THÈSE

présentée à

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

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3eme CYCLE

par

ROSE MARIE GALERA

SUJET

PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES RMg_3 ET $RInAg_2$: COMPARAISON ENTRE LE CERIUM ET LES TERRES RARES NORMALES

Soutenue le 19 janvier 1982 devant la Commission d'Examen

MM.	G. AUBERT	Président
	B. COQBLIN	
	M. CYROT	
	R. MAYNARD	Examinateurs
	A.P. MURANI	
	J. PIERRE	

Ce travail a été effectué au Laboratoire Louis Néel du C.N.R.S. de Grenoble.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur Barbier pour m'avoir acceptée au Laboratoire ainsi qu'à Monsieur Schlenker, Directeur du Laboratoire.

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

Il m'est agréable de remercier Messieurs Coqblin, Cyrot et Maynard de l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude en acceptant de faire partie du jury.

Jacques Pierre a défini le sujet et dirigé ce travail. Je le remercie sincèrement pour l'aide constante que j'ai trouvée auprès de lui.

Une partie importante de ce travail a été effectuée avec la collaboration appréciée et sympathique d'Amir Murani. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance.

Les mesures de susceptibilité et de résistivité ont été faites grâce à l'aide précieuse de Messieurs Lethuillier, Genna et Maeder que je remercie bien sincèrement.

Pour les nombreuses discussions que nous avons eues et leurs conseils qui ont beaucoup contribué à la rédaction de ce mémoire, je remercie chaleureusement Claudine Lacroix, Mireille Lavagna et Dominique Givord.

Gislaine Menéroud a assuré avec beaucoup de soin et de gentillesse la dactylographie de cette thèse et c'est avec plaisir que je la remercie. Je remercie également Madame Trévisson pour l'édition de ce mémoire.

Enfin, je n'oublierai pas tous les membres du Laboratoire chercheurs et techniciens pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée. Je leur exprime à tous ma sympathie.

INTRODUCTION

Dans les composés intermétalliques de terres rares normales il existe généralement une distinction très claire entre les électrons de la couche 4f responsables du magnétisme et les électrons de la bande de conduction. La couche 4f reste en effet très localisée autour du noyau et le niveau 4f se situe loin du niveau de Fermi. L'interaction électrons 4f-bande de conduction responsable des interactions indirectes du type Ruderman-Kittel est traitée par un Hamiltonien d'échange classique. Toutefois un certain nombre de terres rares dont le niveau 4f est proche du niveau de Fermi peuvent présenter des propriétés anormales (COQ 80). Parmi celles-ci le cérium pur ainsi que plusieurs composés dé cérium (LAW 80) ont un comportement anormal allant de l'effet Kondo ($CeAl_2$) aux valences intermédiaires.

Un des buts de ce travail est la comparaison des propriétés du cérium et des terres rares légères dans les phases cubiques RMg_3 et $RInAg_2$ où R est une terre rare. les phases RM_3 (M = Sn, In, Pb) du type $AuCu_3$ ont fait l'objet d'études intensives (LET 76). En effet la dilution de la terre rare dans ces phases est telle que les interactions indirectes entre les moments sont suffisamment faibles pour ne pas trop perturber l'étude des couplages locaux 4f-bande de conduction. Par contre peu d'études antérieures ont été consacrées aux composés RMg_3. De plus, nous avons synthétisé de nouveaux composés, $RInAg_2$, dont la composition est semblable à celle des phases d'Heusler avec les métaux 3d.

Dans la première partie de cet exposé nous montrons que la structure cristallographique des $RInAg_2$ est effectivement une phase d'Heusler. La deuxième partie est consacrée à l'étude magnétique de ces composés et à la détermination du champ cristallin dans les composés de terres rares légères. La détermination des structures magnétiques des composés $CeMg_3$, $NdMg_3$ et $CeInAg_2$ fait l'objet du chapitre III. Les résultats des mesures de chaleur spécifique et de résistivité électrique sont exposés dans les chapitres IV et V. Enfin nous étudions la relaxation des excitations de champ cristallin dans le composé $CeMg_3$ par diffusion de neutrons inélastiques.

CHAPITRE I

CRISTALLOGÉNÈSE ET CRISTALLOGRAPHIE

I - ELABORATION DES ALLIAGES

En raison de la tension de vapeur élevée du magnésium les composés RMg_3 avec R = La, Ce (4N) et Pr, Nd, Gd, Tb (3N) ont été placés dans un creuset de tantale scellé sous argon, puis fondus dans un four à induction. Le creuset a été retourné plusieurs fois pour obtenir une bonne homogénéité. La proportion des constituants est stoechiométrique pour les alliages La-, Ce-, Pr- et $NdMg_3$. Ces composés étant congruents, des essais de synthèse de monocristaux ont été effectués en particulier pour $CeMg_3$ et $PrMg_3$ à l'aide d'un four Bridgman. L'alliage contenu dans un creuset à base tronconique est soumis à un gradient de température : la base du creuset est refroidie par contact avec une tige métallique et le sommet chauffé à l'aide d'une chaufferette additionnelle. En conservant le gradient, la température est ensuite abaissée progressivement.

$GdMg_3$ et $TbMg_3$ se forment par réaction péritectique au voisinage de 700°C. Afin d'obtenir la phase désirée, ces deux alliages ont été trempés brutalement et recuits à 550°C pendant 24 heures. L'existence d'une certaine largeur du domaine de stabilité de la phase cristallographique en fonction de la composition peut entraîner des différences de comportement magnétique (BUS 76, BUS 78), dans notre cas Gd et $TbMg_3$ ont été préparés avec un excès de magnésium (6 % d'atomes de magnésium en plus) qui limite la formation des phases ferromagnétiques RMg_2.

Les composés de la série $RInAg_2$ avec R = La, Ce (4N) et Pr, Nd, Gd, Tb, Er (3N) ont été préparés par fusion des constituants en proportion stoechiométrique, dans un creuset froid, à l'aide d'un four à induction. Les alliages ont été recuits à 640°C pendant 24 heures, afin d'assurer, comme nous le discutons dans le chapitre suivant, un bon ordre cristallographique.

2 - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Pour la plupart des composés la structure cristallographique a été déterminée par diffraction de rayons X. La méthode expérimentale est celle des poudres de Debye Scherrer, les radiations utilisées sont les K_{α_1} et K_{α_2} du chrome. Des mesures ultérieures de diffraction de neutrons en vue de déterminer les structures magnétiques de Ce- et $NdInAg_2$ ont apporté des précisions sur la structure cristallographique de ces composés. La méthode expérimentale sera détaillée dans le chapitre consacré aux structures magnétiques.

Les composés RMg_3 cristallisent dans la structure Fe_3Al (DO_3), les paramètres cristallographiques que nous avons déterminé (tableau I-3) sont en bon accord avec ceux obtenus précédemment par Buschow (BUS 76). Un schéma de la structure est représenté figure I-1. Le motif élémentaire contient quatre atomes, la terre rare occupe le site a, les atomes de magnésium les sites b, c et d.

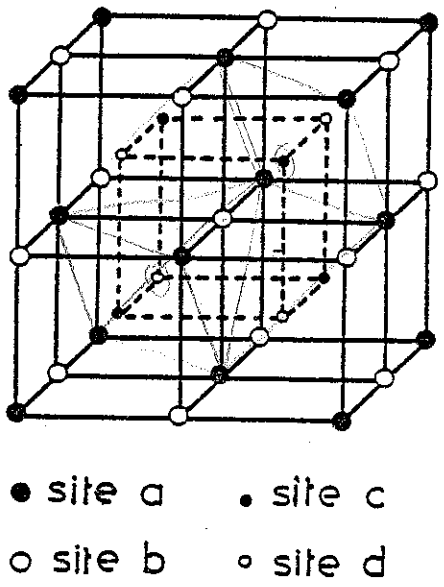

Figure I-1

Les composés de la série $RInAg_2$ ont une composition analogue aux phases d'Heusler avec les métaux 3d, dont le prototype est le composé $MnAlCu_2$. A priori il est vraisemblable qu'un ordre cristallographique peut s'établir dans les composés $RInAg_2$ en raison de la différence de taille et d'électronégativité entre les éléments.

Des raies, caractéristiques d'une structure cubique corps centré, apparaissent sur tous les diagrammes de poudres aux rayons X, on observe également sur les diagrammes des composés avec les terres rares lourdes des raies d'intensité beaucoup plus faible, elles sont la signature d'une surstructure. L'ensemble des raies observées caractérise une phase d'Heusler, dont la structure peut être représentée par la figure I-1 : la terre rare occupe le site a, l'indium le site b, l'argent les sites c et d. Les règles de sélection et les valeurs des facteurs de structure sont données dans le tableau I-1.

Tableau I-1

Facteurs de structure des réflexions de Bragg pour une phase d'Heusler

	F(h, k, l)
h, k, l pairs, h+k+l = 4p	$4N(f_a + f_b + f_c + f_d)$
h, k, l pairs, h+k+l = 4p + 2	$4N(f_a + f_b - f_c - f_d)$
h, k, l impairs	$4N(f_a - f_b)$

N est le nombre total de mailles du cristal, l'amplitude de diffusion de l'atome sur le site i est représentée par f_i.

Les raies (420), (531) et (442) + (600) apparaissent sur les diagrammes de $GdInAg_2$, sur ceux de $TbInAg_2$ nous observons en plus la (511) + (333). Pour ces deux composés, les valeurs des facteurs de structure ainsi que la multiplicité des raies de surstructure à bas angle montrent que leur intensité est beaucoup trop faible (<1/10 des raies principales) (tableau I-1) pour que l'on puisse les discerner du fond continu, le contraste des clichés n'étant pas suffisant. Sur les diagrammes de $ErInAg_2$, excepté la (111) et la (200), toutes les réflexions de la structure d'Heusler sont observées (tableau I-2). L'absence

des réflexions de surstructure pour les terres rares légères peut s'expliquer par la valeur encore plus faible des facteurs de structure liée aux amplitudes de diffusion très proches des éléments.

Tableau I-2

Réflexions de Bragg observées pour $GdInAg_2$ et $ErInAg_2$ (K_{α_1} et K_{α_2} du chrome)

h k l	$GdInAg_2$			$ErInAg_2$		
	Θ_{obs}	I_{obs}	jF^2	Θ_{obs}	I_{obs}	jF^2
1 1 1	non observée		113	non observée		146
2 0 0	non observée		101	non observée		120
2 2 0	27,67	très intense	2018	28,08	très intense	2073
3 1 1	non observée		299	33,62	faible	401
2 2 2	non observée		126	35,25	très faible	160
4 0 0	40,87	moyenne	891	41,74	moyenne	918
3 3 1	non observée		280	46,75	très faible	378
4 2 0	47,5	très faible	361	48,25	faible	460
4 2 2	53,95	très intense	3228	54,62	très intense	3321
333 , 511	non observée		356	59,87	faible	479
4 4 0	68,5	intense	1489	70,22	intense	1534
5 3 1	76,62	faible	513	79,75	faible	688
442 , 600	80,5	faible	404			

La diffraction de neutrons a permis de mettre en évidence les raies de surstructure dans les composés $CeInAg_2$ et $NdInAg_2$. Sur le diagramme aux neutrons (figure I-2) de $NdInAg_2$ à 20 K, les raies (111) et (311) apparaissent, alors que les raies (200) et (222) ne sont pas observées, leur facteur de structure étant très faible. Par contre, sur le diagramme de $CeInAg_2$ à la même température, la raie (200) apparaît très nettement alors que la raie (111) est moins intense, un diagramme à 300 K (figure I-3) avec une meilleur statistique permet de mieux préciser l'existence de cette raie. L'observation de l'une ou l'autre

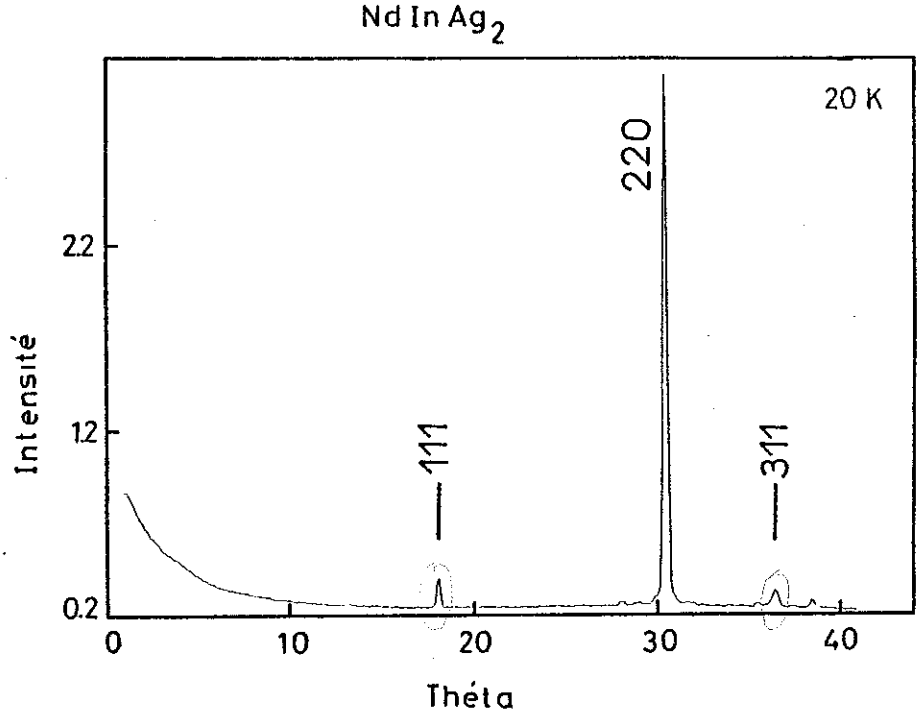

Figure I-2 : Diffractogramme de $NdInAg_2$ à 20 K.

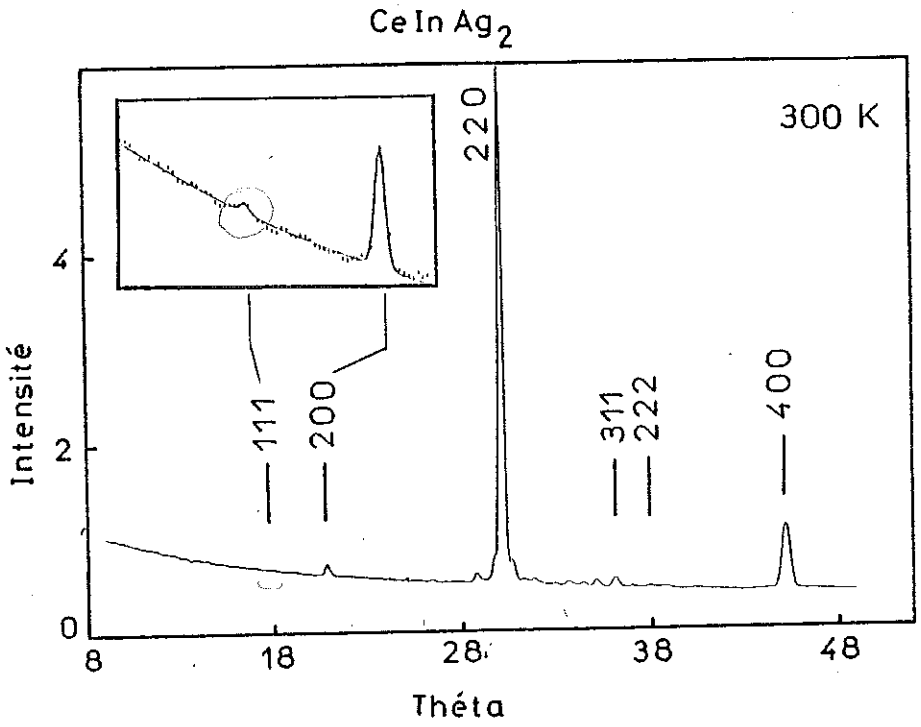

Figure I-3 : Diffractogramme de $CeInAg_2$ à 300 K.

classe de raies de surstructure est liée aux amplitudes de diffusion différentes du cérium et du néodyme. Pour les deux composés les intensités de toutes les raies observées sont en accord avec le calcul des facteurs de structure pour une phase d'Heusler. Un désordre complet entre l'indium et l'argent (phase DO_3) se traduirait par une égalité des intensités des raies h, k, l impairs et h, k, l pairs avec h+k+l = 4p + 2 (cas des RMg_3), un désordre entre la terre rare et l'indium (phase B_2 ou CsCl) par une annulation des intensités des raies h, k, l impairs.

En conclusion, les alliages $RInAg_2$ sont effectivement des phases d'Heusler, leurs paramètres de maille sont donnés dans le tableau I-3.

Tableau I-3

Valeurs des paramètres de maille obtenues à température ambiante pour tous les composés, ainsi que les valeurs obtenues à 20 K pour quatre d'entre eux.

Composés	Structure	groupe d'espace	a (Å) 300 K	a (Å) 20 K
$LaInAg_2$	$L2_1$	Fm3m	7,156 (15)	
$CeInAg_2$	$L2_1$	Fm3m	7,108 (15)	7,072 (20)
$PrInAg_2$	$L2_1$	Fm3m	7,075 (15)	
$NdInAg_2$	$L2_1$	Fm3m	7,044 (15)	7,006 (20)
$GdInAg_2$	$L2_1$	Fm3m	6,965 (19)	
$TbInAg_2$	$L2_1$	Fm3m	6,934 (15)	
$ErInAg_2$	$L2_1$	Fm3m	6,882 (15)	
$LaMg_3$	DO_3	Fm3m	7,493 (15)	
$CeMg_3$	DO_3	Fm3m	7,444 (15)	7,378 (17)
$PrMg_3$	DO_3	Fm3m	7,415 (15)	
$NdMg_3$	DO_3	Fm3m	7,391 (15)	7,335 (17)
$GdMg_3$	DO_3	Fm3m	7,325 (20)	
$TbMg_3$	DO_3	Fm3m	7,308 (15)	

Pour une analyse soignée, nous avons réussi à mettre en évidence l'existence des raies de surstructure, bien que les amplitudes de diffusion des différents éléments, tant aux rayons X qu'aux neutrons, soient très proches. Précédemment, sur les composés R|Al, Ga, In|Au_2, Matthias et al (MAT 76) n'avaient pas réussi à mettre en évidence les raies de surstructures caractéristiques de la phase d'Heusler. Ils ont supposé seulement une structure CsCl.

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES ET CHAMP CRISTALLIN

1 - RAPPEL THEORIQUE : HAMILTONIEN DE CHAMP CRISTALLIN ET D'ECHANGE

Dans la série des lanthanides, les électrons de la couche 4f j[illegible] responsables du magnétisme. Le couplage spin-orbite [illegible]es électrons, un ensemble de niveaux d'énergie qui [illegible]actérisés par leur moment cinétique total, le [illegible] quelconque du système peut se décomposer [illegible]teurs propres de L^2, S^2, J^2 et J_z, [illegible] de J du multiplet fondamental est [illegible]our les terres rares légères (couche [illegible]S|, pour les terres rares lourdes [illegible] J = |L+S|, L et S sont les moments [illegible] Les propriétés magnétiques des ions [illegible]llement du multiplet fondamental et des [illegible]c l'environnement de la terre rare. Dans [illegible] les premiers niveaux, très proches en énergie [illegible]nent aussi dans les propriétés magnétiques.

[illegible] de l'ion est soumis en particulier à des interactions d'[illegible]ctrostatique, dues aux distribution de charges environnantes. [illegible]otion de champ cristallin a été introduite pour traiter ce type d'interactions (KRA 29, VLE 32a, BLE 53). Le rayon de la couche 4f étant faible, l'interaction avec le champ cristallin peut être considérée comme une perturbation vis-à-vis du couplage L-S.

Le potentiel créé par l'environnement de la terre rare, développé sur la base des harmoniques sphériques, s'écrit :

$$V(\vec{r}) = \sum_{l} r^{l} \sum_{m} V_l^m \, Y_l^m(\vec{r}) \qquad \text{(II-1)}$$

Les considérations de symétrie vont jouer un grand rôle pour obtenir la forme définitive de ce potentiel. En effet celui-ci doit posséder la même symétrie que le milieu qui le crée. La théorie des groupes donne la forme générale d'un potentiel invariant par toutes les opérations de symétrie qui conservent le système. Dans le cas d'un système à symétrie cubique le potentiel s'écrit :

$$V(\vec{r}) = V_4^0 r^4 \left| Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} \, (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right| + V_6^0 r^6 \left| Y_6^0 - \sqrt{\frac{7}{2}} \, (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right| \qquad \text{(II-2)}$$

Pour les terres rares, le développement du potentiel peut se limiter à l'ordre six. Les termes d'ordre supérieurs ne jouent aucun rôle, leurs éléments de matrice entre les états $|LSJ\ M_J\rangle$ étant nuls pour des raisons de symétrie (KAH 72).

