THESE

présentée par

Mohamed Larbi ZERGUINE

pour obtenir le grade

DOCTEUR

de

L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

GRENOBLE I

SUJET

Propriétés Magnétiques de Quelques Composés de Cérium. Cas Particulier du Réseau Kondo $CePt_2Si_2$

Soutenue le 28 juin 1988 devant la Commission d'examen

M. CYROT	Président
C. AYACHE	
B. COQBLIN	
D. GIGNOUX	Examinateurs
J. ROSSAT-MIGNOD	
D. SCHMITT	

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire Louis Néel du C.N.R.S. à Grenoble, dont je remercie le Directeur, Monsieur M. CYROT pour les excellentes conditions de travail qu'il m'a offertes et pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Je remercie profondément Messieurs B. COQBLIN et J. ROSSAT-MIGNOD d'avoir accepté de participer à ce jury.

Une partie de ce travail a été faite en collaboration avec Monsieur C. AYACHE. Je le remercie sincèrement d'être présent dans ce jury.

Damien GIGNOUX m'a accueilli et intégré avec générosité et amitié au sein du laboratoire. Je le remercie vivement pour son importante contribution et son encouragement à ce travail. J'apprécie particulièrement qu'il ait accepté de faire partie de ce jury.

Denys SCHMITT a assuré la responsabilité de cette étude et l'a dirigée avec dynamisme et efficacité. Ses qualités humaines et scientifiques m'ont beaucoup appris. Il m'a toujours encouragé et soutenu en toutes circonstances. C'est avec un grand plaisir que je lui exprime mes remerciements les plus sincères.

Je tiens à remercier Remy LEMAIRE pour son encouragement et les conseils qu'il a toujours donné aux jeunes chercheurs du laboratoire.

Certaines mesures ont été effectuées en collaboration avec J. BEILLE (Lab. L. Néel), J. VOIRON (Lab. L. Néel), J.L. HODEAU (Lab. de Cristallographie), C. AYACHE (C.E.N.G.), E. BONJOUR (C.E.N.G.), D. PACCARD (Annecy) et E. BAUER (Vienne, Autriche). Je leur exprime mes remerciements les plus chaleureux.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail et à rendre mon séjour agréable au laboratoire. Je pense en particulier à : P. LETHUILLIER, R. BALLOU, J.C. GENNA, B. GORGES, J.C. TISSOT, R. RAPHEL, sans oublier P. MOLHO et mes amis du football.

Le "Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique" d'Algérie, m'a attribué une bourse d'études qui m'a permis de réaliser ce travail dans de bonnes conditions. Je lui en suis très reconnaissant.

Isabelle CROS, Bernadette SERAFINI et Gislaine MENEROUD ont assuré avec gentillesse et efficacité la dactylographie de cette thèse. Je les en remercie vivement. Je remercie également Madame J. TREVISSON qui a réalisé la reprographie de ce mémoire.

J'adresse, enfin mes vifs remerciements aux amis qui ont contribué à rendre agréable mon séjour en France et pour le soutien moral qu'ils m'ont apporté aux moments les plus difficiles. Je pense en particulier à T. BENADA, K. BOUBAGRA, V. FOURNIER, F. JONDOT, F. KERBOUA, S. KERBOUA, H. KHALIL et R. LAHIOUEL.

A mes parents,
mes frères et ma soeur.

INTRODUCTION

Depuis quelques années, de nombreuses études sont consacrées à l'investigation des propriétés magnétiques d'un grand nombre de composés de cérium, en raison de son caractère souvent anormal. Le principal intérêt de ces recherches est de mieux comprendre l'apparition, dans certains composés, de propriétés originales telles que l'effet Kondo, les valences intermédiaires, les fermions lourds, la supraconductivité...

C'est dans cette optique que nous avons recherché quelques nouveaux composés de cérium, n'ayant pas ou peu été étudiés auparavant, dans le but de caractériser et éventuellement d'approfondir leurs propriétés magnétiques. Nous avons effectué ces études sur des échantillons polycristallins et monocristallins, à l'aide de méthodes expérimentales variées telles que des mesures d'aimantation, de résistivité, de diffusion élastique et inélastique de neutrons, des mesures sous pression etc...

La première partie de ce mémoire est consacrée à la description des méthodes expérimentales utilisées ainsi que des fondements théoriques permettant de décrire quantitativement les résultats obtenus. Les trois composés, que nous présentons dans la seconde partie (CeCuSi, $CeZn_5$ et $CeAl_2Ga_2$) cristallisent dans des structures relativement simples et n'avaient pratiquement pas été étudiés auparavant. Le quatrième composé, $CePt_2Si_2$, avait fait l'objet de quelques études par différents auteurs. Leurs résultats laissaient entrevoir des propriétés magnétiques originales, et nous avons donc entrepris une étude plus approfondie de ce composé, en particulier sur monocristal (troisième partie). Parallèlement nous présentons des résultats obtenus sur d'autres composés de la même série RPt_2Si_2 (R = La, Pr, Nd, Tb) de manière à avoir une vue d'ensemble des propriétés de la série.

PREMIERE PARTIE

METHODES EXPERIMENTALES ET FONDEMENTS THEORIQUES

CHAPITRE I - A

METHODES EXPERIMENTALES

I-A-1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

La première étape, dans l'étude des propriétés magnétiques de composés intermétalliques de terres rares, réside dans la préparation d'échantillons polycristallins. Cependant ceux-ci ne permettent d'obtenir que des informations partielles sur les composés. En particulier, l'existence d'une forte anisotropie rend difficile, voire impossible, une interprétation quantitative correcte des mesures expérimentales. Cela nécessite alors une deuxième étape, à savoir la préparation de monocristaux.

Les différents échantillons préparés ont été généralement recuits pendant 2 à 3 jours à des températures inférieures à leur température de fusion afin d'obtenir une seule phase et d'éliminer les défauts cristallins créés pendant la trempe. Ces recuits ont lieu dans une enceinte étanche placée dans un four tubulaire. L'échantillon est enveloppé d'une feuille en molybdène et le recuit s'effectue sous un vide secondaire de 10^{-6} mm Hg afin de minimiser l'oxydation.

Les monocristaux ou polycristaux obtenus ont été taillés par électro-érosion soit sous forme de sphères d'environ 3,5 mm de diamètre pour les mesures d'aimantation, soit sous forme de barrettes (1,9 mm de largeur sur 1,9 mm d'épaisseur) pour les mesures de résistivité. La préparation des polycristaux et des monocristaux a nécessité l'utilisation de deux types d'appareillage qui sont disponibles dans notre laboratoire, leurs principes sont décrits ci-dessous.

- Préparation des polycristaux par fusion H.F.

Nous avons préparé des échantillons polycristallins à partir d'un mélange de la terre rare de pureté 99,9 % (99,99% dans certains cas avec le cérium) et d'autres métaux de pureté 99,999%. L'alliage est obtenu par fusion des constituants, en proportion stoechiométrique en général, dans un four à induction haute fréquence, utilisant la technique du creuset froid. La fusion des constituants est souvent accompagnée d'une importante réaction exothermique et dans certains cas d'une pression de vapeur assez élevée.

Le principe du creuset froid est schématisé sur la figure I-1. Les constituants sont placés dans un creuset cylindrique en cuivre refroidi à l'eau. Quatre spires en cuivre, refroidies également à l'eau et alimentées en courant haute fréquence, entourent le creuset. Les constituants se trouvent donc dans un champ d'induction électromagnétique et de ce fait sont le siège de courants induits (courants de Foucault) qui les portent à haute température. Par ailleurs, la forme des secteurs du creuset froid est telle que le gradient du champ magnétique produit sur les courants induits, dans l'alliage en fusion, des forces électromagnétiques qui contrebalancent l'action de la pesanteur et diminuent le contact avec le creuset. Lorsque le liquide est jugé homogène, il suffit de couper le courant pour que l'alliage tombe au fond du creuset où il subit une trempe brutale. Afin d'éviter à la fois l'oxydation et l'évaporation des différents constituants au cours de la fusion, une pression d'argon (~ 1,1 bar) est établie à l'intérieur du dispositif.

- Elaboration des monocristaux : Méthode de Czochralski

L'obtention de monocristaux de composés de terres rares est en général une tâche longue et difficile qui demande une technique bien appropriée. Nous avons pu obtenir un monocristal de $CePt_2Si_2$ par la méthode de Czochralski, en utilisant la technique du creuset froid décrite précédemment, complétée d'un dispositif de tirage.

Pour $CePt_2Si_2$, l'utilisation de cette technique a été rendue plus délicate par une température de fusion du composé particulièrement élevée (plus de 1500° C) (MENOVSKI 1983). Nous avons pu néanmoins obtenir un cristal de l'ordre du cm^3, de qualité satisfaisante (mosaïque de quelques degrés).

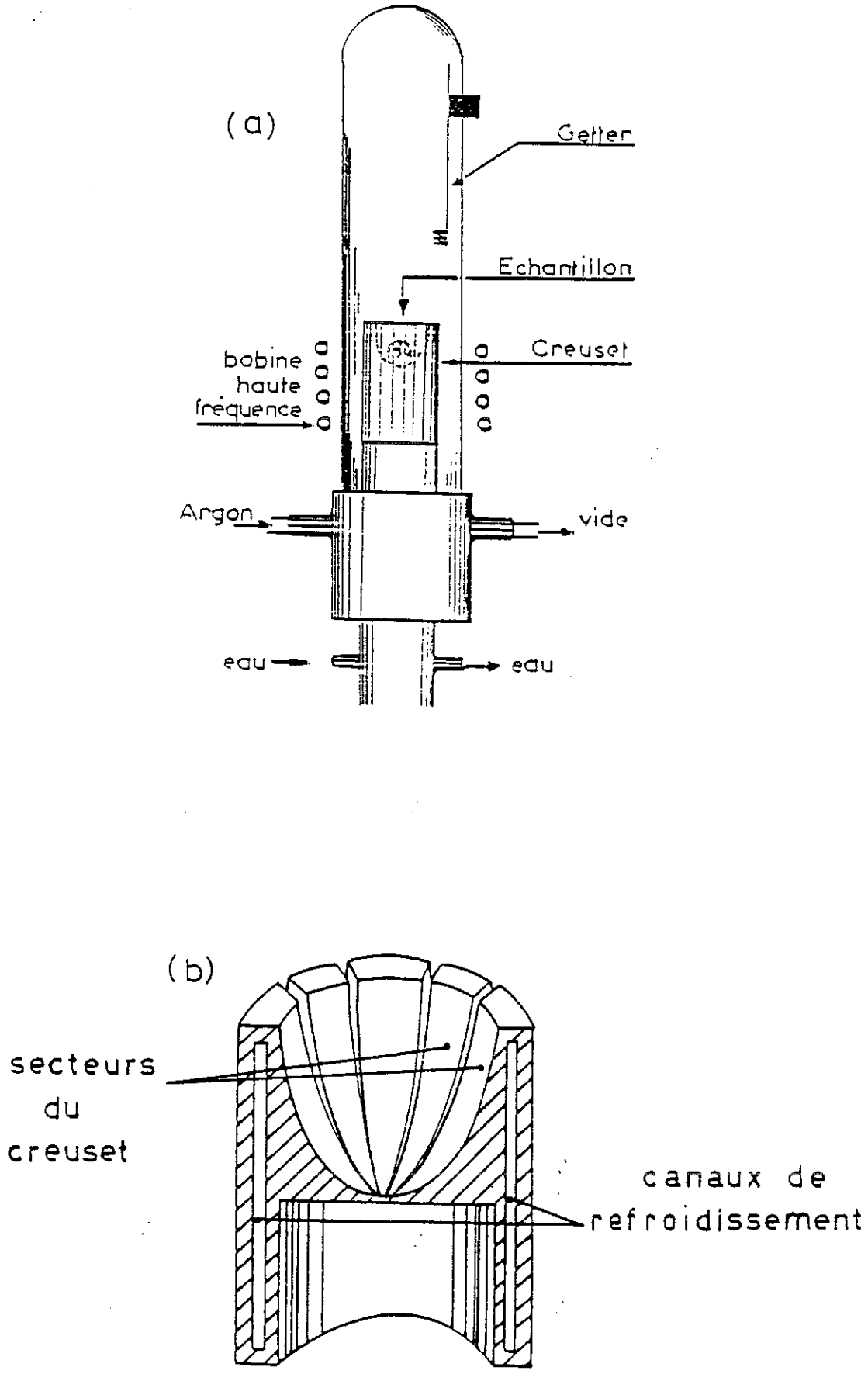


Figure I-1 : Schémas du four à induction (a) et du creuset froid (b).

L'installation utilisée est schématisée sur la figure I-2. L'amorçage de la croissance est obtenu en amenant un germe, ou à défaut une aiguille en métal réfractaire (Tungstène), en contact avec le bain fondu. Le germe est soumis à un mouvement de translation verticale à vitesse réglable et à un mouvement de rotation qui impose une direction de croissance au cristal en assurant une symétrie axiale du gradient de température. Cette rotation entraîne par la même occasion l'homogénéisation du bain en température et en composition.

Pour augmenter les chances de tirer un monocristal on peut utiliser un germe monocristallin de même nature que l'alliage fondu et obtenu par un premier tirage à l'aide d'une aiguille de tungstène. De plus, si ce germe est orienté suivant une direction cristallographique donnée, la probabilité de faire croître le cristal suivant cette direction est fortement augmentée.

Le creuset froid, les spires et le porte-germe sont logés dans une enceinte en acier inoxydable. Avant de commencer le tirage on fait un vide trés poussé ($\sim 10^{-7}$ torr) à l'intérieur de l'enceinte, afin d'éliminer le maximum d'oxygène. Le tirage se fait sous atmosphère d'argon purifié par un filament de tantale, porté à haute température (~ 900° C), qui piège les impuretés. Après l'amorçage du cristal, on met en route le tirage dont la vitesse est fonction des caractéristiques du composé (nature et tension de vapeur des éléments).

I-A-2 - METHODES CRISTALLOGRAPHIQUES

I-A-2-1- La méthode de poudre (Debye-Scherrer)

L'utilisation de cette méthode permet de vérifier l'unicité de la phase recherchée et de déterminer les paramètres de maille cristallographique.

Un faisceau monochromatique de rayons X (radiation K_α de chrome, λ = 2,2909 A) est envoyée sur un échantillon de poudre finement broyé et collé sur un fil en verre. Les rayons diffractés sont recueillis sur un film photographique enroulé sur la paroi cylindrique d'une chambre de 360 mm de circonférence centrée sur l'échantillon. On fait subir à l'échantillon une rotation autour de l'axe de la chambre afin de réduire les effets d'une orientation privilégiée éventuelle des cristallites et d'augmenter la statistique des grains en position de réflexion.

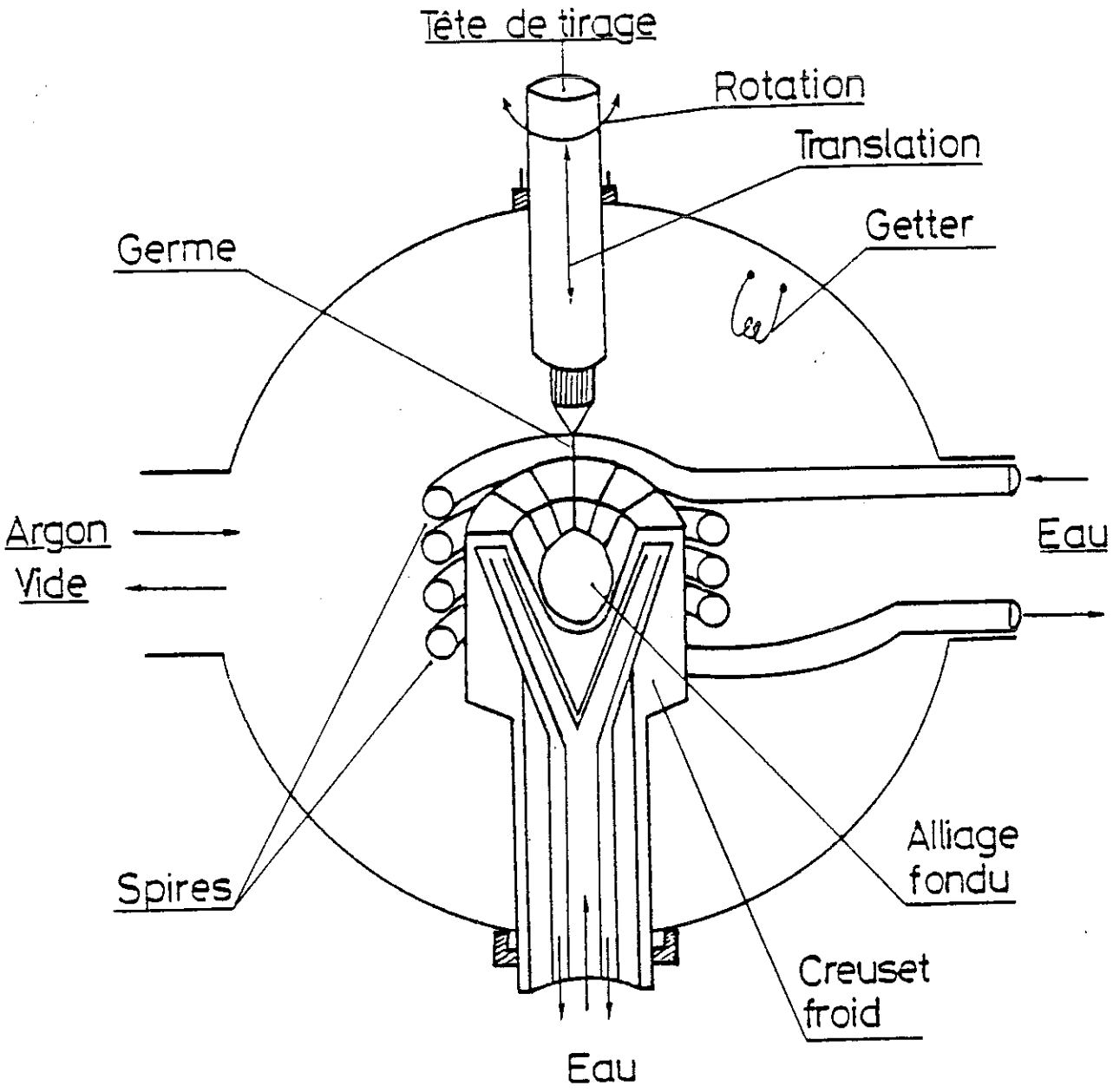


Figure I-2 : Schéma du four à induction pour tirage de monocristaux (méthode de Czochralski).

