des propriétés liées au champ cristallin	144
<i>I - 3 - 1 Evolution des propriétés liées au champ cristallin en fonction du nombre d'électrons 4f de la terre rare</i>	144
<i>I - 3 - 2 Evolution des propriétés liées au champ cristallin en fonction du métal de transition</i>	144
<i>I - 3 - 3 Evolution des propriétés liées au champ cristallin en fonction de l'élément X</i>	146
Discussion	149
Conclusion générale	151
Annexe : Inverse de la susceptibilité dans le domaine paramagnétique	160
Références	164
Table des matières	172