Le théorème de Wigner-Eckart permet de calculer les éléments de matrice de l'Hamiltonien de champ cristallin

$$\mathcal{H}_{cc} = - |e| \, V(\vec{r}) \qquad \text{(II-3)}$$

dans la base $|J\ M_J\rangle$ en fonction des éléments de matrice d'un opérateur généralisé O_l^m, qui s'exprime lui-même en fonction des opérateurs J_+, J_- et J_z.

$$\langle Y_l^m \rangle = \varepsilon_l^m \, \Theta_l(J) \, \langle \tilde{O}_l^m \rangle \qquad \text{(II-4)}$$

Les éléments de matrice réduits $\Theta_l(J)$ sont aussi appelés coefficients de Stevens, on les note $\beta_J = \Theta_4(J)$, $\gamma_J = \Theta_6(J)$; ils ne dépendent que de J et de la terre rare (STE 52, ELL 53, HUT 64). Les éléments de matrice de r^l sont obtenus par l'intégration de la fonction d'onde radiale 4f :

$$\langle r^l \rangle = \int \psi^*_{rad}(r) r^l \, \psi_{rad}(r) d^3r \qquad \text{(II-5)}$$

Finalement, l'Hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H}_{cc} = - |e| \sum_{l} \langle r^l \rangle \sum_{m} \tilde{A}_l^m \, \Theta_l(J) \tilde{O}_l^m \qquad \text{(II-6)}$$

avec $\tilde{A}_l^m = V_l^m \, \varepsilon_l^m$

ou encore si on pose $\tilde{A}_l^m = \tilde{A}_l^{-m} = \frac{1 + \delta mo}{2} A_l^m$

$$O_l^m = \frac{1}{2} (\tilde{O}_l^m + \tilde{O}_l^{-m})$$

$$\mathcal{H}_{cc} = \sum_{lm} \langle r^l \rangle A_l^m \, \Theta_l(J) O_l^m \qquad \text{(II-7)}$$

O_l^m sont les opérateurs de Stevens.
L'expression la plus générale d'un Hamiltonien invariant dans le groupe du cube s'écrit, dans le système des axes quaternaires :

$$\mathcal{H}_{cc} = B_4^0 (O_4^0 + 5 \, O_4^4) + B_6^0 (O_6^0 - 21 \, O_6^4) \qquad \text{(II-8)}$$

où $B_4^0 = \beta_J \, A_4^0 \langle r^4 \rangle$ et $B_6^0 = \gamma_J \, A_6^0 \langle r^6 \rangle$

Dans la suite de cet exposé nous utiliserons l'expression du champ cristallin introduite par Lea et al (LEA 62). Dans ce formalisme B_4^0 et B_6^0 sont exprimés en fonction d'un facteur d'échelle W et d'un paramètre x qui mesure la proportion relative des termes d'ordre 4 et 6.

$$\mathcal{H}_{cc} = \frac{Wx}{F_4(J)} (O_4^0 + 5 \, O_4^4) + \frac{W(1 - |x|)}{F_6(J)} (O_6^0 - 21 \, O_6^4) \qquad \text{(II-9)}$$

$F_4(J)$ et $F_6(J)$ sont respectivement des facteurs communs à tous les éléments de matrice d'ordre 4 et 6 pour une terre rare donnée.

L'effet du champ cristallin est de lever partiellement la dégénérescence du multiplet J fondamental. Des éléments de matrices non diagonaux de $\mathcal{H}_{cc}$ couplent en effet des états $|J \, M_J\rangle$ différents. La diagonalisation de $\mathcal{H}_{cc}$ permet d'obtenir l'énergie des niveaux de champ cristallin ainsi que les états propres de ces niveaux. Ceux-ci sont des combinaisons linéaires des états $|J \, M_J\rangle$.

Dans un composé l'ion terre rare est aussi soumis à des interactions magnétiques de la part des ions terres rares voisins. Dans les composés métalliques celles-ci s'établissent par l'intermédiaire des électrons de conduction. Ces interactions du type RKKY sont responsables de l'apparition d'un ordre magnétique au dessous d'une température critique.

L'Hamiltonien d'interaction entre les spins 4f et les spins des électrons de condution a pour expression (ELL 72)

$$\mathcal{H}_{sf} = \sum_{l} \sum_{i} j_{sf}(r_i - R_l)\vec{S}_l.\vec{s}_i \qquad \text{(II-10)}$$

Un calcul de perturbation mené jusqu'au deuxième ordre permet de se ramener à un Hamiltonien d'interaction du type Heisenberg entre spins 4f

$$\mathcal{H}_{ff} = \sum_{l} \sum_{l'} \mathcal{J}(R_l - R_{l'})\vec{S}_l.\vec{S}_{l'} \qquad \text{(II-11)}$$

avec $$\mathcal{J}(R_l - R_{l'}) = \sum_{q} \frac{2}{N} |j_{sf}(q)|^2 \chi(q) \exp[iq(R_l - R_{l'})]$$

$\chi(q)$ est la susceptibilité de la bande de conduction
J étant un bon nombre quantique (II-11) s'écrit aussi

$$\mathcal{H}_{ff} = \sum_{l} \sum_{l'} (g-1)^2 \mathcal{J}(R_l - R_{l'})\vec{J}_l.\vec{J}_{l'} \qquad \text{(II-12)}$$

g est le facteur de Landé de la terre rare.

Résoudre un tel Hamiltonien revient à étudier un problème à N corps. Il est possible cependant de le traiter comme un problème à 1 corps dans l'approximation du champ moléculaire. Dans cette approximation l'interaction des ions voisins est considérée comme l'interaction avec un champ moyen. On écrit alors :

$$\vec{H}_{mol} = 2 \sum_{l'} (g-1)^2 \mathcal{J}(R_l - R_{l'}) \langle\vec{J}_{l'}\rangle \qquad \text{(II-13)}$$

En posant $\langle\vec{\mu}\rangle = -g\mu_B \langle\vec{J}\rangle$, μ_B étant le magnéton de Bohr, l'expression (II-13) s'écrit aussi dans le domaine d'ordre :

$$\vec{H}_{mol} = n\langle\vec{\mu}\rangle \quad \text{avec } n = \frac{(g-1)^2}{g^2 \mu_B^2} 2\mathcal{J}(\tau) \qquad \text{(II-14)}$$

L'Hamiltonien d'échange pour un ion s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_{ech} = -\mu_l n \langle\vec{\mu}\rangle \qquad \text{(II-15)}$$

En l'absence de champ cristallin, la température d'ordre T_o s'exprime en fonction de la constante de champ moléculaire et de la constante de Curie de l'ion libre :

$$T_o = n C \qquad \text{(II-16)}$$

En présence de champ cristallin on peut définir une expression analogue pour la température d'ordre. C n'est plus alors la constante de Curie de l'ion libre puisqu'il faut tenir compte des niveaux de champ cristallin peuplés à basse température.

Nos alliages étant pour la plupart antiferromagnétiques n sera noté n_{AF}. Nous déterminerons n_{AF} de deux manières différentes. Dans le chapitre II, n_{AF} est calculée à partir de la température d'ordre et de la constante de Curie à basse température alors que dans le chapitre III, la valeur de n_{AF} est ajustée par un calcul auto-cohérent pour obtenir la température d'ordre correcte.

Dans le domaine paramagnétique, lorsqu'on applique un faible champ magnétique $\vec{H}_{ex}$, il apparaît sur l'ion terre rare un moment magnétique. L'expression du moment s'écrit au premier ordre en H (ELL 72)

$$\vec{M} = \langle\vec{\mu}\rangle = \chi\vec{H} \quad \text{avec } \vec{H} = \vec{H}_{ex} + \frac{(g-1)^2}{g^2\,\mu_B^2}\, 2\mathcal{J}(0)\, \langle\vec{\mu}\rangle \qquad \text{(II-17)}$$

En présence de champ cristallin, la susceptibilité magnétique d'un ion s'obtient par un calcul de perturbation au premier ordre sur les niveaux de champ cristallin

$$\chi_{cc} = g_J^2\,\mu_B^2 \sum_{i,k} P_i \left[-2 \sum_{\substack{j \neq i \\ 1}} \frac{|\langle 0ik|\mathcal{J}|0j1\rangle|^2}{E_i - E_j} + \frac{1}{k_B T} |\langle 0ik|\mathcal{J}|0ik\rangle|^2 \right] \qquad \text{(II-18)}$$

avec $\mathcal{J} = \vec{J}.(\vec{H}/H)$

P_i est la population du niveau i, d'énergie propre E_i et de fonctions propres $|0ik\rangle$ et k_B le facteur de Boltzmann.
Finalement, pour un composé l'expression de la susceptibilité est donnée par :

$$\chi^{-1} = \chi_{cc}^{-1} - n_p \qquad \text{(II-19)}$$

avec $$n_p = \frac{(g-1)^2}{g^2\,\mu_B^2}\, 2\mathcal{J}(q=0)$$

n_p est la constante de champ moléculaire paramagnétique. La température de Curie asymptotique se déduit de n_p par $\Theta_p = n_p C$, C étant toujours la constante de Curie.

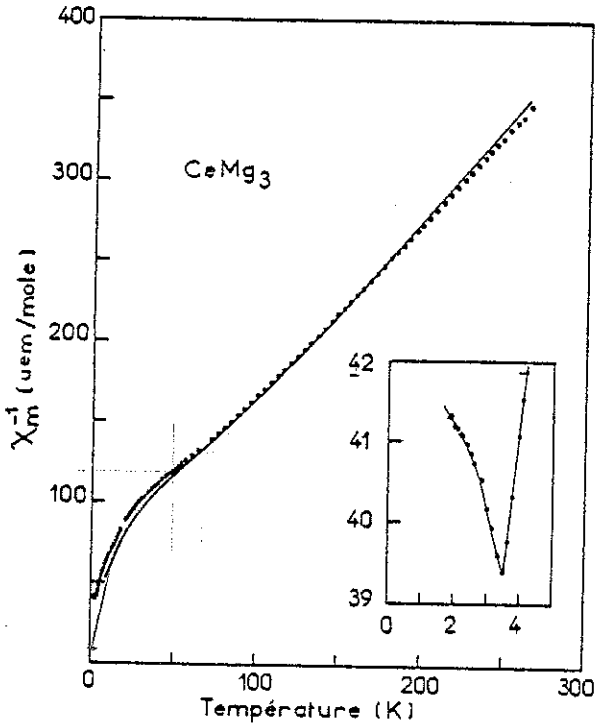

Figure II-1

Inverse de la susceptibilité de $CeMg_3$. La ligne continue ($T > 5$ K) représente l'inverse de la susceptibilité calculée avec les paramètres de champ cristallin et en tenant compte du champ moléculaire ($n_p = -15$ u.e.m./mole). Au-dessous de 5 K la ligne continue relie les points expérimentaux.

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_{cc}} - n_p$$

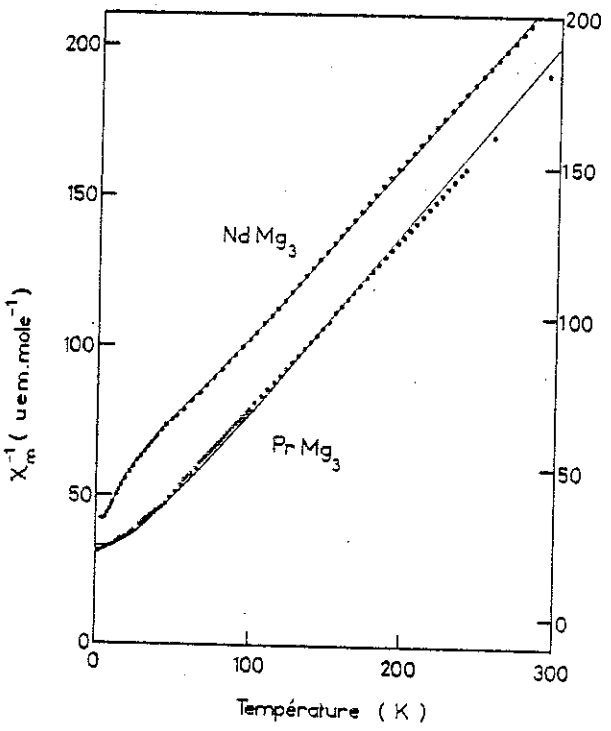

Figure II-2

Inverse de la susceptibilité des composés $PrMg_3$ et $NdMg_3$ (axe des ordonnées à droite). La ligne en trait continu représente χ^{-1} calculée avec les paramètres de champ cristallin et en tenant compte du champ moléculaire ($n_p = -11$ u.e.m./mole dans $PrMg_3$ et $n_p = -25$ u.e.m./mole dans $NdMg_3$).

Dans le domaine paramagnétique les manifestations expérimentales du champ cristallin sont nombreuses. On les observe en particulier sur la susceptibilité magnétique, la résistivité électrique, la chaleur spécifique. Cependant les mesures de ces grandeurs ne permettent pas toujours de déterminer exactement les coefficients de champ cristallin. La spectroscopie neutronique permet une exploration plus directe du champ cristallin, mais n'est pas toujours sélective. Pour déterminer sans ambiguité le schéma de champ cristallin, il est nécessaire de faire appel aux mesures de susceptibilité magnétique. Ces mesures permettent aussi d'accéder à la température d'ordre et à la température de Curie paramagnétique, qui sont directement liées à l'Hamiltonien d'échange.

2 - SUSCEPTIBILITE EXPERIMENTALE DES COMPOSES RMg_3 et $RInAg_2$

Pour les composés RMg_3 et $RInAg_2$, les mesures magnétiques ont été effectuées sur des échantillons polycristallins à l'aide d'une balance de translation, avec déplacement horizontal de l'échantillon, pour des températures allant de 1,8 K à 300 K. L'échantillon placé dans un cryostat à hélium liquide est soumis à un champ magnétique inhomogène produit par un électroaimant à pièces polaires non cylindriques. La valeur du champ peut varier entre 1,5 kOe et 6 kOe. Des mesures d'aimantation sur $NdMg_3$ et un monocristal de $PrMg_3$ ont également été faites dans des champs atteignant 55 kOe. L'aimantation dans les deux cas est linéaire avec le champ.

2-a - Série RMg_3

Les susceptibilités magnétiques des composés $CeMg_3$, $PrMg_3$ et $NdMg_3$ (figures II-1 et II-2) ont toutes un comportement de Curie-Weiss à haute température. Les températures de Curie asymptotiques sont fortement négatives. Les moments effectifs déterminés à haute température sont légèrement supérieurs à ceux des ions libres trivalents (tableau II-1). Leurs valeurs sont proches de celles déjà obtenues par Buschow (BUS 76) excepté pour $NdMg_3$, où le moment effectif avait été trouvé égal à 5 μ_B.

A basse température des déviations importantes à la loi de Curie-Weiss apparaissent. La susceptibilité de $PrMg_3$ tend vers une constante à basse température, ce qui est typique d'un paramagnétique de Van Vleck. Dans $CeMg_3$ et $NdMg_3$, où s'établit un ordre antiferromagnétique à 3,5 et 6,2 K respectivement, les valeurs des moments effectifs déterminées à basse température sont beaucoup plus faibles que celles des moments à haute température. Ces déviations sont attribuées aux effets du champ cristallin que nous étudions dans la suite de cet exposé.

Tableau II-1

Propriétés magnétiques des composés RMg_3. Θ_p est la température de Curie asymptotique, $\mu_{eff_{HT}}$ et $\mu_{eff_{BT}}$ les moments effectifs à haute et à basse température.

	$CeMg_3$	$PrMg_3$	$NdMg_3$
T_N (K)	3,5	-	6,2
Θ_p (K)	-44	-36	-58
$\mu_{eff_{HT}}$ (μ_B)	2,75	3,73	3,68
$\mu_{eff_{BT}}$ (μ_B)	1,19	-	2,97

2-b - Série $RInAg_2$

Dans les composés de la série $RInAg_2$, la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss à haute température. Les constantes de Curie déterminées par la pente de la droite $\chi^{-1}(T)$ sont proches de celles des ions libres, l'extrapolation de cette droite permet d'obtenir les températures de Curie paramagnétiques Θ_p pour tous les composés. Celles-ci ont été trouvées négatives (tableau II-2).

A basse température les effets du champ cristallin sont peu apparents dans les composés avec le cérium et les terres rares lourdes (Gd, Tb et Er). Aucune déviation significative de la susceptibilité magnétique n'apparaît (figures II-3, II-4). $CeInAg_2$, $GdInAg_2$ et $TbInAg_2$ s'ordonnent de manière antiferromagnétique à 2,7 K, 10 K et 9 K respectivement, $ErInAg_2$ reste paramagnétique jusqu'à 1,8 K (limite

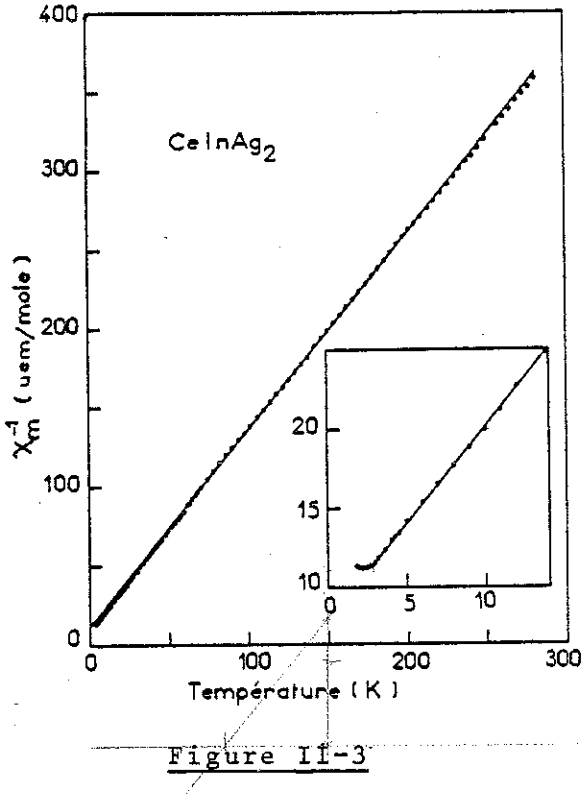

Figure II-3

Inverse de la susceptibilité de $CeInAg_2$. χ^{-1} calculée avec les paramètres de champ cristallin et tenant compte du champ moléculaire (n_p = -7,8 u.e.m./mole) est tracée en trait continu

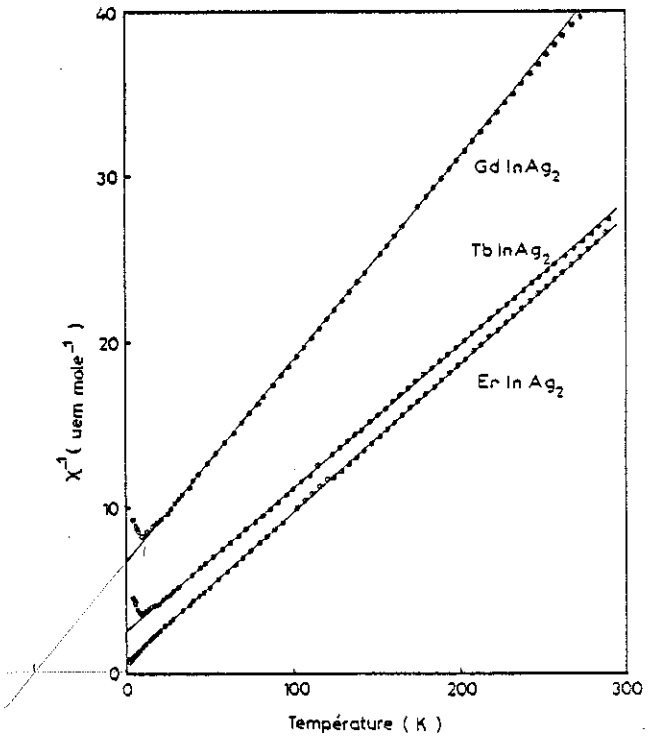

Figure II-4

Inverse de la susceptibilité des composés $GdInAg_2$, $TbInAg_2$ et $ErInAg_2$. Les moments paramagnétiques et les températures de Curie-Weiss sont déduits des droites de Curie-Weiss figurées en traits continus.