Lorsqu'un cliché de Debye-Scherrer ne présente que les raies de diffraction de l'alliage étudié, il peut être affirmé que ce dernier ne contient pas plus de 2% de phases voisines. Nous avons indexé chaque cliché en nous basant sur des données de la littérature (structure, paramètres). Ensuite nous avons affiné les paramètres par la méthode des moindres carrés sur ordinateur.

I-A-2-2 - Méthode de Laue

C'est historiquement la plus ancienne, celle qui a permis la première observation de la diffraction des rayons X. Elle permet d'orienter des échantillons monocristallins et de tester leur qualité.

Le cristal est placé sur le trajet d'un faisceau de rayons X polychromatique qui est diffracté et va impressionner un film photographique plan disposé perpendiculairement au faisceau incident. Le montage du dispositif est schématisé sur la figure I-3.

Chaque famille de plans (h k l) du cristal, équidistants de d_{hkl}, choisit dans la gamme du rayonnement incident les longueurs d'ondes discrètes satisfaisant à la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda \qquad (I-1)$$

A chaque famille de plans correspondra donc une tache unique sur le film.

L'ensemble des taches de diffraction recueillies sur le film mettent en évidence les symétries du cristal et permettent l'orientation suivant les axes cristallographiques. Sur la Figure I-4 nous avons reproduit les diagrammes de Laue réalisés avec un tube de tungstène, caractéristiques des directions [100] et [001] de la maille tétragonale du composé $CePt_2Si_2$.

Remarque :

La méthode de Laue utilisant les rayons X, ne nous informe que sur l'état du cristal proche de la surface . Pour s'assurer que l'échantillon est monocristallin en volume on utilise la méthode de Laue neutronique. Comme son nom l'indique elle utilise un faisceau de neutrons, dont le principal avantage est un grand pouvoir de pénétration dans la matière (contrairement aux rayons X). Un dispositif utilisant cette technique est disponible à l'Institut Laue-Langevin (I.L.L.) de Grenoble. Nous avons pu y effectuer des expériences en transmission et en réflexion.

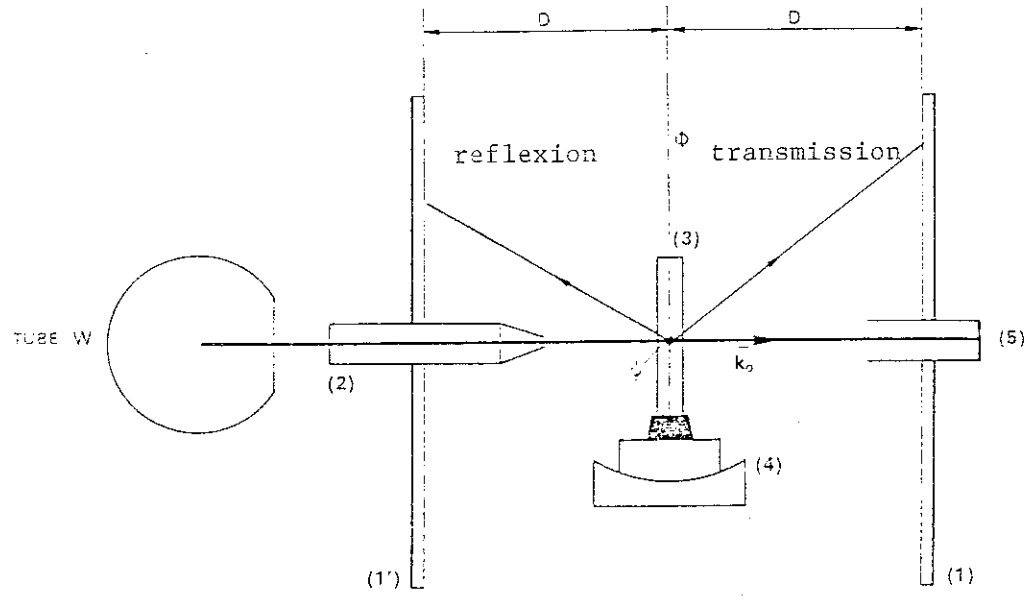


Figure I-3 : Schéma de montage de la méthode de Laue par transmission et par réflexion.

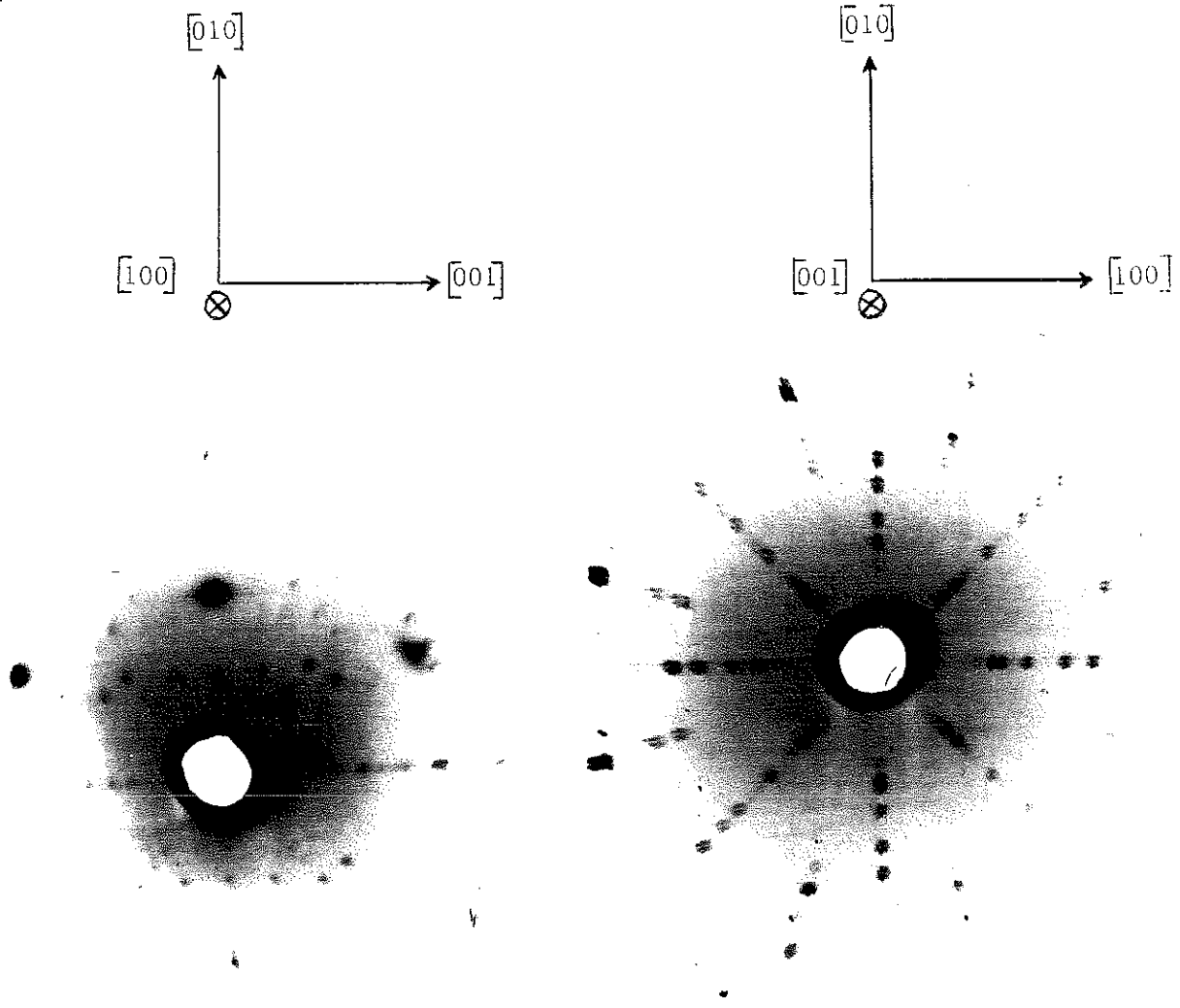


Figure I-4 : Clichés de Laue, d'un cristal de $CePt_2Si_2$, pris en réflexion.

I-A-2-3 - Microscopie électronique en transmission

Afin d'étudier le changement de structure observé dans les composés $PrPt_2Si_2$ et $NdPt_2Si_2$ à basse température (voir chap. III-A) nous avons utilisé le microscope électronique en transmission (Philips EM 400T (ST), 120 kV.) qui se trouve au Laboratoire de Cristallographie. Cet appareil est complété par un dispositif à flux d'hélium qui permet de faire varier la température entre 20 K et 300 K.

La microscopie électronique est une technique qui permet de visualiser directement sur écran le réseau réciproque de la structure cristallographique du composé étudié.

Comme pour les rayons X, le diagramme de diffraction se déduit de l'intersection de la sphère d'Ewald de rayon $1/\lambda$ avec le réseau réciproque du cristal objet (voir Figure I-5). La longueur d'onde est, dans le cas des électrons, très courte : le rapport $d(hkl)/\lambda$ est en général de ~ 100 (alors qu'il est de ~ 3 aux rayons X). Il en résulte des angles de diffraction très faibles (de l'ordre de 0.5° pour des distances interéticulaires de 4 Å). La zone de la sphère d'Ewald concernée par la diffraction est très petite car l'interaction électrons-matière decroît rapidement. La courbure de la sphère dans la zone concernée est très faible, nous pouvons l'assimiler à son plan tangent. Nous avons donc, pour une orientation donnée, une visualisation presque non déformée du plan réciproque correspondant.

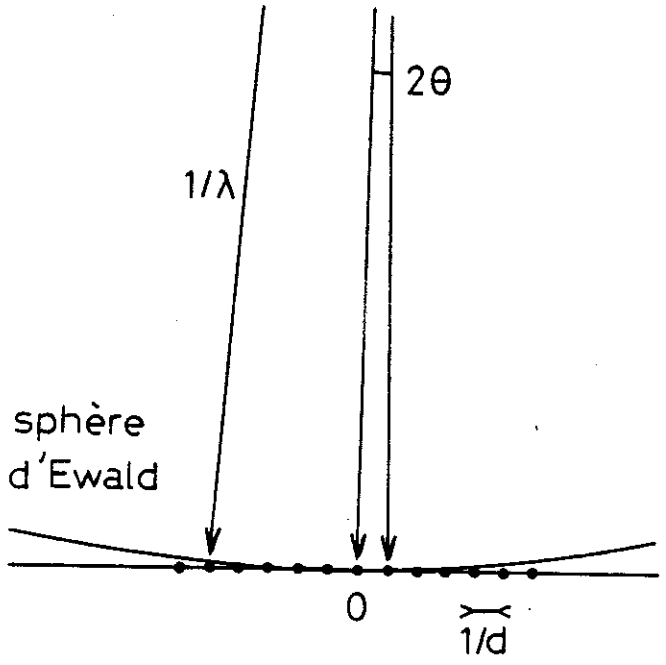


Figure I-5 : Schéma de diffraction pour le microscope électronique.

Principe de l'appareillage

Les électrons sont émis à partir d'un filament de tungstène en pointe ou d'un monocristal de LaB_6 chauffé autour de 2000° C par effet Joule. Ces électrons sont ensuite accélérés à la vitesse voulue dans le canon à électrons par une tension électrique.

Pour les électrons fortement accélérés, la longueur d'onde est liée à la tension V par l'expression suivante :

$$\lambda = h\,(2mV\,[1+eV/2mc^2])^{-1/2}$$

Nous avons utilisé une tension de 120 kV qui correspond à une longueur d'onde $\lambda = 0{,}033$ Å. Sur le type d'appareil que nous avons utilisé, l'enchaînement des lentilles magnétiques est analogue à celui d'un microscope photonique (Voir Figure I-6) : le faisceau d'électrons traverse successivement deux lentilles condenseurs, l'échantillon, une lentille objectif, une lentille diffraction, une lentille intermédiaire et deux lentilles projecteurs avant de rencontrer l'écran. L'ensemble est contenu dans une enceinte où règne un vide meilleur que 10^{-5} torr.

L'échantillon, broyé en poudre très fine, est placé sur une grille support, elle-même fixée à un porte-objet qui fait partie de l'appareil. La réduction de l'échantillon en poudre a pour but d'obtenir des grains monocristallins très petits (dimension de l'ordre de 10µ), et d'épaisseur suffisamment faible pour que le faisceau d'électrons les traverse. On examine alors chaque grain séparement. L'appareil est muni d'un dispositif qui permet de faire tourner le porte-objet autour de deux axes orthogonaux perpendiculaires au faisceau. Cependant, l'adjonction du système basse température empêche l'usage normal d'un des deux axes de rotation de l'échantillon, diminuant de ce fait la souplesse d'emploi de l'appareil.

Les lentilles condenseurs servent à focaliser le faisceau d'électrons. La lentille objectif donne de l'échantillon une première image agrandie (x 100 environ) et de ce fait elle représente l'élément essentiel de la qualité du microscope. La lentille de diffraction, par une modification de sa distance focale permet de visualiser le diagramme de diffraction. Les lentilles intermédiaire et projecteur qui, ensemble, peuvent agrandir 5×10^5 et 10^6 fois l'objet, sont des lentilles analogues à la lentille objectif avec une qualité moindre.

