

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3^{ème} CYCLE

par

Baye KEBE

SUJET

**Propriétés magnétiques des composés
intermetalliques de terres rares
 TZn_{12} et TCu_4Al_8 ($T=Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$)**

Soutenue le 23 juin 1978 devant la commission d'Examen

J.C. BARBIER

Président

G. AUBERT

J. CHAPPERT

J. DEPORTES

B. FORSYTH

Examineurs

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

Monsieur Gabriel CAU ; Président
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT : DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BELORIZZY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZEZ Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme	BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
	CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMTIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANCE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie

MM. DEPORTES Charles
 DESRE Pierre
 DESSAUX Georges
 DODU Jacques
 DOLIQUE Jean-Michel
 DREYFUS Bernard
 DUCROS Pierre
 GAGNAIRE Didier
 GALVANI Octave
 GASTINEL Noël
 GAVEND Michel
 GEINDRE Michel
 GERBER Robert
 GERMAIN Jean-Pierre
 GIRAUD Pierre
 JANIN Bernard
 KAHANE André
 KLEIN Joseph
 KOSZUL Jean-Louis
 KRAVTCHENKO Julien
 KUNTZMANN Jean
 LACAZE Albert
 LACHARME Jean
 Mme LAJZEROWICZ Janine
 MM. LAJZEROWICZ Joseph
 LATREILLE René
 LATURAZE Jean
 LAURENT Pierre
 LEDRU Jean
 LE ROY Philippe
 LLIBOUTRY Louis
 LOISEAUX Pierre
 LONGEQUEUE Jean-Pierre
 LOUP Jean
 Melle LUTZ Elisabeth
 MM. MALINAS Yves
 MARTIN-NOEL Pierre
 MAZARE Yves
 MICHEL Robert
 MICOUD Max
 MOURIQUAND Claude
 MOUSSA André
 NOZIERES Philippe
 OZENDA Paul
 PAYAN Jean-Jacques
 PEBAY-PEYROULA Jean-Claude
 PERRET Jean
 RASSAT André
 RENARD Michel
 REVOL Michel
 RINALDI Renaud
 DE ROUGEMONT Jacques
 SEIGNEURIN Raymond
 SENDEL Philippe
 SIBILLE Robert
 SOUTIF Michel
 TANCHE Maurice
 TRAYNARD Philippe

Chimie minérale
 Métallurgie
 Physiologie animale
 Mécanique appliquée (IUT I)
 Physique des plasmas
 Thermodynamique
 Cristallographie
 Chimie Physique
 Mathématiques Pures
 Analyse numérique
 Pharmacologie
 Electroradiologie
 Mathématiques Pures
 Mécanique
 Géologie
 Géographie
 Physique générale
 Mathématiques Pures
 Mathématiques Pures
 Mécanique
 Mathématiques Appliquées
 Thermodynamique
 Biologie végétale
 Physique
 Physique
 Chirurgie générale
 Biochimie Pharmaceutique
 Mathématiques Appliquées
 Clinique médicale B
 Mécanique (IUT I)
 Géophysique
 Sciences Nucléaires
 Physique Nucléaire
 Géographie
 Mathématiques Pures
 Clinique Obstétricale
 Clinique Cardiologique
 Clinique Médicale A
 Minéralogie et Pétrographie
 Clinique Maladies infectieuses
 Histologie
 Chimie Nucléaire
 Spectrométrie Physique
 Botanique
 Mathématiques Pures
 Physique
 Scieologie Médicale (Neurologie)
 Chimie systématique
 Thermodynamique
 Urologie
 Physique
 Neuro-Chirurgie
 Microbiologie et Hygiène
 Zoologie
 Construction mécanique (IUT I)
 Physique générale
 Physiologie
 Chimie générale

MM. VAILLANT François
 VALENTIN Jacques
 VAUQUOIS Bernard
 Mme VERAINE Alice
 MM. VERAINE André
 VEYRET Paul
 VIGNAIS Pierre

Zoologie
 Physique Nucléaire
 Calcul électronique
 Pharmacie galénique
 Physique
 Géographie
 Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CRABBE Pierre
 DEMBICKI Eugéniuz
 JOHNSON Thomas
 PENNEY Thomas

CERMO
 Mécanique
 Mathématiques appliquées
 Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle AGNIUS-DELORD Claudine
 ALARY Josette
 MM. AMBROISE-THOMAS Pierre
 ARMAND Gilbert
 BENZAKEN Claude
 BJAREZ Jean-Pierre
 BILLET Jean
 BOUCHET Yves
 BRUGEL Lucien
 BUISSON René
 BUTEL Jean
 COHEN ADDAD Pierre
 COLOMB Maurice
 CONTE René
 DELOBEL Claude
 DEPASSEL Roger
 FONTAINE Jean-Marc
 GAUTRON René
 GIDON Paul
 GLENAT René
 GROULADE Joseph
 HACQUES Gérard
 HOLLARD Daniel
 HUGONOT Robert
 IDELMAN Simon
 JOLY Jean-René
 JULLIEN Pierre
 Mme KAHANE Josette
 MM. KRAJCWIAC. Sacha
 KUHN Gérard
 LUU DUC Cuong
 MAYNARD Roger
 Mme MINIER Colette
 MM. PELMONT Jean
 PERRIAUX Jean-Jacques
 PFISTER Jean-Claude
 Mlle PIERY Yvette

Physique pharmaceutique
 Chimie analytique
 Parasitologie
 Géographie
 Mathématiques appliquées
 Mécanique
 Géographie
 Anatomie
 Energétique (IUT I)
 Physique (IUT I)
 Orthopédie
 Spectrométrie physique
 Biochimie
 Physique (IUT I)
 M.I.A.G.
 Mécanique des fluides
 Mathématiques Pures
 Chimie
 Géologie et Minéralogie
 Chimie organique
 Biochimie médicale
 Calcul numérique
 Hématologie
 Hygiène et Médecine préventive
 Physiologie animale
 Mathématiques Pures
 Mathématiques Appliquées
 Physique
 Mathématiques Appliquées
 Physique (IUT I)
 Chimie organique
 Physique du solide
 Physique (IUT I)
 Biochimie
 Géologie et Minéralogie
 Physique du solide
 Physiologie animale

MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECCO Jacques	Biologie (CUS)
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	ARMAND Yves	Chimie (IUT I)
	BACHELCT Yvan	Endocrinologie
	BARGE Michel	Neuro chirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B) (Personne étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADCSST Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FAURE Gilbert	Urologie
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GIDON Maurice	Géologie
	GROS Yves	Physique (IUT I)
	GUIGNIER Michel	Thérapeutique
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	JALBERT Pierre	Histologie
	JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
	KOLCDIE Lucien	Hématologie
	LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail

MM. MARECHAL Jean
 MARTIN-BOUYER Michel
 MICHOUlier Jean
 NEGRE Robert
 NEMOZ Alain
 NOUGARET Marcel
 PARAMELLE Bernard
 PECCOUD François

PEFFEN René
 PERRIER Guy
 PHELIP Xavier
 RACHAIL Michel
 RACINET Claude
 RAMBAUD André
 RAMBAUD Pierre
 RAPHAEL Bernard

Mme RENAUDET Jacqueline
 MM ROBERT Jean-Bernard
 ROMIER Guy

SCHAERER René
 SHOM Jean-Claude
 STOEbNER Pierre
 VROUSOS Constantin

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. DEVINE Roderick
 HODGES Christopher

Mécanique (IUT I)
 Chimie (CUS)
 Physique (IUT I)
 Mécanique (IUT I)
 Thermodynamique
 Automatique (IUT I)
 Pneumologie
 Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère
 habilitée à être directeur
 de thèse)
 Métallurgie (IUT I)
 Géophysique-Glaciologie
 Rhumatologie
 Médecine Interne
 Gynécologie et Obstétrique
 Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)
 Pédiatrie
 Stomatologie
 Bactériologie (Pharmacie)
 Chimie Physique
 Mathématiques (IUT B) (Personnalité étrangère
 habilitée à être direc-
 teur de thèse)
 Cancérologie
 Chimie Générale
 Anatomie Pathologie
 Radiologie

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1976

Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. Pierre-Jean LAURENT
M. René PAUTHENET

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BLOCH Daniel	Physique du solide
BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
COUMES André	Radioélectricité
DURAND Francis	Métallurgie
FELICI Noël	Electrostatique
FOULARD Claude	Automatique
LESPINARD Georges	Mécanique
NOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Physique du solide
PERRET René	Servomécanismes
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electrotechnique
LACOURIE Jean-Louis	Géophysique
LANCIA Roland	Electronique
ROBERT François	Analyse numérique
ZADKORNY François	Electronique

MAÎTRES DE CONFERENCES

MM. ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
CHARTIER Germain	Electronique
GUYOT Pierre	Chimie Minérale
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
LESIEUR Marcel	Mécanique
MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
PIAU Jean-Michel	Mécanique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique Fondamentale et Appliquée
Mme. SAUCIER Gabrièle	Informatique Fondamentale et Appliquée

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche).

M. FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM. ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
CARRE René	Maître de Recherche
DRIOLE Jean	Maître de Recherche
LANDAU Ioan Doré	Maître de Recherche
MATHIEU Jean-Claude	Maître de Recherche
MUNIER Jacques	Maître de Recherche

Le présent travail a été effectué au Laboratoire Louis Néel de Grenoble.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur Barbier, Directeur du Laboratoire Louis Néel, pour m'avoir accepté dans son laboratoire, et pour l'honneur qu'il me fait en présidant mon Jury de Thèse.

Il m'est agréable de remercier Messieurs Aubert, Chappert et Forsyth pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et pour avoir accepté de faire partie du Jury.

Monsieur Lemaire, Directeur de Recherches au C.N.R.S., en plus de son accueil chaleureux, m'a constamment encouragé dans ce travail. Ses conseils et discussions m'ont rendu de nombreux services. Je l'en remercie profondément.

Jacques Déportes, Maître-Assistant à l'I.N.P.G. et Dominique Givord, Chargé de Recherches au C.N.R.S., ont assumé la responsabilité de ce travail ; je ne saurais dire le prix de l'aide aussi généreuse qu'efficace que j'ai trouvée auprès d'eux. Qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance.

A des titres divers, tous les membres du Laboratoire, ainsi que le personnel de différents laboratoires (C.E.N.G., S.N.C.I.) ont contribué à la réalisation de ce Mémoire. Je les en remercie. J'ai été aussi très heureux de travailler avec C. Fuller lors de son séjour au Laboratoire.

Gislaine Menéroud et Madame Trévisson ont assuré respectivement la dactylographie et le tirage de cette Thèse avec compétence et rapidité. C'est avec plaisir que je les remercie.

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

Les diagrammes d'états entre les métaux de terres rares (T) et les métaux de transition ($M = \text{Mn, Cr, Fe, Co et Ni}$) présentent un grand nombre de composés définis en raison des propriétés chimiques et des dimensions différentes des constituants. L'étude des diverses structures rencontrées permet de classer ces composés en deux groupes. L'un est constitué des composés riches en terres rares, l'autre des composés riches en métal de transition. Dans ce dernier groupe, les composés les plus riches dérivent la structure TM_5 par le remplacement d'atomes T par des paires d'atomes de substitution M ; on obtient en particulier les stoechiométries T_2M_{17} et TM_{12} .

De nombreuses études cristallographiques et magnétiques portent sur les composés T_2M_{17} qui existent avec le fer, le cobalt et le nickel (LAF 66), (LEM 67), (GIV 74). La structure TM_{12} n'existe qu'avec le manganèse dans le cas des métaux de transition 3d. Les moments de Mn présentent en dessous de 120 K un comportement antiferromagnétique très analogue à celui observé dans le métal $\alpha\text{-Mn}$. L'arrangement ferromagnétique des terres rares n'apparaît qu'à basse température (DEP 77). Il est indépendant de l'ordre des moments de Mn et résulte des effets combinés des interactions d'échange et du champ cristallin. Dans une telle structure, les distances entre atomes de terres rares sont importantes ; leur couplage magnétique correspond à la superposition d'interactions à longues distances de type RKKY, qui peuvent être antagonistes et d'amplitudes comparables. Notre travail est relatif à l'étude de ces interactions et des structures magnétiques qui en résultent dans les composés isotypes TZn_{12} et TCu_4Al_8 , où seuls les atomes de terres rares peuvent être magnétiques.

La première partie est consacrée à l'étude cristallographique des composés ; nous montrons en particulier que dans les composés TCu_4Al_8 un ordre complet existe entre les atomes de cuivre et d'aluminium. Dans une deuxième partie nous étudions le comportement magnéto-statique de l'ensemble des alliages. Nous déterminons ensuite leurs structures magnétiques par diffraction des neutrons ; elles sont souvent complexes. Enfin dans la dernière partie nous discutons le rôle des interactions d'échange et du champ cristallin sur la stabilité des structures observées.

CHAPITRE I

PRÉPARATION ET STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

I - PRÉPARATION ET CONTRÔLE DES ÉCHANTILLONS

La pureté des éléments constituant les alliages est 99,9 % pour les terres rares et 99,99 % pour l'aluminium, le zinc et le métal 3d.

En raison de la très grande différence entre les températures de fusion du zinc ($T_f = 570^\circ\text{C}$) et des terres rares ($T_f = 1500^\circ\text{C}$ environ), les composés TZn_{12} ne peuvent pas être obtenus par fusion des deux constituants. Ils ont été préparés par diffusion à l'état solide au cours d'un recuit d'une semaine environ à 500°C . Afin d'éviter la vaporisation du zinc, les constituants ont été placés en proportion stoechiométrique dans un tube de quartz scellé sous vide.

Les composés TCu_4Al_8 ont été préparés par fusion dans un four à induction. Les éléments sont placés dans un creuset d'alumine et chauffés sous atmosphère d'hélium à une température supérieure à celle de la formation des alliages : 1000°C environ. Aucune réduction de l'alumine par les terres rares n'est visible sur les creusets. Les échantillons ont été recuits sous vide à 850°C pendant 3 jours.

La diffraction des rayons X et des neutrons par les échantillons polycristallins ainsi préparés nous a permis de vérifier leur pureté et de confirmer leur structure cristallographique. Les méthodes expérimentales sont alors les suivantes.

Etude par diffraction des rayons X

Les rayons diffractés par l'échantillon sont recueillis sur un film photographique enroulé sur la paroi cylindrique de la chambre dont l'axe, normal aux rayons incidents, passe par le batonnet de verre sur lequel est collé l'échantillon réduit en poudre et où la distribution des orientations des petits cristaux doit être à peu près continue. On fait subir à l'échantillon une rotation autour de l'axe de la chambre afin d'éviter une orientation privilégiée des petits cristaux. Nous avons utilisé une chambre de 360 mm de circonférence, la radiation utilisée était celle du chrome (radiation K_{α} : $\lambda = 2,2901 \text{ \AA}$). Lorsqu'un cliché ne présente que les raies de diffraction du composé étudié on peut affirmer que ce dernier ne contient pas plus de 2 % d'impuretés voisines.

L'étude quantitative de l'intensité des raies de diffraction permet de préciser la position des atomes dans la maille cristallographique. A cet effet nous avons utilisé un diffractomètre Siemens avec la raie K_{α} du cuivre. Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Cristallographie.

Etude par diffraction des neutrons

Des expériences de diffraction neutronique nous ont permis de préciser la répartition des atomes de cuivre et d'aluminium sur les différents sites de la structure des TCu_4Al_8 . Ces expériences ont été réalisées au Laboratoire de Diffraction Neutronique du Département de Recherche Fondamentale au Commissariat à l'Energie Atomique de Grenoble. Le faisceau de neutrons thermiques issu du réacteur est rendu monochromatique par réflexion sur le plan $|200|$ d'un cristal de cuivre : $\lambda = 1,14 \text{ \AA}$. Le faisceau incident est ensuite diffracté par l'échantillon. Les neutrons diffractés sont détectés par un compteur à BF_3 . Une collimation de 30' est assurée grâce à des fentes de Sollers en cadmium.

II - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES COMPOSES TZn_{12}

L'étude systématique des composés de terres rares riches en zinc [IAN 67] montre que cinq structures cristallographiques (TZn_{13} , TZn_{12} , TZn_{11} , $\text{T}_2\text{Zn}_{17-\alpha}$, $\text{T}_2\text{Zn}_{17-\beta}$) peuvent être rencontrées. L'existence de chacune d'elle dépend de la terre rare alliée. Dans le tableau (I.1), nous avons reporté l'ensemble des composés observés.

	Sr	Eu	Ca	Yb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu
TZn ₁₃	Type NaZn ₁₃															
TZn ₁₂	Type ThMn ₁₂															
TZn ₁₁	Type BaCd ₁₁															
β-T ₂ Zn ₁₇	Type Th ₂ Zn ₁₇															
α-T ₂ Zn ₁₇	Type Th ₂ Ni ₁₇															

Tableau I.1 : Existence des structures TZn₁₃, TZn₁₂, TZn₁₁, T₂Zn₁₇-α hexagonale, T₂Zn₁₇-β rhomboédrique, avec les terres rares T.

Ce dernier met clairement en évidence le rôle prépondérant des considérations stériques sur l'existence de chacune des séries. En particulier, les composés TZn₁₂ n'existent qu'avec les terres rares de plus petit diamètre, c'est-à-dire du samarium au thulium.

Notons cependant que la stabilité de ces phases dépend également de considérations électroniques ; en effet, le composé ThZn₁₂ n'existe pas, bien que le rayon ionique du thorium tétravalent soit voisin de celui du thulium. Nous avons préparé les composés TZn₁₂ avec les terres rares de la deuxième série, du gadolinium au thulium.

Ces composés cristallisent dans la structure quadratique centrée de type ThMn₁₂ [PEA 58] dont le groupe d'espace est $I_{4/m}$. Les positions des atomes sont définies dans le tableau I.2. Les atomes de terres rares sont aux noeuds et au centre de la maille ; ceux de zinc se répartissent sur trois sites cristallographiques différents. Nous avons représenté sur la figure I.1 l'arrangement des atomes dans des plans perpendiculaires à $\vec{c}$, aux cotes $z = 0, 1/4, 1/2$ et $3/4$.

Tableau I.2 : Positions des atomes dans la structure TZn_{12} .