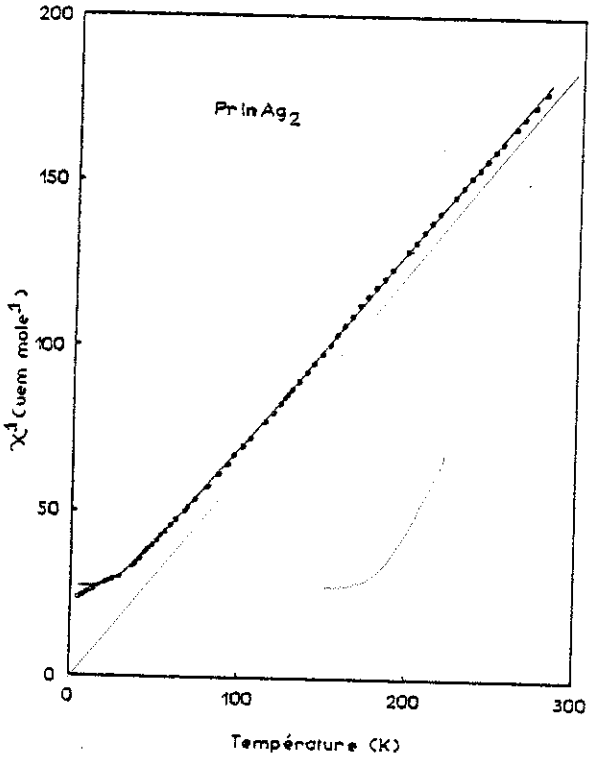

Figure II-5

Inverse de la susceptibilité de $PrInAg_2$. χ^{-1} calculée à partir des paramètres de champ cristallin et tenant compte du champ moléculaire (n_p = -3,5 u.e.m./mole) est tracée en trait continu. La déviation par rapport à la courbe théorique au-dessous de 20 K est attribuée à un désordre cristallographique conférant à certains ions Pr^{3+} un fondamental magnétique

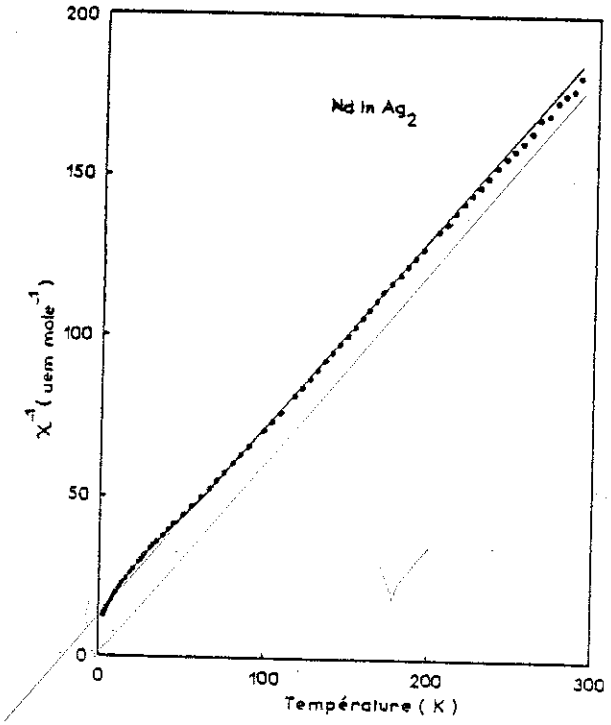

Figure II-6

Inverse de la susceptibilité de $NdInAg_2$. χ^{-1} théorique (trait continu) est calculée avec les paramètres de champ cristallin et n_p = -8,75 u.e.m./mole.

de nos mesures). Dans $PrInAg_2$ et $NdInAg_2$, les effets du champ sont par contre très importants. $PrInAg_2$ a un comportement paramagnétique de Van Vleck à basse température (figure II-5). Pour $NdInAg_2$ on observe une courbure vers le bas de l'inverse de la susceptibilité (figure II-6) au-dessous de 50 K ; ce composé devient antiferromagnétique au-dessous de 2 K.

Tableau II-2

Propriétés magnétiques des composés $RInAg_2$. μ_{eff} est le moment effectif donné à haute (HT) et à basse (BT) température, Θ_p est la température de Curie paramagnétique

	T_N (K)	Θ_p (K)	$\mu_{eff_{HT}}$ (μ_B)	$\mu_{eff_{BT}}$ (μ_B)
$CeInAg_2$	2,7	- 9	2,54	2,55
$PrInAg_2$	-	-16	3,63	-
$NdInAg_2$	2	-24	3,68	2,91
$GdInAg_2$	10	-56	8,10	-
$TbInAg_2$	9	-29	9,62	-
$ErInAg_2$	-	- 9	9,47	-

Les mesures magnétiques ont permis de connaître le comportement magnétique de nouveaux composés de terre rare, la série $RInAg_2$, et de préciser celui des composés RMg_3 avec les terres rares légères. Des mesures précédentes (BUS 76) n'avaient pas mis en évidence l'ordre antiferromagnétique dans $CeMg_3$ et $NdMg_3$. De nouvelles mesures sur $GdMg_3$ et $TbMg_3$ (BUS 78), ces alliages étant préparés avec un excès de magnésium (6 % d'atomes de magnésium en plus) montrent qu'ils sont aussi antiferromagnétiques. On remarque alors une certaine similitude dans le comportement magnétique des deux séries. Nous discuterons en fin de chapitre la variation de la constante de champ moléculaire dans les deux séries.

3 - SPECTROSCOPIE NEUTRONIQUE

Le principe de la spectroscopie neutronique est d'induire des transitions dipolaires magnétiques entre les niveaux de champ cristallin grâce à l'interaction entre le moment des électrons 4f et le spin des neutrons. L'énergie perdue ou gagnée par les neutrons correspond à l'énergie de la transition.

La section efficace différentielle pour la diffusion inélastique de neutron par un ion 4f est donnée par l'expression suivante (BIR 72) :

$$\frac{d\sigma}{d\omega d\Omega} = \left[\frac{\gamma e^2 g_J}{2m_e c^2} f(\vec{q})\right]^2 \frac{k_F}{k_i} \sum_{m,n} P_n |\langle n|J_\perp|n\rangle|^2 \delta\left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} - \omega\right) \qquad \text{(II-20)}$$

$\gamma = -1{,}913$, c'est le rapport gyromagnétique du neutron

$f(\vec{q})$ est le facteur de forme de la terre rare

$\vec{k}_i$ et $\vec{k}_F$ sont les vecteurs d'onde initial et final du neutron

$\vec{k}_i - \vec{k}_F = \vec{q}$, vecteur de diffusion

$P_n = e^{-E_n/kT} / (\Sigma_n e^{-E_n/kT})$ est la population du niveau de champ cristallin d'énergie E_n

$J_\perp$ est la composante du moment cinétique de la couche 4f perpendiculaire au vecteur de diffusion.

Nous avons étudié, par la méthode de diffusion inélastique de neutrons, le champ cristallin dans les composés RMg_3 et $RInAg_2$ avec les terres rares légères Ce, Pr et Nd. Ces expériences ont été effectuées à l'Institut Laue-Langevin sur le spectromètre à temps de vol IN4.

Le faisceau de neutrons thermiques est rendu monochromatique par un système de deux cristaux tournants. Ce système permet de sélectionner l'une ou l'autre des deux energies, $E_1 = 12{,}6$ meV, $E_2 = 50{,}4$ meV, pour les neutrons incidents. L'échantillon placé dans un cryostat à hélium liquide est situé à une distance fixe d'une série de compteurs disposés à des angles compris entre 2° et 75°, qui détectent l'instant d'arrivée de chaque neutron. Le temps de vol du neutron entre l'échantillon et le détecteur permet de remonter à l'énergie du neutron diffusé. La calibration est obtenue par une diffusion sur un échantillon de vanadium. Les données en temps de vol, corrigées du bruit de fond dû au porte-échantillons et au cryostat, sont converties pour donner la section efficace de diffusion en fonction de l'énergie.

Sur les spectres en énergie, les différents phénomènes élastiques, tels que la diffusion nucléaire incohérente, la diffusion paramagnétique incohérente et à certains angles la diffraction de Bragg sont à l'origine du pic centré en zéro. L'élargissement à la base de ce pic pour certains composés provient de transitions à l'intérieur d'un même niveau de champ cristallin, les transitions quasi-élastiques. Les raies inélastiques dues aux phonons ou aux transitions de champ cristallin, qui nous intéressent plus particulièrement, se situent de part et d'autre du pic élastique. A basse température seules les excitations de champ cristallin sont observées. A plus haute température lorsque les niveaux excités sont suffisamment peuplés, les transitions en déexcitations apparaissent. Il est possible de séparer les contributions de champ cristallin et de phonons, par la variation de l'intensité des pics inélastiques en fonction de l'angle de diffusion (l'intensité des phonons augmente avec l'angle de diffusion, alors que les transitions magnétiques diminuent comme le carré du facteur de forme (II-20). Pour les composés RMg_3, l'étude de $LaMg_3$ a permis aussi de mieux discerner les raies de phonons.

Les composés $RInAg_2$ et RMg_3 ayant une symétrie cubique, la décomposition en niveaux de champ cristallin du multiplet fondamental sera la même pour une terre rare donnée, seule l'énergie de ces niveaux variera d'un composé à l'autre. Afin de comparer le comportement d'un même ion terre rare dans les deux séries, nous analyserons simultanément les résultats.

3-a - $CeMg_3$ - $CeInAg_2$

Trois transitions en excitation sont observées à 8 meV, 17 meV et 27 meV sur le spectre à 5 K de $CeMg_3$, à plus haute température une transition en déexcitation apparaît à 17 meV (figure II-7). La variation de l'intensité de ces raies en fonction de l'angle de diffusion et de la température permet de discerner les transitions magnétiques des phonons. Ici seule la transition à 17 meV est d'origine magnétique.

Le champ cristallin dédouble le multiplet J = 5/2 de l'ion cérium en deux niveaux, un doublet Γ_7 et un quadruplet Γ_8. L'énergie de la transition observée sur les spectres de neutrons est égale à la différence d'énergie Δ entre ces deux niveaux, la valeur du paramètre de champ cristallin W est donnée par $W = \Delta/6$. $x = \pm 1$ puisque les termes d'ordre six de l'Hamiltonien n'ont pas d'effet lorsque J est inférieure à 3.

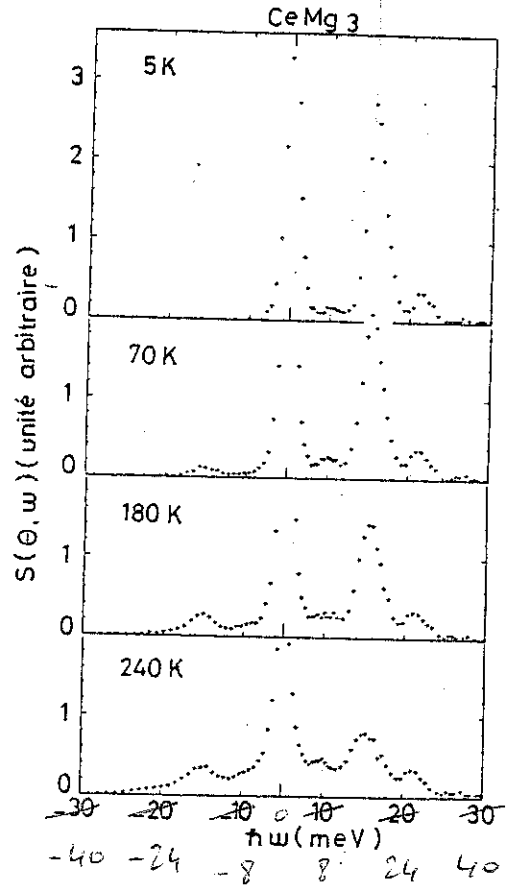

Figure II-7 : Spectres de diffusion inélastique de neutrons de $CeMg_3$ (E_i = 50,4 meV). Le pic à 17 meV correspond à la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$. Les pics à 8 meV et 22 meV sont dus à des branches de phonons.

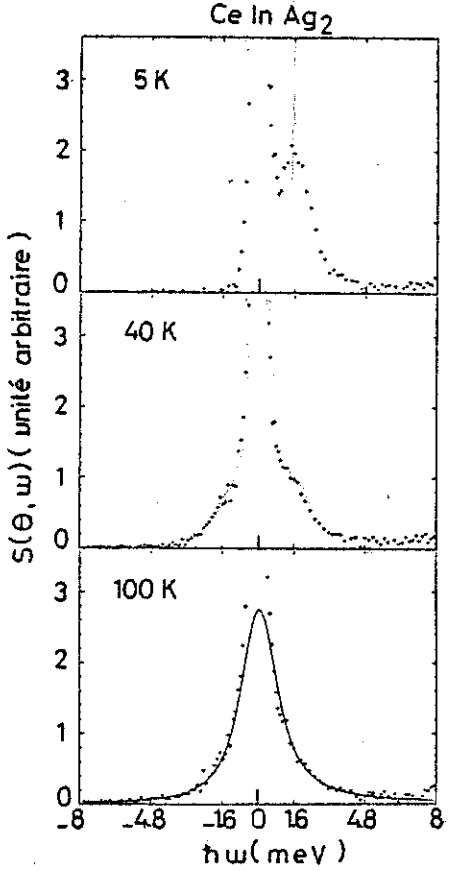

Figure II-8 : Spectres de diffusion de $CeInAg_2$ (E_i = 12,6 meV). Le pic à 1,6 meV correspondant à la transition $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ disparaît dans le pic central à T ≥ 100 K.

Pour $CeMg_3$, W = 32,5 K, la susceptibilité magnétique de champ cristallin, χ_{CEF}, calculée à partir de la valeur de W avec x = ±1, permet de déterminer le fondamental. Ce calcul est en bon accord avec la susceptibilité expérimentale (figure II-1) pour un doublet Γ_7 fondamental. Il est possible alors de déduire la constante de champ moléculaire paramagnétique n_p de la relation $\chi^{-1} = \chi_{CEF}^{-1} - n_p$, n_p = -15 u.e.m./mole.

Sur le spectre à 5 K de $CeInAg_2$, une transition inélastique apparaît à 1,5 meV (figure II-8). Lorsque la température augmente le pic inélastique tend à se confondre avec la structure quasi-élastique. Sur le spectre à 100 K il ne reste aucune trace de structure inélastique, par contre le pic quasi-élastique est considérablement élargi. Nous avons déjà observé un tel phénomène dans un autre composé de cérium CeZn (PIE 81).

La faible déviation à basse température de la susceptibilité, en accord avec la faible valeur de Δ (Δ = 17,4 K), ne permet pas de trancher entre le Γ_7 et le Γ_8 fondamental. Le fondamental, Γ_7, a pu être déterminé grâce à des expériences de diffraction de neutrons en vue de déterminer la structure magnétique. La susceptibilité de champ cristallin, calculée avec W = 2,9 K et pour le Γ_7 fondamental donne une constante de champ moléculaire n_p = -7,8 u.e.m./mole pour $CeInAg_2$.

3-b - $PrMg_3$ et $PrInAg_2$

Pour un ion praséodyme (J = 4) en symétrie cubique les niveaux de champ cristallin sont un singulet Γ_1, un doublet Γ_3 et deux triplets Γ_4 et Γ_5.

Sur le spectre à 8 K de $PrMg_3$, deux transitions seulement apparaissent à 4,9 meV et 16 meV (figure II-9). Sur celui à 50 K, une troisième transition est visible vers 11 meV. Les énergies des transitions, les intensités relatives des raies ainsi que le comportement de la susceptibilité à basse température (figure II-2) ne sont compatibles qu'avec un seul schéma de champ cristallin dont les paramètres sont W = 3,7 K et x = 0,64 (LEA 62). Le fondamental est le doublet non magnétique Γ_3. Les raies observées à basse température correspondent aux transitions $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_4$ et $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_5$, la raie supplémentaire à 50 K provient de la transition $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_5$. La constante de champ moléculaire paramagnétique n_p, déterminée par le calcul de la susceptibilité de champ cristallin est égale à -11 u.e.m./mole. Les résultats obtenus pour

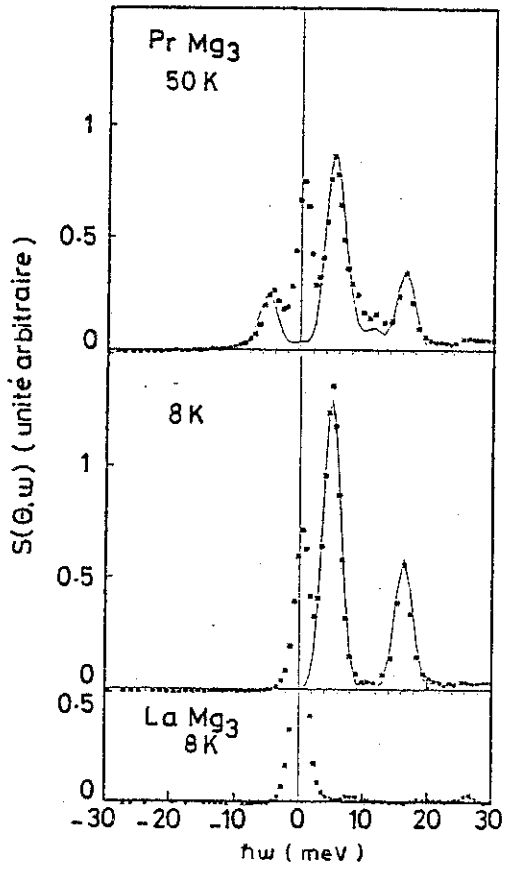

Figure II-9 : Spectres de diffusion inélastique de neutrons de $PrMg_3$ (E_i=50,4 meV). Le pic à 4,9 meV correspond à la transition $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_4$, celui à 16 meV à la $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_5$. La section efficace calculée avec les paramètres de champ cristallin est tracée en trait continu.

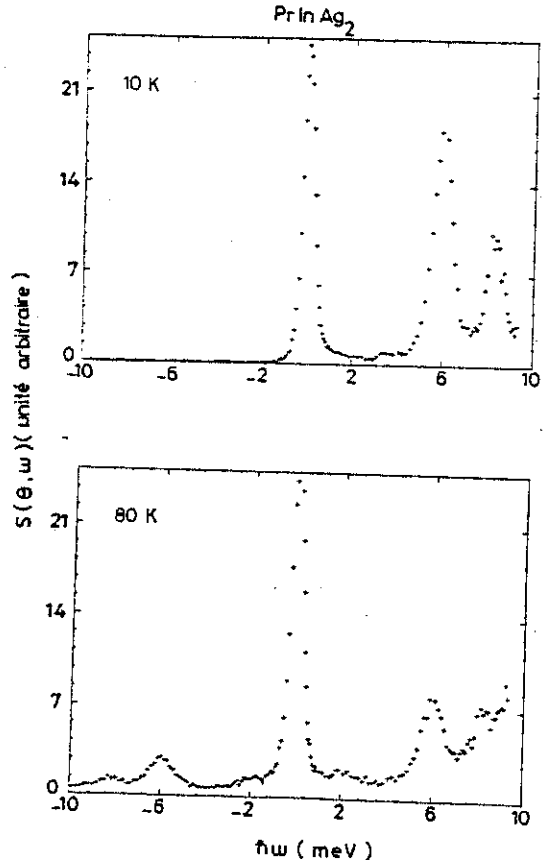

Figure II-10 : Spectres de diffusion de $PrInAg_2$ (E_i = 12,6 meV). Les transitions observées à 10 K sont la $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_4$ et la $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_5$. La remontée du fond continu est due à une soustraction imparfaite du bruit de fond.

$PrMg_3$ sont en accord avec les mesures de Andreeff et al (AND 80). Des mesures de RMN effectuées par ces derniers montrent que $PrMg_3$ ne présente pas de transition jusqu'à 35 mK (limite de leurs mesures).

Les expériences de diffusion de neutrons sur $PrInAg_2$ ont été effectuées à 10 et 80 K. Sur le spectre à 10 K (figure II-10) deux transitions sont observées à 5,95 meV et 8,27 meV, sur celui à 80 K une troisième transition apparaît autour de 2 meV, mais elle est masquée en partie par les phonons. Quatre schémas de champ cristallin sont compatibles avec les transitions observées (LEA 62). Un seul cependant est en accord avec un fondamental non magnétique et l'intensité des raies, liée aux probabilités de transitions (BIR 72). Dans $PrInAg_2$, le niveau fondamental de champ cristallin est le doublet non magnétique Γ_3, les paramètres de champ cristallin sont alors W = -1,16 K et x = 0. L'étagement des niveaux est le même que dans $PrMg_3$, les raies observées correspondent aux mêmes transitions. La susceptibilité magnétique de champ cristallin calculée avec ces paramètres rend bien compte de la variation en température de la susceptibilité expérimentale (figure II-5), la constante de champ moléculaire n_p vaut dans ce cas -3,5 u.e.m./mole.

3-c - $NdMg_3$ et $NdInAg_2$

Le champ cristallin cubique découple le multiplet J = 9/2 du néodyme en trois niveaux d'énergie dégénérés, un doublet Γ_6 et deux quadruplets $\Gamma_8^{(1)}$ et $\Gamma_8^{(2)}$.

Le spectre de $NdMg_3$ à 10 K (figure II-11) présente deux transitions à 10,6 meV et 20,5 meV. Parmi les différents schémas de champ cristallin, le seul jeu de paramètres qui donne un bon accord entre la susceptibilité calculée et la susceptibilité expérimentale est W = 2,5 K et x = -0,25. Le fondamental est le doublet Γ_6. Les transitions observées sont la $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8^{(1)}$ (10,6 meV) et $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8^{(2)}$ (20,5 meV). Sur un deuxième spectre obtenu à 140 K (figure II-11) les raies présentent un décalage vers les basses énergies. Les transitions sont observées à 8,8 meV et 19,6 meV. Ces observations s'expliquent vraisemblablement par une faible variation du champ cristallin avec la température. Un calcul de la section efficace de diffusion avec les nouveaux paramètres, W = 2,48 K et x = -0,29 reproduit mieux le spectre observé à 140 K. La raie à 19,6 meV correspond à la transition $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8^{(2)}$. La raie à 8,8 meV résulte de la superposition des deux transition $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8^{(1)}$ et $\Gamma_8^{(1)} \rightarrow \Gamma_8^{(2)}$. Cette dernière étant prépondérante. Pour $NdMg_3$, n_p vaut - 25 u.e.m./mole.