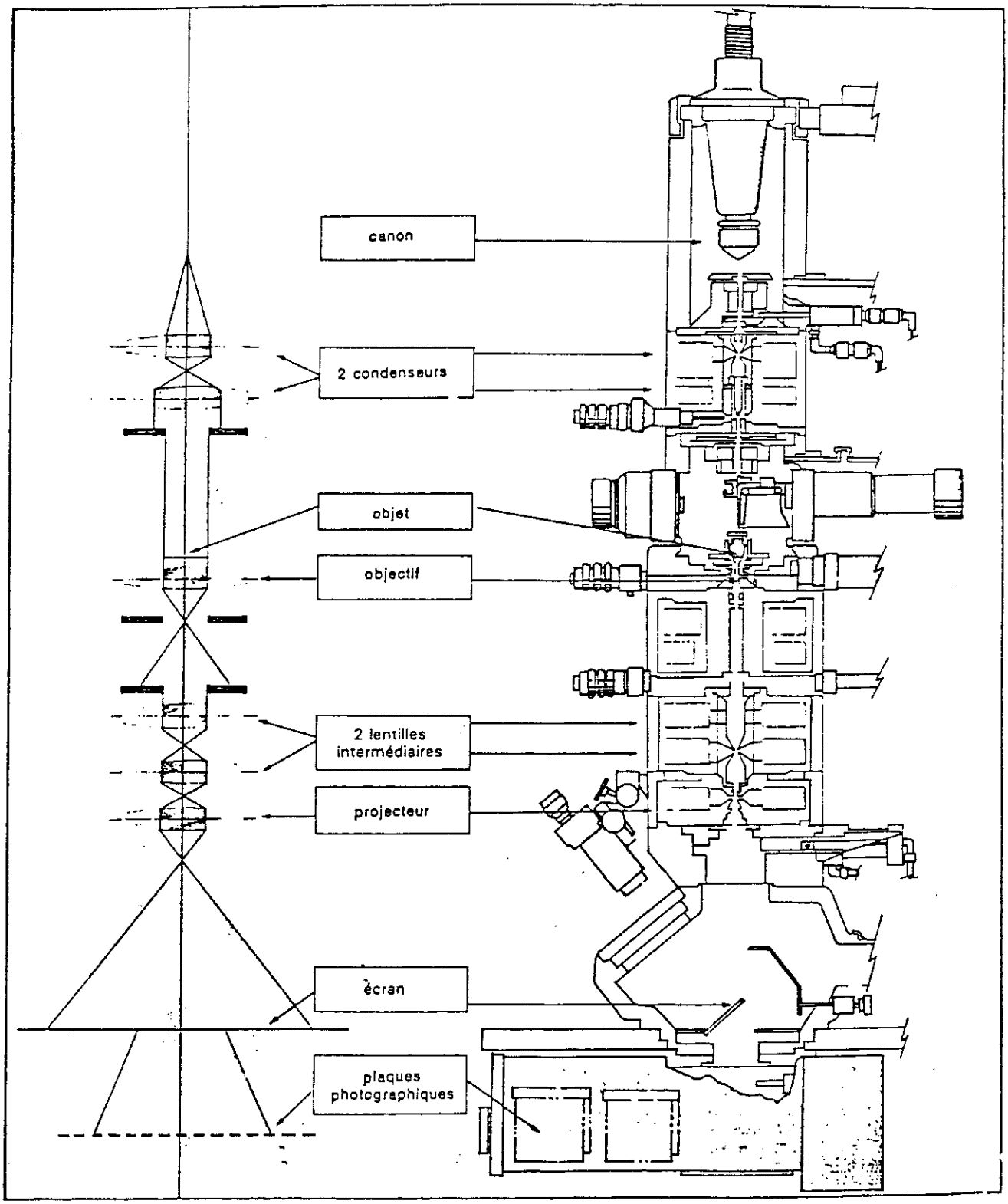


Figure I-6 : Comparaison optique du microscope électronique.

I-A-3 - MESURES MAGNETIQUES

Nous avons utilisé deux types d'appareillages pour les mesures des moments magnétiques :

- Le premier est basé sur une méthode classique d'extraction, dans un champ magnétique pouvant atteindre 80 kOe au Laboratoire Louis Néel ou 200 kOe au Service National des Champs Intenses.

- Le deuxième est un magnétomètre à SQUID offrant une très grande sensibilité.

I-A-3-1 - Principe de la méthode classique d'extraction utilisée au Laboratoire

Nous avons mesuré au Laboratoire les aimantations par la méthode d'extraction axiale dans des champs statiques produits par une bobine supraconductrice (H_{max} = 80 kOe).

Le principe de mesure consiste à détecter la variation de flux engendrée par le déplacement sous champ magnétique de l'échantillon le long de l'axe de deux bobines montées en opposition. La tension induite dans la paire de bobines est mesurée à l'aide d'un voltmètre numérique intégrateur, la valeur obtenue étant directement proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Celui-ci est placé dans un cryostat dans lequel la température entre 1,5 K et 300 K est obtenue par régulation d'un flux d'hélium gazeux.

Deux thermosondes, l'une en carbone (1,5 - 50 K), l'autre en platine (30 K-300 K) permettent la mesure de la température. Nous avons utilisé les deux installations disponibles dans le Laboratoire Louis Néel, qui sont complètement automatiques. La sensibilité du dispositif est de $3,5 \times 10^{-4}$ uem avec une précision relative de 10^{-4}.

Dans quelques cas, il a été nécessaire d'étudier nos composés sous des champs magnétiques supérieurs à 80 kOe. Nous avons alors utilisé l'installation des mesures d'aimantation se trouvant au Service National des Champs Intenses (S.N.C.I.). Le champ magnétique est ici produit par deux bobines résistives de type Bitter concentriques ; sa valeur peut atteindre 200 kOe. La sensibilité de l'appareillage est de $2,654 \times 10^{-3}$ uem.

I-A-3-2 - Principe du magnetomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)

Sa qualité essentielle réside dans la façon de capter et de mesurer la variation de flux induit par le déplacement de l'échantillon entre les spires de mesure.

Ces deux spires de mesure sont constituées de fil supraconducteur. Elles sont branchées en série-opposition et reliées à une inductance couplée à l'anneau supraconducteur du SQUID qui est placé en dehors de la zone où régne le champ magnétique appliqué. Ce circuit permet donc de transporter le flux des bobines de mesure à l'anneau du SQUID. L'appareil utilisé au Laboratoire, est un SQUID radiofréquence manufacturé par S.H.E (société Américaine). Il fonctionne suivant un "mode de flux asservi" utilisant un système bouclé destiné à maintenir constant le flux à travers l'anneau. La mesure de la variation de flux se ramène alors à la mesure du courant de compensation nécessaire pour maintenir ce flux constant.

Les autres parties de l'appareillage (bobine supraconductrice, cryostat, régulation thermique, etc...) sont semblables à celles de l'appareillage précédement décrit pour la méthode d'extraction.

Les performances actuelles de l'appareil sont les suivantes :

- Sensibilité en champ faible : 2×10^{-7} uem
- Sensibilité en champ élevé : 2×10^{-6} uem
- Précision relative : 3×10^{-4}
- Précision absolue : 10^{-2}

Son schéma est représenté sur la Figure I-7.

I-A-3-3 - Analyse des mesures d'aimantation

Pour analyser les résultats des mesures effectuées, nous avons utilisé les diagrammes suivants :

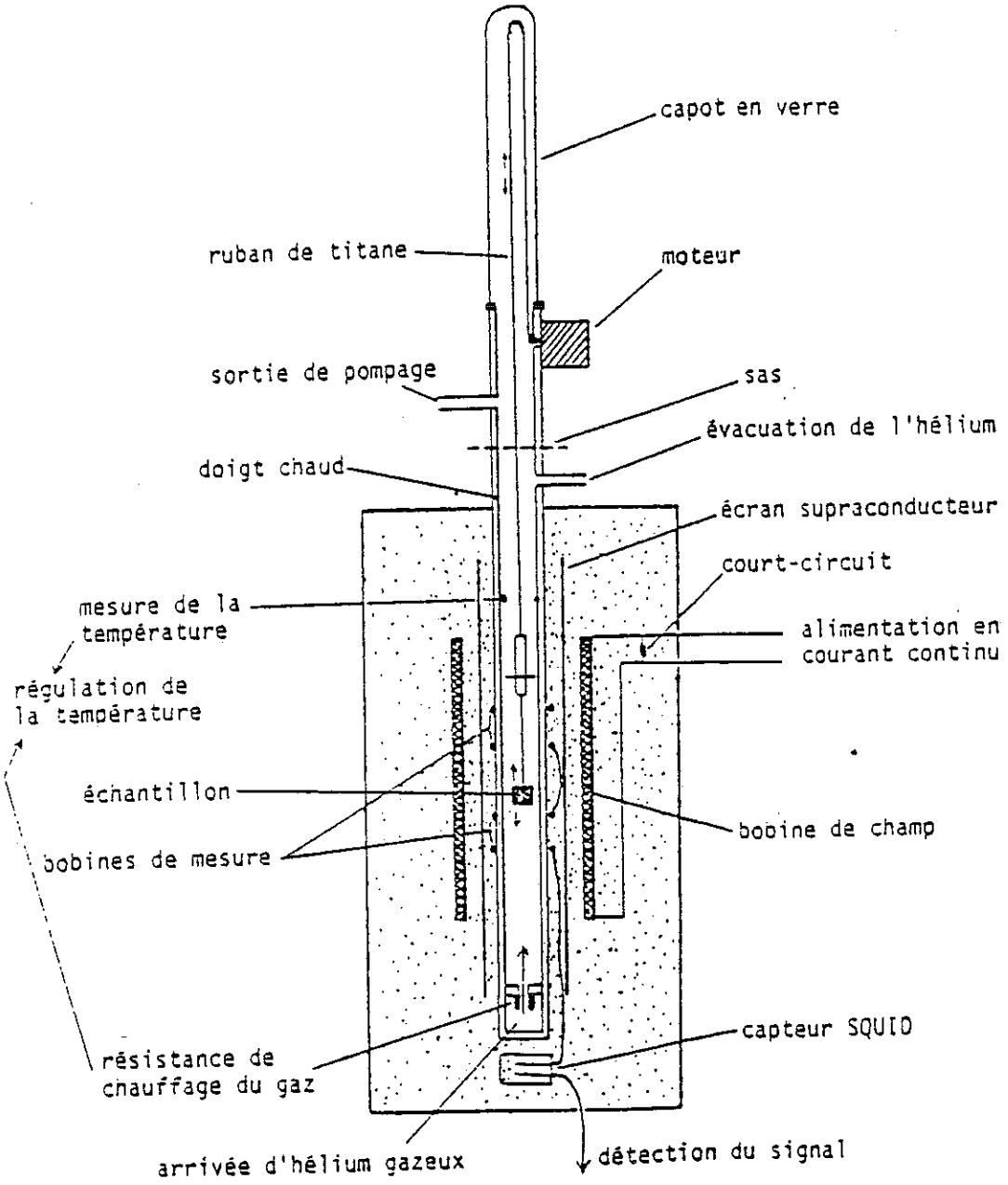


Figure I-7 : Schéma du magnétomètre à SQUID.

a - Tracé de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (M = f(H))

Selon cette variation, on peut connaître l'ordre magnétique du composé étudié, la valeur de l'aimantation spontanée (cas du ferromagnétisme), l'aimantation à saturation, la susceptibilité,...

b - Tracés d'Arrott

Dans l'hypothèse d'une faible aimantation et au voisinage de la température de transition, l'enthalpie libre d'un système peut se développer selon Landau :

$$\Delta G = \frac{A}{2} M^2 + \frac{B}{4} M^4 + \ldots - MH$$

Si on se limite au 4e ordre en M, à l'équilibre thermodynamique, la minimisation de ΔG par rapport à l'aimantation donne la relation suivante :

$$M^2 = \frac{1}{B} \frac{H}{M} - \frac{A}{B}$$

Le carré de l'aimantation varie linéairement en fonction du rapport H/M ce qui conduit aux tracés d'Arrott.

Dans le cas d'un ferromagnétique, la température de Curie T_c correspond à l'isotherme qui passe par l'origine. Le coefficient A change de signe à cette température. En dessous de T_c (domaine ferromagnétique), le coefficient A est négatif et l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées fournit alors le carré de l'aimantation spontanée M_S. Par contre, en dessus de T_c (domaine paramagnétique) le coefficient A est positif et l'intersection de la partie linéaire de la courbe $M^2 = f(H/M)$ avec l'axe des abscisses nous donne la valeur précise de $1/\chi$ pour la température correspondante.

I-A-4 - MESURES DE RESISTIVITE

Les mesures de résistivité sur nos échantillons ont été effectuées dans le Laboratoire Louis Néel, sur un appareil qui fonctionne entre 1,5 K et 300 K, et qui utilise la méthode classique des quatre fils. L'échantillon coupé par électro-érosion sous forme parallélépipédique (de section 1,9 mm sur 1,9 mm) est parcouru par un courant alternatif. Le signal est détecté par un amplificateur à détection synchrone. La résolution des mesures est $10^{-7}\Omega$ et la précision relative peut atteindre 10^{-4}.

I-A-5 - MESURES SOUS PRESSION

L'étude sous pression présente un grand intérêt en physique de l'état solide, car elle permet de relier les propriétés électroniques ou magnétiques des solides aux distances interatomiques.

- Mesures d'aimantation sous pression

Des mesures d'aimantation et de susceptibilité sous pression hydrostatique ont été effectuées sur un polycristal et un monocristal de $CePt_2Si_2$. Le principe de la méthode expérimentale est indentique à celui de la méthode d'extraction axiale décrite au paragraphe I-A-3-1 ; cependant l'appareillage est complété d'un dispositif de pression hydrostatique, transmise à l'échantillon par de l'hélium à travers un capillaire reliant le générateur de pression à l'enceinte calorimétrique. La pression maximale obtenue est 6 kbar. La sensibilité des mesures est de $1,8 \times 10^{-3}$ uem.

Pour les mesures d'aimantation nous fixons la pression et la température, et nous mesurons la variation d'aimantation en fonction du champ appliqué. Par contre pour les mesures de susceptibilité, nous fixons la pression et le champ et nous mesurons la variation d'aimantation en fonction de la température.

- Mesures de résistivité sous pression

Le principe de la mesure et de la détection du signal est le même que celui décrit au paragraphe I-A-4. L'échantillon, de très petite taille (0,5 mm de largeur sur 0,5 mm d'épaisseur), est placé dans une cellule de pression hydrostatique (en milieu liquide) qui peut monter jusqu'à 20 kbar. On peut aussi utiliser des chambres à enclumes Bridgman (en milieu solide) pour les pressions quasi-hydrostatiques jusqu'à 200 kbar. Les contacts tension, courant de l'échantillon sont réalisés par des fils d'or de 25 ou 50 µ soudés à l'indium. Les mesures ont été effectuées sur un barreau polycristallin de $CePt_2Si_2$ sous pression hydrostatique jusqu'à 12,5 kbar, et dans un cryostat à flux d'hélium dont la température peut varier de 1,7 K à 300 K.

I-A-6 - DIFFUSION DES NEUTRONS

Les neutrons sont un moyen d'investigation irremplaçable dans la physique de l'état solide. Ceci est dû aux raisons suivantes :

1 - Le neutron est une particule électriquement neutre, il n'a pas à vaincre la répulsion coulombienne, ce qui lui confère un grand pouvoir de pénétration dans la matière.

2 - Le neutron voit deux aspects du cristal :

- Il interagit avec les noyaux des atomes, donnant lieu à la diffraction nucléaire, qui permet de déterminer la distribution spatiale des noyaux.
- Le neutron possède un moment magnétique de spin, son interaction avec les moments magnétiques des atomes du cristal donne lieu à la diffraction magnétique. Celle-ci permet de déterminer la structure magnétique des matériaux étudiés.

3 - Les neutrons thermiques ont des énergies incidentes, $E_o = \frac{\hbar^2 k_o^2}{2m}$ avec $k_o = \frac{2\pi}{\lambda o}$, comparables aux énergies caractéristiques dans les composés de terre rare ($k_B T \simeq 300$ K). Ils peuvent donc être diffusés de manière inélastique avec création ou absorption de magnons (excitations élémentaires d'un système de spin).

Diffusion Elastique des neutrons

Les expériences de diffraction neutronique sur nos composés ont été réalisées au Centre d'Etude Nucléaire de Grenoble (C.E.N.G.) sur le multicompteur D.N.5 du réacteur nucléaire Siloé.

Le faisceau polychromatique de neutrons issu du réacteur est rendu monochromatique (λ = 2,498 Å) par diffraction sur un monocristal de graphite (monochromateur). Ces neutrons interagissent avec l'échantillon placé dans un cryostat à circulation d'hélium dans lequel, grâce à un système de régulation, il est possible d'effectuer des mesures à toute température entre 2 K et 300 K. Le faisceau diffracté est recueilli par 800 compteurs disposés circulairement et couvrant une zone angulaire de 80°. Les diagrammes sont visualisés sur écran pendant l'acquisition. L'enregistrement se fait sur des supports magnétiques (disquette, bande) pour traitement ultérieur.

Diffusion Inélastique des Neutrons

Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre à temps de vol IN4, de l'Institut Laue Langevin (I.L.L.) de Grenoble, situé sur une source de neutrons thermiques. Un double monochromateur à cristaux tournants permet de sélectionner l'énergie des neutrons incidents (E. Holland-Moritz, 1982). Connaissant l'énergie initiale du neutron incident, le principe consiste à mesurer son énergie finale après diffusion par l'échantillon ; à l'arrivée le neutron est capturé par une couronne de détecteurs à He^3 qui permet de couvrir un large espace angulaire ($4° < 2\theta < 130°$).

La différence entre l'énergie initiale et finale du neutron correspond à l'énergie gagnée ou perdue par le neutron qui est équivalente à l'énergie perdue ou gagnée par l'échantillon. Celui-ci est placé dans un cryostat à circulation d'hélium dans lequel la température peut varier de 6 à 300 K. Nous avons utilisé des neutrons d'énergie incidente E_o = 12,5 meV ou 50 meV (longueurs d'onde associées λ_o = 2,56 Å et 1,28 Å), avec une résolution en énergie (largeur totale à mi-hauteur du pic élastique central) respectivement de 0,6 et 2,9 meV.