Atomes		Positions			
T	2a	1 : 0 0 0		2 : $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	
Zn_{I}	8i	1 : x 0 0	2 : $\bar{x}$ 0 0	3 : 0 x 0	4 : 0 $\bar{x}$ 0
		5 : $\frac{1}{2}+x$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	6 : $\frac{1}{2}-x$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	7 : $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}+x$ $\frac{1}{2}$	8 : $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}-x$ $\frac{1}{2}$
Zn_{II}	8j	1 : x $\frac{1}{2}$ 0	2 : $\bar{x}$ $\frac{1}{2}$ 0	3 : $\frac{1}{2}$ x 0	4 : $\frac{1}{2}$ $\bar{x}$ 0
		5 : $\frac{1}{2}+x$ 0 $\frac{1}{2}$	6 : $\frac{1}{2}-x$ 0 $\frac{1}{2}$	7 : 0 $\frac{1}{2}+x$ $\frac{1}{2}$	8 : 0 $\frac{1}{2}-x$ $\frac{1}{2}$
Zn_{III}	8f	1 : $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$	2 : $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$	3 : $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$	4 : $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$
		5 : $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$	6 : $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$	7 : $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$	8 : $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$

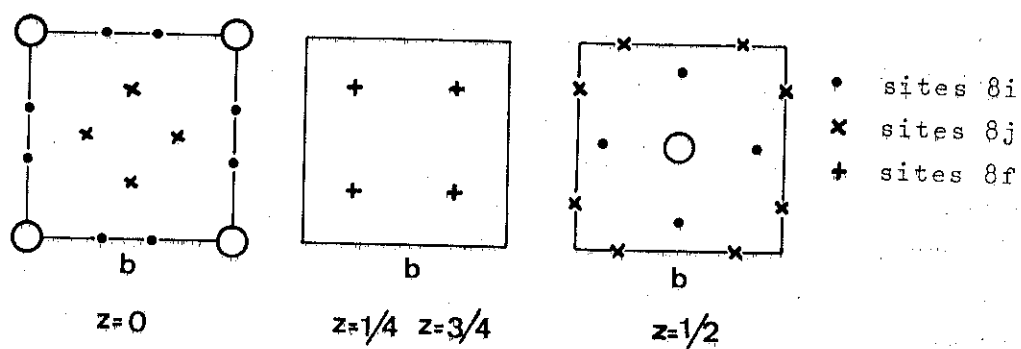


Figure I.1 : Positions des atomes dans les plans perpendiculaires à $\vec{c}$ aux cotes $z = 0, 1/4, 1/2, 3/4$.

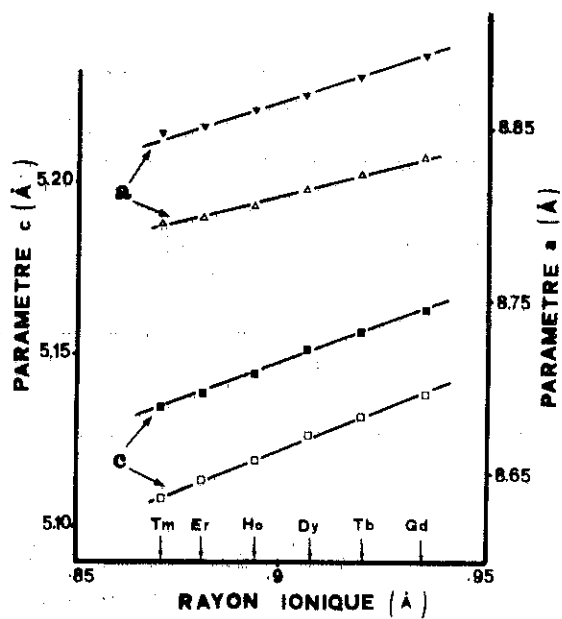


Figure I.2 : Paramètres dans les composés TZn_{12} ($\blacktriangledown$, $\blacksquare$) et TCu_4Al_8 ($\triangle$, $\square$).

Tableau I.3 : Paramètres de maille des composés TZn_{12} .

TZn_{12}	GdZn_{12}	TbZn_{12}	DyZn_{12}	HoZn_{12}	ErZn_{12}	TmZn_{12}
a	8,89	8,88	8,87	8,86	8,85	8,86
c	5,204	5,201	5,198	5,193	5,189	5,190
$\frac{c}{a}$	0,585	0,586	0,586	0,586	0,586	0,586

Tableau I.4 : Paramètres de maille des composés TCu_4Al_8 .

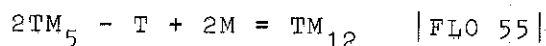
TCu_4Al_8	GdCu_4Al_8	TbCu_4Al_8	DyCu_4Al_8	HoCu_4Al_8	ErCu_4Al_8	TmCu_4Al_8
a	8,740	8,732	8,720	8,706	8,696	8,688
c	5,138	5,131	5,126	5,119	5,113	5,107
$\frac{c}{a}$	0,587	0,587	0,588	0,588	0,588	0,588

Les valeurs des paramètres a et c calculées à partir des clichés de rayons X, tableau I.3, sont proches de celles précédemment publiées par Iandelli et al [IAN 66]. Elles décroissent en accord avec la loi de contraction des lanthanides (figure I.2). Les intensités calculées en utilisant les paramètres de position $x_i = 0,353$ et $x_j = 0,293$ donnés par Iandelli sont en bon accord avec celles observées ; les facteurs de confiance :

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

sont inférieurs à 6 %.

La structure des composés TM_{12} , qui est un empilement compact de deux types d'atomes sphériques de tailles différentes, peut être décrite à partir du motif fondamental rencontré dans les composés TM_5 , figure I.3. La moitié des atomes T est remplacée par une paire d'atomes M selon le schéma



Les paramètres de maille doivent alors vérifier la relation $\frac{c}{a} = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0,578$ (figure I.3b) comme l'illustre le tableau I.3.

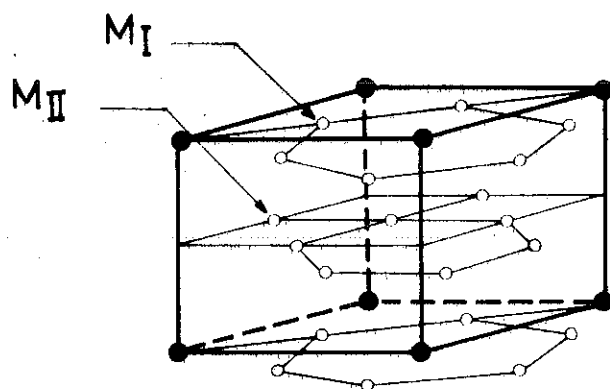


Figure I.3a : Position des atomes dans la structure TM_5

● atomes T
○ atomes M.

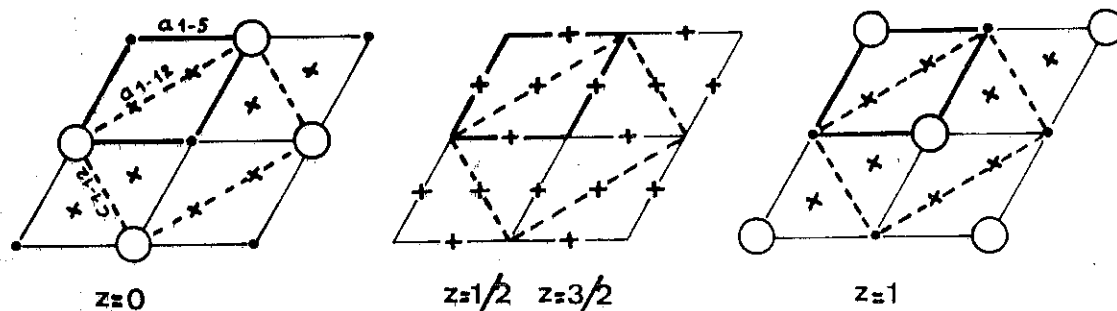


Figure I.3b : Relations entre les structures TM_5 et TM_{12} . L'axe c de la structure TM_5 est perpendiculaire à la figure.

III - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES COMPOSES TCu_4Al_8

Zarechnyuk [ZAR 63] et Buschow [BUS 76] ont montré l'existence des composés TM_4Al_8 , où M est un métal de transition 3d qui peut être Cr, Mn, Fe ou Cu. Cette phase n'est pas observée avec le cobalt et le nickel de rayon atomique plus petit, ce qui montre que les considérations stériques jouent également un rôle important dans la stabilité de cette phase. La structure de ces composés est isotype de $ThMn_{12}$, les atomes de terres rares occupent le site 2f, les atomes M s'ordonnent sur le site 8f et ceux d'aluminium se répartissent sur les sites 8i et 8j.

Nous avons préparé les composés TCu_4Al_8 avec les terres rares de la deuxième série, du gadolinium au thulium. Les paramètres de mailles, que nous avons obtenus, sont reportés sur le tableau I.4 ; ils suivent aussi la loi de contraction des lanthanides (figure I.2). Les paramètres de position x_i et x_j , ainsi que l'ordre entre les atomes d'aluminium et de cuivre ont été déterminés par affinement de la structure à l'aide des intensités observées sur les diagrammes de rayons X. Sur la figure I.4, nous avons reporté le diagramme enregistré avec une

Figure I.4 : DyCu_4Al_8 - Diagramme de diffraction des rayons X enregistré avec la raie K_α du cuivre ($\lambda = 1,5403$).

Tableau I.5 : Comparaison des intensités calculées et observées par diffraction des rayons X (radiation K_{α} du cuivre) par un échantillon polycristallin de $DyCu_4Al_8$.

$I_{obs} = I_{mesuré}/\mathcal{L}$, où $\mathcal{L}$ est le facteur géométrique de Lorentz.
 $I_{cal} = p|F|^2$, où p est la multiplicité de la raie et F est le facteur de structure obtenu en supposant que l'ordre du cuivre et de l'aluminium est complet, et en utilisant $x_i = 0,351$ et $x_j = 0,291$.

h k l	I_{obs}	I_{cal}
1 1 0	2,1	3,7
2 0 0	1,8	1,2
1 0 1	2,8	5,9
2 2 0	15	19
2 1 1	17	17
3 1 0	9,4	9
0 0 2	-	0,9
3 0 1	23,8	22,8
1 1 2	5	4,8
2 0 2	74,1	74
3 2 1	100	50,5
4 0 0		45 95,5
3 3 0	8,1	5,1
2 2 2	22,5	17,7
4 1 1		
4 2 0	13,9	14
3 1 2	11,6	12,2
5 1 0	10,5	9
1 0 3	-	-
4 0 2	-	-
5 0 1		
4 3 7	11,2	12
3 3 2	6,5	6
2 1 3	6,0	4
4 2 2	43,5	48,5
5 2 1		
4 4 0	32,3	34
5 3 0	11,5	10,1
3 0 3	10,6	11,7
6 0 0	-	-
5 1 2	13	13,3
3 2 3	28	27,3
6 2 0		
6 1 1	43,8	39

R = 8 %

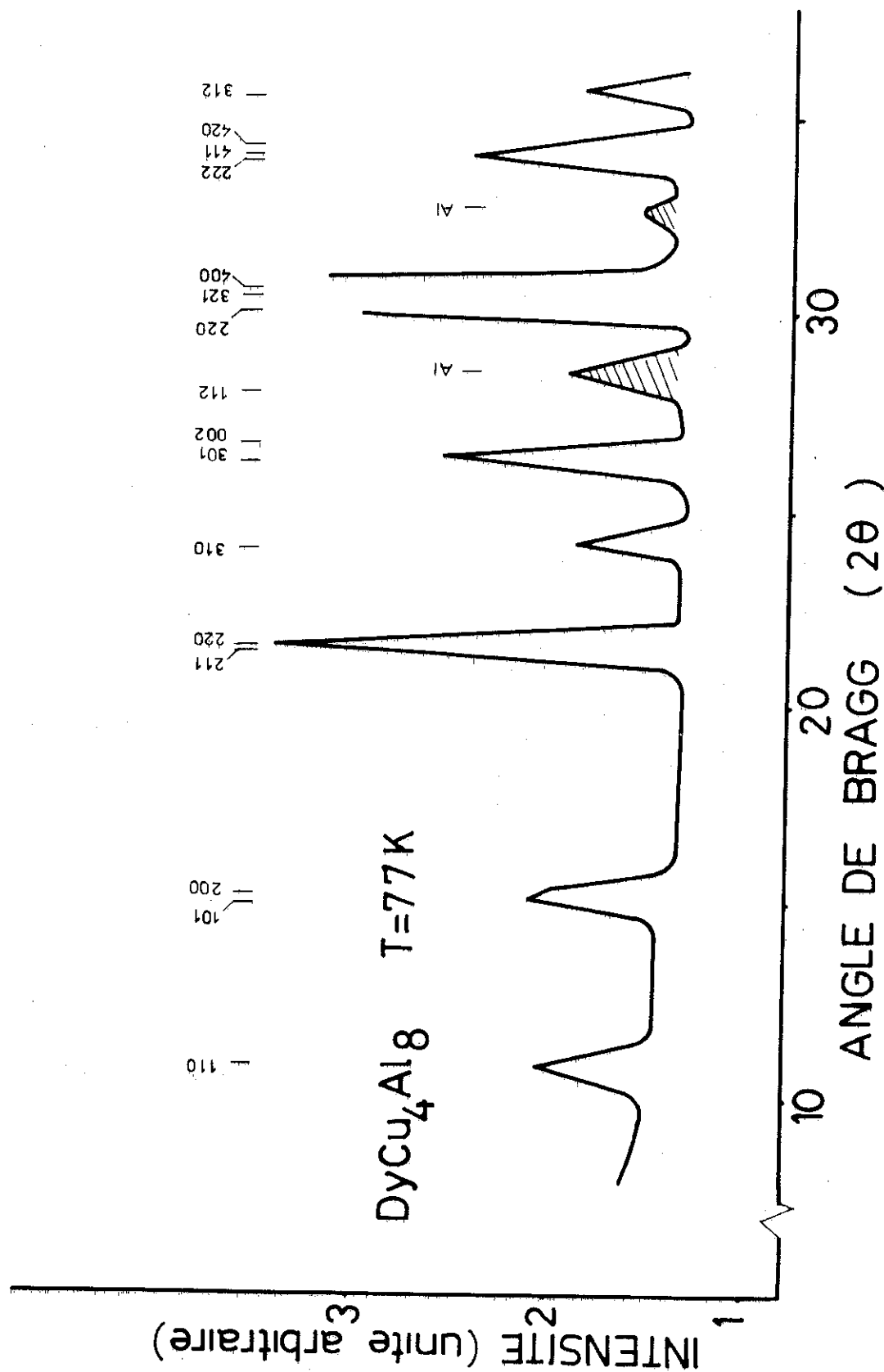


Figure I.5 : DyCu_4Al_8 - Diagramme de diffraction nucléaire des neutrons enregistré à 77 K ($\lambda = 1,14 \text{ \AA}$).

Tableau I.6 : Comparaison des intensités observées et calculées par diffraction neutronique ($\lambda = 1,14 \text{ \AA}$) par un échantillon polycristallin de DyCu_4Al_8 , en supposant un ordre complet du cuivre et en utilisant $x_i = 0,352$, $x_j = 0,291$, $b_{\text{Dy}} = 1,69 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, $b_{\text{Al}} = 0,35 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, et $b_{\text{Cu}} = 0,76 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$.

h k l	I_{cal}	I_{obs}
1 1 0		
1 0 1	115,1	165
2 0 0	52,3	
2 1 1	253,5	1184
2 2 0	936,5	
3 1 0	242,3	258
0 0 2	192,2	1030
3 0 1	651,2	
1 1 2	93	150
2 0 2	2749,5	7142
4 0 0	3492	
3 2 1	956,4	
3 3 0	461	380
2 2 0	890	1483
4 2 0	535,4	
4 1 1	2,3	
3 2 1	240,4	273

$$R = 4 \%$$

longueur d'onde des rayons X, $\lambda = 1,5403 \text{ \AA}$ correspondant à la raie K_{α} du cuivre sur le composé DyCu_4Al_8 . A la précision expérimentale près, l'ordre entre les atomes de cuivre et d'aluminium est complet ; les paramètres de position obtenus sont $x_i = 0,351$ et $x_j = 0,291$. Les intensités observées et celles calculées à l'aide de ces paramètres sont comparées dans le tableau I.5 ; le facteur de confiance est $R = 8 \%$. La même étude effectuée à partir des diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à l'ambiante sur le composé DyCu_4Al_8 (tableau I.6, figure I.5) confirme l'analyse des rayons X. Les paramètres $x_i = 0,352$ et $x_j = 0,291$ obtenus sont proches de ceux précédemment déterminés. L'ordre des atomes de cuivre et d'aluminium est complet. Nous avons vérifié à partir des diagrammes de diffraction neutronique enregistrés pour les autres composés TCu_4Al_8 que les paramètres de position sont identiques à la précision expérimentale près pour tous les composés de la série.

CHAPITRE II

ÉTUDE MAGNÉTOSTATIQUE DES COMPOSÉS TCu_4Al_8 ET TZn_{12}

I - METHODES EXPERIMENTALES

a - Mesures des susceptibilités

Les mesures de susceptibilité en champs faibles ont été réalisées à l'aide d'une balance de translation en service dans le laboratoire. Son principe repose sur le fait qu'un élément de volume dv de matériau paramagnétique placé dans un champ H avec gradient de champ magnétique $\frac{dH}{dx}$ est soumis à une force :

$$F = \chi(H \frac{dH}{dx}) dv.$$

Pour une carte de champ donnée, la mesure de F conduit à la détermination de χ . Le champ magnétique est obtenu à l'aide d'un électro-aimant dont les pièces polaires ont une forme telle que le produit $H \frac{dH}{dx}$ soit élevé et constant dans le volume de l'échantillon. Le déplacement de l'échantillon est compensé par la force créée par un courant i passant dans une bobine liée à l'équipage porte-échantillon, et placée dans l'entrefer circulaire d'un aimant permanent. Ce courant i est proportionnel à la susceptibilité massique du produit étudié. Un dispositif constitué d'un dewar et d'un four permet d'obtenir des températures comprises entre 1,8 K et 300 K.

b - Mesures des aimantations

Les mesures magnétiques ont été réalisées par la méthode d'extraction axiale. Pour des champs inférieurs à 26 kOe, nous avons utilisé un électro-aimant du laboratoire. L'échantillon initialement placé au centre de l'entrefer est extrait d'un système de bobines de détection relié à un galvanomètre balistique dont la déviation corrigée de l'effet d'image magnétique est proportionnelle à l'aimantation. Les mesures en champs forts ont été réalisées au Service National des

Champs Intenses, où l'utilisation de bobines sans fer, du type Bitter, permet de produire des champs magnétiques pouvant atteindre 150 kOe. L'échantillon est placé entre deux bobines de mesures en opposition, le signal induit aux bornes de ces bobines lors de l'extraction de l'échantillon est intégré par un voltmètre numérique.

Dans ces deux types d'expérience, la tige dans laquelle est fixé l'échantillon est constituée de deux enceintes isolées dans lesquelles on peut maintenir un vide secondaire ou introduire de l'hélium, ce qui permet de contrôler le contact thermique de l'échantillon avec le bain cryogénique dans lequel est plongée la tige. L'échantillon peut être porté à une température comprise entre 1,4 K et 300 K, en pompant sur le bain cryogénique ou à l'aide d'une résistance chauffante. La température est déterminée par la mesure soit de la pression de vapeur au-dessus du liquide cryogénique soit de la résistance d'une thermosonde de carbone ($T < 20$ K) ou de platine ($T > 20$ K).