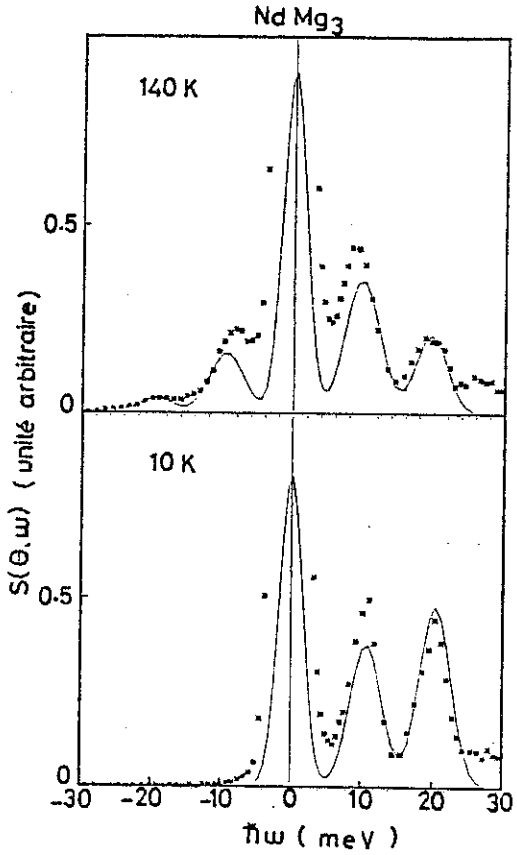

Figure II-11 : Spectres de diffusion inélastique de neutrons (E_i = 50,4 meV). La section efficace calculée avec les paramètres de champ cristallin est tracée en trait continu.

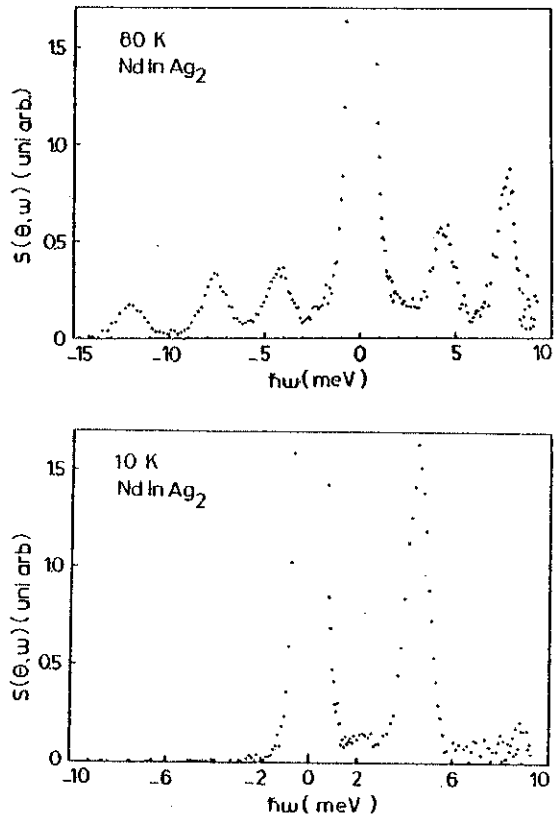

Figure II-12 : Spectres de diffusion inélastique de neutrons (E_i = 12,6 meV). A 80 K, le pic à 4,3 meV correspond à la transition $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8^{(1)}$, celui à 12,0 meV à la $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8^{(2)}$ et celui à 7,5 meV à la $\Gamma_8^{(1)} \rightarrow \Gamma_8^{(2)}$.

Sur le spectre de diffusion de neutrons obtenu à 10 K (figure II-12) pour $NdInAg_2$ une seule transition est observée en excitation à 4,30 meV. Sur celui à 80 K une deuxième excitation, plus intense, apparaît à 7,51 meV, ainsi qu'une troisième transition en déexcitation à 12,0 meV. La mesure de la susceptibilité permet de déterminer le niveau fondamental de champ cristallin. La valeur du moment effectif à basse température ($\mu_{eff_{(BT)}} = 2,91\ \mu_B$) est proche de celle du moment du doublet Γ_6 ($\mu_{\Gamma_6} = 2,4233\ \mu_B$). Dans le cas d'un Γ_6 fondamental, les seuls paramètres de champ cristallin qui correspondent à nos observations et aux probabilités de transition (BIR 72) sont $W = 1,21$ K et $x = 0$. Les pics observés à 4,3 meV et 12,0 meV correspondent respectivement aux transitions $\Gamma_6 \leftrightarrow \Gamma_8^{(1)}$ et $\Gamma_6 \leftrightarrow \Gamma_8^{(2)}$, enfin celui à 7,5 meV est dû à la transition $\Gamma_8^{(1)} \leftrightarrow \Gamma_8^{(2)}$. La constante de champ moléculaire paramagnétique n_p est obtenue par la relation $\chi^{-1} = \chi_{CEF}^{-1} - n_p$, χ_{CEF} étant la susceptibilité de champ cristallin calculée avec les paramètres de champ cristallin, pour $NdInAg_2$, $n_p = -8,75$ u.e.m./mole.

Les expériences de diffusion de neutrons ont permis d'obtenir les paramètres de champ cristallin (tableau II-3) des composés Ce-, Pr-, $NdInAg_2$ et Ce-, Pr-, $NdMg_3$, et d'une manière plus indirecte les constantes de champ moléculaire paramagnétiques, n_p, de ces composés (tableau II-4).

Tableau II-3

Paramètres de champ cristallin dans les séries RMg_3 et $RInAg_2$.

	fondamental	W (K)	x	$A_4\langle r^4\rangle$ (K)	$A_6\langle r^6\rangle$ (K)
$CeMg_3$	Γ_7	32,5 ± 0,8	1	85,3	-
$PrMg_3$	Γ_3	-3,7 ± 0,2	0,64 ± 0,02	53,9	-17,4
$NdMg_3$	Γ_6	2,5 ± 0,3	-0,25 ± 0,03	35,9	-19,7
$CeInAg_2$	Γ_7	2,9 ± 0,5	1	7,6	-
$PrInAg_2$	Γ_3	-1,16 ± 0,2	0 ± 0,02	0	-14,9
$NdInAg_2$	Γ_6	1,21 ± 0,2	0 ± 0,02	0	-12,56
$PrInCu_2$		-2,48	0,28	15,754	-23,2 — source ??
$CeInCu_2$		~15	1	39,4	-

On retrouve encore, après cette étude, une grande similitude entre les deux séries. Les composés avec une même terre rare ont le même fondamental et souvent le même étagement de niveaux de champ cristallin. Seule l'énergie de ces niveaux diffère, en général l'élargissement du multiplet J par le champ cristallin est plus faible dans la série $RInAg_2$. Dans les composés de cérium le terme $A_4\langle r^4\rangle$ est plus fort, surtout pour $CeMg_3$, que dans le reste de la série. En fait la variation des paramètres de champ cristallin dans les deux séries ne peut pas s'expliquer dans un modèle de charges ponctuelles, nos alliages étant métalliques il faut tenir compte des électrons de conduction. Ces derniers contribuent au champ cristallin de deux façons : par une interaction coulombienne directe et par une interaction coulombienne d'échange électrons 4f-bande de conduction (SCH 79). Ces contributions sont souvent trouvées de signe opposé par le calcul.

Afin de mieux préciser les interactions d'échange dans le domaine paramagnétique, nous introduisons ici une constante de champ moléculaire $n'_p = n_p[g/(g-1)]^2$, directement reliée à l'intégrale d'échange $\mathcal{J}(q=0)$ (II-19).

Tableau II-4

Constantes de champ moléculaire paramagnétiques des composés RMg_3 et $RInAg_2$ avec les terres rares légères (u.e.m./mole).

	$CeMg_3$	$PrMg_3$	$NdMg_3$
n_p	- 15	- 11	- 25
n'_p	-540	-176	-178
	$CeInAg_2$	$PrInAg_2$	$NdInAg_2$
n_p	- 7,8	- 3,5	- 8,75
n'_p	-281	- 56	- 62

Les valeurs de n'_p sont plus fortes dans la série RMg_3. Dans les deux séries on observe un fort accroissement de n'_p pour les composés de cérium, alors que dans les composés avec le praséodyme et le néodyme il est du même ordre de grandeur.

Pour les composés antiferromagnétiques il est possible de calculer la constante de champ moléculaire n_{AF} (tableau II-5) à partir de la température de Néel et la constante de Curie à basse température. De même que nous l'avons fait pour n_p, nous introduisons une nouvelle constante n'_{AF}, $n'_{AF} = n_{AF}[g/(g-1)]^2$, reliée à l'intégrale d'échange $\mathcal{J}(q)$ (II-14).

Tableau II-5

Constantes de champ moléculaire antiferromagnétiques.

	$CeMg_3$	$NdMg_3$	$GdMg_3$	$TbMg_3$
n_{AF}	20	6,7	1,65*	1,75*
n'_{AF}	718	48	6,6*	15,7*
	$CeInAg_2$	$NdInAg_2$	$GdInAg_2$	$TbInAg_2$
n_{AF}	2,7	1,9	1,2	0,8
n'_{AF}	97	13	5	7,2

Les valeurs suivies de l'* ont été calculées à partir des résultats de Buschow (BUS 78).

La constante de champ moléculaire n'_{AF} présente la même variation que n'_p. n'_{AF} augmente pour les composés avec les terres rares légères. Dans les deux composés de cérium cette valeur devient anormalement grande. n'_{AF} telle que nous l'avons définie est proportionnelle à $|j_{sf}(q)|^2$, intégrale de couplage entre les électrons 4f et la bande de conduction et à $\chi(q)$ qui est la susceptibilité de la bande de conduction. Dans le cadre du modèle théorique, interactions RKKY, les valeurs de

n'_{AF} dans les composés de cérium et de néodyme des deux séries peuvent s'expliquer par un renforcement du couplage électron 4f-bande de conduction et/ou par une modification dans la bande de conduction. Ces modifications seraient particulièrement fortes pour le cérium, comme le montrent aussi les valeurs de n'_p.

CHAPITRE III

STRUCTURE MAGNÉTIQUE DES COMPOSÉS $CeMg_3$, $NdMg_3$ ET $CeInAg_2$

L'étude décrite dans le chapitre précédent a permis de mettre en évidence un comportement antiferromagnétique des composés $CeMg_3$, $NdMg_3$ et $CeInAg_2$ ($PrMg_3$ et $PrInAg_2$ restent paramagnétiques jusqu'à très basse température). Afin de déterminer la structure magnétique de ces composés, des expériences de diffraction de neutrons ont été effectuées à l'aide du diffractomètre D1B (ALL 75) de l'Institut Laue-Langevin.

1 - METHODE EXPERIMENTALE

La méthode expérimentale est celle de Debye-Scherrer. La longueur d'onde des neutrons incidents, $\lambda = 2{,}522$ Å, est sélectionnée par un monochromateur de graphite. Les harmoniques ($\lambda/2$, $\lambda/3$) sont supprimées grâce à un filtre en graphite pyrolytique. Les échantillons sont réduits en poudre de granulométrie inférieure à 250 µ pour éviter les orientations préférentielles. Les poudres de $CeMg_3$ et $NdMg_3$ ont été placées dans des porte-échantillons standards en vanadium dont les diamètres respectifs sont 10 mm et 7 mm. La grande section efficace d'absorption des composés $CeInAg_2$ et $NdInAg_2$ nous a contraints à utiliser une géométrie cylindrique différente : la poudre est contenue entre deux tubes de vanadium de 10 mm et 8 mm de diamètre. Cette disposition permet d'augmenter le volume d'échantillon exposé au faisceau de neutrons pour un taux d'absorption optimum. Les porte-échantillons sont placés dans un cryostat à hélium liquide qui permet d'atteindre 1,8 K.

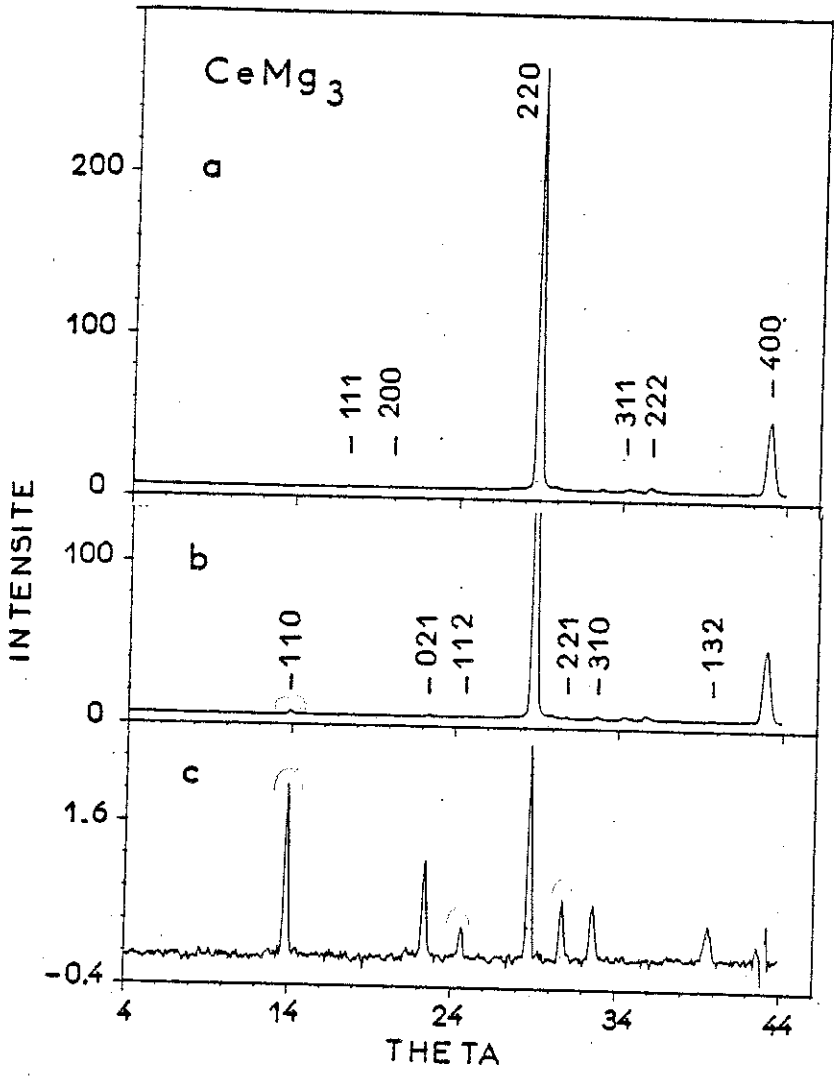

Figure III-1 : Diffractogrammes du composé $CeMg_3$: a) T = 20 K, b) T = 2 K, c) diagramme différence.

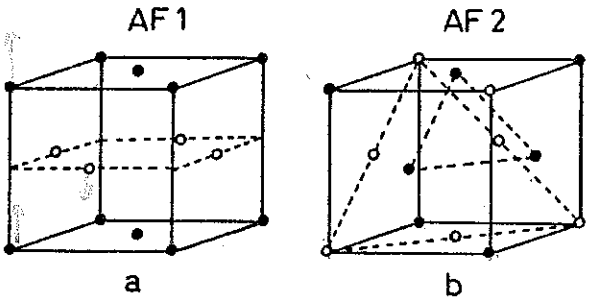

Figure III-2 : Structures magnétiques colinéaires du réseau cubique faces centrées : a) AF type 1 : $CeMg_3$, $CeInAg_2$
b) AF type 2 : $NdMg_3$, $TbMg_3$

2 - $CeMg_3$

Quatre diagrammes de $CeMg_3$ ont été obtenus à 20 K, 3 K, 2,5 K et 2 K (figure III-1). Des raies supplémentaires apparaissent sur les diagrammes à 3 K, 2,5 K et 2 K. Dans cet alliage, qui s'ordonne à 3,5 K, elles doivent correspondre à des réflexions de Bragg d'origine magnétique. Les raies s'indexent dans la maille cristallographique de $CeMg_3$ mais sont interdites dans le groupe d'espace (les indices de Miller ne sont pas de même parité). L'ensemble des raies observées correspond à un ordre antiferromagnétique à l'intérieur de la cellule élémentaire du réseau cubique faces centrées du cérium caractérisé par le vecteur de propagation de type $\vec{\tau} = (0, 0, 1)$.

En l'absence de données supplémentaires nous discuterons la structure de $CeMg_3$ dans le cadre de l'hypothèse la plus simple qui est celle d'une structure colinéaire, c'est-à-dire associée à un vecteur de propagation unique. Dans ce cas la symétrie magnétique du réseau de cérium devient tétragonale. D'après la nomenclature de Goodenough (GOO 63) la structure est antiferromagnétique type 1 (figure III-2a). Cette structure est constituée par un empilement de plans ferromagnétiques perpendiculaires à l'axe unique c. La direction des moments est renversée entre deux plans successifs.

L'intensité diffractée est proportionnelle au terme $q^2 = \sin^2\eta$, où η représente l'angle entre le vecteur de diffusion et la direction des moments. Shirane (SHI 59) a calculé l'expression de l'intensité des raies magnétiques pour des structures antiferromagnétiques ayant des configurations de symétrie tétragonale, rhombohédrique et hexagonale. Pour $CeMg_3$, la valeur moyenne sur les réflexions équivalentes, $\langle q^2 \rangle$, peut s'écrire en fonction de l'angle φ entre l'axe unique de la configuration et la direction des moments. La raie (001) n'étant pas observée alors que son facteur de structure n'est pas nul, on en déduit que les moments sont parallèles à l'axe c. Si $CeMg_3$ a une structure magnétique colinéaire, alors celle-ci est antiferromagnétique type 1 et les moments magnétiques du cérium s'alignent parallèlement ou antiparallèlement au vecteur de propagation de la structure qui est du type $\vec{\tau} = (0,0,1)$. Les intensités des raies calculées dans la structure antiferromagnétique colinéaire sont en bon accord avec les intensités observées (tableau III-1).

Tableau III-1

Intensités calculées et observées pour $CeMg_3$. Les intensités sont corrigées du facteur de Lorentz et normalisées par rapport aux valeurs théoriques obtenues pour les deux réflexions nucléaires principales (220) et (400). Les intensités des raies magnétiques $j\langle q^2\rangle F_M^2$ sont calculées pour $\varphi = 0$ avec les valeurs des moments données dans le tableau.

T = 20 K		
h k l (nucl)	I_{obs} (barns)	$I_{calc} = j\,F_N^2$
1 1 1	0.03 ± 0.01	0.013
2 0 0	0.02 ± 0.01	0.01
2 2 0	50.3 ± 0.5	49.2
3 1 1	masquées par	0.04
2 2 2	des impuretés	0.013
4 0 0	24.0 ± 0.5	24.6

T = 2 K	$\mu = 0.59 \pm 0.04\ \mu_B$	$\varphi = 0$
h k l (magn)	I_{obs}	I_{calc}
0 0 1	non observée	0
1 1 0	0.10 ± 0.01	0.10
0 2 1	0.15 ± 0.01	0.146
1 1 2	0.05 ± 0.01	0.059
2 2 1 } 0 0 3 }	0.155 ± 0.015	0.147
3 1 0	0.185 ± 0.02	0.162
1 3 2	0.19 ± 0.02	0.202

Tableau III-1 (suite)

T = 2.5 K μ= 0.53 ± 0.04 μ_B, γ = 0°		
h k $l_{(magn)}$	I_{obs}	I_{calc}
0 0 1	non observée	0
1 1 0	0.082 ± 0.01	0.079
0 2 1	0.12 ± 0.01	0.117
1 1 2	0.04 ± 0.01	0.047
2 2 1 / 0 0 3	0.125 ± 0.016	0.117
3 1 0	0.145 ± 0.018	0.129
1 3 2	0.15 ± 0.02	0.161

T = 3 K μ = 0.44 ± 0.04 μ_B γ = 0°		
h k $l_{(magn)}$	I_{obs}	I_{calc}
0 0 1	non observée	0
1 1 0	0.053 ± 0.01	0.053
0 2 1	0.078 ± 0.01	0.079
1 1 2	0.032 ± 0.01	0.032
2 2 1 / 0 0 3	0.08 ± 0.02	0.079
3 1 0	0.09 ± 0.02	0.087
1 3 2	0.10 ± 0.03	0.109

Cependant pour une structure colinéaire de symétrie tétragonale les couplages magnéto-élastiques peuvent conduire à une distorsion, de même symétrie, de la maille cristallographique. Dans le cas présent on n'observe aucune déformation des raies nucléaires principales. La largeur à mi-hauteur des pics de Bragg correspondant aux réflexions (220) et (400) n'est pas différente entre 20 K et 2 K. S'il existe une distorsion, celle-ci est inférieure à la résolution expérimentale. Si la résolution est supposée suffisamment précise, un tel résultat suggère l'existence d'une structure multiaxiale (multi-q) dans $CeMg_3$.