C H A P I T R E I - B

FONDEMENTS THEORIQUES

I-B-1 - GENERALITES SUR LES TERRES RARES

Les éléments de terres rares qui forment la quatrième série de transition sont caractérisés par le remplissage de la couche 4f localisée responsable du magnétisme. La configuration ionique des terres rares à l'état 3+, c'est à dire dans leur état ionique le plus fréquent, est $|Xe|\ 4f^n\ 5d^o 6s^o$. Le moment cinétique résultant de l'ion s'obtient en combinant les moments cinétiques orbitaux et de spin des électrons individuels. Pour ce faire, on a l'habitude d'utiliser l'approximation du couplage Russell-Saunders dans lequel les moments angulaires des électrons se couplent pour donner un moment angulaire total $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$, les moments de spin également, pour donner un moment total $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$. Les nombres quantiques L et S associés définissent un "terme" de la configuration.

Dans les terres rares, le couplage spin-orbite est relativement fort (typiquement de l'ordre de 10^4 K) et permet de définir le nombre quantique J, associé au moment cinétique total $\vec{J}$ qui caractérise un "multiplet", J prenant les valeurs allant de $L + S$ à $|L - S|$. Les règles de Hund permettent de trouver les nombres quantiques L, S, J qui correspondent au multiplet fondamental de l'ion libre, le seul à considérer habituellement. En particulier $J = |L-S|$ si la couche 4 f est moins qu'à moitié remplie et $J = L + S$ si la couche est plus qu'à moitié remplie.

Aux deux moments orbital $\vec{L}$ et de spin $\vec{S}$, est associé le moment magnétique $\vec{\mu} = \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S})$, μ_B étant le magnéton de Bohr. La projection de ce moment sur le moment cinétique total $\vec{J}$ définit le facteur de Landé g_J qui s'écrit :

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Application au Cérium : Dans le cas du Ce^{3+} dont la configuration est $|Xe| 4f^1 5d^0 6s^0$, la couche 4f contient un seul électron, et :

$$S = \tfrac{1}{2} \quad ; \quad L = 3 \quad ; \quad J = |L-S| = \frac{5}{2} \quad ; \quad g_J = \frac{6}{7} = 0,857$$

I-B-1-1 - Magnétisme de l'ion libre

Le moment magnétique d'un ion libre, ou l'aimantation prise sous l'action d'un champ magnétique appliqué $\vec{H}app$ est :

$$M = M_o B_J (x) \qquad (I-2)$$

où M_o est le moment à saturation de l'ion libre, égal à :

$$M_o = g_J J \mu_B \qquad (I-3)$$

et $B_J(x)$ est la fonction de Brillouin pour le nombre quantique J. Celle-ci est définie par :

$$B_J(x) = \left[\frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} x\right] \qquad (1-4)$$

où x est la variable de Langevin :

$$x = \frac{g_J J \mu_B Happ}{k_B T}$$

k_B étant la constante de Boltzman et T la température.

Lorsque les valeurs de $\frac{\mu_B Happ}{k_B T}$ sont faible ($x << 1$), ce qui se produit pour de faibles champs magnétiques ou pour des températures élevées (température ambiante), nous pouvons écrire un développement en série de la fonction de Brillouin. En se limitant au premier terme la loi d'aimantation de l'ion libre s'écrit :

$$M = \frac{J(J+1)\ g_J^2\ \mu_B^2}{3k_B} \cdot \frac{Happ}{T} \qquad (I\text{-}5)$$

La susceptibilité paramagnétique s'écrit alors :

$$\chi_o = \frac{M}{Happ} = \frac{J(J+1)\ g_J^2\ \mu_B^2}{3k_B} \cdot \frac{1}{T} = \frac{C}{T} \qquad (I\text{-}6)$$

où C est la constante de Curie :

$$C = \frac{g_J^2\ \mu_B^2\ J(J+1)}{3k_B} = \frac{\mu_{eff}^2}{3k_B} \qquad (I\text{-}7)$$

μ_{eff} étant le moment paramagnétique effectif de l'ion considéré :

$$\mu_{eff} = g_J\ \mu_B \sqrt{J(J+1)} = 2{,}827 \sqrt{C} \qquad (I\text{-}8)$$

(C étant exprimé en uem, et μ_{eff} en magnétons de Bohr).

Application au Cérium : Le moment à saturation de l'ion Ce^{3+} est $M_o = 2{,}14\mu_B$, son moment paramagnétique effectif $\mu_{eff} = 2{,}54\ \mu_B$.

I-B-1-2 - Ions de terres rares couplés par des interactions d'échange

Dans un composé intermétallique l'ion de terre rare est en général soumis à des interactions magnétiques provenant des ions de terres rares voisins. Ces "interactions d'échange", à longue portée dans les composés de terres rares (couplage de type "RKKY") sont responsables de l'apparition d'un ordre magnétique en dessous d'une température critique.

Pour rendre compte de l'effet de ces interactions, on considère que chaque atome i est soumis à un champ effectif total $\vec{H}i = \vec{H}app + \vec{H}ech$, somme du champ magnétique appliqué $\vec{H}app$ et d'un champ d'échange $\vec{H}ech$.

Dans l'approximation du champ moléculaire défini par P. Weiss en 1907, le champ d'échange s'écrit sous la forme : $\vec{H}ech = n\vec{M}$, où n est le coefficient de champ moléculaire.

- A haute température l'aimantation moyenne s'écrit :

$$M = \frac{J(J+1)g_J^2 \mu_B^2}{3k_B} \times \frac{(H_{app}+n\,M)}{T} = \frac{C}{T}(H_{app} + n\,M) \qquad (I\text{-}9)$$

on en déduit la susceptibilité paramagnétique totale qui suit la loi de Curie-Weiss :

$$\frac{1}{\chi_{tot}} = \frac{T-\theta_p}{C} = \frac{T}{C} - n \qquad (I\text{-}10)$$

où $\theta_p = n\,C$ est la température de Curie paramagnétique. L'écriture $\frac{1}{\chi_{tot}} = \frac{1}{\chi_o} - n$ met en évidence l'effet de l'échange sur la susceptibilité, qui se traduit par un déplacement de $\frac{1}{\chi_o}$ vers le bas si n est positif (cas du ferromagnétisme) ou un déplacement vers le haut si n est négatif (cas de l'antiferromagnétisme).

Par ailleurs, la pente de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température permet d'obtenir la valeur de C, d'où celle du moment effectif paramagnétique.

I-B-1-3 - Ions de terre rare soumis à l'influence du champ cristallin

Dans un cristal, l'ion de terre rare est soumis au champ électrique créé par son environnement connu sous le nom de "champ électrique cristallin" ; celui-ci a des effets sensibles sur les propriétés magnétiques de la terre rare aux températures habituellement considérées ($T < 300$ K), ces effets pouvant s'intensifier au fur et à mesure que la température décroît.

Dans un modèle de charges ponctuelles (Hutchings 1964), le potentiel électrostatique créé par l'environnement de la terre rare au point de coordonnés (r, θ, ϕ) s'écrit :

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{Q_j}{|(R_j - r)|} \qquad (I\text{-}11)$$

où Q_j est la charge du $j^{ième}$ voisin et R_j sa distance à l'origine.

Au voisinage de la terre rare, on peut développer ce potentiel cristallin dans la base des harmoniques sphériques :

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_l r^l \sum_{m=-l}^{+l} W_l^m Y_l^m (\theta, \phi). \qquad (I\text{-}12)$$

L'expression du potentiel cristallin dépend étroitement de la symétrie ponctuelle du site de la terre rare. En particulier, le nombre de termes intervenant dans ce développement est d'autant plus faible que la symétrie est élevée.

La théorie des groupes donne la forme générale d'un potentiel invariant pour toutes les opérations de symétrie du système. Dans le développement précédent on se limite à l'ordre l=6, car les termes d'ordre supérieur n'ont aucune influence sur la couche 4f (KAHAN 1972).

Pour un ion de terre rare placé dans un site de symétrie tétragonale ou hexagonale le potentiel cristallin s'écrit respectivement :

$$\text{Tetra} \quad V(r, \theta, \phi) = r^2 W_2^o Y_2^o + r^4 [W_4^o Y_4^o + W_4^4 (Y_4^4 + Y_4^{-4})] + r^6 [W_6^o Y_6^o + W_6^4 (Y_6^4 + Y_6^{-4})]$$

$$\text{Hexa} \quad V(r, \theta, \phi) = r^2 W_2^o Y_2^o + r^4 W_4^o Y_4^o + r^6 [W_6^o Y_6^o + W_6^6 (Y_6^6 + Y_6^{-6})].$$

Pour évaluer l'effet de ce potentiel sur la couche 4f il faut calculer ses éléments de matrice entre les différents états 4f. Dans l'espace réel l'énergie correspondante s'écrit :

$$E = -|e| \sum_i < V(\vec{r}_i) > = -e \sum_i \sum_l < r_i^l > \sum_{m=-l}^{+l} W_l^m < Y_l^m (\theta_i, \phi_i) > \qquad (I\text{-}13)$$

où la sommation sur i s'effectue sur tous les électrons 4f. Ce calcul est particulièrement simplifié si l'on applique la méthode des opérateurs équivalents de Stevens (1952) : les éléments de matrice de l'opérateur Y_l^m sont proportionnels à ceux de l'opérateur équivalent O_l^m pris entre les états $|J\ M_J>$ considérés :

$$\sum_i < J\ M_J | Y_l^m + Y_l^{-m} | J\ M'_J > \alpha\ \theta_l(J) < J\ M_J | O_l^m | J\ M_J >$$

où les opérateurs de Stevens O_l^m ($m \geq o$) sont définis par Hutchings (1964). Les coefficients de Stevens $\theta_l(J)$ sont des éléments de matrice réduits qui ne dépendent que de la terre rare et de l. On les note également :

$$\alpha_J = \theta_2(J) \quad ; \quad \beta_J = \theta_4(J) \quad ; \quad \gamma_J = \theta_6(J) \qquad (I\text{-}14)$$

Par ailleurs, les éléments de matrice $\langle r^l \rangle$ se calculent directement par intégration de la fonction d'onde radiale 4f :

$$\langle r^l \rangle = \int \psi^*(r)\, r^l\, \psi(r)\, d^3r$$

On en déduit la forme générale de l'hamiltonien du champ cristallin qui décrit cette interaction électrostatique :

$$H_c = \sum_{l,m} A_l^m \langle r^l \rangle \theta_l (J)\, O_l^m = \sum_{l,m} B_l^m O_l^m . \qquad (I\text{-}15)$$

avec $$B_l^m = A_l^m \langle r^l \rangle \theta_l (J) = V_l^m \theta_l (J). \qquad (I\text{-}16)$$

Dans le cas particulier des symétries tétragonale et hexagonale l'hamiltonien du champ cristallin se réduit à :

$$H_c^{Tétra} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \qquad (I\text{-}17)$$

$$H_c^{Hexa} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 \qquad (I\text{-}18)$$

- Effet du champ cristallin sur la couche 4f

Le champ cristallin lève au moins en partie la dégénérescence d'ordre 2J+1 du multiplet fondamental de la terre rare. Le nombre des niveaux d'énergie dépend de la symétrie ponctuelle du site de la terre rare. De plus les ions de terres rares peuvent être partagés en deux groupes, les ions dits de Kramers et les ions non Kramers.

Un ion de Kramers (respectivement non Kramers) possède un nombre d'électrons 4f impair (pair). Dans le cas d'un ion de Kramers, et en l'absence de champ magnétique, tous les niveaux sont au moins des doublets (renversement de temps, théorème de Kramers). Par contre pour un ion non Kramers, la multiplicité des niveaux peut être impaire. En particulier, le niveau fondamental peut être un singulet.

La diagonalisation complète de H_c dans la base des $|J\ M_J\rangle$ permet d'obtenir les valeurs propres et les états propres de ces niveaux. Les états propres sont en général constitués de combinaisons linéaires des états $|J\ M_J\rangle$, les éléments de matrice non diagonaux de H_c couplant les états correspondant à des valeurs de M_J différentes.

- Application au Cérium en symétrie tétragonale

Pour le cérium le coefficient de Stevens γ_J est nul. Dans le cas d'une symétrie tétragonale, l'hamiltonien du champ cristallin se réduit donc à :

$$H_c^{Tétra} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 \qquad (I\text{-}19)$$

Sous l'action de ce champ cristallin les niveaux du multiplet fondamental $J = \frac{5}{2}$, se décomposent en trois doublets en accord avec la réduction de la matrice $D_{5/2}$ selon les représentations irréductibles du groupe de symétrie tétragonale :

$$D_{5/2} = \Gamma_6 + 2\Gamma_7$$

Le niveau Γ_6 est associé au doublet de Kramers $|\pm \frac{1}{2}>$ tandis que les niveaux Γ_7 correspondent à deux combinaisons linéaires indépendantes des doublets $|\pm \frac{3}{2}>$ et $|\pm \frac{5}{2}>$. Pour connaître la forme exacte des états propres associés à Γ_7 et les énergies réelles des trois doublets il faut effectuer une diagonalisation complète de l'Hamiltonien ci-dessus (I-19).

$$H_c |\psi_\Gamma> = E_\Gamma |\psi_\Gamma>$$

Dans le cas du cérium les calculs sont relativement simples et conduisent aux expressions suivantes pour les énergies propres et les fonctions propres :

Γ_6 : $\quad E_6 = -8 B_2^0 + 120 B_4^0$

$$|\psi_6> = |\pm \tfrac{1}{2}>$$

$\Gamma_7^{(1)}$: $\quad E_7^{(1)} = 4 B_2^0 - 60 B_4^0 - 6\sqrt{(B_2^0 + 20 B_4^0)^2 + 20 (B_4^4)^2}$

$$|\psi_7^{(1)}> = \sin\theta\, |\pm \tfrac{5}{2}> - \cos\theta\, |\mp \tfrac{3}{2}> \qquad (I\text{-}20)$$

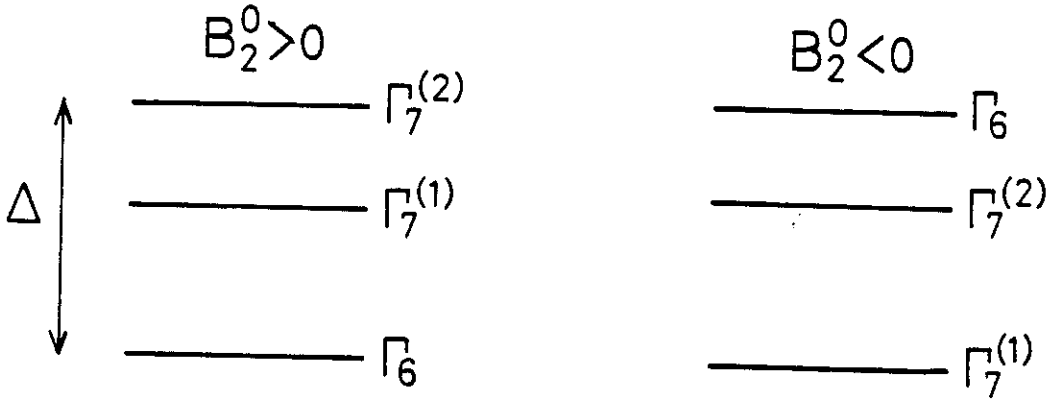
$\Gamma_7^{(2)}$: $\quad E_7^{(2)} = 4B_2^0 - 60 B_4^0 + 6\sqrt{(B_2^0 + 20 B_4^0)^2 + 20 (B_4^4)^2}$

$$|\psi_7^{(2)}> = \cos\theta\, |\pm \tfrac{5}{2}> + \sin\theta\, |\mp \tfrac{3}{2}>$$

avec $\quad tg\,2\theta = \dfrac{2\sqrt{5}\,B_4^4}{B_2^0 + 20\,B_4^0}$ (I-21)

$\left(-\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}\ ,\ B_4^4 \,.\, tg\theta \geq 0\right)$

L'étagement de ces trois niveaux dépend du signe et des valeurs des paramètres du champ cristallin B_2^0, B_4^0 et B_4^4. En particulier lorsque le terme d'ordre 2 est prépondérant, le doublet fondamental est Γ_6 si B_2^0 est positif et $\Gamma_7^{(1)}$ si B_2^0 est négatif.



A basse température c'est-à-dire à des températures nettement inférieures au schéma total du champ cristallin Δ, les propriétés magnétiques de la couche 4f sont fortement anisotropes et dépendent essentiellement de l'état propre correspondant au doublet fondamental. Par exemple pour un Γ_6 fondamental, le plan de base de la maille tétragonale est favorisé, le moment magnétique associé vaut 1,29 μ_B. Par contre dans le cas où $\Gamma_7^{(1)}$ est le doublet fondamental, l'axe $\vec{c}$ ou le plan perpendiculaire à $\vec{c}$ est favorisé selon la valeur exacte de θ.