II - ETUDE MAGNETOSTATIQUE DES COMPOSES TCu_4Al_8 ET TZn_{12}

a - Composés TCu_4Al_8

La variation thermique de la susceptibilité des composés TCu_4Al_8 (figure II.1, encart), présente un maximum caractéristique d'un comportement antiferromagnétique à une température T_N (tableau II.1), pour GdCu_4Al_8 , $T_N = 33$ K, pour TmCu_4Al_8 , $T_N < 2,6$ K.

Tableau II.1 : Propriétés magnétiques des composés TCu_4Al_8

TCu_4Al_8	T_N (K)	θ_p (K)	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$	$\mu_{\text{the}}(\mu_B)$	H_s kOe	(μ_B) dans 150 kOe
GdCu_4Al_8	33	-2	8,06	7,94	-	3,6
TbCu_4Al_8	26	-5,5	9,65	9,72	40	6,2
DyCu_4Al_8	19	-3	10,43	10,65	30	7,2
HoCu_4Al_8	4,4	-2,7	10,4	10,61	6	7,4
ErCu_4Al_8	4,4	-4	9,60	9,58	10	6,3
TmCu_4Al_8	<2,6	0,5	7,64	7,56	-	4,6

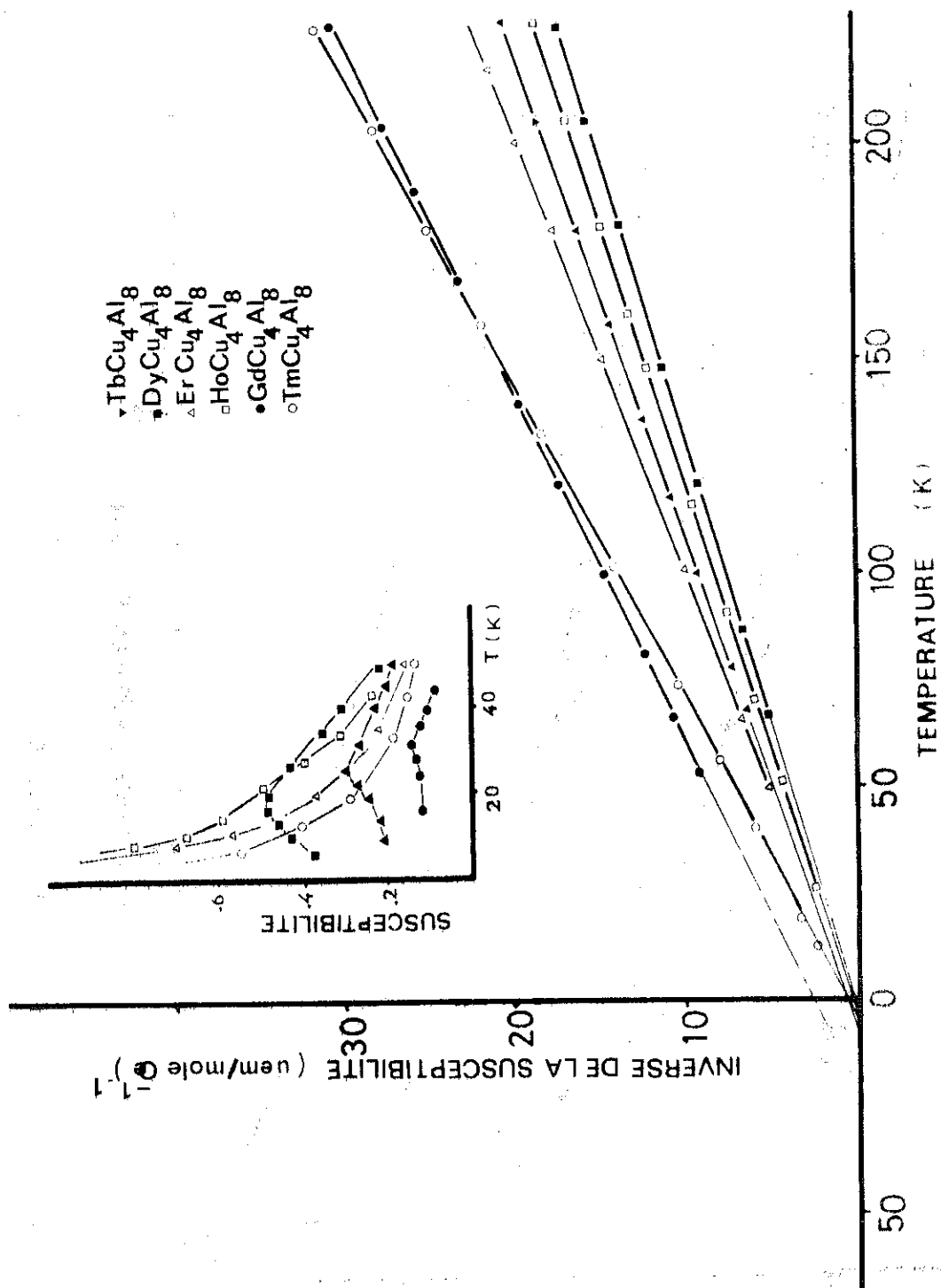


Figure II.1 : Variation thermique de la susceptibilité réciproque et directe (en encart) des composés TCu_4Al_8 .

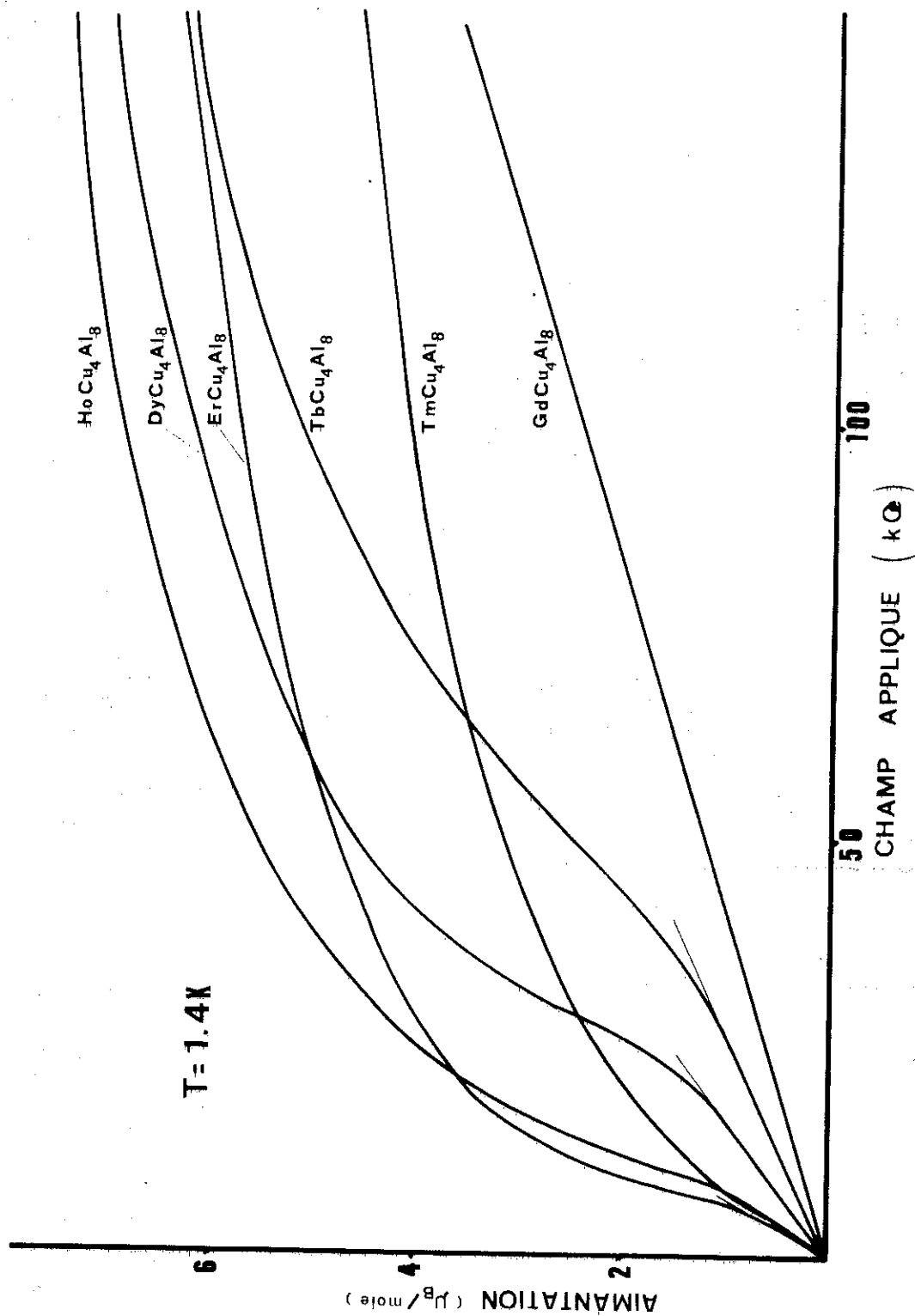


Figure II.2 : Courbes d'aimantation des composés TbCu_4Al_8 à $T = 1,4 \text{ K}$.

Pour tous les composés étudiés, l'inverse de la susceptibilité (figure II.1) suit une loi de Curie-Weiss au-dessus d'une température de l'ordre de $2T_N$. Les températures de Curie paramagnétiques, tableau II.1, sont faiblement négatives ($|\theta_p|/T_N < 1$) et comprises entre -18 K pour $GdCu_4Al_8$ et -0,5K pour $TmCu_4Al_8$. Les moments paramagnétiques déduits des valeurs des constantes de Curie sont proches de ceux calculés pour l'ion libre, $\mu_{eff} = \sqrt{J(J+1)}g$. Aux températures peu supérieures à T_N , on observe des déviations par rapport à la loi de Curie-Weiss, elles peuvent résulter soit d'un ordre à courte distance lié à des interactions d'échange prépondérantes soit de l'action du champ cristallin qui, en levant la dégénérescence du multiplet fondamental, tend à réduire la valeur du moment magnétique à basse température.

Pour tous les composés, nous avons étudié en-dessous de T_N la variation isotherme de l'aimantation à différentes températures jusque dans des champs de 150 kOe. Sur la figure II.2, nous avons représenté les courbes obtenues à 1,4 K. En champs faibles, la variation de l'aimantation est linéaire, à partir d'un champ seuil H_g , elle devient plus rapide et tend à se saturer en champs intenses. Cependant, dans 150 kOe, la valeur de l'aimantation est très inférieure à celle de l'ion libre et une forte susceptibilité différentielle est observée. Les différentes valeurs de H_g et de l'aimantation dans 150 kOe sont reportées sur le tableau II.1. Dans le composé du gadolinium, la variation de l'aimantation reste linéaire jusque dans 150 kOe. Une extrapolation de cette variation conduirait à une saturation à la valeur de l'ion libre, $7 \mu_B$, dans 300 kOe.

b - Composés TZn_{12}

Les études magnétostatiques antérieurement effectuées par Stewart et al, n'étaient relatives qu'à quelques composés Er (STE 73), Sm (STE 73), Tb et Gd (STE 74). Nous présentons les résultats obtenus sur l'ensemble des composés de la 2e série des terres rares.

Sur la figure II.3, nous avons porté en encart la variation thermique de la susceptibilité initiale des composés TZn_{12} étudiés. Comme dans les composés TCu_4Al_8 , un maximum de susceptibilité est observé à une température T_N comprise, cette fois, entre 15,5 K pour $GdZn_{12}$ et 2,4 K pour $HoZn_{12}$ (tableau II.2).

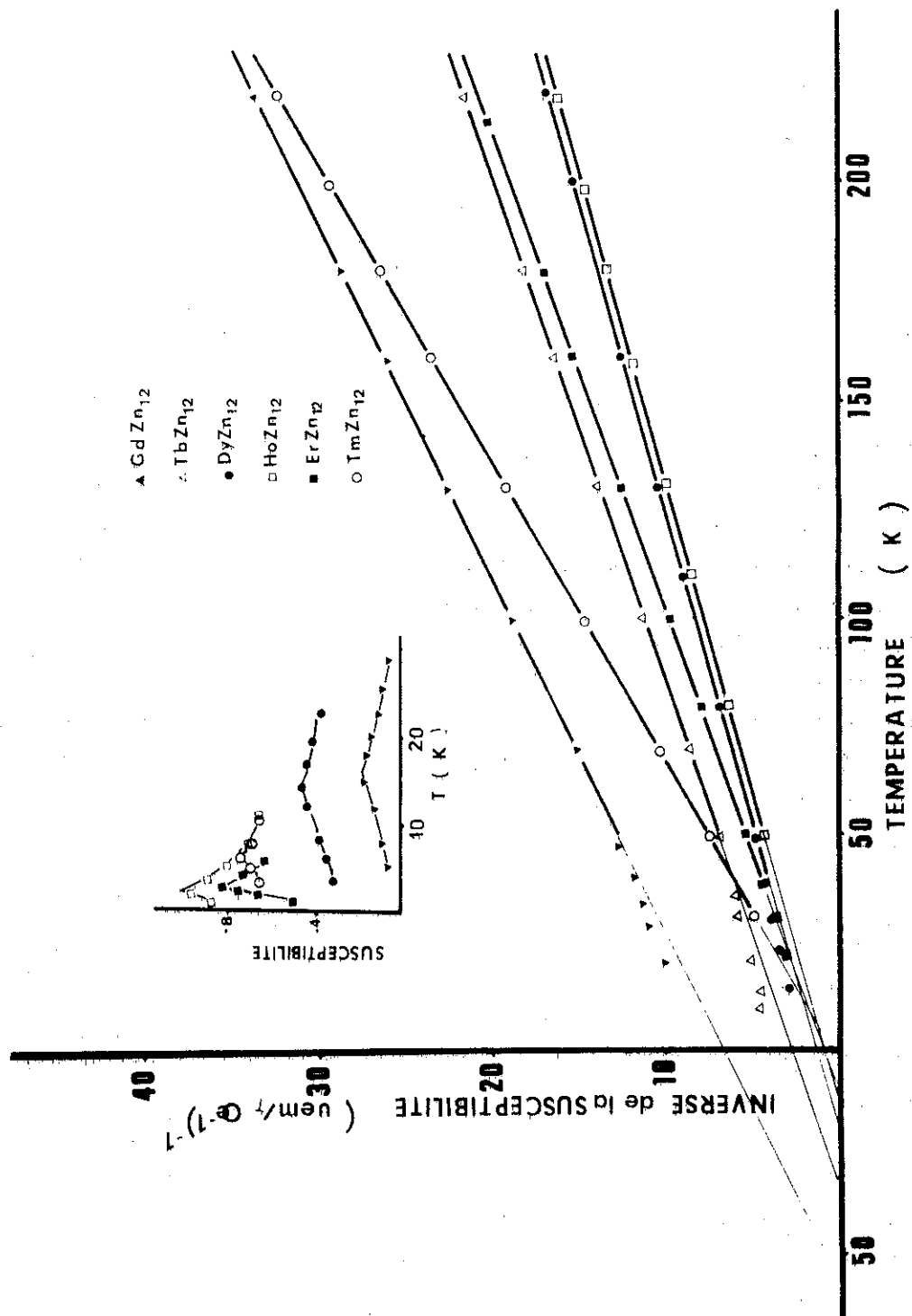


Figure II.3 : Variation thermique de la susceptibilité réciproque et directe (en encart) dans les composés TmZn₁₂.

Tableau II.2 : Propriétés magnétiques des composés TZn_{12}

TZn_{12}	T_N (K)	θ_p (K)	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$	$\mu_{\text{Th}} (\mu_B)$	H_s (kOe)	σ dans (150 kOe)
GdZn_{12}	15,5	-53	8,07	7,94	-	2,6
TbZn_{12}	12,5	-33,5	9,74	9,7	30	6
DyZn_{12}	14,5	-16,5	10,74	10,6	25	7,3
HoZn_{12}	2,4	-11,5	10,76	10,6	5	8,1
ErZn_{12}	2,7	- 5,5	9,35	9,6	6	6,2
TmZn_{12}	6	- 0,5	7,44	7,6	-	3,9

A haute température, $T > 4T_N$, la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss (figure II.3). Les températures de Curie paramagnétiques sont négatives. Les moments paramagnétiques μ_{eff} déduits de la loi de Curie à haute température sont en bon accord avec ceux calculés pour l'ion libre correspondant. Les différentes valeurs de μ_{eff} et de θ_p sont reportées sur le tableau II.2. A plus basse température, on observe comme pour les composés TCu_4Al_8 des déviations par rapport à la loi de Curie-Weiss.

Les variations de l'aimantation avec le champ appliqué à 1,4 K pour tous les composés étudiées sont présentées sur la figure II.4. En champs faibles la variation de l'aimantation est linéaire. A partir d'un champ seuil H_s , tableau II.2, l'aimantation croît plus rapidement, puis redevient proportionnelle au champ appliqué. Pour GdZn_{12} et TbZn_{12} , cette variation linéaire est observée jusque dans 150 kOe, où l'aimantation à saturation n'atteint respectivement que $2,6 \mu_B/\text{GdZn}_{12}$ et $6 \mu_B/\text{TbZn}_{12}$. Pour les autres composés (DyZn_{12} , HoZn_{12} , ErZn_{12} , TmZn_{12}), l'aimantation tend à se saturer en champs intenses ; cependant, sa valeur dans 150 kOe reste très inférieure à celle de l'ion libre correspondant.