Roth (ROT 58), Wintenberger et al (WIN 72) ont montré que pour un composé dont les atomes porteurs de moments magnétiques sont aux noeuds d'un réseau de Bravais cubique, une configuration antiferromagnétique colinéaire (vecteur de propagation $\vec{\tau}$ unique) est indiscernable, par diffraction neutronique sur poudre, d'un certain nombre de structures multiaxiales. Dans le cas de $CeMg_3$ la maille élémentaire contient quatre atomes de cérium, de coordonnées respectives $(0,0,0)$, $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$. Les moments magnétiques ayant le même module, la structure multi-q la plus générale, équivalente à la structure colinéaire est obtenue à l'aide de trois vecteurs de propagation $\vec{\tau}_x = (1,0,0)$, $\vec{\tau}_y = (0,1,0)$, $\vec{\tau}_z = (0,0,1)$ associés respectivement aux composantes du moment $\vec{\mu}_x$, $\vec{\mu}_y$ et $\vec{\mu}_z$. Si on suppose que les intégrales d'échange $\mathcal{J}(R_{ij})$ restent égales pour des vecteurs R_{ij} équivalents par symétrie dans la maille chimique, toutes les configurations auront la même énergie de couplage isotrope. La valeur du moment obtenue pour une structure multi-q reste identique à celle obtenue pour une structure colinéaire, par contre la direction du moment ne peut pas être déterminée à partir de l'expérience.

En dessous de la température d'ordre les moments tendent à s'aligner selon une direction de facile aimantation, cet état correspondant à un minimum de l'énergie libre du système. Il est possible de rechercher théoriquement la direction des moments par l'analyse des différentes causes d'anisotropie. Pour $CeMg_3$ nous étudierons particulièrement l'anisotropie due au champ cristallin. Dans le domaine d'ordre l'Hamiltonien du système s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cc} + \mathcal{H}_{ech}$$

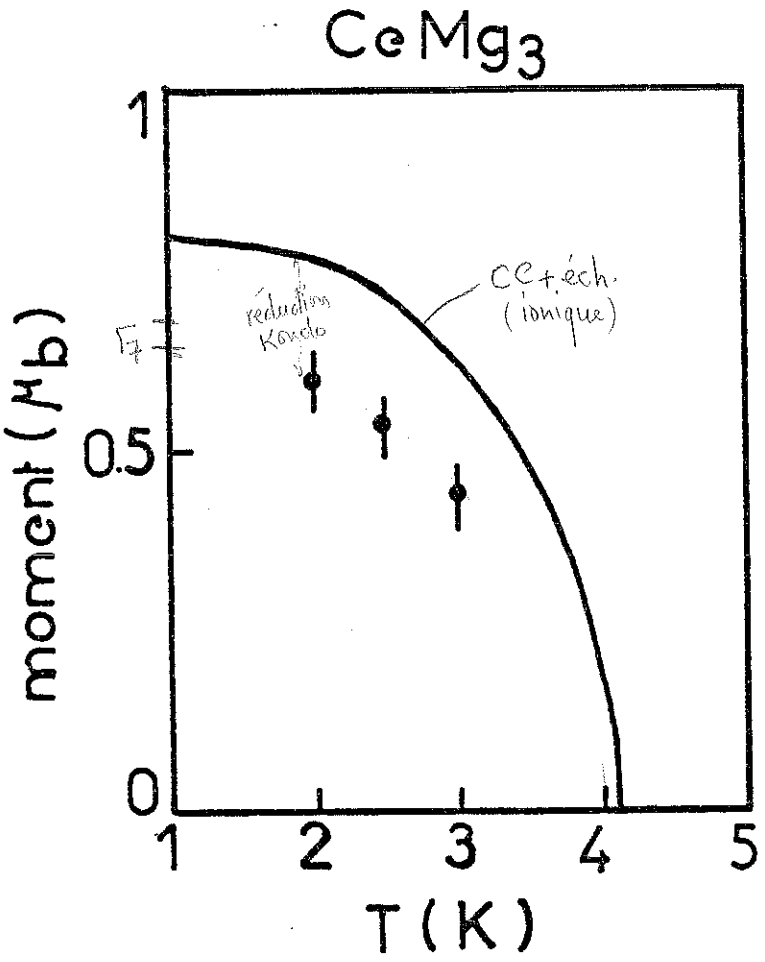

Figure III-3 : Valeur expérimentale du moment à 2 K, 2,5 K et 3 K. Moment calculé dans le domaine d'ordre à partir des paramètres de champ cristallin. La variation thermique est donnée pour un moment aligné selon un axe quaternaire. Elle est la même pour des moments alignés selon des axes binaires ou ternaires.

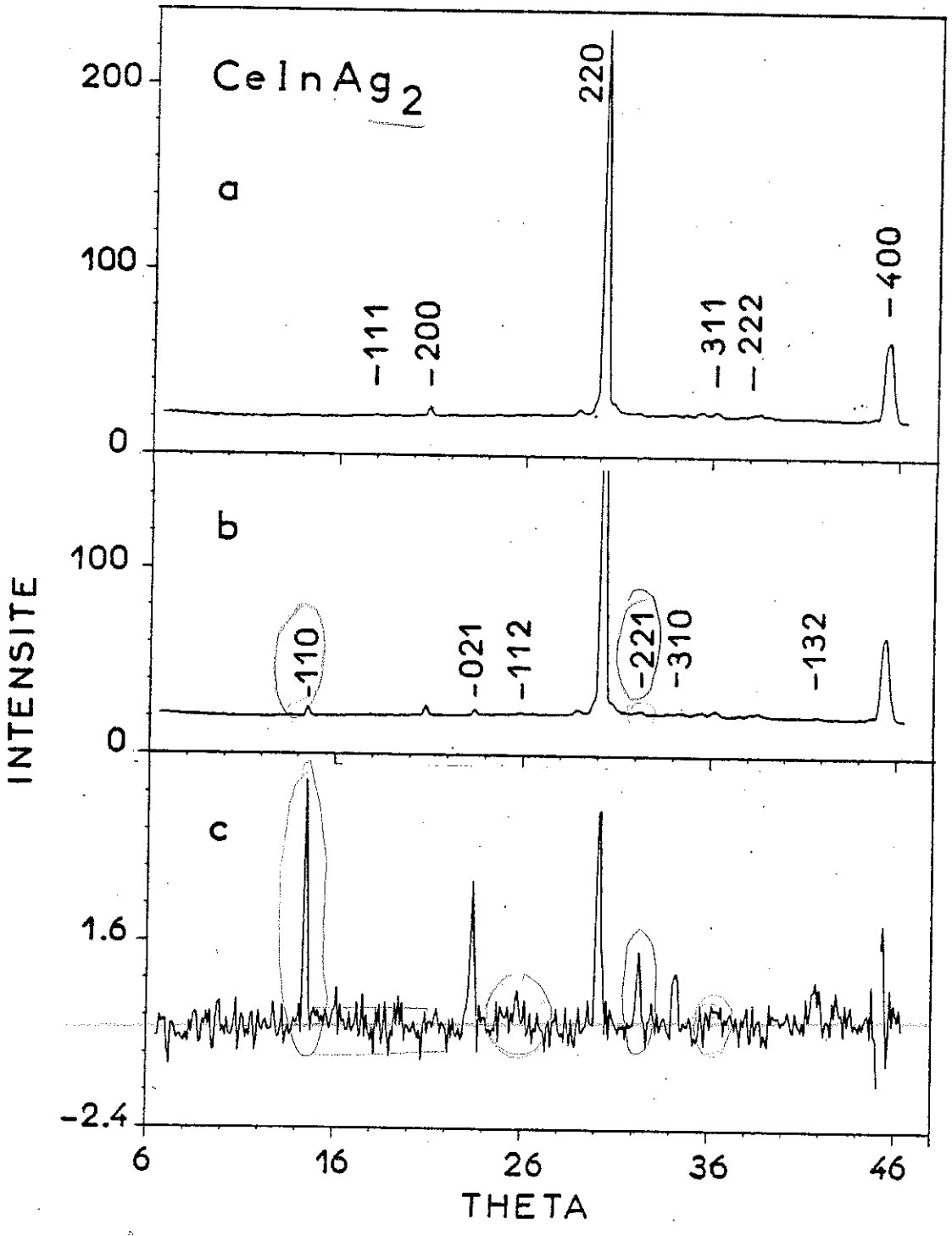

Figure III-4 : Diffractogrammes du composé $CeInAg_2$: a) T = 20 K, b) T = 2,2 K, c) Diagramme différence.

L'Hamiltonien d'échange étant supposé isotrope son expression est donnée par :

$$\mathcal{H}_{ech} = - n_{AF}\, g_J^2\, \mu_B^2\, \langle \vec{J} \rangle \vec{J} + \frac{1}{2}\, n_{AF}\, g_J^2\, \mu_B^2\, \langle \vec{J} \rangle^2$$

L'énergie libre du système a été calculée pour des moments alignés respectivement selon un axe quaternaire, binaire et ternaire. Le choix de tels axes nous est suggéré par la symétrie cubique du cristal. n_{AF} est la constante de champ moléculaire antiferromagnétique, un calcul auto-cohérent permet d'obtenir sa valeur à partir de la température d'ordre.

Les différents calculs montrent que l'anisotropie de champ cristallin est très faible dans $CeMg_3$. Ceci est en accord avec un état fondamental Γ_7 très isolé (Δ = 200 K) mais ne permet pas de conclure sur la direction des moments et de sélectionner entre les différentes structures. Les valeurs calculées du moment sont supérieures aux valeurs expérimentales : le moment calculé à 2 K vaut 0,77 μ_B (valeur assez proche du moment intrinsèque du doublet Γ_7(μ_{Γ_7} = 0,714 μ_B) alors que le moment observé à 2 K vaut 0,59 ± 0,04 μ_B (figure III-3). La valeur de n_{AF} obtenue par le calcul est 18,7 u.e.m./mole.

3 - $CeInAg_2$

Le diagramme obtenu à 2,2 K (figure III-4) montre que la structure magnétique de ce composé est identique à celle de $CeMg_3$. Les moments sont alignés avec le vecteur de propagation $\vec{\tau}$ puisque la réflexion (001) n'est pas observée. Les intensités calculées pour une structure antiferromagnétique type 1 et pour $\vec{\tau}$ = (0,0,1) sont en assez bon accord avec les intensités observées à 2,2 K (tableau III-2). La valeur du moment μ = 0,97 ± 0,05 μ_B confirme que le fondamental de champ cristallin est le doublet Γ_7. Le moment observé est plus fort que celui intrinsèque du Γ_7 en raison de la proximité de l'état excité Γ_8 (Δ = 18 K).

Les calculs de l'énergie libre montrent que celle-ci est minimum lorsque les moments sont alignés selon un axe ternaire ou binaire, ce qui correspond à $\mu_x = \mu_y = \mu_z = \mu/\sqrt{3}$ ou à $\mu_x = \mu_y = \mu/\sqrt{2}$. Le moment calculé à 2,2 K vaut 1,05 μ_B selon un axe ternaire et 0,92 μ_B selon un axe binaire. Si le champ cristallin reste la seule source d'anisotropie, la structure magnétique de $CeInAg_2$ devrait être multiaxiale.

Tableau III-2

Intensités calculées et observées pour $CeInAg_2$ à 2,2 K. Les intensités magnétiques sont calculées pour une structure colinéaire avec $\varphi = 0$ et le moment donné dans le tableau. Celles-ci sont corrigées du coefficient d'absorption A.

h k l (nucl)	I_{obs}	$I_{calc} = jF_N^2A$
1 1 1	$0.006 \begin{smallmatrix} +0.01 \\ -0.006 \end{smallmatrix}$	0.012
2 0 0	0.145 ± 0.01	0.157
2 2 0	11.8 ± 0.2	11.5
3 1 1	masquées par	0.04
2 2 2	des impuretés	0.23
4 0 0	6.3 ± 0.4	6.45

I_{110}/I_{220}

$6,6.10^{-3}$

$(1\,\mu_B)$

T = 2.2 K	$\mu = 0.97 \pm 0.07\ \mu_B$	$\varphi = 0°$
h k l (magn)	I_{obs}	I_{calc}
0 0 1	non observée	0
1 1 0	0.052 ± 0.01	0.053
0 2 1	0.082 ± 0.01	0.082
1 1 2	0.02 ± 0.02	0.033
2 2 1	0.15 ± 0.04	0.087
3 1 0	0.04 ± 0.03	0.097
1 3 2	0.11 ± 0.04	0.128

$CeInCu_2$

$\frac{I}{110} < 0.25.10^{-3}$

$\mu_{max} = 0,23\,\mu_B$

pour pic Bragg

pour 1 sur 110

4 - $NdMg_3$

Les expériences de diffraction de neutrons ont été effectuées à 20 K, 4,7 K et 2 K (figure III-5). Sur les diagrammes à 4,7 K et 2 K les raies supplémentaires d'origine magnétique s'indexent dans la maille chimique à l'aide d'indices de Miller demi-entiers, (h/2, k/2, 1/2). (La maille magnétique est obtenue en doublant la maille chimique dans les trois directions). Si la structure magnétique est colinéaire, $NdMg_3$ est un antiferromagnétique type 2 (GOO 63) ou type MnO, le vecteur de propagation est $\vec{\tau} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. La structure est formée par l'empilement de plans ferromagnétiques perpendiculaires à l'axe [111], la direction des moments étant renversée entre deux plans successifs (figure III-2b). Ce type de structure a déjà été observé pour $TbMg_3$ (WIL 77). La symétrie de configuration est rhombohédrique et le terme $\langle q^2 \rangle$ est fonction de l'angle φ, où φ est maintenant l'angle entre la direction des moments et l'axe [111]. L'intensité des raies expérimentales permet de déduire la valeur de φ. Le meilleur accord est obtenu pour une valeur de φ proche de 90°. Les intensités calculées pour cette valeur sont reportées dans le tableau III-3, l'accord avec les intensités observées est bon. La valeur du moment observé est 1,30 ± 0,04 μ_B à 2 K et 0,72 ± 0,05 μ_B à 4,7 K.

Cependant pour $NdMg_3$ comme pour les composés précédents, la structure magnétique colinéaire est indiscernable de certaines structures multiaxiales (ROT 58). L'anisotropie calculée avec les paramètres de champ cristallin dans le domaine d'ordre est plus faible lorsque les moments tendent à s'aligner selon des axes quaternaires ou binaires. La structure pourrait être colinéaire avec des moments alignés suivant l'un des axes $[\bar{1}10]$, $[10\bar{1}]$ ou $[0\bar{1}1]$. Dans ce cas l'angle φ entre le moment et le vecteur de propagation $\vec{\tau}$ = (1/2, 1/2, 1/2) est égal à 90°, en accord avec l'expérience. Le moment calculé à 2 K et 4,7 K est plus fort que celui observé aux mêmes températures (figure III-6).

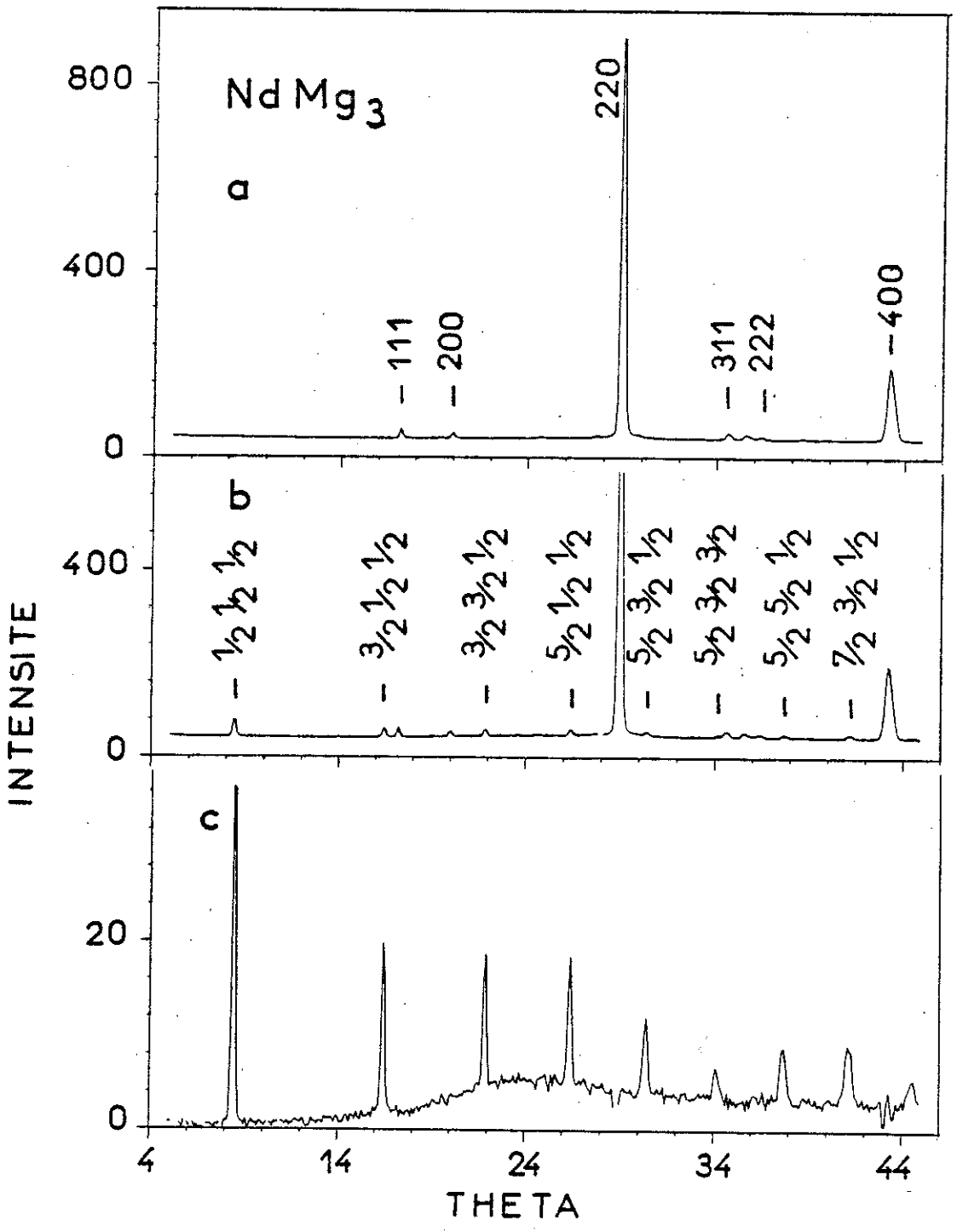

Figure III-5 : Diffractogrammes du composé $NdMg_3$: a) T = 20 K, b) T = 2 K, c) diagramme différence. La bosse vers 24° correspond à un flux d'hélium liquide dans la queue du cryostat.

Tableau III-3

Intensités (barns) observées et calculées pour $NdMg_3$. Les intensités magnétiques ont été calculées pour une structure colinéaire avec $\varphi = 90°$ et le moment donné dans le tableau.

T = 20 K		
h k l (nucl)	I_{obs}	$I_{calc} = jF_N^2$
1 1 1	0.39 ± 0.05	0.51
2 0 0	0.33 ± 0.05	0.38
2 2 0	64.8 ± 0.9	64.4
3 1 1	1.38 ± 0.1	1.54
2 2 2	0.35 ± 0.2	0.51
4 0 0	29.8 ± 1.1	32.2
T = 2 K $\mu = 1.30 \pm 0.04\ \mu_B$ $\varphi = 90°$		
h k l (magn)	I_{obs}	I_{calc}
$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	0.23 ± 0.05	0.24
$\frac{3}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	0.38 ± 0.05	0.36
$\frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{1}{2}$	0.51 ± 0.05	0.48
$\frac{5}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ / $\frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$	0.70 ± 0.05	0.73
$\frac{5}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{1}{2}$	0.64 ± 0.07	0.69
$\frac{5}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$	0.35 ± 0.09	0.30
$\frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\ \frac{1}{2}$ / $\frac{7}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	0.79 ± 0.1	0.85

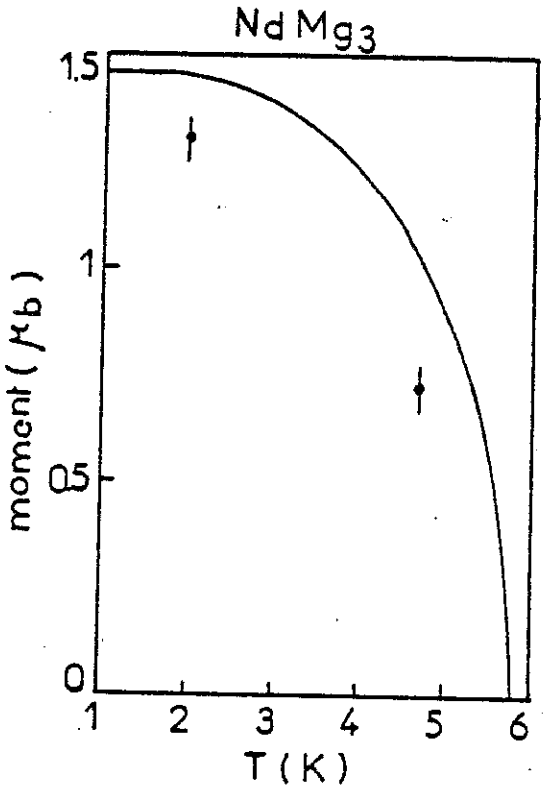

Figure III-6 : Moments observés expérimentalement à 2 K et 4,7 K et moments calculés dans le domaine d'ordre à partir des paramètres de champ cristallin. Les moments calculés sont alignés selon un axe quaternaire ou binaire, la valeur calculée de n_{AF} est 8,6 u.e.m./mole.