Remarque :

Dans le cas d'un composé de cérium cristallisant dans une structure hexagonale l'hamiltonien de champ cristallin se réduit à :

$$H_c^{hexa} = B_2^0\,O_2^0 + B_4^0\,O_4^0 \qquad \text{(I-22)}$$

ce qui correspond à l'hamiltonien précédent $H_c^{tétra}$ avec un paramètre B_4^4 nul. D'après la relation (I-21) on voit que les niveaux $|\pm\frac{3}{2}>$ et $|\pm\frac{5}{2}>$ sont totalement découplés.

En conclusion, l'étagement en énergie et la composition exacte des niveaux de champ cristallin dépendent étroitement des valeurs des paramètres B_l^m. Leur détermination expérimentale est indispensable pour obtenir une description réaliste des propriétés magnétiques, telles que la susceptibilité, l'aimantation, la résistivité, la diffusion élastique ou inélastique des neutrons...

I-B-2 - EFFETS DU CHAMP CRISTALLIN SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES

I-B-2-1 - Susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique d'un ion, en présence du potentiel électrostatique cristallin, a été établie par Van Vleck (1932). Elle est composée de la somme d'un terme dit de Van Vleck et d'un terme dit de Curie. Selon une direction α elle s'écrit :

$$\chi_\alpha = g_J^2 \mu_B^2 \sum_{i,k} p_i \left[-2 \sum_{\substack{j \neq i \\ l}} \frac{|\langle ik | J\alpha | jl \rangle|^2}{E_i - E_j} + \frac{1}{k_B T} |\langle ik| J\alpha| ik \rangle|^2\right] \quad \text{(I-23)}$$

où E_i et $|ik>$ représentent respectivement l'énergie et les fonctions d'onde du niveau i.

$$P_i = \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) / \sum_{i,k} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad \text{(I-24)}$$

est la probabilité d'occupation du niveau i dans la statistique de Boltzman.

A des températures suffisamment élevées, Boutron (P. Boutron, 1973) a montré que les inverses de susceptibilités paramagnétiques, mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$, d'un composé hexagonal (ou tétragonal), varient linéairement avec la température et s'écrivent sous la forme :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - n + \frac{AB_2^o}{C}$$

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - n - \frac{AB_2^o}{2C} \quad \text{(I-25)}$$

où A est une constante égale à $\frac{(2J-1)(2J+3)}{5k_B}$

La différence des abscisses à l'origine des inverses des susceptibilités permet donc une détermination directe du paramètre de champ cristallin B_2^o.

A basse température des déviations plus ou moins importantes par rapport à la linéarité, peuvent intervenir dues à la compétition entre les termes de Curie et les termes de Van Vleck et aux valeurs exactes des éléments de matrice dans l'équation (I-23). Un exemple sera développé dans le chapitre II-C à propos du composé $CeAl_2Ga_2$.

I-B-2-2 - Résistivité

La résistivité est composée essentiellement de deux termes : le premier d'origine cristalline, le deuxième d'origine magnétique.

$$\rho_{tot} = \rho_c + \rho_m$$

- Contribution cristalline dans les métaux

Celle-ci comprend deux contributions :

$$\rho_c = \rho_{ph} + \rho_i$$

Le premier terme ρ_{ph} est dû aux collisions des électrons de conduction avec les phonons, le deuxième ρ_i aux collisions avec les atomes d'impuretés et les défauts du réseau.

La loi de variation de ρ_{ph} en fonction de la température a été établie par Bloch-Grüneisen et elle s'écrit :

$$\rho_{ph}(T) = 4R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int^{\theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(1-e^{-x})(e^x-1)} \qquad \text{(I-26)}$$

où R regroupe la constante de couplage électron-phonon, les masses atomiques des différents types d'atomes. θ_D est une température caractéristique pour les phonons (température de Debye).

A haute température ρ_{ph} est proportionnelle à T. Pour $T \ll \theta_D$ elle varie selon la loi $\rho_{ph} \propto T^5$.

Si la concentration en atomes d'impuretés est faible, ρ_i ne dépend pas de la température [Règle de Matthiessen]. La résistivité résiduelle est celle extrapolée à zéro Kelvin, elle est équivalente à ρ_i car ρ_{ph} s'annule à cette température.

Pour connaître la qualité des échantillons, on se réfère généralement au rapport de résistivité de l'échantillon qui est par définition le rapport de la résistivité à température ambiante (300 K) et à la température de l'hélium liquide (4,2 K).

- Contribution Magnétique

Si le composé étudié possède des atomes porteurs d'un moment magnétique, une contribution ρ_m s'ajoute à la contribution cristalline.

ρ_m est la résistivité de désordre de spin ; elle est due à la diffusion des électrons par le moment magnétique.

Dans le cas d'une terre rare normale (lorsque le niveau 4f est éloigné du niveau de Fermi) et dans la limite des hautes températures, la résistivité magnétique est constante ; elle a été calculée par De Gennes [De Gennes, 1958] et a pour expression :

$$\rho_m^o = \frac{3\Pi\, Nm}{4\hbar\, e^2\, E_F} \cdot \alpha^2\, (g-1)^2\, J(J+1)$$

où α est la constante de couplage du moment des électrons 4f avec le spin des électrons de conduction. N est le nombre de diffuseurs par unité de volume et E_F l'énergie du niveau de Fermi.

En présence du champ cristallin, Rao et Wallace (Rao, 1970) ont établi l'expression suivante pour ρ_m :

$$\rho_m = \frac{3\Pi\, Nm}{2\hbar\, e^2\, E_F}\, \alpha^2\, (g-1)^2 \sum_{i,i'} \sum_{m_s,m'_s} \frac{2}{1+e^{-Eii'/k_BT}}\, Pi\, |\langle m'_s,\, i'|\, \vec{s}.\vec{J}|\, m_s, i\rangle|^2 \qquad (I\text{-}27)$$

A haute température, quand le produit k_BT devient plus grand que l'écart des niveaux de champ cristallin, la resistivité ρ_m devient constante et tend vers ρ_m^o. A basse température, dans le domaine paramagnétique, une diminution de la résitivité intervient et des anomalies peuvent apparaître, caractéristiques du schéma de champ cristallin.

Dans le domaine d'ordre magnétique les électrons de conduction sont moins diffusés par les moments ce qui provoque, à la température d'ordre, une rupture plus ou moins brutale de la pente de la résistivité électrique suivie d'une décroissance rapide quand la température diminue.

I-B-2-3 - Chaleur spécifique

La chaleur spécifique totale d'un composé métallique magnétique est la somme de trois contributions :

$$C = C_{el} + C_{ph} + C_m \qquad (I-28)$$

C_{el} est la contribution des électrons de conduction. A basse température, elle varie linéairement et s'écrit :

$$C_{el} = \gamma.T$$

où γ est le coefficient de la contribution électronique à la chaleur spécifique et a pour expression :

$$\gamma = \frac{2\pi}{3} k_B^2 . N . n(E_F) \qquad (I-29)$$

Dans cette expression N est le nombre total d'atomes considérés et $n(E_F)$ la densité d'état au niveau de Fermi.

C_{ph} est la chaleur spécifique due aux phonons. A basse température, dans le formalisme de Debye, elle s'écrit :

$$C_{ph} = \beta T^3$$

$$\text{avec } \beta = \frac{12\pi^4}{5} N . k_B \left(\frac{1}{\theta_D}\right)^3 . \qquad (I-30)$$

où θ_D est la température de Debye.

La troisième contribution (C_m) est d'origine magnétique, elle s'écrit par définition :

$$C_m = T . \frac{dS}{dT}$$

S représente l'entropie, caractérisant le désordre, elle est reliée à la dégénérescence n des niveaux occupés à la température considérée par la relation :

$$S = R \log (n) \qquad (I-31)$$

où R est la constante des gaz parfaits.

Dans le domaine paramagnétique, en présence du champ cristallin, cette contribution magnétique provient du peuplement des niveaux du champ cristallin. Elle a pour expression :

$$C_m = \frac{k_B}{(k_B T)^2} \left[\sum_j E_j^2 p_j - \left(\sum_j E_j p_j \right)^2 \right] \qquad \text{(I-32)}$$

où E_j est l'énergie propre du niveau de champ cristallin j et p_j sa population.

Cette contribution est à l'origine de l'anomalie "Schottky" qui apparaît sur la chaleur spécifique.

Dans le cas des composés présentant un ordre magnétique, une anomalie de type "Lambda" apparaît à la température d'ordre sur la variation thermique de la chaleur spécifique.

I-B-2-4 - Spectroscopie neutronique

La diffusion inélastique des neutrons est la méthode la plus directe pour déterminer le schéma des niveaux du champ cristallin. Le principe de cette méthode consiste à induire des transitions entre les niveaux de champ cristallin grâce à l'interaction entre le spin des neutrons incidents et le moment magnétique de la couche 4f, et de mesurer ensuite les pertes ou les gains d'énergie correspondants des neutrons. La section efficace différentielle, définit la probabilité pour qu'un neutron d'énergie incidente E_o émerge de la cible avec une énergie $E_o - h\omega$ dans l'angle solide $\partial\Omega$. Elle s'écrit, dans l'approximation dipolaire, de la manière suivante (MARSHALL, 1971) :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial\Omega \, \partial\omega} = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{\gamma c^2 g_J}{2 m_e c^2} f(\vec{Q}) \right)^2 \sum_{m,n} p_n \left| \langle m | \vec{J} | n \rangle \right|^2 \delta(h\omega - E_m + E_n) \qquad \text{(I-33)}$$

où $k_i (k_f)$ est le vecteur d'onde initial (final) du neutron, $\gamma = -1{,}91$ est le rapport gyromagnétique du neutron, $f(\vec{Q})$ le facteur de forme de la terre rare. $\vec{J}$ est la composante du moment angulaire total perpendiculaire au vecteur de diffusion $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$. Les énergies E_m représentent les niveaux de champ cristallin de la terre rare.

Cette section efficace présente des pics de diffusion pour des valeurs de transfert d'énergie du neutron incident égales à l'écart entre deux niveaux de champ cristallin quelconques :

$$\hbar\omega = E_m - E_n$$

Cependant ces pics sont pondérés par le carré de l'élément de matrice correspondant de $\vec{J}$ entre les niveaux. Les intensités relatives des différentes transitions dépendent donc de la composition exacte des fonctions d'ondes de champ cristallin. Enfin dû à la présence du facteur de population de Boltzman p_n seules des transitions à partir du niveau fondamental sont possibles à basse température, ce niveau étant alors le seul peuplé. A plus haute température la population des niveaux excités croît et des transitions à partir de ces niveaux peuvent être observées, tant en excitation ($\hbar\omega > o$) qu'en désexcitation ($\hbar\omega < o$).

- Calcul des probabilités de transition en symétrie tétragonale ou hexagonale

Il s'agit de calculer la probabilité de transition P_{ij} entre deux niveaux de champ cristallin Γ_i et Γ_j :

$$P_{ij} = | < \Gamma_i | \vec{J}_\perp | \Gamma_j > |^2$$

$$= \sum_{m\epsilon\Gamma_i} \sum_{n\epsilon\Gamma_j} | < m | \vec{J}_\perp | n > |^2$$

$J_\perp$ est défini par :

$$\vec{J}_\perp = \vec{J} - (\vec{J}.\ \hat{Q}).\ \hat{Q}$$

En symétrie tétragonale ou hexagonale les directions x et y sont équivalentes et P_{ij} s'écrit :

$$P_{ij} = (1+Q_z^2) \ | <J_x>|^2 + (1-Q_z^2) \ | <J_z> \ |^2 - 2<J_x><J_z> \ Q_x Q_z .$$

Pour un polycristal, la moyenne sur toute les orientations du vecteur de diffusion conduit à l'expression simplifiée suivante :

$$P_{ij} = \frac{4}{3} \ | <J_x>^2| + \frac{2}{3} \ | <J_z>^2| \qquad \text{(I-34)}$$

- Application au Cérium en symétrie tétragonale

A partir des expressions des fonctions d'ondes (I-20) il est facile d'évaluer les éléments de matrice de J_x et J_z en fonction de θ pour les trois transitions possibles : $\Gamma_6-\Gamma_7^{(1)}$; $\Gamma_6-\Gamma_7^{(2)}$; $\Gamma_7^{(1)}-\Gamma_7^{(2)}$. Leurs expressions sont données dans le tableau (I-1).

TABLEAU I-1 : Eléments de matrice et probabilités de transition dans le cas du cérium, en symétrie tétragonale.

Transitions	$\lvert\langle J_x\rangle\rvert^2$	$\lvert\langle J_z\rangle\rvert^2$	$P_{ij}=\frac{4}{3}\lvert\langle J_x\rangle\rvert^2+\frac{2}{3}\lvert\langle J_z\rangle\rvert^2$
$\Gamma_6-\Gamma_7^{(1)}$	$4\cos^2\theta$	0	$\frac{16}{3}\cos^2\theta$
$\Gamma_6-\Gamma_7^{(2)}$	$4\sin^2\theta$	0	$\frac{16}{3}\sin^2\theta$
$\Gamma_7^{(1)}-\Gamma_7^{(2)}$	$\frac{5}{2}\cos^2 2\theta$	$8\sin^2 2\theta$	$\frac{10}{3}\cos^2 2\theta+\frac{16}{3}\sin^2 2\theta$

Nous avons représenté sur la figure I-8, les variations de $\lvert\langle J_x\rangle\rvert^2$, $\lvert\langle J_z\rangle\rvert^2$ et P_{ij}, en fonction de θ pour les trois transitions possibles.

I-B-3 - LA DIFFRACTION CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETIQUE

La diffraction d'ondes (RX, électrons, neutrons) est le seul moyen qui nous permet d'accéder à la structure cristallographique ou magnétique des matériaux cristallins. L'étude des spectres de diffraction d'un cristal comprend deux aspects :

a - Analyse des directions de diffraction

Les directions de diffraction sont caractéristiques du réseau réciproque et donc de la périodicité du réseau direct. L'angle θ sous lequel une onde est diffractée par un cristal est donnée par la loi de Bragg :

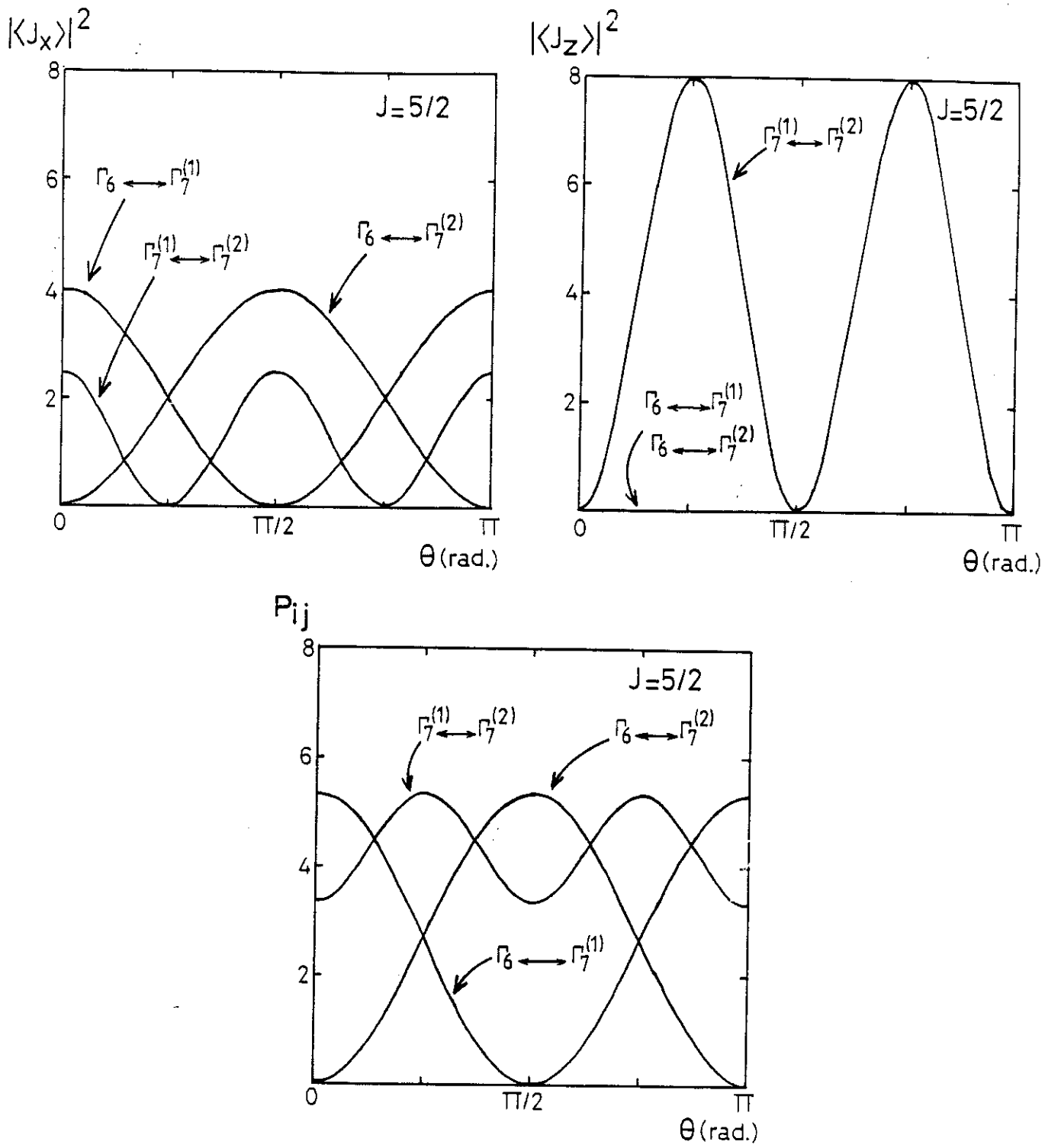


Figure I- 8 : Transitions possibles entre les niveaux du champ cristallin en symétrie tétragonale.

$$2\, d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire correspondant au plan d'indice (hkl), et λ la longueur d'onde.

b - Analyse des intensités diffractées

Les intensités diffractées sont caractéristiques du motif (densité électronique, densité magnétique...) contenu dans la maille élémentaire du cristal considéré.