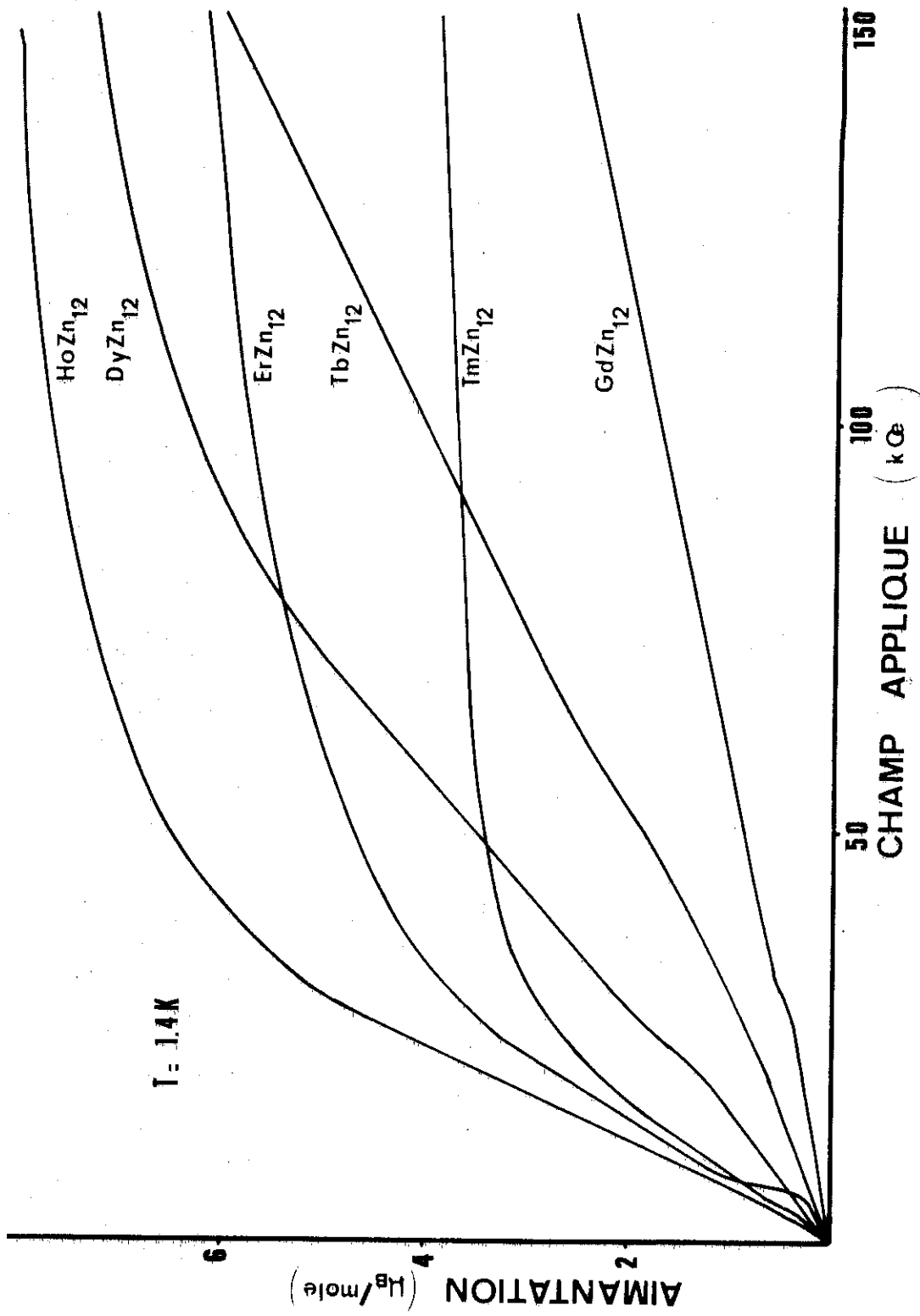


Figure II.4 : Courbes d'aimantation des composés TmZn_{12} à $T = 1,4\text{ K}$.

Les échantillons étudiés étant polycristallins, une interprétation des mesures d'aimantation est difficile. En particulier, les champs seuils observés peuvent s'interpréter de différentes façons. Ils peuvent correspondre à l'effet du champ sur une structure antiferromagnétique, c'est-à-dire un comportement métamagnétique dont une théorie a été proposée par Néel (NEE 54, 56, 57). Dans ce cas, selon le rapport de l'anisotropie à l'énergie d'échange entre sous-réseaux, une transition entraînant une augmentation plus ou moins rapide de l'aimantation résultante peut avoir lieu.

Les interactions d'échange dans ce type de composés étant à très longues distances, différentes structures magnétiques peuvent avoir des énergies voisines séparées par des barrières de potentiel dues à l'anisotropie magnétocristalline. La transition sous champ correspondrait alors au passage d'une structure à l'autre.

Pour mieux comprendre la nature de ces transitions, nous avons étudié par diffraction des neutrons la structure magnétique des composés.

CH A P I T R E I I I

STRUCTURES MAGNÉTIQUES DES COMPOSÉS TCu_4Al_8 ET TZN_{12}

I - RAPPELS SUR LA DIFFRACTION DES NEUTRONS (VAN 68, BAC 62)

Un faisceau incident de neutrons interagit avec la matière en donnant lieu à un phénomène de diffusion. L'amplitude de l'onde diffusée dans une direction définie par $\hat{e}$, vecteur de l'espace réciproque est donnée par la relation :

$$A(\vec{e}) = \int p(\vec{r}) \exp(-2i\pi \vec{e} \cdot \vec{r}) d^3r$$

$p(\vec{r})$ caractérise le pouvoir diffusant au point $\vec{r}$.

Dans le cas des neutrons non polarisés, deux types d'interactions interviennent indépendamment :

- l'interaction neutron-noyau est à courte distance ; elle est caractérisée par la longueur de Fermi b du noyau considéré,
- en raison de son moment magnétique, le neutron interagit avec les couches électroniques incomplètes. Le pouvoir diffusant vaut alors :

$$\vec{p}(\vec{r}) = \hat{e} \times \vec{\rho}_m(\vec{r}) \times \hat{e}.$$

Dans cette relation $\vec{\rho}_m(\vec{r})$ est le vecteur densité d'aimantation au point $\vec{r}$ exprimé en μ_B par unité de volume et $\hat{e} = \vec{e}/|\vec{e}|$. $\vec{p}(\vec{r})$ est donc proportionnel à la projection de $\vec{\rho}_m(\vec{r})$ perpendiculairement à $\vec{e}$. Lorsque la densité magnétique est localisée sur les atomes, le pouvoir diffusant par atome se met sous la forme $\mu_i f_i(\vec{e})$. μ_i est la projection du moment magnétique $\vec{\mu}_i$ perpendiculairement à $\vec{e}$; $f_i(\vec{e})$ est le facteur de forme dans la direction $\vec{e}$ qui résulte de la distribution spatiale de la densité d'aimantation. Supposons de plus que la structure de la matière est périodique, l'amplitude diffusée se met sous la forme :

$$A(\vec{e}) = 0,27.10^{-12} \sum_{nv} \mu_{nv} f_v \exp -2i\pi \vec{e} \cdot \vec{r}_{nv}$$

où $\vec{r}_{nv}$ représente la position du v^e atome de la n^e maille. En raison de la périodicité de la structure magnétique dans le domaine ordonné, le moment magnétique peut être décomposé en série de Fourier :

$$\vec{\mu}_{nv} = \sum_Q \vec{\mu}_{vQ} \exp 2i\pi \vec{Q} \cdot \vec{r}_{nv},$$

$\vec{\mu}_{vQ}$ est le coefficient de Fourier associé à la composante Q . L'amplitude diffusée s'écrit alors :

$$\begin{aligned} A(e) &= 0,27.10^{-12} \sum_{nvQ} \mu_{vQ} f_v(\vec{e}) \exp 2i\pi(\vec{e}+\vec{Q})(\vec{r}_n+\vec{r}_v) \\ &= 0,27.10^{-12} \left(\sum_{vQ} \mu_{vQ} f_v(\vec{e}) \exp 2i\pi(\vec{e}+\vec{Q})\vec{r}_v \right) \left(\sum_n \exp 2i\pi(\vec{e}+\vec{Q})\vec{r}_n \right) \end{aligned}$$

L'intensité diffractée, proportionnelle à AA^* , n'est différente de zéro que si $\vec{e} \pm \vec{Q} = \vec{H}$ est un vecteur de réseau réciproque. On a alors :

$$I_{H\pm Q} = (0,27.10^{-12})^2 \left| \sum \mu_{vQ} f_v(e) \exp 2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_v \right|^2$$

Dans le cas de composés ferromagnétiques $Q = 0$, $e = H$, les raies d'origine magnétique se superposent aux raies nucléaires. Dans les autres structures caractérisées par une aimantation spontanée nulle, $\vec{Q} \neq 0$ et $\vec{e} = \vec{H} \pm \vec{Q}$: de part et d'autre de chaque noeud H du réseau réciproque, des réflexions nouvelles appelées satellites apparaissent. Le nombre de paires de taches est égal au nombre de composantes de Fourier intervenant dans la décomposition en série de $\vec{\mu}_{nv}$.

Structure modulée en amplitude (figure III.1b)

Dans une telle structure, la direction des moments est fixée par une très forte anisotropie et leur amplitude varie de façon sinusoïdale avec la distance $\vec{\mu}_{nv} = \hat{z} \mu_v \cos(2\pi \vec{Q} \cdot \vec{r}_{nv} + \varphi_v)$. Les deux coefficients intervenant dans la décomposition de $\vec{\mu}_{nv}$ sont

$$\mu_{vQ+} = \hat{z} \frac{\mu_v}{2} \exp + i\varphi_v$$

et

$$\mu_{vQ-} = \hat{z} \frac{\mu_v}{2} \exp - i\varphi_v$$

L'intensité des raies d'origine magnétique vaut alors :

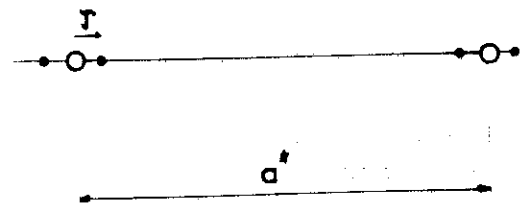
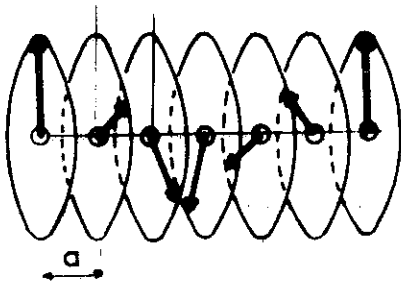
$$I_{H\pm Q} = (0,27.10^{-12})^2 \frac{\sin^2 \omega}{4} \left| \sum \vec{\mu}_v f(e) \exp 2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_v \right|^2$$

ω est l'angle des moments magnétiques avec le vecteur de diffusion $\vec{e}$.

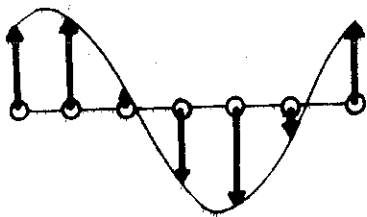
reseau direct

reseau reciproque

a) structure helimagnetique



b) structure modulee



c) structure antiphase

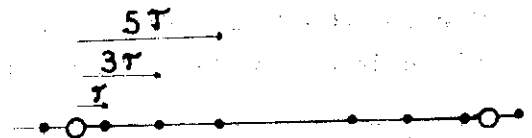
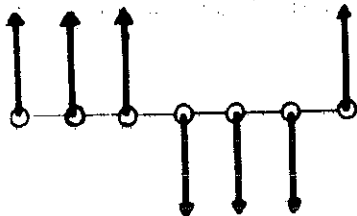


Figure III.1 : Réseaux direct et réciproque d'une structure hélimagnétique (a) ; d'une structure modulée en amplitude (b) et d'une structure antiphase (c).

Structure hélimagnétique (figure III.1a)

Elle résulte de l'addition de deux composantes perpendiculaires respectivement suivant $\hat{x}$ et $\hat{y}$, modulées en amplitude et déphasées de $\pi/2$. Les coefficients de Fourier associés sont :

$$\begin{aligned}\mu_{vQ+} &= \frac{\hat{x} - i\hat{y}}{2} \mu_v e^{i\varphi_v} \\ \mu_{vQ-} &= \frac{\hat{x} + i\hat{y}}{2} \mu_v e^{-i\varphi_v}\end{aligned}$$

L'intensité diffractée par une telle structure s'exprime :

$$I_{H\pm Q} = (0,27 \cdot 10^{-12})^2 \frac{1 + |\hat{z} \cdot \hat{e}|^2}{4} \left| \sum \mu_v f \exp 2i\pi \hat{H} \cdot \vec{r}_v \right|^2$$

$\hat{z}$ est le vecteur unitaire sur l'axe perpendiculaire au plan de rotation des moments.

En conclusion, on voit que la position des satellites ne définit que la périodicité de la structure. L'indexation des raies ne permet pas de discerner une modulation angulaire (structure hélimagnétique) d'une structure modulée en amplitude. Seule une étude comparée de l'intensité des raies permet de les distinguer.

Structure antiphase

Dans une structure antiferromagnétique de type antiphase, l'amplitude du moment est décrite par une fonction périodique en créniaux figure III.1c. La décomposition en série de Fourier d'une telle fonction périodique est de la forme :

$$\begin{aligned}\vec{M}_{nv} &= \frac{4}{\pi} M_0 \sin 2\pi \vec{Q} \cdot \vec{r}_{nv} + \frac{4}{\pi} \frac{M_0}{3} \sin 2\pi(3\vec{Q}) \cdot \vec{r}_{nv} \\ &+ \frac{4}{\pi} \frac{M_0}{5} \sin 2\pi(5\vec{Q}) \cdot \vec{r}_{nv} + \dots\end{aligned}$$

Dans le diagramme de diffraction, en plus des satellites associés au vecteur $\vec{Q}$, d'autres, associés aux vecteurs $3\vec{Q}$, $5\vec{Q}$, ... doivent apparaître. Ils correspondent aux harmoniques d'ordre supérieur du développement en série. Les intensités des harmoniques 3 et 5 sont respectivement 9 et 25 fois plus faibles que celles du fondamental.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

a - STRUCTURES MAGNETIQUES DES TbCu_4Al_8

Les diagrammes de diffraction neutronique obtenus avec les composés du Dy, Ho, Er sont qualitativement identiques ; à titre d'exemple nous avons présenté sur la figure III.2 les diagrammes obtenus au-dessus et en dessous de la température d'ordre T_N pour le composé DyCu_4Al_8 . A 77 K, au-dessus de T_N , ils présentent des raies qui s'indexent avec la condition d'existence $h + k + l = 2k$ et s'interprètent à partir de la seule diffraction nucléaire. Les facteurs de confiance sont tous inférieurs à $R = 6 \%$.

En dessous de T_N , les diagrammes sont caractérisés par l'apparition d'un ensemble de raies nouvelles telles que $h + k + l = 2n + 1$; elles s'interprètent à partir des raies nucléaires à l'aide d'un vecteur de propagation $\vec{Q} = |0 \ 0 \ 1|$. La raie $(0 \ 0 \ 1)$ n'est observée dans aucun des diagrammes. Les moments sont donc colinéaires et parallèles à $\vec{c}$. Les structures magnétiques sont de type anticentrées : les atomes situés aux noeuds du réseau quadratique et ceux situés au centre ont leurs moments antiparallèles. Sur la figure III.3, nous avons représenté la structure antiferromagnétique de ces composés. La comparaison des intensités observées à celles calculées à l'aide de ce modèle donne des moments par atomes de Dy, Ho, Er respectivement égaux à $6,4 \mu_B$, $5,6 \mu_B$ et $3,7 \mu_B$, avec des facteurs de confiance inférieurs à 8% . Sur le tableau III.1, nous avons porté les intensités calculées et mesurées pour le composé DyCu_4Al_8 .

Pour TbCu_4Al_8 , le facteur de confiance nucléaire obtenu à partir du diagramme à 77 K est $R = 3 \%$. A 4,2 K, en dessous de T_N , le diagramme de TbCu_4Al_8 , figure III.4, présente un ensemble de raies d'origine magnétique qui s'indexent à l'aide d'un vecteur de propagation $\vec{Q} = |0, \ 0, \ \tau = 0,84|$. L'intensité de la raie $(3 \ 0 \ 1-\tau)$ associée à une direction presque dans le plan de base, est faible comparée à celle de la raie $(1 \ 0 \ 1+\tau)$ associée à une direction presque parallèle à $\vec{c}$. Ce résultat montre que les moments sont dans le plan de base de la structure cristallographique. Dans tout plan perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$, les moments ont un arrangement ferromagnétique. La composante $\tau = 0,84$ définit une modulation des moments dans la direction $|0 \ 0 \ 1|$. La valeur moyenne du moment magnétique est : $\sigma_m = 6,5 \mu_B/\text{Tb}$, le facteur de confiance est $R = 7 \%$ (tableau III.2). La propagation ayant lieu suivant l'axe $\vec{c}$, il est impossible de discerner dans un diagramme de poudre une structure héliomagnétique à moment constant ($\sigma = \sigma_m$) d'une structure modulée à moment maximum $\sigma = \sqrt{2} \sigma_m = 9,2 \mu_B$. Il est important de noter qu'en rai-

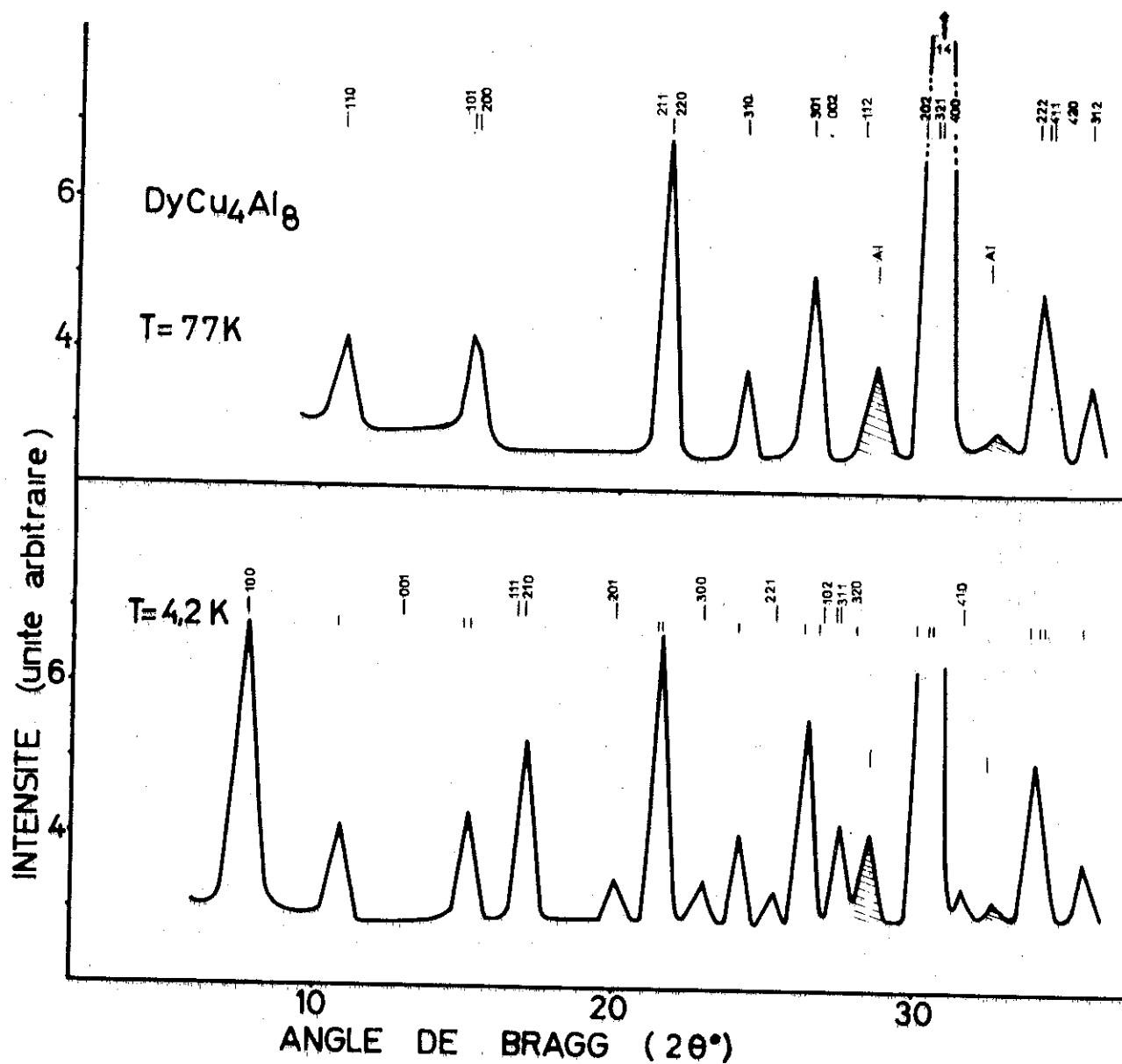


Figure III.2 : DyCu_4Al_8 - Diagramme de diffraction neutronique enregistré à 77 K et 4,2 K.