5 - $NdInAg_2$

Le diagramme à 20 K (état paramagnétique) a mis en évidence l'existence de raies de surstructures caractéristiques de la phase d'Heusler (figure I-2). Les raies magnétiques qui apparaissent à 1,8 K n'ont pu être indexées de manière simple et unique dans la maille chimique. La température de l'expérience étant très proche de la température d'ordre (T_N = 2 K), les intensités de ces raies sont faibles (tableau III-4).

Tableau III-4

Intensité, observée et calculée, des réflexions nucléaires et intensité observée des réflexions magnétiques pour $NdInAg_2$. Les intensités calculées sont corrigées du facteur d'absorption A.

T = 20 K		
h k l (nucl)	I_{obs} (barns)	$I_{calc} = jF_N^2A$
1 1 1	0.25 ± 0.015	0.206
2 0 0	non observée	0.004
2 2 0	13.16 ± 0.2	13.239
3 1 1	0.71 ± 0.08	0.703
2 2 2	masquée par des impuretés	0.006
4 0 0	7.40 ± 0.5	7.48
T = 1,8 K réflexions magnétiques		
$\sin\theta/\lambda$	I_{obs} (barns)	
0.086	0.04 ± 0.01	
0.117	0.04 ± 0.01	
0.139	0.03 ± 0.01	
0.160	0.06 ± 0.02	

6 - DISCUSSION

Nous avons mis en évidence l'existence de structures magnétiques antiferromagnétiques dans les composés $CeMg_3$, $NdMg_3$ et $CeInAg_2$. Du fait que les raies magnétiques dans $NdInAg_2$ ne peuvent être indexées de façon simple dans la maille chimique, la structure doit être hélimagnétique ou modulée. Ce type de structure est stabilisé lorsque les interactions de signe contraire et du même ordre de grandeur entrent en compétition. On remarque aussi que dans les deux séries les vecteurs de propagation de la structure magnétique sont différents pour les composés de cérium et de néodyme. Ceci peut être attribué à un changement des interactions magnétiques entre les composés de cérium et de néodyme dans une même série.

Nous avons calculé l'énergie libre et la variation thermique du moment dans le domaine d'ordre à partir des paramètres de champ cristallin. Les constantes de champ moléculaire n_{AF} calculées sont en assez bon accord avec les résultats expérimentaux déduits du domaine paramagnétique. Cependant, les moments calculés dans $CeMg_3$ et $NdMg_3$ sont plus forts que ceux observés expérimentalement.

Boucherle (BOU 77), Barbara et al (BAR 77) ont pu déduire à partir d'expériences de neutrons polarisés, la polarisation des électrons de conduction dans les composés monocristallins $CeAl_2$, $NdAl_2$ et $HoAl_2$. Dans $NdAl_2$ la polarisation des électrons de conduction au voisinage de la terre rare est négative. Un tel résultat peut expliquer la réduction du moment dans $NdMg_3$, puisque les mesures ont porté essentiellement sur les raies à bas angles. Dans $CeAl_2$ par contre la polarisation des électrons de conduction au voisinage de la terre rare est positive, et correspond à un couplage négatif entre le spin $\vec{s}$ des électrons de conduction et le spin $\vec{S}$ de l'ion cérium. Un tel résultat, attendu lorsque l'énergie de la couche 4f est très voisine de l'énergie au niveau de Fermi, est en accord avec les interactions du type Coqblin-Schrieffer. La valeur réduite du moment dans $CeMg_3$ peut suggérer l'existence d'un couplage négatif entre spin 4f et spin de la bande de conduction et traduirait un début d'effet Kondo.

Il n'est pas facile, du fait de la méthode expérimentale, de lever les indéterminations entre la structure colinéaire et certaines structures multiaxiales. Si la structure est colinéaire les termes

magnéto-élastiques doivent être très faibles puisqu'aucune déformation n'est observée. Les considérations du seul champ cristallin permettent dans certains cas de déterminer la direction des moments et de sélectionner entre les structures colinéaires ou multiaxiales. Ainsi dans $NdMg_3$ le champ cristallin semble favoriser une structure colinéaire, alors que dans $CeInAg_2$ il favorise une structure multiaxiale. D'autres interactions magnétiques, pseudodipolaires ou quadrupolaires, peuvent influer sur l'anisotropie. L'énergie dipolaire magnétique peut être calculée exactement en fonction de la structure magnétique. Pour MnO (type AF2) l'énergie dipolaire magnétique est minimale lorsque la direction des moments est contenue dans les plans ferromagnétiques perpendiculaires à l'axe [111], c'est-à-dire que $\varphi = 90°$. Ceci est compatible avec une structure magnétique colinéaire dans $NdMg_3$. Cependant, l'ordre de grandeur calculé de l'énergie dipolaire est négligeable par rapport aux autres interactions dans ces composés.

Dans $LaMg_3$ seuls contribuent à la chaleur spécifique le terme de réseau et le terme électronique (figure IV-3). A suffisamment basse température, l'expression de Debye pour la chaleur spécifique à volume constant se réduit à :

$$C_v = \beta T^3 + \gamma T \qquad \text{(IV-2)}$$

βT^3 est la chaleur spécifique de phonons. β est relié à la température de Debye par l'expression suivante :

$$\beta = \frac{12\Pi^4}{5} \, Nk_B \, \left(\frac{1}{\Theta_D}\right)^3 \qquad \text{(IV-3)}$$

N est le nombre d'atomes dans la masse considérée, γT est la chaleur spécifique d'origine électronique :

$$\gamma = \frac{2\Pi^2}{3} \, k_B^2 \, N \, n(E_F) \qquad \text{(IV-4)}$$

$n(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi pour une direction de spin.

A partir des données expérimentales à basse température (figure IV-1) le terme γ et la température de Debye Θ_D ont été déterminés. γ vaut 3,7 ± 0,5 mJ/mole K^2 et correspond à une densité d'états au niveau de Fermi de $n_{(\uparrow + \downarrow)}(E_F) = 1{,}57$ $\bar{e}$/eV et par formule. Cette densité est plus faible que celle donnée par un modèle d'électrons libres. La température de Debye à basse température est de l'ordre de 284 K.

A plus haute température, Θ_D a été calculée à partir des valeurs tabulées de la fonction de Debye et des valeurs expérimentales de la chaleur spécifique (figure IV-2). En fait, Θ_D varie avec la température et passe par un minimum vers 20 K. Ce type de comportement a déjà été observé. Il peut être attribué au peuplement d'une zone de forte densité d'états de phonons (un pic de densité d'états est observé à 8 meV par diffusion inélastique de neutrons).

Les courbes de chaleur spécifique de $CeMg_3$ et $NdMg_3$ (figure IV-3) présentent une anomalie λ respectivement à 4,2 K et 5,7 K qui correspondent aux températures d'ordre dans ces composés. La queue de l'anomalie λ, observée dans les deux cas, peut s'expliquer par

CHAPITRE IV

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES COMPOSÉS $LaMg_3$, $CeMg_3$ ET $NdMg_3$

Cette étude a été entreprise à la suite de mesures de la résistivité des composés RMg_3 et $RInAg_2$, dans lesquelles s'est posé le problème de la connaissance de la contribution de phonons. Souvent, la contribution de phonons à la résistivité des composés de terre rare est assimilée à la résistivité du composé homologue de lanthane.

Les mesures de chaleur spécifique à pression constante de ces trois composés ont été effectuées au Service des Basses Températures du C.E.N.G. dans une gamme de température allant de 1,7 K à 200 K.

Dans un composé métallique non magnétique, la chaleur spécifique est la somme de deux contributions, l'une d'origine électronique, l'autre due aux phonons. Dans les composés magnétiques la contribution à la chaleur spécifique due à la destruction de l'ordre magnétique est à l'origine de l'anomalie λ observée à la température d'ordre. Enfin, lorsque l'ion magnétique est soumis à un champ cristallin il faut tenir compte d'un terme supplémentaire provenant du peuplement des niveaux de champ cristallin. La contribution de champ cristallin a pour expression dans le domaine paramagnétique :

$$C_{cc} = \frac{k_B}{(k_B T)^2} \left[\sum_i E_i^2 p_i - \left(\sum_i E_i p_i \right)^2 \right] \qquad \text{(IV-1)}$$

E_i est l'énergie propre du niveau de champ cristallin i et p_i sa population.

Cette contribution, qui donne lieu par exemple aux "anomalies Schottky", peut être calculée à partir des paramètres de champ cristallin.

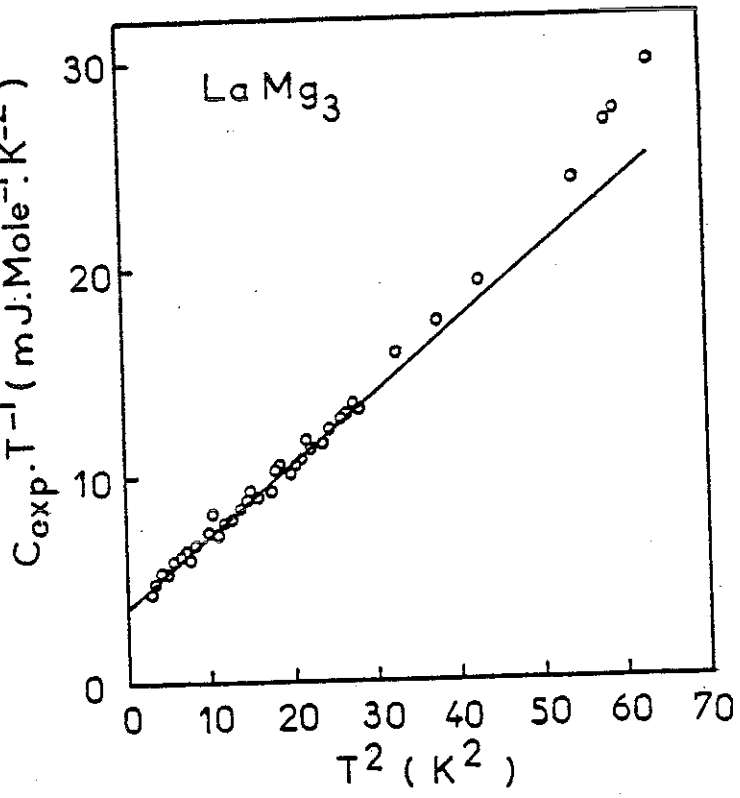

Figure IV-1 : $LaMg_3$ - C/T en fonction de T^2.

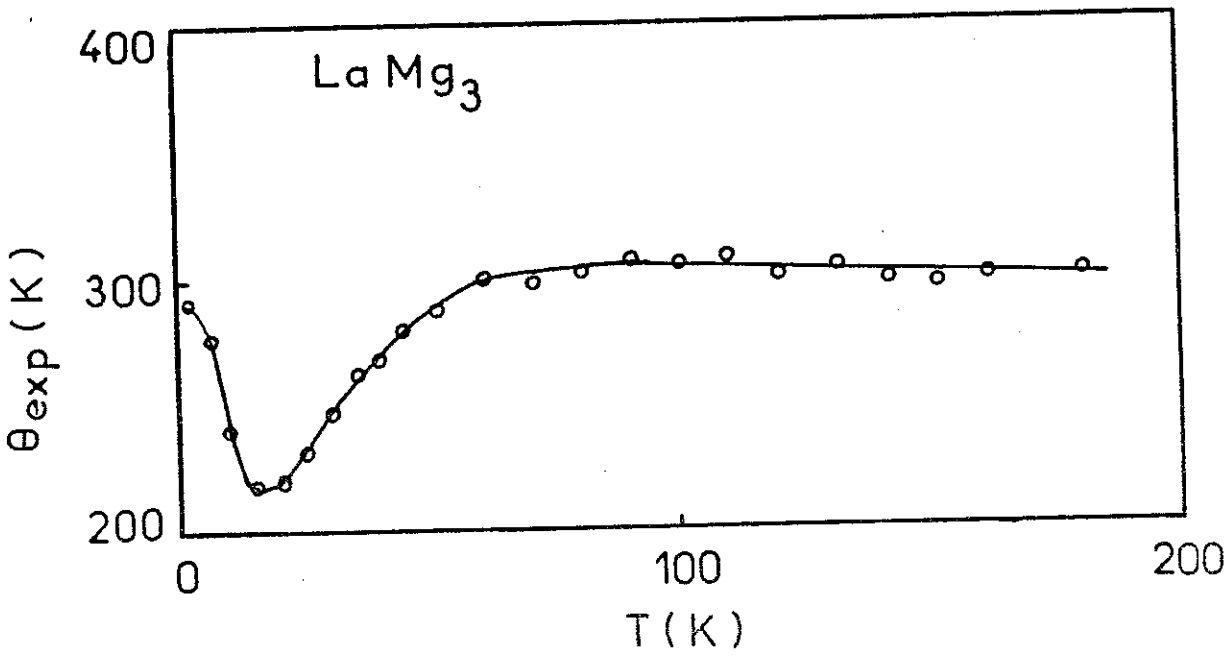

Figure IV-2 : Variation en fonction de la température de Θ_D expérimentale dans $LaMg_3$.

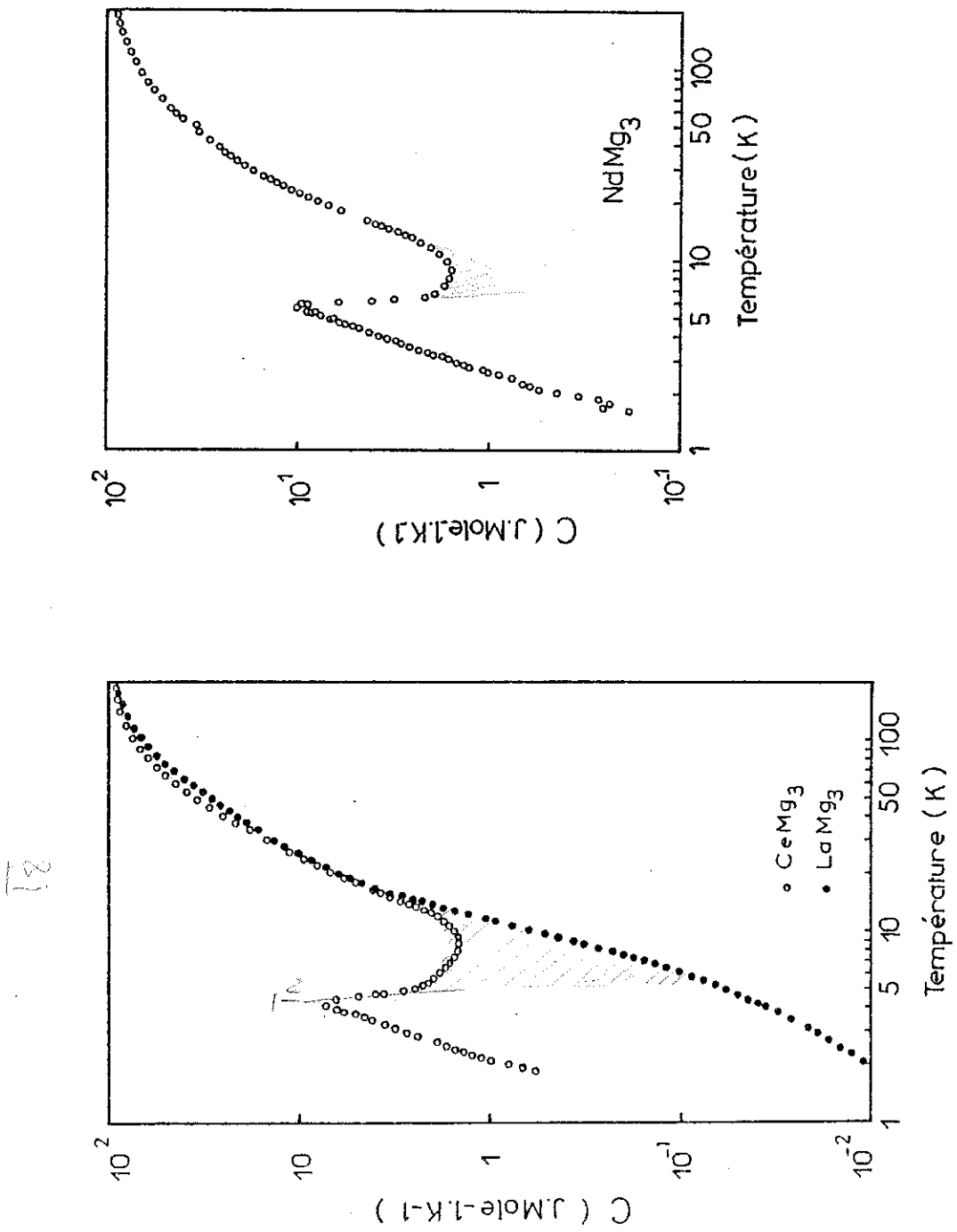

Figure IV-3 : Chaleur spécifique de $LaMg_3$, $CeMg_3$ et $NdMg_3$.

l'existence d'un ordre à courte distance dans le domaine paramagnétique. On remarque que pour ces deux composés l'entropie R ln 2 correspondant au doublet fondamental, Γ_7 dans $CeMg_3$ et Γ_6 dans $NdMg_3$ n'est pas encore atteinte à la température d'ordre.

Les températures d'ordre étant faibles, il n'a pas été possible de déterminer γ électronique et Θ_D à basse température dans $CeMg_3$ et $NdMg_3$. La contribution électronique et de phonons à la chaleur spécifique (figure IV-4) a été obtenue dans le domaine paramagnétique par soustraction de la contribution due au champ cristallin. Ces deux contributions (électronique et de phonons) diminuent progressivement du composé du lanthane au composé du néodyme. La contribution électronique (γT) devenant négligeable à haute température par rapport au terme de phonons, cette diminution est due à une modification des phonons dans la série. Ceci devrait se traduire dans le modèle de Debye par une augmentation de Θ_D dans $CeMg_3$ et $NdMg_3$.

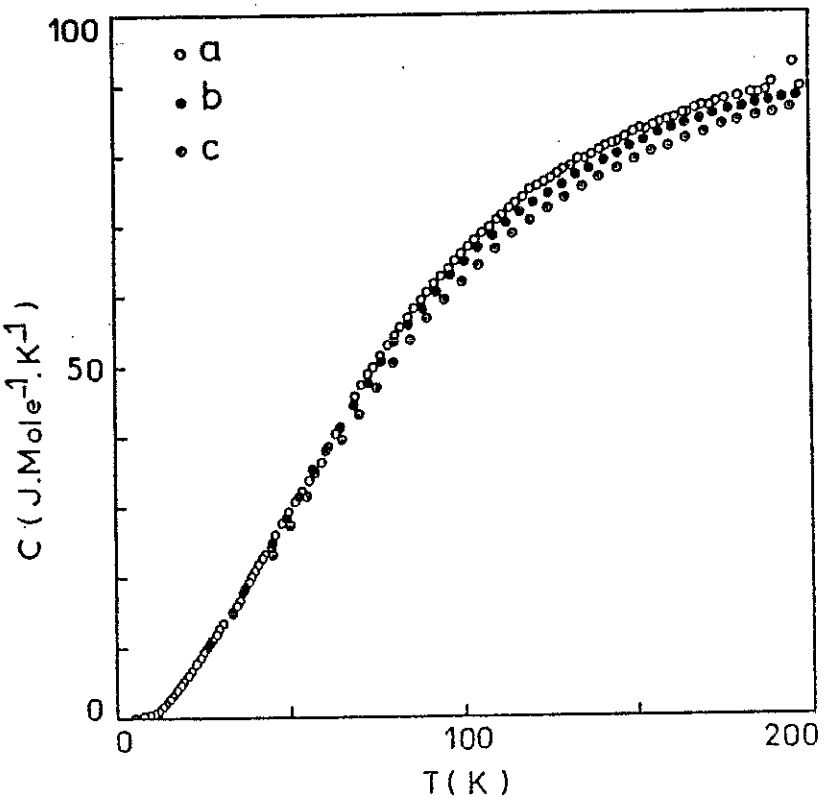

Figure IV-4 : Contribution du réseau à la chaleur spécifique après soustraction des termes magnétiques : a) $LaMg_3$, b) $CeMg_3$, c) $NdMg_3$.

CHAPITRE V

RÉSISTIVITÉS DANS LES ALLIAGES RMg_3 ET $RInAg_2$

Dans un alliage métallique à base de terre rare la résistivité électrique a pour expression dans le domaine paramagnétique :

$$\rho = \rho_r + \rho_{ph} + \rho_m \qquad (V-1)$$

ρ_r est la résistivité résiduelle provenant des défauts de la structure cristallographique ou des impuretés de l'alliage.