L'analyse des intensités des raies de diffraction neutronique permet de déterminer ou de vérifier la structure cristallographique, et de déterminer la structure magnétique des composés de terre rare.

L'interaction du neutron avec l'atome se compose essentiellement de deux termes :

- Une interaction nucléaire forte neutron-noyau qui donne lieu à la diffraction nucléaire.
- Une diffraction magnétique dipolaire neutron-électron qui donne lieu à la diffraction magnétique.

Diffraction nucléaire

Le réseau réciproque construit à partir des directions de diffraction nucléaire permet la détermination de la périodicité de la structure cristallographique. L'intensité diffractée est proportionnelle au produit du facteur de structure $F(\vec{H})$ par son complexe conjugué :

$$I(\vec{H}) = K.L(\vec{H}).P(\vec{H}).F(\vec{H}).F^{*}(\vec{H}) \qquad (I\text{-}35)$$

Dans cette expression :

$$\vec{H} = h\vec{a}^{*} + k\vec{b}^{*} + l\vec{c}^{*}$$

est un vecteur du réseau réciproque, K regroupe la constante d'appareillage et les facteurs d'absorption et de température, $P(\vec{H})$ est la multiplicité de la raie diffractée et $L(\vec{H})$ le facteur de Lorentz:

$$L(\vec{H}) = \frac{1}{\sin\theta \sin(2\theta)} \qquad \text{(I-36)}$$

Le facteur de structure $F(\vec{H})$ est lié aux positions $\vec{r}_k$ des atomes de la maille élémentaire par la relation suivante :

$$\begin{aligned} F(hkl) = F(\vec{H}) &= \sum_k b_k \exp 2\pi i \, (\vec{r}_k.\vec{H}) \\ &= \sum_k b_k \exp 2\pi i \, (hx_k+ky_k+lz_k) \end{aligned} \qquad \text{(I-37)}$$

où b_k est la longueur de diffusion ou longueur de Fermi de l'atome situé en $\vec{r}_k$:

$$\vec{r}_k = x_k\vec{a} + y_k\vec{b} + z_k\vec{c}$$

L'observation des règles d'extinction ($F(hkl)=0$) donne des informations importantes sur la symétrie de la structure.

- Diffraction magnétique

Le diagramme de diffraction neutronique d'un composé paramagnétique ne contient que les raies de diffraction nucléaire. En revanche le diagramme d'un composé ordonné magnétiquement contient des raies supplémentaires caractéristiques de sa structure magnétique.

L'intensité magnétique diffractée associée à un vecteur de diffusion $\vec{e}$ quelconque est donné par :

$$I(\vec{e}) = (0,27.10^{-12})^2.K.L(\vec{e}).\left| |\vec{F}(\vec{e})|^2 - |\vec{e}.\vec{F}(\vec{e})|^2 \right| \qquad \text{(I-38)}$$

où K et $L(\vec{e})$ ont la même signification que précédemment (I-35). Le facteur de structure magnétique s'écrit :

$$\vec{F}(\vec{e}) = \frac{1}{N} \sum_j f_j(\vec{e}).\vec{M}_{nj}.\exp(2\pi i\vec{e}.\vec{R}_{nj}) \qquad \text{(I-39)}$$

où $\vec{M}_{nj}$ est le moment magnétique de l'atome j dans la $n^{ième}$ maille situé en $\vec{R}_{nj} = \vec{R}_n + \vec{r}_j$, $\vec{R}_n$ étant une translation entière dans le réseau direct et $\vec{r}_j$ la position du $j^{ième}$ atome dans la maille élémentaire. N est le nombre total de mailles. $f_j(\vec{e})$ est le facteur de forme magnétique, lié à la répartition spatiale des électrons qui contribuent au moment magnétique de l'atome considéré. La formule (I-38) exprime que seule la composante du moment magnétique de l'atome perpendiculaire au vecteur de diffusion intervient dans la diffraction magnétique des neutrons.

Dans le cas le plus général, et en raison de la périodicité de la structure magnétique, les moments peuvent être représentés par une série de Fourier :

$$\vec{M}_{nj} = \sum_{p} \vec{M}_j(p\vec{\tau}) \exp\,(2\pi i p\vec{\tau}.R_{nj}) \qquad \text{(I-40)}$$

où p est l'harmonique et $\vec{\tau}$ le vecteur de propagation. En remplaçant $\vec{M}_{nj}$ par son expression dans (I-39), on obtient :

$$\vec{F}(\vec{e}) = A(p\vec{\tau} + \vec{e}) \sum_{j} \sum_{p} f_j(\vec{e})\, M_j(p\vec{\tau}) \exp\,[2\pi i\,(p\vec{\tau} + \vec{e})\,\vec{r}_j] \qquad \text{(I-41)}$$

avec $A(p\vec{\tau} + \vec{e}) = \frac{1}{N} \sum_{n} \exp\,[2\pi i\,(p\vec{\tau} + \vec{e}).\,\vec{R}_n]$

$A(p\vec{\tau} + \vec{e})$ est nul sauf lorsque $p\vec{\tau} + \vec{e}$ est un vecteur entier du réseau réciproque $\vec{H}$. Il n'y a donc diffraction que pour les directions définies par le vecteur de diffusion $\vec{e} = \vec{H} - P\vec{\tau}$. Dans le cas simple où il n'y a qu'un atome magnétique par maille élémentaire, trois cas peuvent se présenter. Des exemples en seront fournis dans la partie II.

a - $\vec{\tau} = o$ (structure ferromagnétique)

Dans ce cas les périodicités nucléaires et magnétiques sont identiques. En chaque noeud du réseau réciproque se superposent les intensités des raies nucléaires et magnétiques.

b - $\vec{\tau} \neq o$ avec $2\vec{\tau} = \vec{H}$ (structure antiferromagnétique simple)

Pour un arrangement antiferromagnétique, les périodicités nucléaire et magnétique sont différentes. Ceci donne lieu à des raies de diffraction supplémentaires, situées à des positions différentes des raies de diffraction nucléaire.

c - $\vec{\tau} \neq o$ avec $2\vec{\tau} \neq \vec{H}$ (structure incommensurable)

Le cas le plus simple est celui d'une structure magnétique où l'amplitude des moments varie sinusoïdalement. On observe alors un seul harmonique (p = 1) avec l'apparition de deux satellites autour de chaque noeud, correspondant à $\vec{e} = \vec{H} \pm \vec{\tau}$.

La même situation se produit pour une structure hélimagnétique, où le module des moments est constant mais où leur position angulaire varie régulièrement d'un plan à l'autre.

Dans le cas où la modulation n'est pas purement sinusoïdale, des harmoniques de rang plus élevé sont présents (p = 3,5,...) conduisant à l'existence de nouveaux satellites autour de chaque noeud ($\vec{e} = \vec{H} \pm 3\ \vec{\tau}$, $\vec{e} = \vec{H} \pm 5\ \vec{\tau}$, ...).

La situation est un peu plus complexe dans le cas où plusieurs atomes magnétiques sont présents dans la maille élémentaire, et il faut alors considérer l'arrangement des moments magnétiques à l'intérieur de la maille (motif) en plus du vecteur de propagation $\vec{\tau}$.

CHAPITRE I - C

GENERALITES SUR LES TERRES RARES ANORMALES

A côté des terres rares présentant un magnétisme bien localisé et un état de valence 3+ bien défini, il en existe un certain nombre (essentiellement Ce, Eu et Yb) dites "Anormales", qui présentent des propriétés particulières en raison de la proximité du niveau 4f (d'énergie E_{4f}) et du niveau de Fermi (d'énergie E_F). Cette proximité peut conduire à une hybridation plus ou moins grande des électrons 4f avec la bande de conduction. Dans ces conditions particulières, un certain nombre de composés du cérium présentent un large spectre de propriétés physiques inhabituelles telles que les valences intermédiaires, l'effet Kondo, la supraconductivité et plus récemment les fermions lourds, plusieurs de ces propriétés pouvant être présentes simultanément dans le même composé.

Suivant la position relative des niveaux d'énergies E_{4f} et E_F, deux catégories principales de composés de cérium anormaux peuvent être distinguées :

- $E_F - E_{4f} \sim 1$ à 2 eV : Le niveau 4f est suffisamment en dessous du niveau de Fermi pour qu'il soit pratiquement rempli et la valence reste bien définie. Dans ce cas l'effet Kondo peut se produire.

- $E_F - E_{4f} \simeq 0$: l'écart entre les deux niveaux étant très faible, il en résulte une forte contribution des électrons 4f au niveau de Fermi et en conséquence la valence fluctue entre les deux configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}$ d'énergie très proche l'une de l'autre. C'est le cas des valences intermédiaires.

La frontière entre ces deux catégories n'est pas parfaitement définie, et un composé peut passer de l'une à l'autre en fonction d'un paramètre extérieur, comme par exemple la pression, ou la dilution du cérium par le lanthane ou l'yttrium (pression chimique). En effet la pression augmente, dans ces systèmes, E_{4f} par rapport à E_F et peut de ce fait faire évoluer un composé d'un comportement Kondo vers un comportement valence intermédiaire. Ce passage a été observé par exemple dans $CeAl_2$ (Cornut 1972, Probst 1978).

Ces différents comportements sont caractérisés par une échelle d'énergie appropriée : la température de Kondo T_K. La définition précise de ce paramètre dépend quelque peu du modèle théorique considéré, la valeur $T_K \sim 100$ K étant admise comme étant la limite au-delà de laquelle un composé entre dans le régime des valences intermédiaires. En-deça de cette valeur, on parle de composé Kondo.

Une autre échelle d'énergie doit aussi être considérée, car elle entre en compétition avec la précédente : l'interaction d'échange de type RKKY. Celle-ci conduit habituellement à un ordre magnétique à basse température pour les ions de cérium (ions de Kramers avec un fondamental magnétique). Cependant l'interaction Kondo tend à détruire cet ordre magnétique en formant un état singulet fondamental par hybridation entre l'électron 4f et les électrons de conduction (Hanzawa 1985). Lorsque l'interaction Kondo est trop faible pour faire disparaître l'ordre magnétique, elle peut néanmoins agir en réduisant la valeur du moment magnétique ordonné.

A la limite entre composés Kondo magnétiques et composés Kondo non magnétiques à faible T_K, existe une catégorie de composés dits fermions lourds. Ces composés sont caractérisés par une valeur anormalement élevée du coefficient linéaire γ de la chaleur spécifique, qui dépasse la valeur de 1J/K.mole dans $CeCu_2Si_2$ et $CeAl_3$ (Bredl 1984) par exemple. Ceci peut être interprété par la présence d'électrons ou de quasi-particules au niveau de Fermi, ayant une grande masse effective ($m^*/m \sim 100$ à 1000). La valeur $\gamma \sim 400$ mJ/K.mole est habituellement considérée comme la limite au-delà de laquelle un composé Kondo entre dans le régime des fermions lourds. Par ailleurs la valeur de γ semble varier comme $1/T_K$ pour un système donné (Brandt 1984). Cependant, tous les composés Kondo à faible T_K ne sont pas des fermions lourds, ce qui indique l'existence probable d'un autre paramètre pour rendre compte de cette propriété.

Enfin, un dernier paramètre intervient dans la description précise des propriétés magnétiques des composés Kondo : le champ cristallin. Plus précisément, la nature des niveaux de champ cristallin ainsi que leur séparation en énergie, ont une grande influence sur la variation thermique des propriétés de transport en particulier.

La prise en compte du champ cristallin augmente encore la complexité de résolution du problème Kondo, et y introduit des effets d'anisotropie qui sont loin d'être négligeables dans les systèmes étudiés. Son introduction est donc indispensable pour obtenir une description quantitative des propriétés observées.

L'effet Kondo

En 1964 Kondo a effectué un calcul de perturbation au troisième ordre à partir de l'Hamiltonien d'échange : (I-42)

$$H = -2\,\Gamma.\vec{s}.\vec{S}$$

entre les spins $\vec{s}$ et $\vec{S}$ des électrons de conduction et des électrons 4f respectivement. Il a montré que, lorsque l'intégrale d'échange Γ est négative (couplage antiferromagnétique), il peut se former par hybridation un état singulet fondamental. La terre rare (impureté Kondo) apparaît alors comme non magnétique à basse température. Cet état singulet est séparé du niveau excité (triplet) par la température de Kondo T_K, donné par : (I-4

$$T_K \simeq D\exp\left(-\frac{D}{|\Gamma|}\right)$$

où D est la largeur de la bande de conduction. Dans ces conditions, la résistivité magnétique décroît, quand la température augmente, selon une loi logarithmique.

Dans le cas des composés dilués de cérium en présence du champ cristal (d'amplitude totale Δ), Cornut et Coqblin (1972) ont établi la loi de variation de résistivité magnétique qui a pour expression :

$$\rho_m(T) = A\left[v^2 + \Gamma^2\,\frac{\lambda^2 - 1}{\lambda\,(2J+1)} + 2\,\Gamma^3\,n(E_F)\,\frac{\lambda^2 - 1}{(2J+1)}\,\mathrm{Ln}\,\frac{kT}{D}\right]$$

où $A = \dfrac{3\pi\,m^2\,V.C}{e^3\hbar^3 k_F}$, v est une constante, $n(E_F)$ la densité d'état au niveau de la largeur de la bande de conduction et λ la dégénérescence des niveaux co basse température $\lambda = \lambda_0$ (dégénérescence du fondamental), tandis qu'à haut ($T \gg \Delta$), λ vaut $(2J+1)$.

Le deuxième terme, représente la résistivité de désordre de sp tante pour $T \ll \Delta$ ou $T \gg \Delta$. Le troisième terme de la résistivité carac Kondo : il a un comportement logarithmique en température, plus ou moi

.n le nombre des niveaux de champ cristallin peuplés. Le rapport des pentes à aute et basse température s'écrit :

$$\frac{P_{H.T}}{P_{B.T}} = \frac{(2J + 1)^2 - 1}{\lambda_0^2 - 1} \qquad (I\text{-}45)$$

La résolution du problème des impuretés Kondo (méthode de l'"Ansatz de Bethe") permet de distinguer essentiellement deux régions de température :

a - $T >> T_K$, région où le couplage entre les électrons de conduction et les électrons 4f est assez faible. La résistivité magnétique varie en $Ln(T)/T_K$, la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss.

b - $T << T_K$, où le couplage précédent est très fort (Anderson 1970), le moment magnétique de l'impureté est écranté par les électrons de conduction et il se forme un état singulet non magnétique. Le système se comporte comme un liquide de Fermi, avec une susceptibilité magnétique pratiquement constante χ_0 et une résistivité magnétique qui sature à basse température (Nozières 1974).

Le modèle à une impureté ne marche pas aux basses températures lorsque la concentration en impuretés Kondo augmente et que les effets de cohérence (réseau Kondo) ou d'interactions d'échanges sont présents (Coqblin 1968, Mott 1974, Doniach 1977).