Tableau III.1 : DyCu_4Al_8 : Intensités calculées et observées à 77 et 1,4 K.

h k l	intensités magnétiques T = 4,2 K	
	I _{cal.}	I _{obs.}
1 0 0	92,4	118
1 1 1	66,1	231,7 256,8
2 1 0	165,6	
2 0 1	91	79,4
3 0 0	76,1	82
2 2 1	104,4	91
1 0 2	10,2	348,2 379
3 1 1	204,8	
3 2 0	133,2	

R = 8 %

h k l	intensités nucléaires T = 77 K	
	I _{cal.}	I _{obs.}
2 0 0	8,8	46,2 45,2
1 0 1	37,4	
2 2 0	158,2	300,2 301,9
2 1 1	142	
3 1 0	81,9	84
0 0 2	16,8	276,7 261,6
3 0 1	259,9	
1 1 2	47,6	
2 0 2	912,5	2205 2162
3 2 1	742	
4 0 0	550,4	
3 3 0	62,7	
4 2 0	185,1	460,3 499,5
4 1 1	1,5	
2 2 2	274,7	

R = 4 %

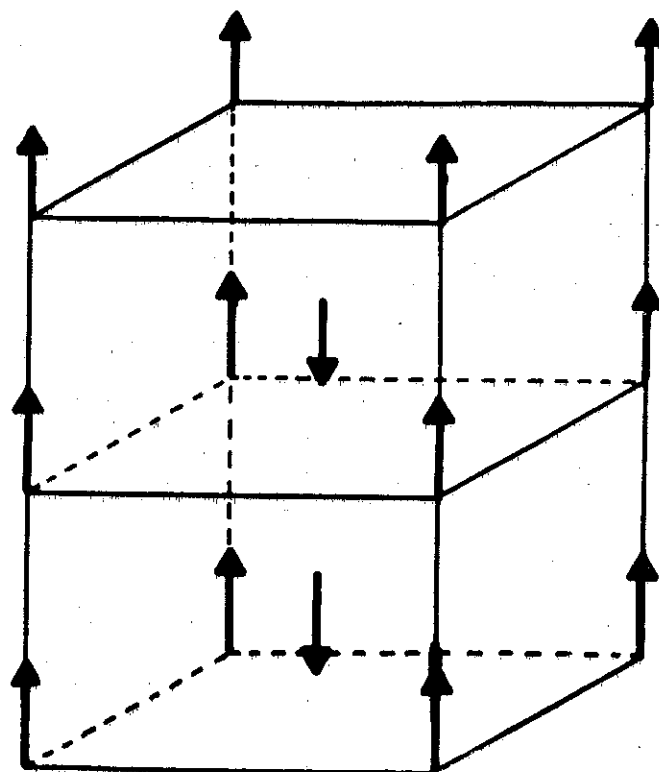


Figure III.3 : Structure magnétique des composés DyCu_4Al_8 , HoCu_4Al_8 et ErCu_4Al_8 - groupe d'espace : $I_p \frac{4}{m} m'm'$.

son de la valeur de $\tau = 0,84$ qui est proche de 1, les moments des atomes aux noeuds de la maille et celui de l'atome situé au centre forment deux sous-réseaux presque couplés antiferromagnétiquement.

b - Structures magnétiques des composés TZn_{12}

Composé TbZn_{12}

Sur la figure III.5, nous avons représenté les diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 77 K et à 4,2 K. A 77 K, au-dessus de la température d'ordre du composé, les raies s'interprètent à l'aide de la diffraction nucléaire cohérente et s'indexent avec la condition d'existence $h + k + l = 2n$, caractéristique de la structure type de ces composés ; le facteur de confiance nucléaire est 6 % (tableau III.3).

A 4,2 K, dans le domaine ordonné, de nombreuses raies nouvelles sont observées. Aucune contribution magnétique ne s'ajoute aux raies nucléaires. Les moments n'ont donc aucune composante ferromagnétique. Les raies nouvelles apparaissent comme des satellites des noeuds du réseau réciproque. Elles s'indexent à l'aide d'un vecteur de propagation $\vec{Q} = \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \tau = 0,29 \right]$. La très faible intensité d'une raie telle que $\frac{3}{2} \frac{3}{2} \tau$ associée à une direction très proche de la $[110]$ suggère que les moments sont dans la direction $[110]$ du plan de base. La structure est de type modulée. Pour une modulation sinusoïdale, S_{nj} s'écrit :

$$\vec{S}_{nj} = \vec{S}_{110} \cos (2\pi \vec{Q} \cdot \vec{R}_{nj} + \varphi_j) \quad \text{avec } \vec{Q} = \left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0,29 \right]$$

$\vec{S}_{nj}$ est le moment magnétique du j^{e} atome de la n^{e} maille. Un facteur de confiance de 7 % est obtenu en comparant, tableau III.3, les intensités observées à celles calculées à l'aide de ce modèle en utilisant l'expression :

$$I_{\text{cal}} = \frac{\langle \mu^2 \rangle}{2} \sin^2 \eta (0,27 \cdot 10^{-12})^2 f_m^2 \times 4 \times p.$$

p est la multiplicité de la réflexion considérée, η est l'angle entre le vecteur de diffusion et la direction des moments. $\langle \mu \rangle$ est le moment moyen par atome de terbium ; il vaut $8,5 \mu_B$. La structure correspondante est schématisée, figure III.6a ; elle est formée par un empilement de plans parallèlement à l'axe $\vec{c}$. Dans chaque plan, on observe une structure antiferromagnétique à moment constant, l'amplitude du moment est modulée d'un plan à un autre par la composante τ du vecteur de propagation.

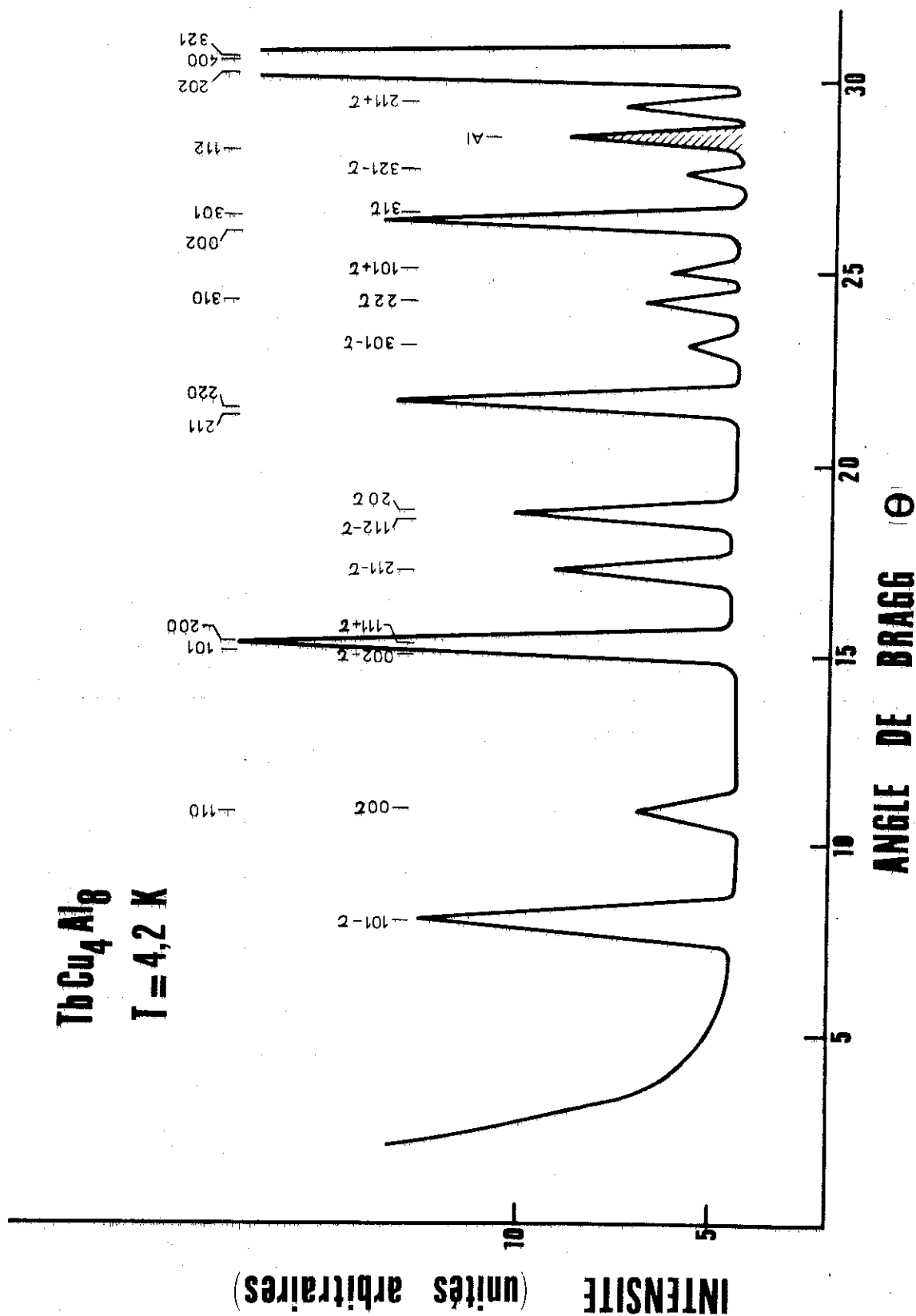


Figure III.4 : TbCu₄Al₈ - Diagramme de diffraction neutronique enregistré à 4,2 K.

Tableau III.2 : TbCu_4Al_8 : Intensités observées et calculées à 77 et 4,2 K.

h k l	Intensités magnétiques T = 4,2 K	
	I _{cal.}	I _{obs.}
1 0 1- τ	25,2	24
0 0 τ	11	12
0 0 2- τ	10,6	45,1
1 1 τ	34,5	
2 1 1- τ	40,6	41
1 1 2- τ	26,5	55,4
2 0 τ	28,9	
2 0 2- τ	28,1	34,8
3 0 1- τ	18,5	16,1
2 2 τ	21,4	23,8
1 0 1+ τ	32,6	26,5
3 1 τ	40	4,1
3 2 1+ τ	33,3	34,6
2 1 1+ τ	52,3	60

R = 7 %

h k l	Intensités nucléaires T = 77 K	
	I _{cal.}	I _{obs.}
1 1 0	1,2	0,5
1 0 1	0,8	46,4
2 0 0	45,6	
2 2 0	76,2	97,0
2 1 1	20,8	
3 1 0	15,2	9,9
0 0 2	2,2	118,4
3 0 1	116,2	
200 2	617,1	1249,7
3 2 1	343	
4 0 0	289,6	

R = 3 %

Tableau III.3 : TbZn₁₂ : Intensités calculées et observées à 77 et 4,2 K.

Intensités magnétiques - T = 4,2 K

TbZn₁₂ modulée

TbZn₁₂ antiphase

h k l	I _{calc.}	h k l	I _{calc.}	I _{obs.}
1/2 1/2 τ	13,2	1/2 1/2 τ	12,1	14,2
		1/2 1/2 1-3τ	4,1 16,2	
1/2 1/2 1-τ	38,4	1/2 1/2 1-τ	35,4	36
3/2 1/2 τ	61,6	1/2 3/2 1-3τ	1,6	59
		3/2 1/2 τ	56,7 61,5	
		1/2 1/2 3τ	3,2	
3/2 1/2 1-τ	35,3	3/2 1/2 1-τ	32,5	33
		-1/2 1/2 2-3τ	3,5 36	
		3/2 3/2 1-3τ	0,2	
3/2 3/2 τ	1,7	3/2 3/2 τ	1,5	3,5
		3/2 1/2 3τ	5 6,5	
1/2 1/2 1+τ	32,6	1/2 1/2 1+τ	30	35,5
3/2 3/2 1-τ	32,2	3/2 3/2 1-τ	29,6	35,1
		3/2 1/2 2-3τ	6 35,6	
5/2 1/2 τ	20,7	5/2 1/2 1-3τ	4,5	24
		5/2 1/2 τ	19 24,5	
		3/2 3/2 3τ	1	
3/2 1/2 1+τ	45,1	3/2 1/2 1+τ	41,5	81,6
5/2 1/2 1-τ	44,9 90	5/2 1/2 1-τ	41,4 82,9	
5/2 3/2 τ	54,9	5/2 3/2 1-3τ	0,5	125,3
1/2 1/2 2-τ	27,8	5/2 1/2 3τ	2,9	
3/2 3/2 1+τ	29,2 123,1	5/2 3/2 τ	50,6	
5/2 3/2 1-τ	11,2	1/2 1/2 2-τ	25,6 117	
		3/2 3/2 1+τ	26,9	
3/2 1/2 2-τ	50,7	5/2 3/2 1-τ	10,3	68,3
5/2 1/2 1+τ	20,9 71,6	3/2 1/2 2-τ	46,7	
		5/2 1/2 1+τ	20,1	
		1/2 1/2 1+3τ	2,7 74,7	
7/2 1/2 τ	17,6	5/2 3/2 3τ	5,2	53,1
3/2 3/2 2-τ	33,1 50,7	7/2 1/2 τ	30,5	
		3/2 3/2 2-τ	15,8	
		7/2 1/2 1-3τ	1,9 52,6	
		3/2 1/2 1+3τ	4,4	

R = 7,5 %

R = 7 %

Intensités nucléaires

T = 77 K

h k l	I _{calc.}	I _{obs.}
1 1 0	-	0,6
1 0 1	1,7	11,2
2 0 0	4,4 6,1	
2 1 1	12,1	20,9
2 2 0	3,4 15,5	
3 1 0	12	13,6
0 0 2	73,9	273
3 0 1	223,8 307,7	
1 1 2	-	
2 0 2	519,7	1670
3 2 1	703,2 1704,7	
4 0 0	381,8	
3 3 0	24,2	25
2 2 2	536,8	1114
4 1 1	371,7 1244,2	
4 2 0	335,9	
3 1 2	23,7	19

R = 6 %

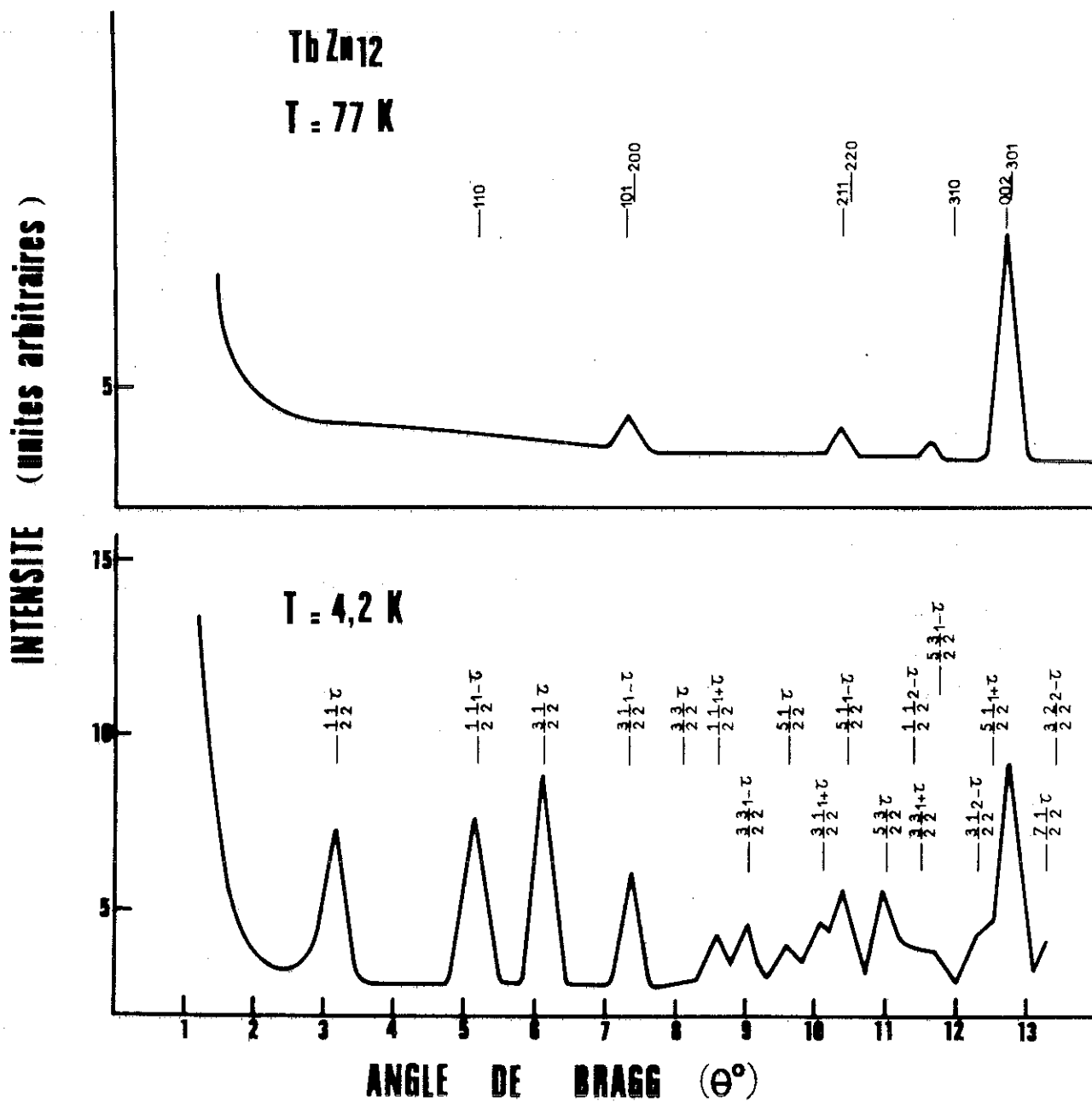


Figure III.5 : TbZn₁₂ - Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 77 K et 4,2 K.

Il est également possible de rendre compte à la fois des intensités magnétiques et de leurs positions respectives à l'aide de deux vecteurs de propagation $\vec{Q}_1 = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0,29 \right|$ et $\vec{Q}_2 = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0,29 \right|$ associés respectivement à des composantes du moment respectivement parallèle à $|110|$ et $|1\bar{1}0|$. Si on suppose que les deux composantes se propagent en phase, les atomes aux noeuds du réseau cristallographique ont des moments parallèles à la direction $|110|$ tandis que le moment des atomes centrés est parallèle à $|010|$. La structure qui en résulte est non colinéaire, figure III.6b. Elle est indiscernable de la structure colinéaire décrite précédemment dans un diagramme de poudre. Elles sont aussi équivalentes du point de vue de l'échange. Cette indétermination liée à l'équivalence des directions $|010|$ et $|100|$ est analogue à celle rencontrée par Wintenberger et al (WIN 71) dans les composés cubiques.