ρ_{ph} représente la résistivité due à la diffusion des électrons par les phonons, c'est une fonction croissante de la température, dont la variation est linéaire au-dessus de la température de Debye.

ρ_m est la résistivité de désordre de spin. Elle est due à la diffusion des électrons par le moment magnétique localisé sur les sites de terre rare. Dans le cas d'une terre rare normale, en particulier lorsqu'il n'y a pas de mélange entre la fonction d'onde 4f et celle des électrons de conduction, ρ_m est indépendante de la température dans le domaine paramagnétique et a pour expression :

$$\rho_m = \rho_m^o = A\, j^2 (g-1)^2\, J(J+1) \qquad (V-2)$$

avec $$A = \frac{3\Pi\, N\, m}{4\hbar\, e^2\, E_F}$$

N est le nombre de diffuseurs par unité de volume, m la masse effective des électrons de conduction, E_F l'énergie au niveau de Fermi et j la constante de couplage 4f-électrons de conduction.

En présence de champ cristallin et lorsque les effets de celui-ci sont suffisamment forts, il faut tenir compte des niveaux de champ cristallin. Rao et Wallace ont calculé l'expression de ρ_m dans ce cas (RAO 70) :

$$\rho_m = \frac{3\Pi\ N\ m}{2\hbar\ e^2\ E_F}\ j^2(g-1)^2 \sum_{i,i'} \sum_{m_s,m'_s} \frac{2}{1 + e^{-E_{ii'}/k_BT}}\ P_i\ |\langle m'_s,i'|\vec{s}.\vec{J}|m_s,i\rangle|^2 \qquad (V\text{-}3)$$

A haute température ($\Delta << kT$) ρ_m tend vers ρ_m^o.

Dans l'état ordonné la résistivité magnétique décroît rapidement lorsque la température diminue. La température d'ordre est souvent signalée par une rupture brusque de la pente de la résistivité. Il est possible alors de déterminer la résistivité magnétique à la température d'ordre :

$$\rho_m(T_{ordre}) = \rho(T_{ordre}) - \rho_{ph}(T_{ordre}) - \rho_r \qquad (V\text{-}4)$$

Lorsque la structure magnétique ne respecte pas la symétrie cristallographique, la structure de bande peut se trouvée modifiée (COQ 77). Des anomalies intermédiaires peuvent apparaître sur la résistivité. Dans ce cas il est plus difficile de déterminer la résistivité magnétique à la température d'ordre. Pour les terres rares lourdes (COQ 77) ρ_m^o est obtenue par extrapolation à T = 0 de la résistivité dans le domaine paramagnétique.

$$\rho_m^o = \rho_{ext} - \rho_r \qquad (V\text{-}5)$$

Les résistivités des composés RMg_3 et $RInAg_2$ avec R = La, Ce, Pr, Nd, Gd ont été mesurées par une méthode 4 fils. L'échantillon est parcouru par un courant alternatif et le signal est détecté par un amplificateur à détection synchrone. La précision absolue de la mesure est d'environ 4.10^{-2} (les incertitudes de mesures sont liées principalement aux imperfections de la géométrie de l'échantillon) par contre la précision relative est de l'ordre de 10^{-3}.

1 - SERIE RMg_3

La résistivité des composés $LaMg_3$ (figure V-1) et $PrMg_3$ (figure V-2) tend régulièrement vers ρ_r lorsque la température décroît. Pour $CeMg_3$ (figure V-2) et $NdMg_3$ (figure V-1) une rupture de pente se produit à la température d'ordre, dans $GdMg_3$ (figure V-3) celle-ci est observée vers 32 K. Cette température est très différente de celles obtenu obtenues précédemment par Buschow : T_c = 117 K dans $GdMg_3$ ferromagnétique (BUS 76) et T_N = 16 K dans $GdMg_{(3+\varepsilon)}$ antiferromagnétique (BUS 78). Notre échantillon a été préparé avec un excès de 6 % de magnésium, cependant les mesures de susceptibilité magnétique ont mis en évidence l'existence d'une composante ferromagnétique dans ce composé.

Au-dessous de 150 K les résistivités des composés $CeMg_3$, $PrMg_3$ et $NdMg_3$ augmentent plus vite que celle de $LaMg_3$. Ceci est dû essentiellement à l'accroissement de la résistivité magnétique ρ_m associée au peuplement des niveaux de champ cristallin dans ces trois composés. Par contre au-dessus de 200 K la pente de la résistivité de $LaMg_3$ devient plus forte que celle des autres composés (tableau V-1). Ceci suggère une variation de la température de Debye dans la série, en accord avec les résultats de chaleur spécifique du chapitre IV. Dès lors la résistivité de $LaMg_3$ ne peut être assimilée à la résistivité de phonons des composés RMg_3, excepté à basse température et pour des terres rares proches du lanthane.

Les effets de champ cristallin étant négligeables dans $GdMg_3$, la résistivité magnétique est constante au-dessus de la température d'ordre. ρ_m déterminée expérimentalement (V-5) vaut 9,9 ± 1 μΩ cm, ce qui correspond à un terme Aj^2 de l'ordre de 0,63 ± 0,1 μΩ cm. Les températures d'ordre de $CeMg_3$ et $NdMg_3$ sont suffisamment faibles pour que la résistivité de phonons puisse encore être assimilée à la résistivité de $LaMg_3$. La résistivité magnétique à la température d'ordre, ainsi déterminée, vaut 3,15 μΩ cm dans $CeMg_3$ et 1,8 μΩ cm dans $NdMg_3$. Le calcul de $\rho_m(T)/\rho_m^o$ (V-3) avec les paramètres de champ cristallin et les valeurs expérimentales de ρ_m (T_N) permettent d'accéder au terme Aj^2 : Aj^2 est égal à 120 ± 10 μΩ cm dans $CeMg_3$ et 2,6 ± 0,1 μΩ cm dans $NdMg_3$. Ces résultats ne donnent qu'un ordre de grandeur de Aj^2, mais permettent de mettre en évidence une valeur anormale dans $CeMg_3$.

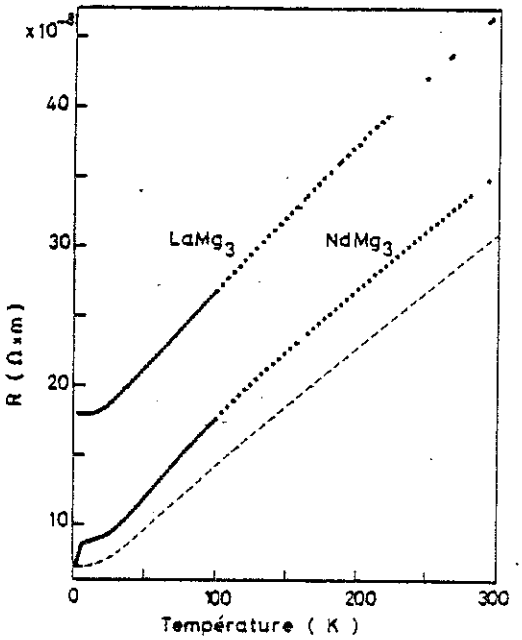

Figure V-1

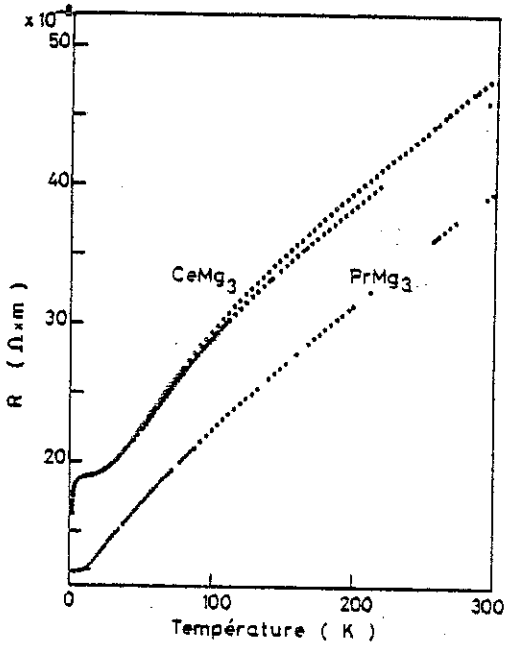

Figure V-2

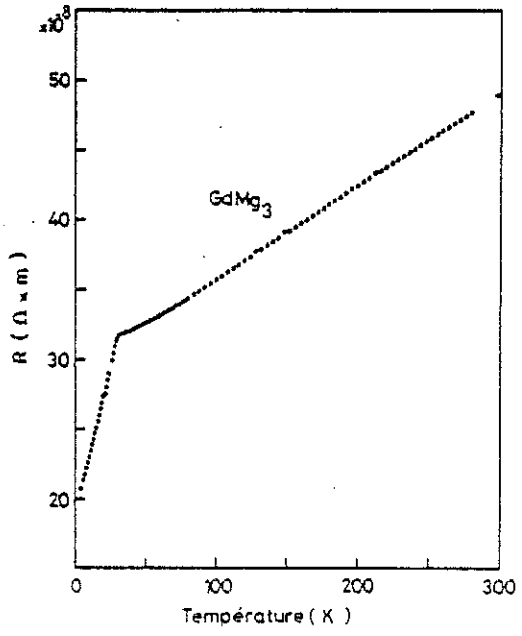

Figure V-3

Résistivité des composés RMg_3. La courbe en trait pointillé représente la résistivité de phonons dans $NdMg_3$; elle est obtenue par soustraction de la résistivité magnétique calculée.

Tableau V-1

Valeurs de la pente de la résistivité ($\mu\Omega$ cm K^{-1}) au-dessus de 200 K pour les composés RMg_3 et $RInAg_2$.

	$LaMg_3$	$CeMg_3$	$PrMg_3$	$NdMg_3$	$GdMg_3$
$\frac{\partial\rho}{\partial T}$	0,095	0,085	0,084	0,085	0,066
	$LaInAg_2$	$CeInAg_2$	$PrInAg_2$	$NdInAg_2$	$GdInAg_2$
$\frac{\partial\rho}{\partial T}$	0,122	0,117	0,095	0,105	0,073

2 - SERIE $RInAg_2$

Les résistivités des composés $RInAg_2$ ont dans l'ensemble un comportement similaire à celles des composés RMg_3 (figures V-4 et V-5). Dans le domaine d'ordre les résistivités de $CeInAg_2$, $NdInAg_2$ et $GdInAg_2$ décroissent très rapidement. L'anomalie qui se produit à la température d'ordre dans $GdInAg_2$ est l'indice d'une modification de la structure de bande dans le domaine d'ordre.

En dessous de 150 K la résistivité de $CeInAg_2$, $PrInAg_2$ et $NdInAg_2$ est fortement influencée par le champ cristallin (pente plus forte que dans $LaInAg_2$). En particulier, dans $CeInAg_2$, le niveau excité Γ_8 très proche du fondamental ($\Delta \simeq 20$ K) est à l'origine de la pente très forte de la résistivité en dessous de 20 K. Au-dessus de 200 K, on retrouve comme dans la série RMg_3 une décroissance presque continue de la pente de la résistivité entre le composé de lanthane et celui de gadolinium (tableau V-1).

Les valeurs de Aj^2 de $CeInAg_2$, $NdInAg_2$ (V-3) et $GdInAg_2$ (V-2) ont été calculées à partir de la résistivité magnétique déterminée expérimentalement : Aj^2 est égal à 125 ± 20 $\mu\Omega$ cm dans $CeInAg_2$, 0,45 ± 0,05 $\mu\Omega$ cm dans $NdInAg_2$ et 0,15 ± 0,05 $\mu\Omega$ cm dans $GdInAg_2$. L'ordre de grandeur de Aj^2, plus faible dans Nd-, $GdInAg_2$ que dans

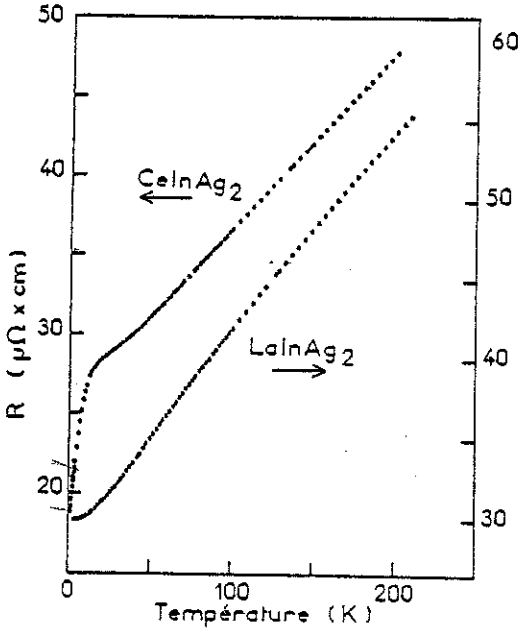

Figure V-4

Résistivité des composés $LaInAg_2$ et $CeInAg_2$.

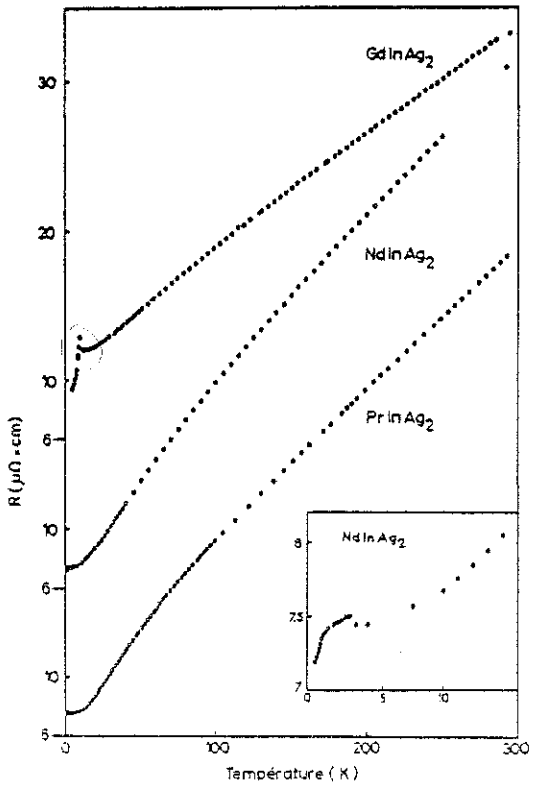

Figure V-5

Résistivité des composés $PrInAg_2$, $NdInAg_2$ et $GdInAg_2$. L'axe des ordonnées est décalé de 10 μΩ cm à chaque composé.

Nd-, $GdMg_3$, est en accord avec les températures d'ordres plus basses de la série $RInAg_2$. Pour le composé de cérium on retrouve une valeur anormalement élevée de Aj^2.

La résistivité de désordre de spin d'une terre rare normale ne suffit pas pour décrire le comportement de la résistivité à basse température dans les deux composés de cérium. Un tel résultat n'est pas inattendu puisque le cérium métal est lui-même une terre rare anormale et peut avoir une valence différente de 3 dans certains conditions de pression et de température (COQ 80). De même dans plusieurs composés de cérium ($CeAl_2$, $CeAl_3$), un minimum de résistivité dû à l'effet Kondo a été observé. Pour les terres rares anormales le niveau 4f est généralement très proche du niveau de Fermi et leurs propriétés peuvent être expliquées par une théorie de diffusion résonnante des électrons de conduction. L'effet Kondo dans les composés de cérium est interprété par un couplage 4f-bande du type Coqblin-Schrieffer (COQ 69) avec une constante de couplage négative. Cornut et Coqblin (COR 72) ont donné l'expression de la résistivité magnétique d'impuretés de cérium présentant de l'effet Kondo et soumises à un champ cristallin :

$$\rho_m = A\left[v^2 + j^2 \frac{\lambda_i^2 - 1}{\lambda_i(2J+1)}\right] + 2A\, n(E_F) j^3 \frac{\lambda_i^2 - 1}{2J+1} L_n\left(\frac{kT}{D^i}\right) \qquad (V\text{-}6)$$

$$A = \frac{3m^2 \Pi\, V_o C}{e^2 \hbar^3 k_F^2}$$

Cette expression n'est valable que pour $kT \ll \Delta$ et $kT \gg \Delta$, Δ étant l'énergie qui sépare les niveaux de champ cristallin du cérium. V_o est le volume atomique et λ_i le moment d'états occupés. A haute température $\lambda = 2J+1$ pour un niveau 4f. D^i est une énergie de coupure. Cette expression a été utilisée pour rendre compte de la variation de la résistivité magnétique de $CeAl_2$ (COQ 80).

La résistivité "magnétique" de $CeMg_3$ et $CeInAg_2$ obtenue par soustraction de la résistivité des composés du lanthane décroît à haute température comme LnT (figure V-6). Dans $CeMg_3$ deux régimes de décroissance (entre 10 K et 30 K et au-dessus de 150 K) sont observés comme dans $CeAl_2$. La résistivité des composés du lanthane ne représentant pas exactement la résistivité de phonons, notre détermination de la résistivité magnétique n'est pas non plus très exacte. De plus, contrairement au composé $CeAl_2$ aucun minimum, signature de l'effet Kondo, n'est observé

sur la résistivité expérimentale de $CeMg_3$ et $CeInAg_2$. Les estimations obtenues à partir de l'expression (V-6) pour $j\ n(E_F)$ et Aj^2 dans $CeMg_3$ ($j\ n(E_F) \sim -0,04$ avec D de l'ordre de 100 K, et $Aj^2 \sim 10\ \mu\Omega$ cm) semblent plus raisonnables. Dans $CeInAg_2$, $j\ n(E_F)$ est de l'ordre de -0,08 avec D de l'ordre de 700 K.

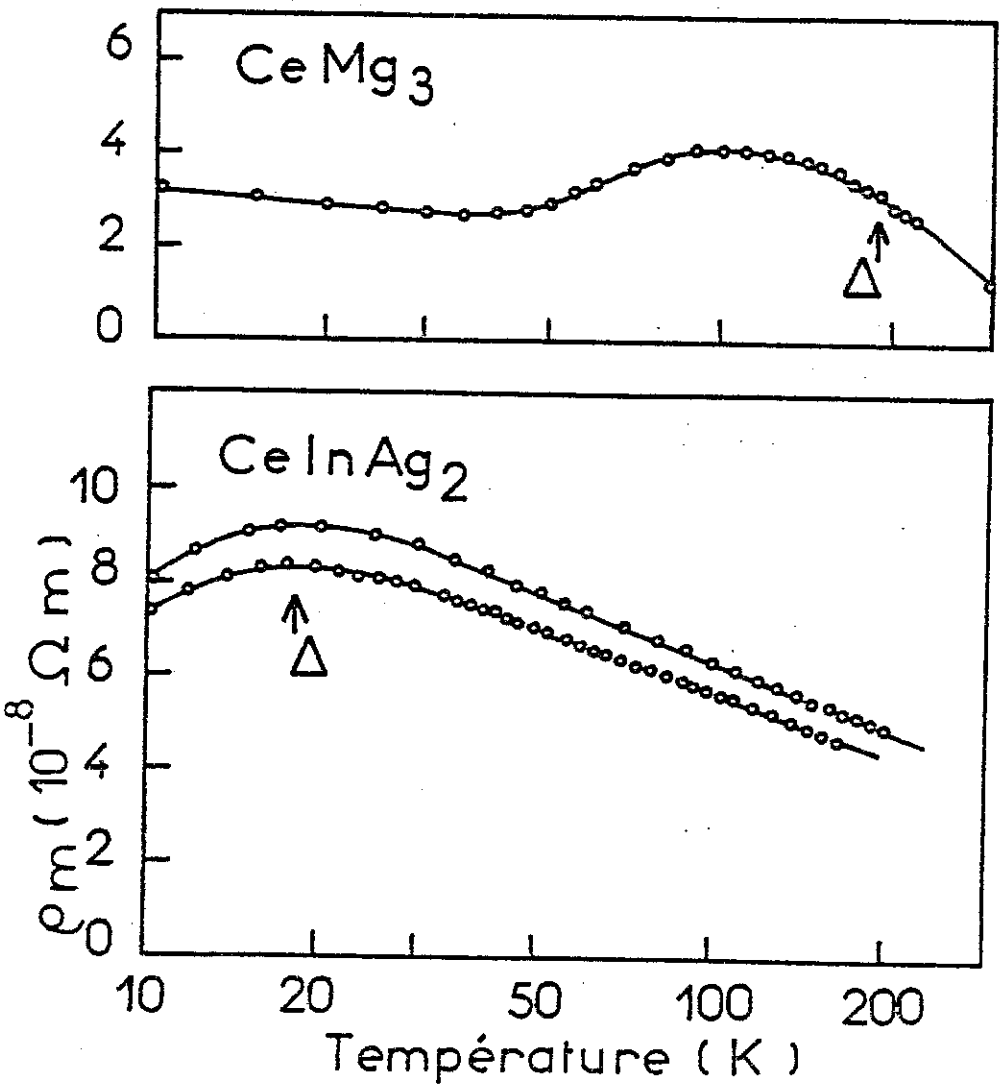

Figure V-6 : Résistivité "magnétique" des composés $CeMg_3$ et $CeInAg_2$, obtenue par soustraction de la résistivité des composés de lanthane.