Différentes tentatives ont été faites par plusieurs auteurs (Doniach 1977, Benoît 1979, Lavagna 1983, Lacroix 1987 etc...) pour traiter ce problème du réseau Kondo, qui reste toujours un sujet ouvert et en pleine évolution.

DEUXIEME PARTIE

PROPRIETES MAGNETIQUES DE QUELQUES COMPOSES A BASE DE CERIUM

CHAPITRE II-A

CeCuSi : UN COMPOSE NORMAL FERROMAGNETIQUE

II-A-1 - INTRODUCTION

La structure cristallographique des composés RCuSi (R = terre rare) a été étudiée dans un premier temps par Rieger et Parthé qui ont proposé une structure hexagonale de type AlB_2 [Rieger 1969]. Plus récemment, Iandelli (1983) et Mugnoli (1984) ont montré que la structure cristallographique de ces composés est en fait hexagonale de type Ni_2In, cette dernière étant une variante de la structure de type AlB_2.

Les propriétés magnétiques de la série (R = Ce à Ho) ont été étudiées sur des polycristaux par mesure de susceptibilité [Oesterreicher 1976, Kido 1983] : les interactions magnétiques dans la série sont de type ferromagnétique pour les terres rares légères et de type antiferromagnétique pour les terres rares lourdes.

La structure magnétique de TbCuSi (T_N = 16 K) a été déterminée par diffraction neutronique (Bazela 1985) : elle est incommensurable avec un vecteur de propagation $\vec{Q}$ = (0,05, 0, 0,5). Les moments magnétiques sont tous colinéaires, modulés en amplitude et sont situés dans le plan de base de la maille hexagonale. Les composés Dy- et HoCuSi restent paramagnétiques jusqu'à 4,2 K. Les composés pseudoternaires $RCu_{1-x}Zn_xSi$ ont été également étudiés (Kido 1984, Kido 1985 a, Kido 1985 b) : le remplacement progressif de cuivre par le zinc renforce notablement les interactions ferromagnétiques.

II-A-2 - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES

Les clichés obtenus par diffraction X sur le composé CeCuSi préparé par induction montrent la présence de phases voisines. Un recuit à 750°C pendant 48 heures a eu un effet spectaculaire et nous avons obtenu un échantillon pratiquement monophasé.

Les diagrammes de Debye-Scherrer de CeCuSi apparaissent, à première vue, cohérents avec la structure hexagonale de type AlB_2. Cependant il existe quelques réflexions supplémentaires faibles qui ne peuvent s'indexer qu'en doublant la maille selon c. Par affinement sur ordinateur, nous avons obtenu les paramètres de maille a = 4,233 A et c = 7,981 A. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles données par Iandelli (1983).

La structure cristallographique de CeCuSi est hexagonale de type Ni_2In, dérivée de celle de type AlB_2. Elle appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$ et elle est représentée sur la figure II-1. Les positions des atomes sont données dans le tableau II-1.

TABLEAU II-1 : Positions cristallographiques du composé CeCuSi

atomes	site	Positions
Ce	2a	(0 0 0) ; (0 0 ½)
Cu	2c	$(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{4})$; $(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{3}{4})$
Si	2d	$(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{3}{4})$; $(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{4})$

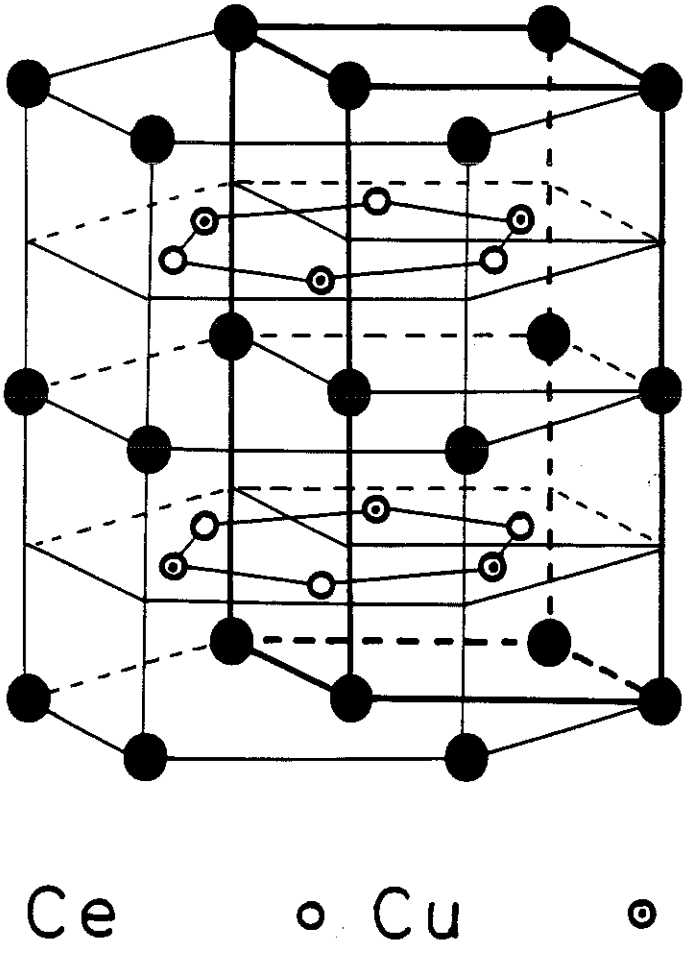


Figure II-1 : Structure cristallographique du composé CeCuSi

Cette structure peut être décrite comme un empilement alterné de deux types de plans :

- un plan constitué d'arrangements hexagonaux d'atomes de cérium avec un atome de Ce au centre de l'hexagone ;
- un plan constitué d'un arrangement hexagonal ordonné d'atomes de cuivre et de silicium. En passant d'un plan à l'autre, les atomes de cuivre permutent avec ceux de silicium.

II-A-3 - MESURES DE RESISTIVITE

La résistivité du composé CeCuSi a été mesurée entre 1.5 K et 300 K. Elle présente une anomalie à 15.5 K, attribuée à la température d'ordre ferromagnétique Tc, en accord avec les propriétés magnétiques décrites plus loin.

Cette transition de phase est très bien définie sur la courbe représentant la variation thermique de la dérivée de la résistivité dρ/dT (voir figure II-2). De plus un large maximum est présent sur dρ/dT autour de 36 K ; il pourrait être en partie attribué à des effets de champ cristallin.

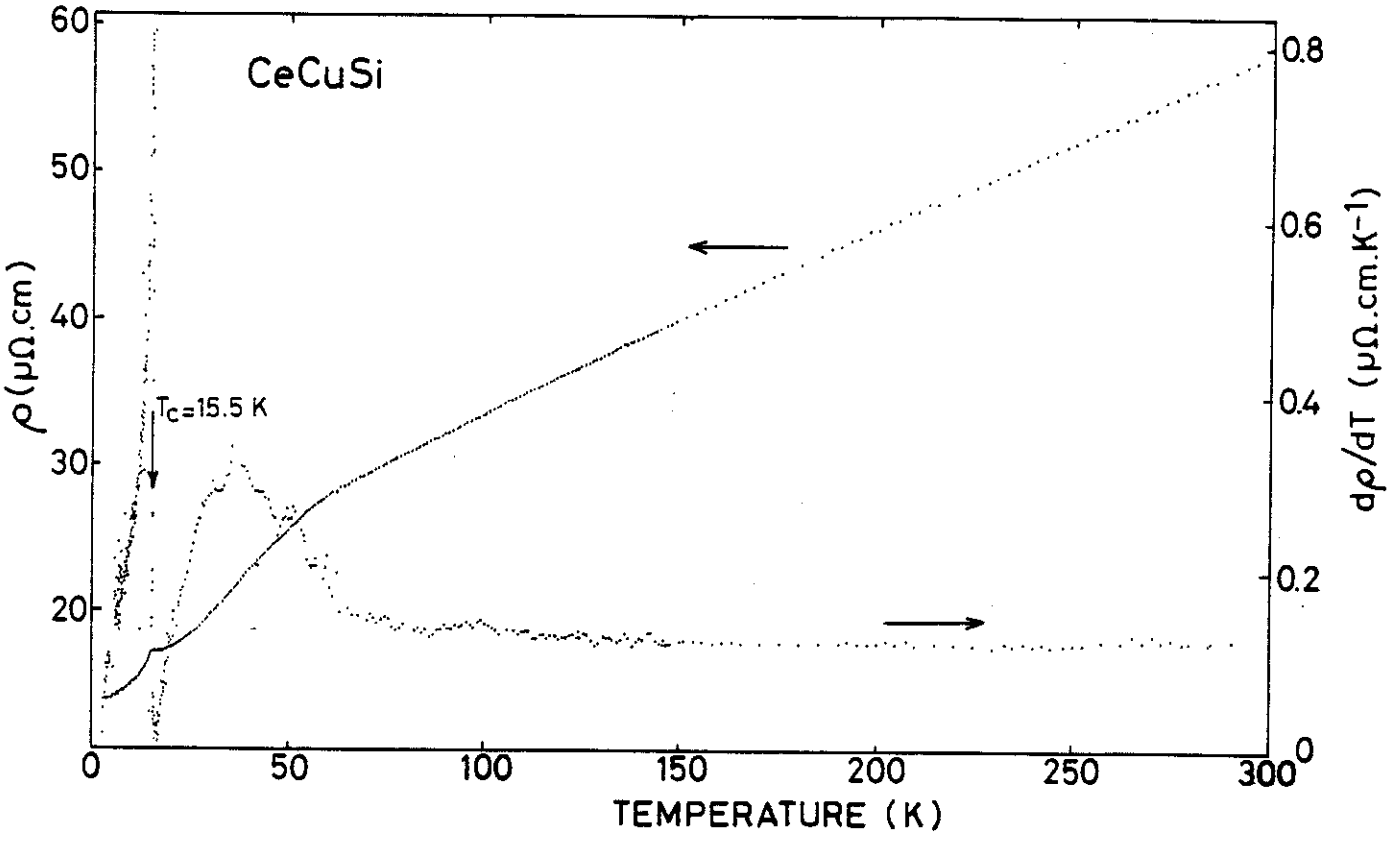


Figure II-2 : Variation de la résistivité électrique (ainsi que sa dérivée) du composé CeCuSi en fonction de la température.

II-A-4 - DIFFRACTION NEUTRONIQUE

Nous avons effectué une expérience de diffraction neutronique sur le multi-détecteur du réacteur Siloé. Deux spectres ont été obtenus à 32 K et 2.5 K avec des neutrons de longueur d'onde $\lambda = 2,498\text{Å}$. Les temps de comptage ont été de 6 heures par spectre.

Le diagramme de diffraction à 32 K (Figure II-3) est caractéristique de la diffusion nucléaire de la structure hexagonale décrite ci-dessus avec a = 4,228 A et c = 7,926 A. Ces valeurs sont notablement inférieures à celle mesurées à la température ambiante, en particulier en ce qui concerne c. Quelques raies supplémentaires sont présentes correspondant à moins de 10% d'impuretés.

Le facteur de calibration a été affiné par moindres carrés à partir des intensités nucléaires en utilisant les longueurs de Fermi suivantes :
$b_{Ce} = 0,46$; $b_{Cu} = 0,79$ et $b_{Si} = 0,42$ (10^{-12}cm).

Le tableau II-2 rassemble les valeurs des intensités observées et calculées pour chaque raie. Le facteur de confiance obtenu,

$$R = \frac{\Sigma \left| I_{obs} - I_{calc} \right|}{\Sigma I_{calc}}$$

est très bon ; il vaut 3,8 %.

A basse température (2,5K) aucune raie supplémentaire n'apparaît sur le diagramme de diffraction. Seule une augmentation de toutes les réflexions nucléaires correspondant à un indice l pair est observée, comme on peut le voir sur le diagramme différence (figure II-3). Ce comportement est caractéristique d'un ordre ferromagnétique. La présence d'une contribution magnétique aux raies de type (0 0 21) indique que les moments magnétiques ne sont pas parallèles à l'axe $\vec{c}$. Plus précisément le facteur de structure magnétique (équation I-4) s'écrit, dans le cas de CeCuSi :

$$\vec{F}(h, k, l) = f(\theta).\ \vec{M}_o\ (1 + e^{il\pi})$$

où $\vec{M}_o$ est le moment magnétique de l'ion de cérium et $f(\theta)$ son facteur de forme (Stassis 1977), soit, pour l = 2p :

$$\vec{F}(h, k, 2p) = 2\ f(\theta).\ \vec{M}_o$$

TABLEAU II-2 : Position θ et intensité I^N des raies nucléaires pour le composé CeCuSi à 32K ; intensité I^M des raies magnétiques à 2,5 K.

h k l	θ_{obs}	θ_{calc}	$I^N_{obs.}$ (barn)	I^N_{calc} (barn)	I^M_{obs} (barn)	I^{M**}_{calc} (barn)
0 0 2	18,09	18,24	4,1	4,5	0,9	0,8
1 0 0	19,66	19,82	0,3	0,5	1,2	1,2
1 0 1 *	21,79	21,93	4,5	4,9	0	0
1 0 2	27,39	27,48	55,9	54,4	2,6	3,1
1 0 3 *	35,40	35,39	6,4	4,9	0	0
1 1 0	35,94	35,97	67,3	67,0	1,3	0,9
0 0 4	38,71	38,76	21,5	22,3	0,6	0,6
1 1 2	41,76	41,73	24,8	27,0	1,7	2,1
2 0 0	42,77	42,71	-	0,5	0,8	0,8
2 0 1 *	44,15	44,11	4,7	4,9	0	0
1 0 4	45,47	45,40	0,6	1,0	2,4	2,8
2 0 2	48,43	48,33	55,8	54,4	2,3	1,8

* Raies de surstructure de la structure de type AlB_2, caractéristiques de celle de type Ni_2In.

** Valeurs calculées pour un moment de 1,25 μ_B perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$.

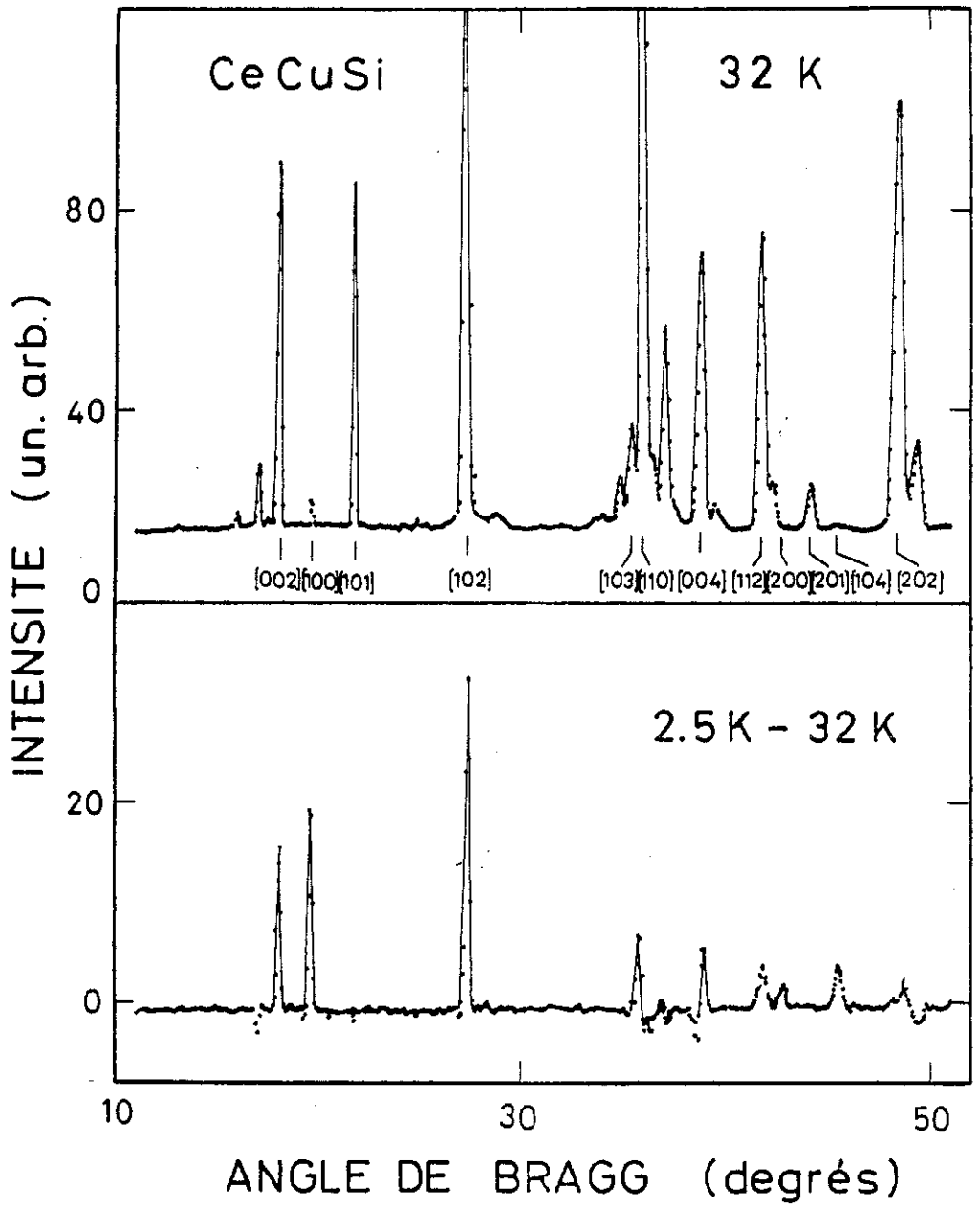


Figure II-3 : Diagramme de diffraction neutronique pour le composé CeCuSi.
En haut : spectre dans le domaine paramagnétique.
En bas : différence entre les spectres des domaines ordonnés et paramagnétiques.