Dans le modèle de structure que nous venons de décrire, nous avons supposé une modulation sinusoïdale des moments magnétiques. Dans un tel schéma, le moment peut prendre des valeurs comprises entre $\pm\sqrt{2} \langle \mu \rangle = \pm 12 \mu_B$, donc des valeurs qui sont très supérieures à la valeur maximale $9 \mu_B$ que peut prendre l'ion Tb^{3+} . Ceci met en évidence que l'arrangement des moments des atomes de terbium n'est pas idéalement sinusoïdal, mais présente un fort caractère antiphase. Une indexation théorique des diagrammes de diffraction neutronique dans le cas d'une structure antiphase idéale (arrangement en créneaux) montre que les harmoniques d'ordre 3 sont très proches des raies fondamentales et ne peuvent être séparés dans le diagramme expérimental. La comparaison des intensités observées à celles calculées à l'aide d'un tel modèle (tableau III.3) donne un moment de $7 \mu_B$ par atome de Tb avec un facteur de confiance $R = 6 \%$. Cette structure magnétique antiphase est représentée sur la figure III.6c. L'amplitude des moments est la même dans tous les plans antiferromagnétiques. Parallèlement à l'axe $\vec{c}$, l'alternance des moments est donnée par le signe de $\cos 2\pi \tau$. La séquence est de type $++--$ avec un défaut de séquence qui définit la périodicité de la structure. La valeur de $\tau = 0,29$ suppose une structure magnétique dont la période est incommensurable avec celle de la maille cristallographique. Cette valeur de τ est très proche de la fraction simple $\frac{2}{7} = 0,289$, qui correspondrait à une structure dont la période est commensurable avec le réseau cristallographique.

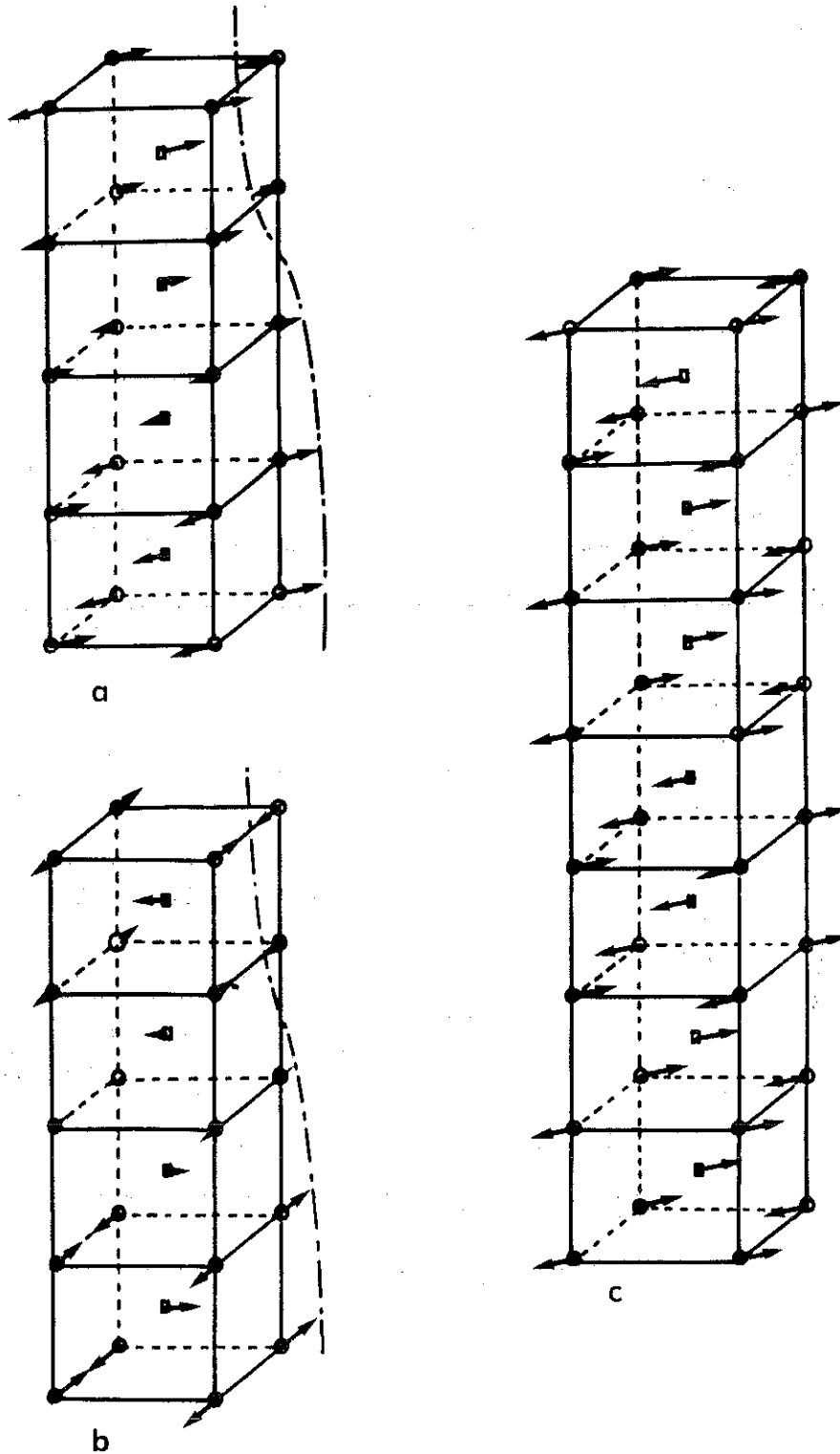


Figure III.6 : Différentes structures magnétiques possibles dans TbZn_{12}
a - structure colinéaire modulée
b - structure non colinéaire modulée
c - structure antiphase.

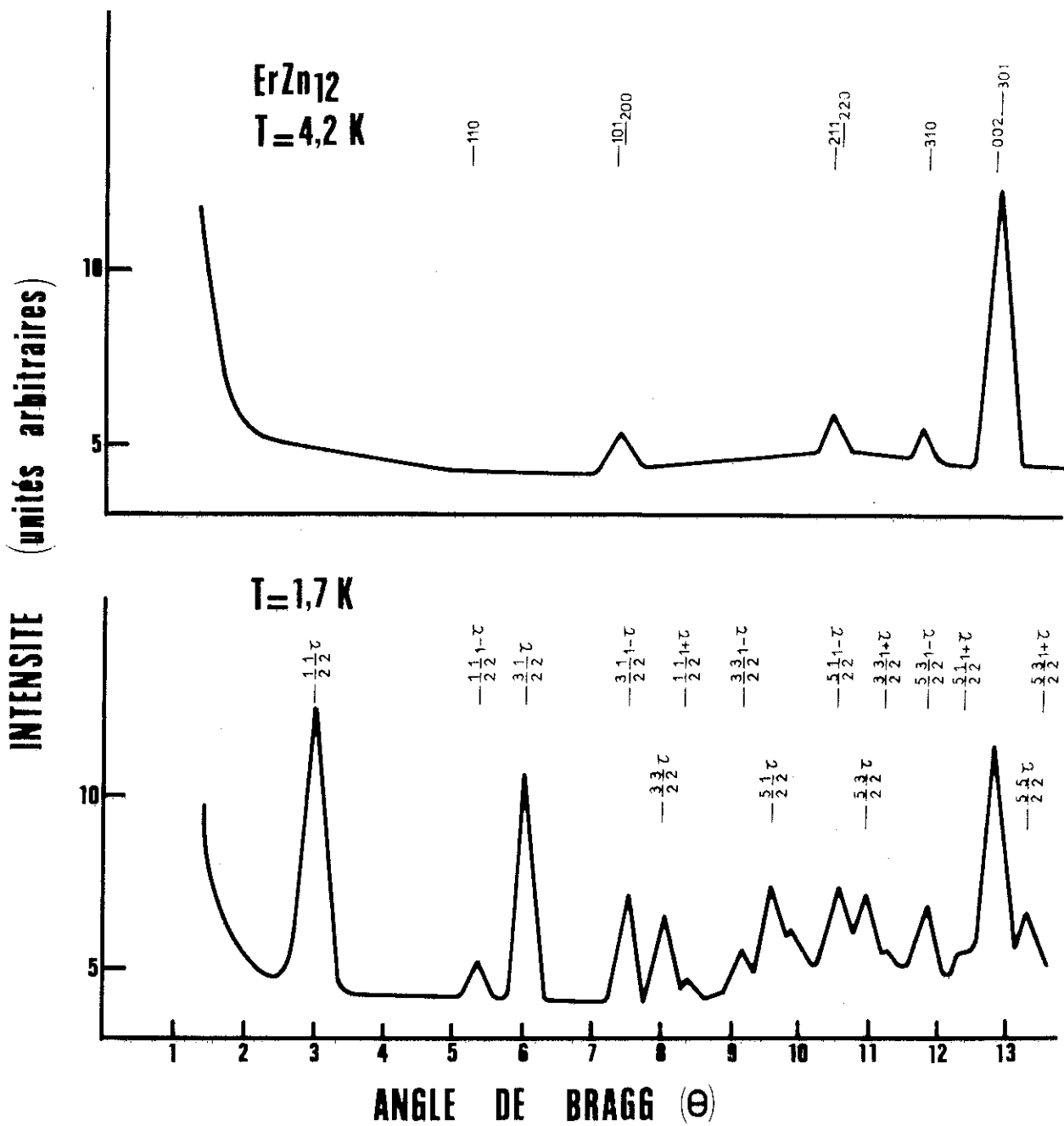


Figure III.7 : ErZn_{12} - Diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 77 K et 1,4 K.

Tableau III.4 : ErZn₁₂ : Intensités observées et calculées à 1,4 et 77 K.
 $\lambda = 1,14 \text{ \AA}$.

h k l	Intensités magnétiques T = 1,4 K	
	I _{cal.}	I _{obs.}
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \tau$	19	19,6
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1-\tau$	5,7	5,9
$\frac{3}{2} \frac{1}{2} \tau$	44,6	48,4
$\frac{3}{2} \frac{1}{2} 1-\tau$	27,6	23,1
$\frac{3}{2} \frac{3}{2} \tau$	21,3	23,3
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1+\tau$	2,15	2,1
$\frac{3}{2} \frac{3}{2} 1-\tau$	15,8	15,9
$\frac{5}{2} \frac{1}{2} \tau$	42	56,8
$\frac{3}{2} \frac{1}{2} 1+\tau$	14,8	
$\frac{5}{2} \frac{1}{2} 1-\tau$	33	32,8
$\frac{5}{2} \frac{3}{2} \tau$	43,4	53,4
$\frac{3}{2} \frac{3}{2} 1+\tau$	10	
$\frac{5}{2} \frac{3}{2} 1-\tau$	32,9	35,9
$\frac{5}{2} \frac{1}{2} 1+\tau$	22,7	22,5
$\frac{5}{2} \frac{5}{2} \tau$	18,9	81,4
$\frac{7}{2} \frac{1}{2} \tau$	37,8	
$\frac{5}{2} \frac{3}{2} 1+\tau$	24,7	
$\frac{7}{2} \frac{1}{2} 1-\tau$	33,1	85,7
$\frac{5}{2} \frac{5}{2} 1-\tau$	16,5	
$\frac{7}{2} \frac{3}{2} \tau$	36,1	

R = 6 %

h k l	Intensités nucléaires T = 77 K	
	I _{cal.}	I _{obs.}
1 1 0	0,01	-
1 0 1	1,3	5,3
2 0 0	4	
2 1 1	13,8	17,7
2 2 0	3,9	
3 1 0	13,12	23,3
0 0 2	76,4	305,4
3 0 1	229	
1 1 2	0,02	-
2 0 2	527,4	1630,1
3 2 1	716,2	
4 0 0	386,5	
3 3 0	25,4	32
2 2 2	528,8	1221,2
4 1 1	362,6	
4 2 0	329,8	
3 1 2	25,6	42

R = 5 %

Composé ErZn₁₂

Sur la figure III.7, nous avons tracé les diagrammes enregistrés à 77 K et 1,4 K. Les intensités nucléaires sont en bon accord avec celles calculées, tableau III.4. A 1,4 K, l'ensemble des raies d'origine magnétique s'indexe à l'aide d'un vecteur de propagation $\vec{Q} = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4} \right|$. La faible intensité de la raie $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1-\tau$ qui est presque parallèle à c montre que les moments sont parallèles à $\vec{c}$. On peut effectivement rendre compte des intensités observées à l'aide d'un modèle de structure modulée colinéaire dont les moments, parallèles à $\vec{c}$, sont donnés par :

$$\vec{S}_{nj} = \vec{S}_z \cos(2\pi \vec{Q} \cdot \vec{R}_{nj}) \quad \vec{Q} = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4} \right|$$

$\vec{S}_z$ est le moment maximum des atomes de Er.

La valeur particulière du vecteur de propagation $\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4} \right|$ commensurable avec la périodicité du réseau cristallographique permet la possibilité de structure antiphase dans laquelle tous les moments sont égaux. En effet, si on introduit une phase φ_j au v^e atome de la maille cristallographique, S_{nj} s'écrit :

$$S_{nj} = S_z \cos(2\pi \vec{Q} \cdot \vec{R}_{nj} + \varphi_j)$$

Pour des valeurs particulières $\varphi_0 = \frac{\pi}{4}$ pour les atomes aux noeuds du réseau quadratique et $\varphi_{1/2} = \pi$ pour ceux situés au centre, on arrive à rendre compte de la structure antiphase schématisée sur la figure III.8. L'intensité magnétique calculée à l'aide de ce modèle est :

$$I_M = (0,27 \cdot 10^{-12})^2 \frac{u^2}{2} 2 \left[1 + (-)^{h+k+l} \cos(\varphi_0 - \varphi_{1/2}) \right]$$

Cette expression montre que les satellites des raies interdites de la structure quadratique centrée : $h+k+l = 2n+1$, doivent apparaître. En raison du vecteur de propagation, ils ont la même position angulaire que les satellites des raies caractéristiques de la structure nucléaire. Sur le tableau III.4, nous avons comparé les intensités observées à celles calculées à l'aide d'un modèle de structure antiphase. Le moment par atome de Er est $6,7 \mu_B$ et le facteur de confiance vaut 6 %.

Composé HoZn₁₂

Sur la figure III.9, nous avons reporté les diagrammes enregistrés à 77 K et 1,4 K ; le facteur de confiance nucléaire est 5 %.

Les raies d'origine magnétique observées à 1,4 K ne peuvent s'indexer qu'à l'aide de deux vecteurs de propagation $\vec{Q}_1 = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right|$ et $\vec{Q}_2 = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4} \right|$ comme le montre la figure. A $\vec{Q}_1$ est associée une composante du moment

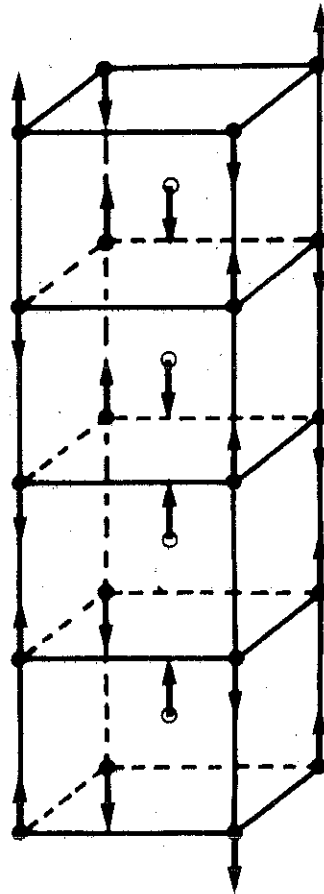


Figure III.8 : Structure magnétique de ErZn_{12} .

Tableau III.5 : HoZn_{12} : Intensités mesurées et calculées à 77 et 1,4 K
 $\lambda = 1,14 \text{ \AA}$.

h k l	Intensités magnétiques T = 1,4 K	
	I _{cal.}	I _{obs.}
1/2 1/2 τ	7,6	6,77
1/2 1/2 1/2	37,9	35,2
1/2 1/2 1-τ	2,2	2,4
3/2 1/2 τ	17,9	15,2
1/2 3/2 1/2	52,9	53,5
1/2 3/2 1-τ	10,7	14,6
3/2 3/2 τ	8,4	8,2
1/2 1/2 1+τ	0,7	-
3/2 3/2 1/2	22,2	24,5
3/2 3/2 1-τ	5,7	6,77
5/2 1/2 τ	15,4	94,3 97,9
1/2 1/2 3/2	34,3	
3/2 1/2 1+τ	5,3	
5/2 1/2 1/2	39,3	
1/2 5/2 1-τ	12	21
3/2 3/2 1+τ	3,5	110,5 118,6
5/2 3/2 τ	13,9	
1/2 3/2 3/2	56,6	
5/2 3/2 1/2	36,2	
1/2 1/2 2-τ	0,3	
5/2 3/2 1-τ	11,5	11,4
5/2 1/2 1+τ	7,6	31,4 30,4
3/2 3/2 3/2	23,8	
5/2 3/2 1+τ	7,9	112,7 120,7
5/2 1/2 3/2	42,3	
5/2 5/2 1/2	14,8	
7/2 1/2 1/2	29,7	
5/2 5/2 τ	5,3	
7/2 1/2 τ	10,7	

R = 7,5 %

h k l	Intensités nucléaires T = 77 K	
	I _{cal.}	I _{obs.}
1 1 0	0,11	-
1 0 1	0,6	9,9
2 0 0	3 3,6	
2 1 1	17,6	31
2 2 0	4,8 23,4	
3 1 0	15,7	23
0 0 2	78,4	310
3 0 1	239,4 317,8	
1 1 2	0,23	
2 0 2	543,2	1691
3 2 1	742 1682	
4 0 0	391,8	
3 3 0	55,8	56,5
2 2 2	513,3	1061
4 1 1	344,5 1175,3	
4 2 0	317,5	

R = 5 %

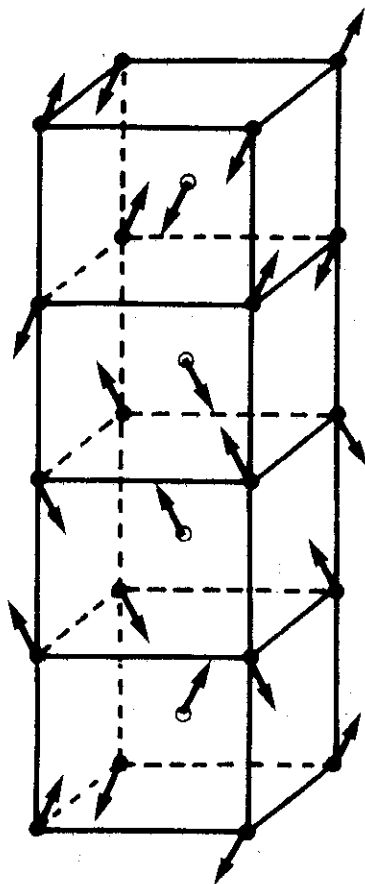


Figure III.10 : Structure magnétique de HoZn_{12} .

dans le plan de base, à $\vec{Q}_2$ une composante parallèle à $\vec{c}$. Si $\vec{Q}_1$ et $\vec{Q}_2$ appartiennent à une même phase magnétique, la structure est non colinéaire. Les valeurs de $\vec{Q}_1$ et $\vec{Q}_2$ suggèrent la structure à moments égaux schématisée sur la figure III.10. Nous avons comparé, tableau III.5 les intensités observées et celles calculées à l'aide d'un tel modèle. Le moment par atome de Ho est $7,8 \mu_B$, le facteur de confiance est 7,5 %.