CHAPITRE VI

LARGEUR DES RAIES QUASIÉLASTIQUES DANS $CeMg_3$

Les expériences de spectroscopie neutronique sur $CeMg_3$ ont mis en évidence, en plus des raies inélastiques (transitions entre niveaux de champ cristallin) un élargissement à la base du pic élastique central. Cet élargissement est attribué aux transitions quasi-élastiques à l'intérieur d'un même niveau de champ cristallin. L'intensité des raies inélastiques ou quasi-élastiques est donnée par l'expression (II-20) de la section efficace différentielle (BIR 72). La largeur de ces raies est liée au temps de relaxation des transitions. Dans les composés isolants la relaxation se fait essentiellement par le couplage avec les phonons. Dans les composés métalliques par contre le mécanisme de couplage avec les électrons de conduction est prépondérant dans la relaxation (BEC 77).

Ces phénomènes sont analogues à ceux rencontrés dans les expériences de R.N.M. ou de R.P.E. : la largeur de raie correspond à un temps de relaxation T_1 ($\gamma = h/T_1$), elle est reliée au déplacement de Knight ou au déplacement du facteur spectroscopique par une relation de Korringa et varie linéairement avec la température. Dans un composé magnétique concentré les interactions du type R.K.K.Y. introduisent un temps supplémentaire T_2.

La précision des mesures de spectroscopie neutronique permet d'étudier la largeur des raies inélastiques et quasi-élastiques en fonction de la température. Cette technique permet en outre d'accéder à des temps de relaxation beaucoup plus courts que ceux rencontrés en R.M.N. ou R.P.E. Nous avons plus particulièrement étudié les variations de la largeur de la raie quasi-élastique de $CeMg_3$ entre 8 K et 800 K.

A basse température, les mesures ont été effectuées sur le spectromètre IN5 dont la longueur d'onde incidente (λ_i = 4,74 Å) permet une meilleure résolution. La résolution de l'appareil est donnée par la largeur à mi-hauteur de la raie élastique. Sur IN5 celle-ci est de 0,34 meV. A haute température la résolution du spectromètre IN4 est suffisante (la largeur à mi-hauteur du pic central est de 1,34 meV pour λ_i = 2,54 Å). La largeur intrinsèque de la raie quasi-élastique est obtenue après soustraction du pic central et déconvolution de la résolution de l'appareil.

La section efficace de diffusion quasi-élastique est donnée par l'expression :

$$S_{qe}(q,\omega) \simeq \frac{h\omega}{1 - e^{-h\omega/kT}} f(\vec{q})^2 \sum_i |\langle \Gamma_i | J_\perp | \Gamma_i \rangle|^2 p_i \, F(\omega,\gamma_i) \qquad \text{(VI-1)}$$

La sommation est faite sur toutes les représentations Γ_i (Γ_7 et Γ_8 pour l'ion Ce^{3+}). p_i est la population de l'ensemble des niveaux appartenant à la représentation Γ_i. $F(\omega,\gamma_i)$ est la fonction spectrale de la transition de largeur γ_i.

Les spectres présentés figure VI-1 ont été obtenus sur le spectromètre IN4. La courbe en trait continu représente un ajustement de la section efficace des transitions quasi-élastiques où la fonction spectrale est assimilée à une distribution Lorentzienne.

Dans $CeMg_3$ la variation de la largeur de raie quasi-élastique est croissante avec la température, elle devient linéaire au-dessus de 200 K (figure VI-2).

Becker, Fulde et Keller ont étudié la largeur de raie des excitations de champ cristallin dans les composés métalliques de terres rares, dans le cas où la relaxation provient uniquement du couplage avec les électrons de conduction (BEC 77). Lorsque la largeur des raies est bien inférieure à la distance Δ entre les niveaux de champ cristallin, il est possible de traiter séparément les raies inélastiques et quasi-inélastiques.

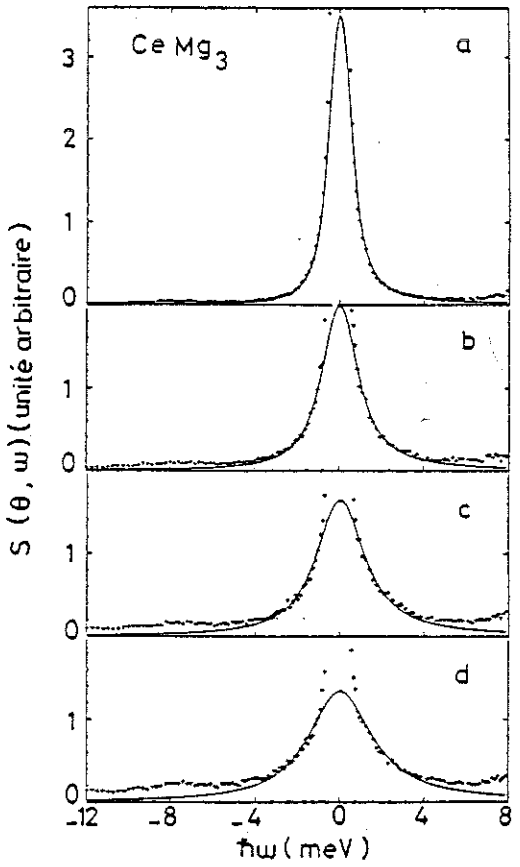

Figure VI-1

Sections efficaces normalisées de la diffusion quasi-élastique dans $CeMg_3$: a) T = 70 K ;
b) T = 120 K ;
c) T = 180 K ;
d) T = 240 K.

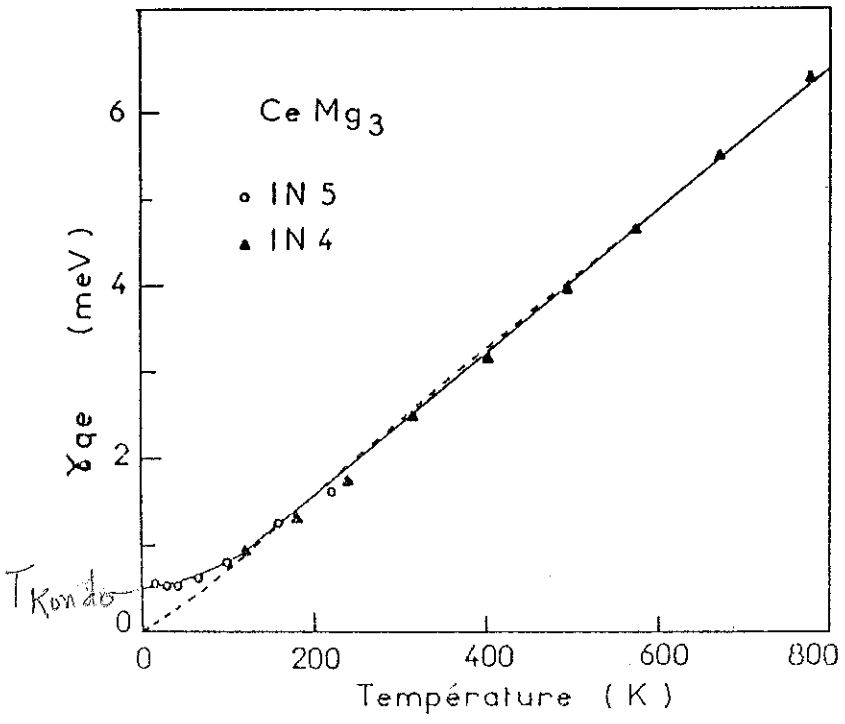

Figure VI-2

Variation de la largeur de raie quasi-élastique : E_i = 12,6 meV sur IN4, E_i = 3,64 meV sur IN5. La variation théorique (trait pointillé) est celle prévue par Becker et al.

La variation théorique de la largeur de raie quasi-élastique de $CeMg_3$ a été calculée à partir des expression de Becker et al pour les largeurs intrinsèques des raies provenant respectivement des transitions à l'intérieur du Γ_7 et du Γ_8 :

$$\gamma_{qe}(\Gamma_7) = 4\Pi \left|(g-1)\ j\ n(E_F)\right|^2 \frac{25}{9}\ kT$$

$$\gamma_{qe}(\Gamma_8) = 4\Pi \left|(g-1)\ j\ n(E_F)\right|^2 4{,}21\ kT.$$

Dans ces expressions, j représente la constante de couplage entre le spin de la terre rare et le spin des électrons de conduction, les interactions du type R.K.K.Y. étant négligées. A très basse température, seules les transitions à l'intérieur du fondamental Γ_7 sont responsables de la largeur de raie quasi-élastique. Lorsque la température augmente les transitions à l'intérieur du Γ_8 contribuent à cette largeur avec un poids donné par la statistique de Boltzmann. Le meilleur accord (figure VI-2) est obtenu avec $(g-1)|j\ n(E_F)| = 0{,}044$ correspondant à une valeur de $|j\ n(E_F)|$ de l'ordre de 0,3, très différente de celle obtenue dans le chapitre V. A basse température la largeur de raie quasi-élastique tend vers une valeur finie : γ_{qe} résiduelle = 0,5 meV. Dans les composés magnétiques concentrés, cette largeur résiduelle est due généralement aux interactions indirectes du type R.K.K.Y. entre les moments magnétiques (temps de relaxation T_2). Dans le composé $NdMg_3$, γ_{qe} résiduelle est de l'ordre de 0,8 meV.

La largeur résiduelle dans $CeMg_3$ a été aussi comparée à d'autres composés de cérium (tableau VI-1).

Tableau VI-1

Composé	γ_{qe} résiduelle (meV)	T_N (K)
CeMg	0,55	20
$CeMg_3$	0,5	4,1
$CeAl_2$	0,5	3,8
$CeAl_3$	0,5	-
$CeCu_2Si_2$	0,85	-

γ_{qe} résiduelle est comparable pour ces divers composés et reste relativement indépendante de l'ordre de grandeur des interactions indirectes. Dans les composés Kondo tels que $CeAl_2$, $CeAl_3$ et $CeCu_2Si_2$, γ_{qe} résiduelle est attribuée au couplage local 4f-bande de conduction ; elle est assimilée à $k_B T_K$, T_K étant la température Kondo (GÖT 74, LOE 79, MUR 80). On remarque que dans $CeAl_2$, $CeAl_3$, $CeCu_2Si_2$, γ_{qe} varie en $T^{1/2}$ à haute température.

Afin de mieux comprendre l'origine de la largeur résiduelle de la raie quasi-élastique dans CeMg, nous avons étudié des composés dilués. Les largeurs résiduelles des systèmes $La_{.8}Ce_{.2}Mg$ et $Y_{.8}Ce_{.2}Mg$ sont respectivement de l'ordre de 0,6 meV et 0,8 meV. Elles semblent dans ce cas attribuables à un mécanisme de couplage local avec la bande de conduction.

CONCLUSION

Au cours de cette étude nous avons tout d'abord montré que les composés $RInAg_2$, synthétisés pour la première fois, sont des phases d'Heusler.

Les mesures magnétiques ainsi que les mesures de résistivité électrique sur les composés RMg_3 et $RInAg_2$ ont mis en évidence une forte influence du champ cristallin sur les propriétés des composés de terres rares légères (déviation à la droite de Curie-Weiss et forte pente de résistivité à basse température).

La spectroscopie neutronique a permis d'établir le schéma de champ cristallin. On remarque le même étagement de niveaux pour les composés des deux séries avec la même terre rare. En particulier les composés de praséodyme restent paramagnétiques de Van Vleck à basse température car le fondamental de champ cristallin Γ_3 est non magnétique. Les paramètres $A_4\langle r^4\rangle$ de l'Hamiltonien de champ cristallin sont plus forts dans la série RMg_3. Pour les composés de cérium ces paramètres sont plus élevés que ne le laisse prévoir l'extension radiale de la couche 4f (leur signe est opposé à celui trouvé dans les composés CeAg et CeMg où les atomes de cérium sont en position de seconds voisins).

Les susceptibilités s'interprètent dans un modèle de champ moléculaire en tenant compte du champ cristallin. Les constantes de champ moléculaire reliées à $\mathcal{J}(q)$ et $\mathcal{J}(0)$ augmentent lorsqu'on passe des terres rares lourdes aux terres rares légères. Celles-ci sont anormalement grandes dans $CeMg_3$ et $CeInAg_2$.

Les mesures de résistivité montrent une variation de la contribution de phonons dans les deux séries, cohérente avec les mesures de chaleur spécifique sur La-, Ce-, $NdMg_3$, qui peut se traduire par une augmentation de la température de Debye. La résistivité magnétique évaluée à la température d'ordre pour les composés de cérium, de néodyme et de gadolinium a d'abord été interprétée dans le cadre d'un couplage classique électron 4f-bande de conduction. Dans ce cas le terme Aj^2 est aussi très élevé dans les composés de cérium.

Nous avons déterminé les structures antiferromagnétiques de $CeMg_3$, $NdMg_3$ et $CeInAg_2$. Les vecteurs de propagation de la structure magnétique, différents entre $CeMg_3$ et $NdMg_3$ d'une part et entre $CeInAg_2$ et $NdInAg_2$ d'autre part, laissent prévoir un changement dans la nature des interactions indirectes. Le moment expérimental de $CeMg_3$ ($0,59 \pm 0,04\ \mu_B$ à 2 K) est légèrement inférieur à celui calculé ($0,77\ \mu_B$) dans un modèle de champ moléculaire.

Les mesures de la largeur de raie quasi-élastique permettent d'accéder à la relaxation dans $CeMg_3$. La variation thermique de γ_{qe} s'interprète très bien, à haute température, par le modèle de Becker, Fulde et Keller pour une terre rare normale. La valeur obtenue pour $|jn(E_F)|$ est de l'ordre de 0,3. A basse température γ_{qe} tend vers une valeur finie.

Le comportement des composés de cérium interprété dans le cadre d'un couplage classique 4f-bande, donne lieu à des constantes de couplages excessivement fortes comparées à celles des autres terres rares. La diminution significative du moment à basse température dans $CeMg_3$ peut être attribuée soit à une polarisation antiparallèle de la bande de conduction sur le site de terre rare, qui cependant n'a jamais été observé expérimentalement pour le cérium, soit à un début d'effet Kondo. Dans ce dernier cas l'interprétation de la résistivité magnétique (décroissance en Ln T) dans le modèle de Cornut et Coqblin pour des impuretés Kondo semble plus satisfaisante. Dans $CeMg_3$ l'ordre de grandeur de $j\ n(E_F)$ évalué dans le modèle de Cornut et Coqblin est différent de celui obtenu par la relaxation des excitations de champ cristallin. Toutefois l'interprétation de cette dernière expérience repose sur la théorie de Becker et al développée pour un couplage 4f-bande normal.

Dans l'ensemble ces résultats laissent prévoir un comportement Kondo du cérium dans nos composés. L'effet Kondo reste cependant faible devant l'échange indirect entre ions Ce^{3+} puisqu'aucun minimum de résistivité n'est observé. Des mesures supplémentaires sont nécessaires pour préciser les propriétés de ces composés, des mesures de neutrons polarisés par exemple nous permettraient d'accéder au signe de la constante de couplage 4f-bande.

RÉFÉRENCES

(ALL 75) R. ALLEMAND, J. BOURDEL, F. ROUDAUT, P. CONVERT, K. IBEL, J. JACOBE, J.P. COTTON et B. FARNOUX
1975, Nucl. Instrum. Methods, 126, 29.

(AND 80) A. ANDREFF, E.A. GOREMYCHKIN, B. LIPPOLD, W. MATZ, O.D. CHRISTYAKOV et E.M. SAVITZKII
1980, Phys. Stat. Sol. (b), 98, 283.

(BAR 77) B. BARBARA, J.X. BOUCHERLE, J.P. DESCLAUX, M.F. ROSSIGNOL et J. SCHWEIZER
1977, Crystal Field Effects in Metals and Alloys, Ed. A. Furrer (Plenum Press, New York), p. 168.

(BEC 77) K.W. BECKER, P. FULDE et J. KELLER
1977, Z. Physik, B28, 9.

(BIR 72) R.J. BIRGENEAU
1972, J. Phys. Chem. Solids, 33, 59.

(BLE 53) R. BLEANEY et K.W.H. STEVENS
1953, Rep. Progr. Phys., 16, 108.

(BOU 77) J.X. BOUCHERLE
1977, Thèse, Université de Grenoble.

(BUS 76) K.H.J. BUSCHOW
1976, J. Less Comm. Metals, 44, 301.

(BUS 78) K.H.J. BUSCHOW, G. WILL et M.O. BARGOUTH
1978, J. Phys. C : Sol. Stat. Phys., 11, 2405.

(COQ 69) B. COQBLIN et J.R. SCHRIEFFER
1969, Phys. Rev., 185, 2, 847.

(COQ 80) B. COQBLIN
1980, Ecole d'Hiver des Houches, Magnétisme des métaux et alliages.

((COR 72) B. CORNUT et B. COQBLIN
1972, Phys. Rev., B5, 4541, 60.

(ELL 53) R.J. ELLIOTT et K.W.H. STEVENS
1953, Proc. Roy. Soc., A218, 553.

(ELL 72) R.J. ELLIOTT
1972, Magnetic Properties of Rare Earth Metals (Plenum Press, Londres et New York).

(GOO 63) J.B. GOODENOUGH
1963, Magnetism and the chemical bond, Interscience, John Wiley and Sons, New York, P. 92.

(GÖT 74) W. GÖTZE et P. SCHLOTTMANN
1974, J. Low Temp. Phys., 16, 37.

(HUT 64) M.T. HUTCHINGS
1964, Sol. Stat. Phys., 16, 227.

(KAH 72) T. KAHAN
1972, Théorie des groupes en physique classique et quantique, Tome 3 (Dunod, Paris).

(KRA 29) H.B. KRAMERS
1929, Proc. Amsterdam Acad. Sc., 52, 1176.

(LAW 81) J.M. LAWRENCE, T.F. REISEBOROUGH et B.R.D. PARKS
1981, Rep. Progr. Phys., ? , 1.

(LEA 62) R.K. LEA, M.J.M. LEASK et W.P. WOLF
1962, J. Phys. Chem. Solids, 23, 1381.

(LET 76) P. LETHUILLIER
1976, Thèse, Université de Grenoble.

(LOE 79) M. LOEWENHAUPT et E. HOLLAND-MORITZ
1979, J. Appl. Phys., 50, 7456.

(MAT 76) B.T. MATTHIAS, E. CORENZWIT, J.M. VANDENBERG et H. BARZ
1976, J. Less Comm. Metals, 46, 339.

(MUR 80) A.P. MURANI, K. KNORR, K.H.J. BUSCHOW, A. BENOIT et J. FLOUQUET
1980, Sol. Stat. Commun., 36, 523.

(PIE 81) J. PIERRE, A.P. MURANI et R.M. GALERA
1981, J. Phys. F : Metal Phys., 11, 679.

(RAO 70) V.U.S. RAO et W.E. WALLACE
1970, Phys. Rev., B2, 4613.

(ROT 58) W.L. ROTH
1958, Phys. Rev., 110, 1333.

(SCH 79) D. SCHMITT
1979, Thèse, Université de Grenoble.

(SHI 59) G. SHIRANE
1959, Acta Cryst., 12, 282.

(STE 52) K.W.H. STEVENS
1952, Proc. Phys. Soc., A65, 209.

(VLE 32a) J.H. VAN VLECK
1932a, Phys. Rev., 41, 208.

(WIL 77) G. WILL, M.O. BARGOUTH et K.H.J. BUSCHOW
1977, J. of Magnetism and Magn. Mat., 12, 11.

(WIN 72) M. WINTENBERGER et R. CHAMARD-BOIS
1972, Acta Cryst., A28, 341.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : CRISTALLOGENESE ET CRISTALLOGRAPHIE	
1 - Elaboration des alliages	3
2 - Structure cristallographique	4
CHAPITRE II : PROPRIETES MAGNETIQUES ET CHAMP CRISTALLIN	
1 - Rappel théorique : Hamiltonien de champ cristallin et d'échange	11
2 - Susceptibilité expérimentale des composés RMg_3 et $RInAg_2$	17
a - Série RMg_3	17
b - Série $RInAg_2$	18
3 - Spectroscopie neutronique	22
a - $CeMg_3$ - $CeInAg_2$	23
b - $PrMg_3$ - $PrInAg_2$	25
c - $NdMg_3$ - $NdInAg_2$	27
CHAPITRE III : STRUCTURE MAGNETIQUE DES COMPOSES $CeMg_3$, $NdMg_3$ ET $CeInAg_2$	
1 - Méthode expérimentale	33
2 - $CeMg_3$	35
3 - $CeInAg_2$	41
4 - $NdMg_3$	43
5 - $NdInAg_2$	46
6 - Discussion	48

Pages

CHAPITRE IV : CHALEUR SPECIFIQUE DES COMPOSES $LaMg_3$, $CeMg_3$ ET $NdMg_3$ 51

CHAPITRE V : RESISTIVITE DANS LES ALLIAGES RMg_3 ET $RInAg_2$

1 - Série RMg_3 59
2 - Série $RInAg_2$ 61

CHAPITRE VI : LARGEUR DES RAIES QUASI-ÉLASTIQUES DANS $CeMg_3$ 65

CONCLUSION 71

REFERENCES 75