Nous avons fait une étude de diffraction neutronique sur plusieurs échantillons de HoZn_{12} , de préparation différente. Le rapport des intensités des raies respectivement associées à $\vec{Q}_1$ et $\vec{Q}_2$ est le même dans tous les diagrammes ; ce qui montre que la présence de ces deux vecteurs ne résulte pas d'inhomogénéités cristallographiques provenant de la préparation. Pour confirmer que ces deux vecteurs appartiennent à une même phase magnétique, nous avons alors enregistré les diagrammes obtenus à différentes températures.

A 2,1 K, juste en dessous de T_N , la composante $\vec{Q}_2$ n'est pas observée. Les raies d'origine magnétique s'indexent à l'aide de deux vecteurs de propagation $\vec{Q}_1 = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right|$ et $\vec{Q}_3 = |0,41, 0,41, 0,51|$ qui sont tous les deux associés à des composantes du moment situées dans le plan de base de la structure. L'intensité des raies associées à $\vec{Q}_3$ décroît avec la température, à 1,9 K les raies associées à la composante $\vec{Q}_2 = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right|$ apparaissent, à 1,6 K la transition est terminée ; seules les raies associées à $\vec{Q}_1$ et $\vec{Q}_2$ sont observées.

Composé DyZn_{12}

Comme dans HoZn_{12} , les raies magnétiques observées sur les diagrammes de DyZn_{12} à 1,4 K s'indexent à l'aide de deux vecteurs de propagation $\vec{Q}_1 = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right|$ et $\vec{Q}_2 = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0,31 \right|$. Les composantes du moment associées à ces deux vecteurs sont dans le plan de base de la structure. Le moment résultant par atome de Dy est $6,2 \mu_B$.

Conclusion

Les structures magnétiques rencontrées dans les TZn_{12} sont plus complexes que celles des TCu_4Al_8 . Elles sont caractérisées par un ou plusieurs vecteurs de propagation du type $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \tau$ qui définissent dans le plan de base de la structure cristallographique un arrangement antiferromagnétique simple des moments. La composante τ traduit une modulation le long de l'axe $\vec{c}$. La valeur particulière $\tau = 1/4$, dans ErZn_{12} , suggère une structure de type antiphase à moments égaux qui

correspond à une séquence des moments magnétiques $++--$. Les valeurs de $\tau = 0,29$ et $\tau = 0,31$ respectivement trouvées dans TbZn_{12} et DyZn_{12} supposent une structure dont la période est incommensurable avec la maille cristallographique. Dans l'hypothèse de structure de type anti-phase, ces valeurs de τ proches de 0,25 conduisent, parallèlement à $\vec{c}$, à des séquences analogues à celle rencontrée dans le composé de l'erbium avec des défauts d'alternance qui définissent la périodicité de la structure. Par exemple dans le cas de TbZn_{12} , on peut admettre, aux erreurs expérimentales près, que τ est égal à la valeur fractionnelle $2/7$; la structure magnétique est alors commensurable et un défaut de séquence apparaîtra alors toutes les sept mailles.

C H A P I T R E I V

D I S C U S S I O N

Dans les différents composés que nous venons d'étudier, nous avons souvent rencontré des structures de type modulé ou antiphase. De telles structures résultent d'un compromis entre une compétition d'interactions d'échange qui tend à stabiliser une structure hélimagnétique (HER 68) et une forte anisotropie magnétocristalline résultant des effets du champ cristallin qui tend à fixer les moments parallèlement à une direction donnée.

I - EFFET DU CHAMP CRISTALLIN

a - Etude des paramètres de champ cristallin

L'effet de la non sphéricité du potentiel cristallin de l'environnement est de lever la dégénérescence du multiplet fondamental de la couche 4f des ions de terres rares, ce qui entraîne une asphéricité de cette dernière. Cette couche étant profonde et écrantée par les couches extérieures 5s² et 5p⁶, l'effet du potentiel cristallin est faible devant le couplage spin-orbite et peut être considéré comme une perturbation de ce dernier.

Le potentiel cristallin au point $\vec{r}$, $V_c(\vec{r})$ développé en harmoniques sphériques s'écrit :

$$V_c(r, \theta, \varphi) = \sum_l \sum_{m=-l}^l V_l^m r^l Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$V_l^m = \sum_j \frac{4\pi}{2l+1} \frac{z_j}{R_j^{l+1}} (-1)^m Y_l^{-m}(\theta_j, \varphi_j)$ caractérise l'environnement de l'ion et ne dépend que de la structure étudiée. Afin de traiter l'Hamiltonien directement dans la base $|J, M_j\rangle$, Stevens a appliqué le théorème de

Wigner-Eckart et a remplacé les opérateurs V_1^m par des opérateurs O_1^m , dits opérateurs de Stevens.:

$$\mathcal{H}_{cc} = \sum_l \sum_{m=-l}^l V_l^m \langle r^l \rangle \theta_l O_l^m$$

Les θ_l sont des coefficients de Clebsch-Gordan tabulés par Stevens (STE 52), ils caractérisent l'ion considéré et sont dénommés α_J ($l = 2$), β_J ($l = 4$), γ_J ($l = 6$).

En raison des règles de sélection associées au caractère orbital de la couche 4f, l ne peut prendre que les valeurs 2, 4 et 6. Compte-tenu de la symétrie quadratique de l'environnement des atomes de terres rares dans les composés étudiés, seuls les termes tels que $m = 0$ et 4 sont à considérer. On a donc :

$$\mathcal{H}_{cc} = \alpha_J V_2^0 O_2^0 + \beta_J (V_4^0 O_4^0 + V_4^4 O_4^4) + \gamma_J (V_6^0 O_6^0 + V_6^4 O_6^4).$$

Les coefficients α_J , β_J et γ_J ne dépendent que de la terre rare considérée. Les termes V_2^0 , V_4^0 et V_6^0 traduisent la symétrie axiale de la structure, alors que V_4^4 et V_6^4 rendent compte de la symétrie dans le plan de base.

Dans une approximation semi-classique, les termes d'ordre 2, proportionnels à $\alpha_J V_2^0 \left| 3J_z^2 - J(J+1) \right|$ et généralement prépondérants, imposent aux moments d'être soit parallèles à $\vec{c}$ ($\alpha_J V_2^0 < 0$) soit dans un plan perpendiculaire ($\alpha_J V_2^0 > 0$). Dans une structure cristallographique donnée, la direction de facile aimantation correspond au signe du coefficient α_J . Il est négatif dans le cas de Tb, Dy, Ho et positif dans Er et Tm. Dans ErZn_{12} et ErCu_4Al_8 , la direction de facile aimantation est l'axe $\vec{c}$; le coefficient de champ cristallin V_2^0 est donc négatif comme dans les terres rares bien que les deux environnements soient différents. En conséquence, les directions de facile aimantation dans les composés de Tb, Dy et Ho devraient être dans une direction du plan de base. Ce résultat est observé pour TbZn_{12} , DyZn_{12} et TbCu_4Al_8 . Dans HoZn_{12} , DyCu_4Al_8 et HoCu_4Al_8 , les moments sont observés parallèles à $\vec{c}$, ou faisant un angle $\theta_0 \neq \pi/2$ avec ce dernier. De telles directions ne peuvent résulter de l'effet des termes d'ordre 2 seuls.

Elliott, en expliquant l'anisotropie dans les terres rares métalliques (ELL 61) a montré à partir des expressions de $O_4^0 = \left| 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 \right|$ et O_6^0 plus complexe que des valeurs négatives de $\beta_J V_4^0$ et $\gamma_J V_6^0$ favorisent une direction

de l'aimantation parallèle à l'axe $\vec{c}$, alors que des valeurs positives favorisent des directions intermédiaires.

Dans HoCu_4Al_8 et DyCu_4Al_8 , la direction de facile aimantation est observée parallèle à l'axe $\vec{c}$ alors que les termes d'ordre deux favorisent le plan de base. En négligeant le terme d'ordre 6, le paramètre de champ cristallin V_4^0 doit donc être prépondérant. Il est positif puisque β_J est négatif pour ces deux terres rares.

Dans HoZn_{12} , la direction de facile aimantation est intermédiaire entre le plan de base et l'axe $\vec{c}$, alors que les termes d'ordre 2 favorisent le plan de base. Dans ce cas, le terme V_4^0 est aussi important mais son signe ne peut être précisé. On peut néanmoins penser, par analogie avec les composés TCu_4Al_8 , qu'il est positif mais plus faible que dans HoCu_4Al_8 . Le coefficient β_J du dysprosium étant plus petit que celui de l'holmium, l'axe facile de DyZn_{12} peut être dans le plan de base. De même la réduction de l'aimantation par rapport à la valeur de l'ion libre lorsque la direction facile est l'axe $\vec{c}$, et les structures modulées ou antiphases observées dans TbZn_{12} et DyZn_{12} ne peuvent s'expliquer que par des termes d'ordre 4 importants.

Pour obtenir une représentation quantitative des effets de champ cristallin tout en négligeant les électrons de conduction, nous avons calculé les V_1^m dans un modèle de charges ponctuelles : dans ce calcul une charge +3 a été attribuée aux atomes de terres rares. Quelle que soit la valeur de la charge (1, -1 ou 0) attribuée aux métaux alliés à la terre rare, le calcul conduit à des termes V_4^0 et V_4^4 ou V_6^4 très différents de ceux estimés par les résultats expérimentaux. En particulier la différence des énergies obtenues dans le cas de TbZn_{12} en supposant les moments respectivement dans les directions $|100|$ et $|010|$ est très inférieure à l'énergie d'échange et ne permet pas d'expliquer les structures colinéaires observées. Ce défaut du modèle des charges ponctuelles est général à la plupart des composés intermétalliques de terres rares (CHA 74, HUT 63). En fait, ce modèle ne conduit qu'à l'obtention du signe du terme d'ordre 2 qui représente la forme du quadrupole de l'environnement. Les électrons de conduction n'ayant pas qu'un caractère s, leur répartition spatiale est anisotrope. En particulier, les effets du caractère de la bande sont importants (MOR 75), les électrons se répartissant sur les différentes orbitales.

b - Stabilité des structures modulées

Elliott (ELL 61) et Kaplan (KAP 61) ont rendu compte de l'existence des structures modulées en leur associant une forte entropie. Dans ces deux modèles, de telles structures ne sont rencontrées qu'au voisinage de la température d'ordre et se transforment à basse température en structure à moments égaux (ferromagnétique, antiferromagnétique ou antiphase). Gignoux a montré et observé (GIG 72) que dans le cas des ions non Kramers (Tb, Ho, Tm) des structures modulées pouvaient être rencontrées même à 0 K. Dans ces ions, la levée de la dégénérescence du multiplet fondamental par le champ cristallin peut être totale. Le moment magnétique n'est pas alors intrinsèque, mais induit par le champ d'échange qui mélange les fonctions d'onde du niveau fondamental et d'un niveau excité. La modulation du champ d'échange provoque alors une modulation du moment magnétique sans pour autant augmenter l'entropie du système.

Les considérations précédentes ne nous permettent pas de choisir entre les deux structures qui rendent compte des résultats expérimentaux dans le cas de TbCu_4Al_8 : l'arrangement héliomagnétique résulterait d'une faible anisotropie dans le plan de base alors que la structure modulée pourrait être stable à basse température puisque l'ion Tb^{3+} est non Kramers.

La structure antiphase observée dans TbZn_{12} résulterait des différents effets du champ cristallin. Comme nous l'avons montré dans la discussion précédente, dans ce composé, les atomes de Tb auraient un moment intrinsèque. On observe également une modulation des moments dans le composé DyZn_{12} . Dy^{3+} étant un ion Kramers, la structure stable à basse température doit être de type antiphase ; le diagramme de diffraction neutronique doit alors présenter des harmoniques d'ordre 3 et 5. Cependant, en raison de leurs faibles intensités et de la forte absorption du dysprosium pour les neutrons, ces raies n'ont pu être observées.

II - INTERACTIONS D'ECHANGE DANS LES COMPOSES TCu_4Al_8 et TZn_{12}

(KAY 56, RUD 54, YOS 57)

Dans les métaux et alliages de terres rares, les électrons 4f sont fortement liés au noyau. Le rayon moyen de la couche 4f n'est que de l'ordre de 1/10 des distances interatomiques. Le recouvrement des orbitales 4f est donc toujours négligeable ; par conséquent, les inter-

actions magnétiques directes sont nulles. Dans ces composés, les interactions sont indirectes et ont lieu par l'intermédiaire de la polarisation de la bande de conduction. Elles sont de type oscillantes et dépendent fortement du nombre et de la nature des électrons de conduction.

a - Mise en évidence des interactions principales

Dans les deux séries de composés, nous avons observé des structures magnétiques commensurables avec la maille cristallographique et d'autres incommensurables. Cependant, à l'intérieur d'une série, les mêmes interactions prépondérantes apparaissent. Dans HoCu_4Al_8 , DyCu_4Al_8 et ErCu_4Al_8 , la structure est formée d'un arrangement antiparallèle des moments des atomes situés à l'origine avec ceux des atomes situés au centre de la maille ; ils forment ainsi deux sous-réseaux magnétiques. Une telle structure met en évidence les interactions négatives entre ces deux sous-réseaux. Dans la structure plus complexe de TbCu_4Al_8 , un couplage presque antiferromagnétique entre les moments des deux sous-réseaux est observé. Cependant la période de la maille magnétique incommensurable avec celle de la maille cristallographique traduit l'existence de plusieurs interactions qui sont en compétition.

Dans ErZn_{12} , le vecteur de propagation de type $\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4} \right|$ définit la périodicité de la structure magnétique. L'arrangement antiferromagnétique simple dans le plan de base montre que dans ce plan les interactions entre moments premiers voisins sont négatives. Dans la direction c, les moments sont disposés suivant une séquence de type ++-- qui montre la présence d'interactions négatives entre atomes seconds voisins le long de l'axe c. Dans les autres composés TZn_{12} , à basse température, un ou deux vecteurs de propagation du type $\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \tau_z \right|$ sont observés. Dans le plan de base, les mêmes interactions négatives apparaissent dans tous les composés, les valeurs de τ_z observées doivent résulter de compétitions entre interactions le long de l'axe c.

Dans une structure quadratique centrée, les interactions magnétiques avec les atomes premiers voisins sont classiquement dénotés J_1 , J_2 et J_3 comme l'indique la figure IV.1. Dans ce modèle où on tient compte des interactions entre atomes 1er, 2e et 3e voisins, l'énergie d'échange s'écrit si $\vec{Q} = (\tau_x, \tau_y, \tau_z)$:

$$E(\vec{Q}) = 8J_1 \cos \pi \tau_x \cos \pi \tau_y \cos \pi \tau_z + 2J_2 (\cos 2\pi \tau_x + \cos 2\pi \tau_y) + 2J_3 \cos 4\pi \tau_z$$

La structure la plus stable est telle que $\left. \frac{dE}{dQ} \right|_{\vec{Q}_0} = 0$. On montre alors,

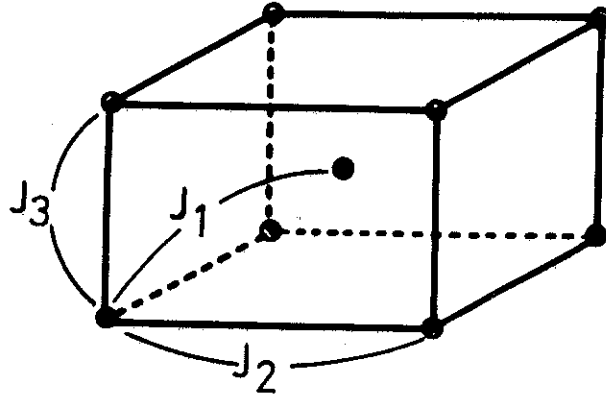


Figure IV.1 : Définition des interactions J_1 , J_2 et J_3 dans les structures quadratiques étudiées.

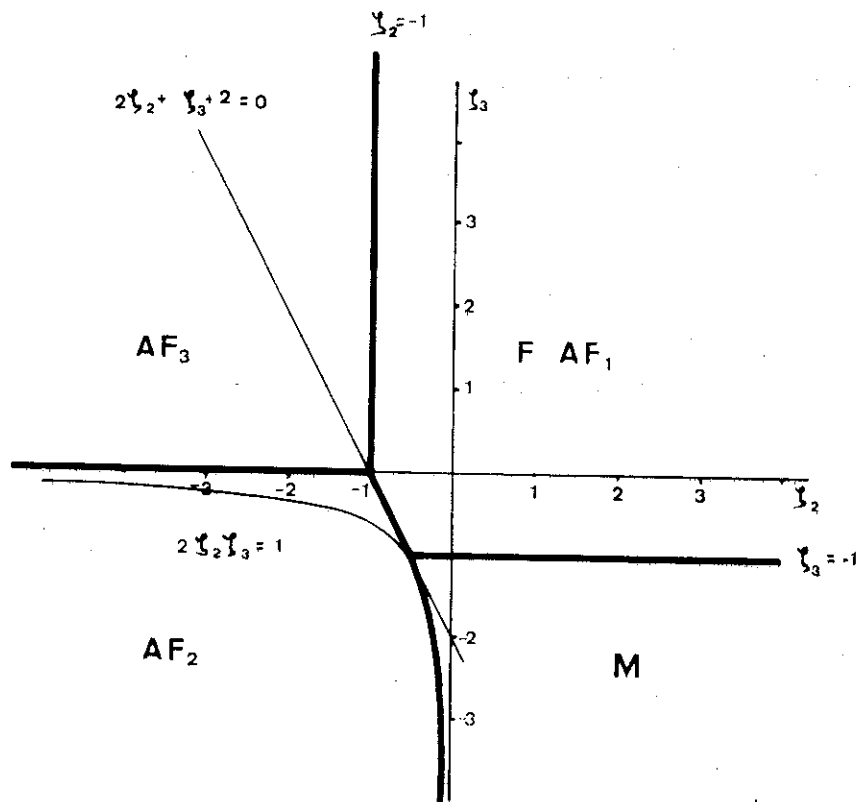


Figure IV.2 : Stabilité des structures magnétiques dans la structure quadratique centrée $\xi_2 = \frac{J_2}{|J_1|}$, $\xi_3 = \frac{J_3}{|J_1|}$.

que dans ce modèle cinq types de structures magnétiques sont possibles (SMA 66) : la structure ferromagnétique $F(Q = 0 \ 0 \ 0)$; trois structures antiferromagnétiques $AF_1 (Q = 0 \ 0 \ 1)$, $AF_2 (Q = \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$, $AF_3 (Q = \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$ et une structure de type modulée $M (Q = 0 \ 0 \ \tau_z)$.

La stabilité de chacune de ces structures résulte des valeurs respectives de J_1 , J_2 et J_3 comme le montre la figure IV.2 ; dans les composés étudiés, ces interactions correspondent à des distances interatomiques qui valent respectivement $6 \text{ \AA}$, $8,6 \text{ \AA}$ et $5,1 \text{ \AA}$. La structure des composés TCu_4Al_8 s'interprète à l'aide de ce modèle à trois interactions si J_1 est négatif et J_2 positif. La structure modulée observée dans $TbCu_4Al_8$ montre que dans ce composé, J_3 est négatif et supérieur en valeur absolue à J_1 . Ainsi on montre dans ce composé qu'aux plus courtes distances interatomiques correspondent des interactions J_1 et J_3 négatives et que J_2 associée à une distance interatomique plus grande est positive. Dans les autres composés de cette série, les moments sont parallèles à $\vec{c}$. La structure antiferromagnétique simple observée doit résulter soit d'une valeur de $\frac{J_3}{|J_1|} > -1$ soit de l'anisotropie uniaxiale qui tend à stabiliser une structure à moments égaux lorsque la terre rare porte un moment magnétique intrinsèque.

Les structures magnétiques observées dans les composés TZn_{12} ne peuvent s'expliquer à partir des seules interactions J_1 , J_2 et J_3 . Nous introduisons alors les interactions J'_3 entre atomes 4e voisins qui sont en fait seconds voisins le long de l'axe c ; elles sont associées à une distance de l'ordre de $10 \text{ \AA}$. Généralisant le modèle ci-dessus, l'énergie d'échange s'écrit :

$$E(\vec{Q}) = 8J_1 \cos \pi \tau_x \cos \pi \tau_y \cos \pi \tau_z + 2J_2 (\cos 2\pi \tau_x + \cos 2\pi \tau_y) \\ + 2J_3 \cos 2\pi \tau_z + 2J'_3 \cos 4\pi \tau_z$$

En minimisant cette énergie par rapport à $\vec{Q}$, on observe en plus des cinq structures précédentes, une 6e structure possible associée à un vecteur de propagation du type $|\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \tau_z|$. Lorsque $|J_2| > |J_1|$, la structure d'énergie minimum est caractérisée par un vecteur de propagation $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}|$ dans le plan de base. Les différentes valeurs de τ_z observées dans ces composés résultent des variations relatives de J_3 et J'_3 dans la série. Les valeurs de J_3 et J'_3 telles que $|J_3| < 4J'_3$ définissent un vecteur de propagation τ_z tel que :

$$\cos 2\pi \tau_z = -J_3/4J'_3.$$

Lorsque $|J_3| > 4|J'_3|$, τ_z vaut 0 ou 1/2 suivant que J_3 et J'_3 sont de même signe ou de signe contraire. Ces deux valeurs de τ_z correspondent respectivement à un arrangement ferromagnétique ou antiferromagnétique des moments le long de l'axe $\vec{c}$.

Dans ErZn_{12} , la valeur particulière de τ_z ($= 1/4$) impose en principe $J_3 = 0$; en fait J_3 doit être faible et la forte anisotropie qui fixe la direction des moments impose cette valeur particulière de τ_z .

b - Interprétation des mesures magnétostatiques : susceptibilités, températures de Néel T_N et de Curie θ_p

Les valeurs de T_N et θ_p pour l'ensemble des composés TCu_4Al_8 étudiés sont rassemblées tableau IV.1. Le champ moléculaire total agissant sur un moment magnétique quelconque s'écrit :

$$H_T = (4J_2 + 2J_3) M - 8J_1 M = H_m + H'_m.$$

M est le moment magnétique des atomes de terres rares déduit des mesures de diffraction neutronique. Dans le composé du gadolinium les effets du champ cristallin sont négligeables ; le moment magnétique par atome de terres rares est donc égal au moment de l'ion libre : $7 \mu_B$.

Tableau IV.2 : Valeurs des champs moléculaires H_m et H'_m calculées à partir de T_N et θ_p dans les TCu_4Al_8 .

TCu_4Al_8	GdCu_4Al_8	TbCu_4Al_8	DyCu_4Al_8	HoCu_4Al_8	ErCu_4Al_8	TmCu_4Al_8
T_N (K)	33	26	19	4,4	4,4	2,4
θ_p (K)	-18	- 5	- 2,7	- 2	- 4	0,5
H'_m	-160	-95	-80	25	26	-
H_m	47	70	60	23	20	-

En utilisant la décomposition en deux sous-réseaux, on voit que $H_m = (4J_2 + 2J_3)M$ et $H'_m = 8J_1$ représentent respectivement le champ moléculaire couplant les atomes appartenant à un même sous-réseau et celui couplant les deux sous-réseaux.

Dans une approximation de champ moléculaire les valeurs de T_N et θ_p sont données par :

$$T_N = \frac{(4J_2 + 2J_3 - 8J_1)M^2}{3k}$$

$$\theta_p = \frac{(4J_2 + 2J_3 + 8J_1)M^2}{3k}$$

Les valeurs expérimentales de θ_p et T_N nous permettent de calculer les champs moléculaires H_m et H'_m que nous avons reportées sur le tableau IV.1 ; ces dernières mettent en évidence l'importance des interactions négatives entre sous-réseaux.

Dans les composés TZn_{12} , θ_p est fortement négatif, bien supérieur à T_N en valeur absolue (tableau II.2). La température de Néel d'un composé TZn_{12} est systématiquement inférieure à celle du composé TCu_4Al_8 correspondant : en accord avec les structures plus complexes observées, elle résulte d'une compétition entre interactions de signes différents. Les déviations par rapport à la loi de Curie-Weiss observées à des températures de 4 à 5 T_N sont surtout dues à un ordre à courte distance. En effet, en raison du compromis entre les interactions, l'ordre magnétique s'établit à une température bien inférieure à celle qui serait associée à chaque interaction prise de façon individuelle. D'autre part, les effets du champ cristallin ne conduisent jamais à des écarts aussi élevés à ces températures.

c - Courbes d'aimantation en champs intenses

Les courbes d'aimantation à 1,4 K des composés TCu_4Al_8 sont présentées figure II.2. Dans le composé du gadolinium, qui est dans un état S, l'anisotropie est négligeable. La susceptibilité observée est alors la susceptibilité perpendiculaire au champ appliqué. En supposant que la structure peut être décomposée en deux sous-réseaux, la valeur du champ pour laquelle l'aimantation est saturée correspond à $2H'_m$. Dans $GdCu_4Al_8$, la saturation est extrapolée à 300 kOe ; ce résultat est en bon accord avec la valeur $2H'_m = 320$ kOe déduite du tableau IV.1. Pour tous les autres composés de cette série, les courbes d'aimantation sont fortement influencées par le champ cristallin. En effet, bien que les transitions observées correspondent à un phénomène de métamagnétisme, les valeurs des champs de transition sont inférieures d'un facteur 2 environ à celles calculées à l'aide d'un modèle à deux sous-réseaux dans lequel on suppose que l'aimantation est indépendante du champ appliqué, c'est-à-dire indépendante des effets du champ cristallin.

Pour les composés TZn_{12} , les courbes d'aimantation à 1,4 K sont présentées sur la figure II.4. La structure magnétique de GdZn_{12} n'a pu être déterminée en raison de la forte absorption du gadolinium pour les neutrons ; cependant, la comparaison avec les résultats obtenus pour les autres composés TZn_{12} suggère pour ce composé un ordre antiferromagnétique simple dans le plan de base et une propagation hélimagnétique de cet arrangement le long de l'axe c, car la faible anisotropie du gadolinium ne peut pas favoriser une structure modulée colinéaire. Dans un tel modèle, le champ saturant l'aimantation est :

$$H = \frac{(-\theta_p + T_N)}{M} 3k ;$$

il vaut 436 kOe, valeur en bon accord avec la variation isotherme de l'aimantation à 1,4 K, où le champ de saturation est extrapolé à 405 kOe. Dans les autres composés, les transitions observées sous champ ne peuvent pas résulter d'un retournement de l'aimantation de l'un des sous-réseaux lorsque le champ appliqué compense les interactions d'échange dans un système d'Ising. Elles doivent provenir du passage d'une structure antiferromagnétique à une autre. En effet, dans de tels composés, en raison de la compétition entre toutes les interactions, différentes structures antiferromagnétiques peuvent avoir des énergies très voisines (AND 56).

C O N C L U S I O N

Les composés TZn_{12} et TCu_4Al_8 cristallisent comme le composé ThMn_{12} dans le groupe d'espace $I_{4/mmm}$. Leurs structures comme celles de nombreux composés intermétalliques de terres rares sont reliées à la structure hexagonale CaCu_5 . Leurs stabilités dépendent essentiellement du rapport entre le diamètre de la terre rare et celui des métaux alliés. En effet, les composés binaires existent avec le manganèse et le zinc et n'existent pas avec le fer, le cobalt et le nickel dont la taille est inférieure. Les composés TZn_{12} cristallisent dans la structure type ThMn_{12} . Les atomes de zinc se répartissent sur trois sites cristallographiques différents. Dans les systèmes ternaires, seuls se forment les alliages TCu_4Al_8 , TMn_4Al_8 , TCr_4Al_8 et TFe_4Al_8 . Dans ces composés, un ordre s'établit dans les trois sites précédents entre les atomes du métal de transition 3d et ceux d'aluminium. Par diffraction des rayons X et des neutrons, nous avons montré que cet ordre est complet.

Les propriétés magnétiques des composés TZn_{12} et TCu_4Al_8 ont été étudiées. Leur comportement est antiferromagnétique. Les températures de Curie négatives montrent la prédominance des interactions négatives. Dans une théorie de champ moléculaire, on montre que dans une structure quadratique centrée si on ne tient compte que des interactions entre 1er, 2e et 3e voisins des atomes de terres rares, il n'existe que cinq structures magnétiques possibles. L'arrangement antiferromagnétique des moments des atomes de terres rares dans les TCu_4Al_8 est l'une d'entre elles. Les structures magnétiques des composés TZn_{12} sont plus complexes. Dans le plan de base, les moments présentent un arrangement antiferromagnétique simple. Le long de l'axe $\vec{c}$ les vecteurs de propagation trouvés correspondent à une séquence $++--$ le long de l'axe $\vec{c}$ avec des défauts d'alternance qui définissent la périodicité des structures modulées ou antiphases observées.

Pour rendre compte de l'existence de telles structures dans un modèle d'Heisenberg, il faut introduire des interactions entre atomes 4^e voisins, c'est-à-dire à des distances de l'ordre de $10 \text{ \AA}$. Ceci est en accord avec les interactions oscillantes et à longue portée de type R.K.K.Y. Quoi qu'il en soit, en raison de la faible teneur en terres rares, les distances entre atomes magnétiques sont grandes, aussi les températures d'ordre et de Curie paramagnétiques élevées (10 à 20 K) mettent en évidence une forte polarisation de la bande de conduction. Les interactions magnétiques oscillantes entre ces atomes éloignés ne peuvent toutes être satisfaites. C'est en particulier le cas des interactions entre 1^{er} et 2^e voisins dans ErZn_{12} . Dans ce composé, les interactions, entre 3^e et 4^e voisins plus fortes, sont responsables de l'arrangement à longue période le long de l'axe $\vec{c}$. La faible valeur des températures de Néel comparée à la température de Curie paramagnétique résulte de ce compromis. Les déviations à la loi de Curie-Weiss observées au-dessus de T_N proviennent d'un ordre à courte distance créé par les fortes interactions négatives.

Dans tous les composés, des transitions de type métamagnétique sont observées en champs faibles. Dans certains composés (TCu_4Al_8 en particulier), elles peuvent résulter de la compétition entre le champ appliqué, les interactions négatives entre sous-réseaux et l'anisotropie éventuelle du composé. Dans les composés du zinc, plusieurs arrangements antiferromagnétiques peuvent avoir des énergies voisines ; dans ce cas, le champ appliqué peut favoriser l'une d'entre elles au détriment de la structure stable en champ nul. Dans les deux cas, la valeur du champ seuil peut être influencée par la variation des moments des atomes de terres rares avec le champ appliqué en raison des effets de champ cristallin. Pour mieux comprendre la nature de ces transitions, il est nécessaire d'envisager une étude de diffraction neutronique sous champ magnétique.

Lorsque l'atome de terres rares a un moment orbital, le champ cristallin a tendance à créer une anisotropie uniaxiale qui stabilise des structures magnétiques colinéaires. Dans les composés du zinc, les directions de facile aimantation s'expliquent par les seuls termes d'ordre 2 du champ cristallin. Dans les composés TCu_4Al_8 , on doit introduire des termes d'ordre 4 positifs pour expliquer les directions d'aimantation observées dans HoCu_4Al_8 et DyCu_4Al_8 ; il en est de même pour rendre compte de la forte réduction des moments.

R É F É R E N C E S

- (AND 56) P.W. ANDERSON
Phys. Rev., 102 (1956) 1008.
- (BAC 62) G.E. BACON
Neutron diffraction, 1962, Oxford University Press.
- (BUS 76) K.H.J. BUSCHOW, J.H.N. VAN VUCHT et W.W. VAN DEN HODGENMOF
J. Less Comm. Metals, 50 (1976) 145.
- (CHA 74) R. CHAMARD-BOIS
Thèse d'Etat, Université de Grenoble, 1974.
- (DEP 77) J. DEPORTES, D. GIVORD, R. LEMAIRE, H. NAGAI
Physica, B 86-88 (1977) 69.
- (ELL 61) R.J. ELLIOTT
Phys. Rev., 124, n° 2 (1961) 346.
- (FLO 55) J.V. FLORIO, N.C. BAENZIGER et R.E. RUNDLE
Acta Cryst., (1955) 367.
- (GIG 72) D. GIGNOUX, R. LEMAIRE, D. PACCARD
Phys. Letters (1972) 187.
- (GIV 74) D. GIVORD, R. LEMAIRE
I.E.E.E. Trans. on Magn., Mag. 10, n° 2 (1974) 109.
- (HER 68) A. HERPIN
Théorie du magnétisme, 1968.
- (HUT 63) M.T. HUTCHINGS, D.K. RAY
Proc. Roy. Soc., 81 (1963) 663.

- (IAN 67) A. IANDELLI et A. PALENZONA
J. Less Comm. Metals, 12 (1967) 333.
- (KAP 61) T.A. KAPLAN
Phys. Rev., 124 (1961) 329.
- (KAY 56) T. KAYUSA
Prog. Theor. Phys., 16 (1956) 45.
- (LAF 66) J. LAFOREST, R. LEMAIRE, R. PAUTHENET et J. SCHWEIZER
C.R. Acad. Sc. Paris, 262 (1966) 1260.
- (LEM 67) R. LEMAIRE, D. PACCARD et R. PAUTHENET
C.R. Acad. Sc. Paris, 265 (1967) 1280.
- (MOR 75) P. MORIN
Thèse d'Etat, Université de Grenoble, 1975.
- (NEE 54) L. NEEL
X^e Conseil de Physique, Bruxelles (1954).
- (NEE 56) L. NEEL
C.R. Acad. Sc. Paris, 242 (1956) 1549.
- (NEE 57) L. NEEL
Suppl. del Nuevo Cimento, 6-3 (1957) 942.
- (PER 58) W.B. PEARSON
Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon, London, 1958.
- (RUD 54) M.A. RUDERMAN and C. KITTEL
Phys. Rev., 96 (1954)
- (SMA 66) J.S. SMART
Effective Field Theories of Magnetism, 1966, W.S. Saunders Co, Philadelphia and London.
- (STE 52) K.W.H. STEVENS
Proc. Phys. Soc., London, A65 (1952) 209.
- (STE 73) A.M. STEWART, J.B. DUNLOP, D. ANDREONE et G. COSTA
J. Phys. Chem. Solids, 34 (1973) 1939.
- (STE 73) A.M. STEWART
J. Phys. F : Metal Phys., 3 (1973) 1024.

- (STE 74) A.M. STEWART et B.R. COLES
J. Phys. F : Metal Phys., 4 (1974) 456.
- (VAN 68) B. VAN LAAR
Thèse, Université de Leiden, Pays Bas, 1968.
- (WIN 71) M. WINTENBERGER, R. CHAMARD-BOIS, M. BELAKHOVSKY et J. PIERRE
Phys. Stat. Sol. (b), 48 (1971) 705.
- (YOS 57) K. YOSIDA
Phys. Rev., 106 (1957) 893.
- (ZAR 63) O.S. ZARECHNYUK et P.I. KRIPYAKEVICH
Soviet. Phys., Crystallo., 7 (1963) 436.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : PRÉPARATION ET STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE</u>	
1 - PRÉPARATION ET CONTRÔLE DES ÉCHANTILLONS	3
2 - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES COMPOSÉS TZn_{12}	4
3 - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES COMPOSÉS TCu_4Al_8	9
<u>CHAPITRE II : ÉTUDE MAGNÉTOSTATIQUE DES COMPOSÉS TCu_4Al_8 ET TZn_{12}</u>	
1 - MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	15
a - Mesures des susceptibilités	
b - Mesures des aimantations	
2 - ÉTUDE MAGNÉTOSTATIQUE DES COMPOSÉS TCu_4Al_8 ET TZn_{12}	16
a - Composés TCu_4Al_8	
b - Composés TZn_{12}	
<u>CHAPITRE III : STRUCTURES MAGNÉTIQUES DES COMPOSÉS TCu_4Al_8 ET TZn_{12}</u>	
1 - RAPPELS SUR LA DIFFRACTION DES NEUTRONS	25
2 - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	29
a - Structures magnétiques des TCu_4Al_8	29
b - Structures magnétiques des TZn_{12}	33
- composé TbZn_{12}	33
- composé ErZn_{12}	42
- composé HoZn_{12}	42
- composé DyZn_{12}	47
Conclusion	47

CHAPITRE IV : DISCUSSION

1 - EFFET DU CHAMP CRISTALLIN	49
a - Etude des paramètres de champ cristallin	49
b - Stabilité des structures modulées	52
2 - INTERACTIONS D'ECHANGE DANS LES COMPOSES $T\text{Cu}_4\text{Al}_8$ ET $T\text{Zn}_{12}$	52
a - Mise en évidence des interactions principales	53
b - Interprétation des mesures magnétostatiques, susceptibilité, température de Néel T_N et de Curie θ_p	56
c - Courbes d'aimantation en champs intenses	57

<u>CONCLUSION</u>	59
-------------------	----

<u>RÉFÉRENCES</u>	61
-------------------	----