En remplaçant $\vec{F}$ (h, k, l) par cette dernière expression dans (I-3), l'intensité diffusée magnétique s'écrit :

$$I\ (h, k, 2p) = 0{,}0729\ j\ <q^2>\ f^2\ (2M_o)^2$$

où j est la multiplicité de la raie considérée et où $<q^2>$ traduit la valeur moyenne des projections du moment sur les plans de diffusion associés aux différentes raies équivalentes. Pour une structure hexagonale, son expression est donnée par Shirane (1959) :

$$<q^2> = 1 - \frac{\frac{1}{2}(h^2 + k^2 + hk)\frac{4}{3a^2}\sin^2\phi + \frac{l^2}{c^2}\cos^2\phi}{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}} \qquad \text{(II-1)}$$

où ϕ est l'angle entre la direction du moment magnétique $\vec{M}_o$ et l'axe [001] (axe c de l'hexagone). Dans le cas d'une structure ferromagnétique, l'affinement porte sur les valeurs ϕ et M_o.

Le meilleur accord entre intensités observées et calculées (facteur de confiance de 1,8%) a été obtenu pour un angle $\phi = \Pi/2$ et un moment magnétique de 1,25 μ_B (voir tableau II-2). Ce résultat montre que les moments de cérium forment un arrangement ferromagnétique colinéaire perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ de la maille hexagonale. Cependant la diffraction de neutrons sur un polycristal ne permet pas de déterminer la direction exacte du moment magnétique dans le plan de base. Seule une étude sur un monocristal permettrait de préciser cette direction.

II-A-5 - MESURES MAGNETIQUES

Nous avons porté sur la figure II-4 quelques variations isothermes de l'aimantation d'un échantillon polycristallin, mesurées dans des champs allant jusqu'à 80 kOe et pour des températures comprises entre 1,5 K et 30 K.

A basse température, le composé a un comportement ferromagnétique, en accord avec les résultats de diffraction neutronique. L'aimantation spontanée est de l'ordre de 0,9 μ_B/Ce à 1,5 K.

Pour des champs supérieurs à 20 kOe et pour des températures inférieures à 13 K, l'aimantation croît faiblement et linéairement avec le champ ; elle atteint par exemple 1,1 μ_B dans 80 kOe et 1,5 K. Cette variation est due à l'effet combiné de deux phénomènes :

- le champ cristallin conduit à une réduction du moment magnétique, celui-ci augmentant sous champ par purification des niveaux ;
- le champ cristallin conduit aussi à une forte anisotropie qui rend difficile l'alignement des moments sous champ selon une direction qui n'est pas de facile aimantation, ce qui est le cas général pour un échantillon polycristallin.

La température de Curie T_c = 15,5 K a été obtenue à partir des tracés d'Arrott (variations du carré de l'aimantation en fonction de H/M). Au dessus de la température d'ordre, c'est à dire dans le domaine paramagnétique, l'intersection de ces courbes avec l'axe des abscisses donne des valeurs précises de l'inverse de la suceptibilité $1/\chi$.

Nous avons représenté sur la figure II-5 la variation thermique de $1/\chi$ jusqu'à une température de 300 K. On observe une variation linéaire au-dessus de 90 K avec θ_p = -2 K. De la pente nous avons déduit le moment effectif μ_p = 2,54 μ_B, valeur très proche de la valeur théorique du moment effectif associé à l'ion Ce^{3+}.

A plus basse température les valeurs observées s'écartent de la linéarité et conduisent à une divergence de la susceptibilité à la température d'ordre.

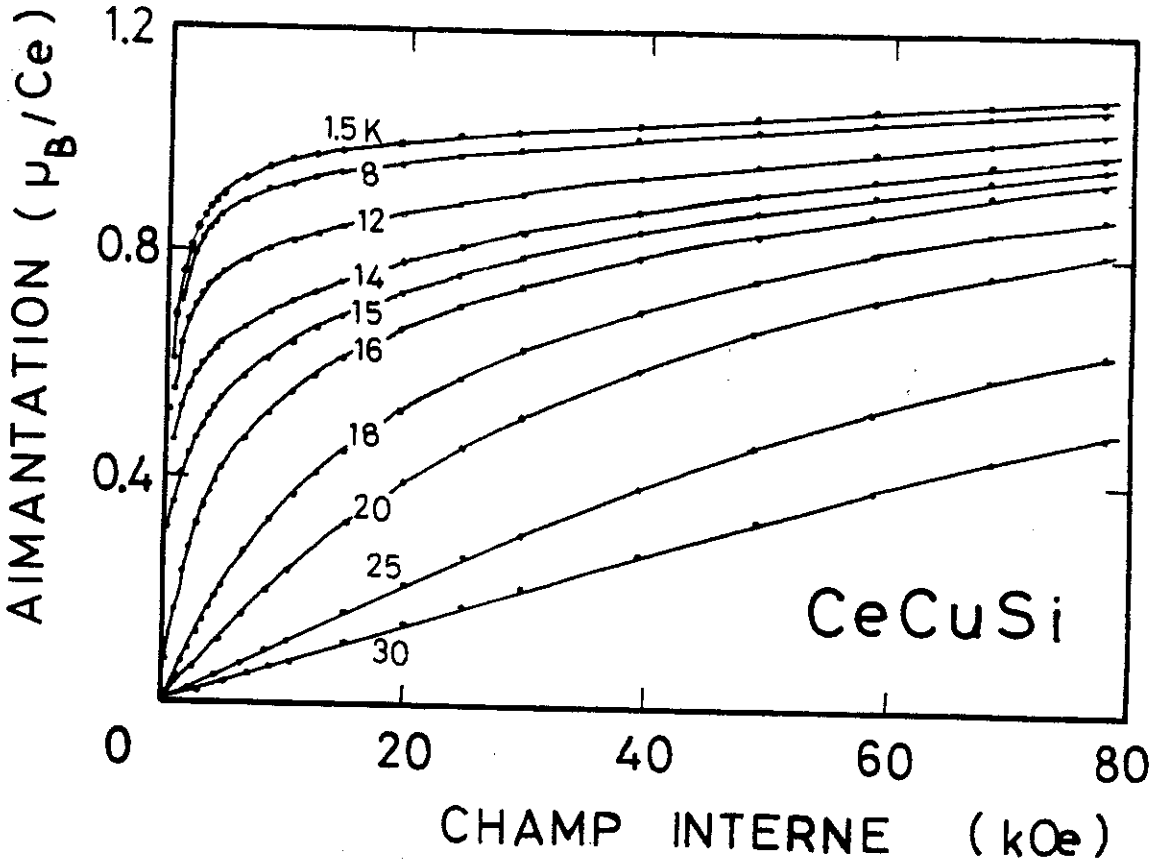


Figure II-4 : Courbes d'aimantation du composé CeCuSi polycristallin, à différentes températures

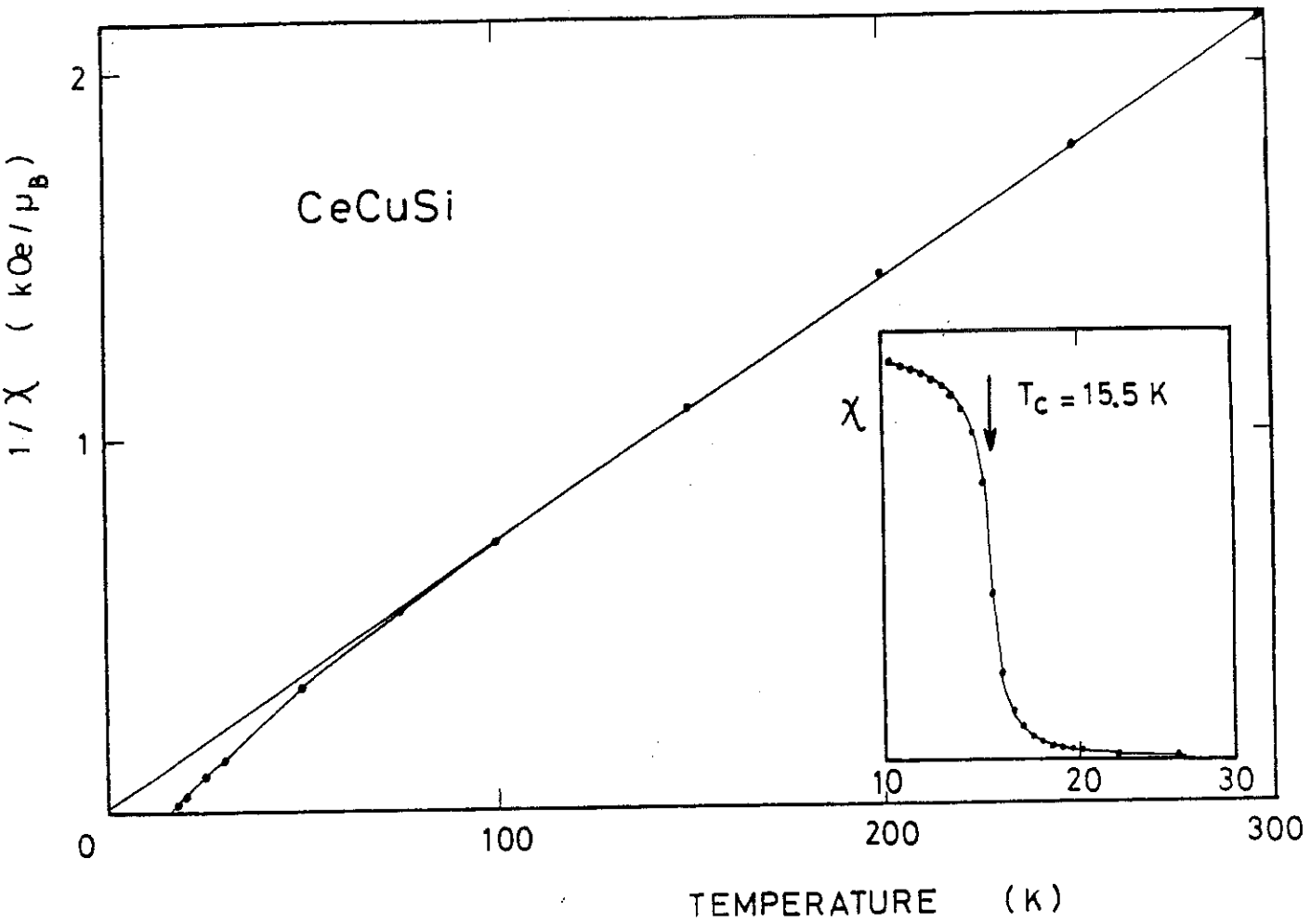


Figure II-5 : Variation thermique de l'inverse $1/\chi$ de la susceptibilité pour CeCuSi. En encart, variation de χ au voisinage de la température de Curie T_c.

II-A-6 - DISCUSSION

Nous avons résumé l'essentiel des propriétés cristallographiques et magnétiques de CeCuSi dans le tableau II-3. Les propriétés magnétiques observées peuvent dans un premier temps être analysées en considérant les effets du champ cristallin. La symétrie ponctuelle du site de l'ion Ce^{3+} dans CeCuSi ($\bar{3}$ m) conduit à l'Hamiltonien de champ cristallin suivant :

$$H_c = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3$$

Dans cette expression, le troisième paramètre, B_4^3 est directement relié au degré d'ordre des atomes de Cuivre et de Silicium dans la maille élémentaire. Il disparaît lorsque la distribution de ces atomes est totalement aléatoire sur les sites 2(c) et 2(d), la symétrie devenant alors hexagonale.

Une grossière évaluation des B_1^m peut être obtenue à l'aide du modèle très simplifié des charges ponctuelles. Généralement ce modèle conduit à une bonne estimation de la valeur du paramètre de champ cristallin B_2^0 qui joue un rôle prépondérant dans les propriétés magnétiques de tous ces systèmes uniaxiaux. En considérant une charge +3 sur l'ion Ce, +1 sur le cuivre et zéro sur le silicium, nous obtenons les paramètres suivants :

$$B_2^0 = 9.14 \text{ K} \qquad B_4^0 = -0.035 \text{ K} \qquad B_4^3 = 6.54 \text{ K}$$

TABLEAU II-3 : Principales propriétés cristallographiques et magnétiques du composé CeCuSi.

Structure cristallographique	Hexagonale, de type Ni_2In			
Groupe d'espace	$P6_3/mmc$			
Paramètres cristallographiques	a = 4,233 Å c = 7,981 Å	(300K)	a = 4,228 Å c = 7,926Å	(2,5K)
Température de Curie	T_c = 15,5 K			
Température de Curie paramagnétique	θ_p = -2 k		(polycristal)	
Moment effectif	μ_p = 2,54 μ_B			
Moment ordonné (à 2,5 K)	M = 1,25 μ_B		($\perp \vec{c}$)	

Dans ces conditions le multiplet $J = \frac{5}{2}$ est décomposé en trois doublets $|\pm M_J>$ avec un faible mélange entre $|\pm \frac{1}{2}>$ et $|\mp \frac{5}{2}>$, dû au terme B_4^3.

Dans le domaine paramagnétique l'état fondamental est le doublet dont la principale composante est $|\pm \frac{1}{2}>$, séparé du premier doublet excité $|\pm \frac{3}{2}>$ d'une quantité $\Delta = 90$ K.

Dans le domaine ordonné, le plan de base est de facile aimantation et le moment magnétique associé vaut $M_o = 1,2\ \mu_B$ à 0 K, valeur compatible avec les résultats obtenus par diffraction neutronique. On peut donc écarter l'hypothèse d'un doublet fondamental comprenant essentiellement une composante $|\pm \frac{5}{2}>$, qui conduirait à l'axe $\vec{c}$ comme axe de facile aimantation et un moment magnétique ordonné de 2,14 μ_B à 0 K.

Cette conclusion est confirmée par les mesures d'aimantation effectuées sur l'échantillon polycristallin. En effet en considérant que la répartition des cristaux est homogène (isotrope) par rapport à la direction du champ magnétique appliqué, un calcul simple montre que pour un moment magnétique $\vec{M}_c$ aligné suivant l'axe $\vec{c}$, l'aimantation spontanée M_S est égale à $\frac{1}{2}M_c$. Avec $M_c = 2,14\ \mu_B$, on devrait donc observer une aimantation spontanée de l'ordre de 1,1 μ_B. Par contre pour un moment M_o perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$, le calcul conduit à la valeur $M_S = 3/4\ M_o$, c'est à dire 0,9 μ_B, valeur très proche de celle que nous avons trouvée expérimentalement.

CONCLUSION

Les propriétés magnétiques de CeCuSi, montrent que dans ce composé, l'ion de cérium ne présente aucune propriété exotique et se comporte comme un ion normal Ce^{3+} (Gignoux 1986a). Les interactions ferromagnétiques présentes dans CeCuSi comme dans le composé voisin PrCuSi [Oesterreicher 1976], donnent naissance à un ordre ferromagnétique en dessous de $T_c = 15,5$ K avec un moment magnétique ordonné de 1,25 μ_B à 2,5 K perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$.

Ces propriétés (valeur du moment magnétique et direction de facile aimantation) s'interprètent de manière satisfaisante dans un modèle de champ cristallin appliqué à l'ion Ce^{3+} : dans l'état paramagnétique, le niveau fondamental est un doublet ayant comme composante principale l'état $|\pm \frac{1}{2}>$.

CHAPITRE II-B

$CeZn_5$: UN RESEAU KONDO DE STRUCTURE ANTIFERROMAGNETIQUE SIMPLE

II-B-1 - INTRODUCTION

Les composés RZn_5 (R = terre rare) cristallisent dans la structure hexagonale de type $CaCu_5$, de groupe d'espace P6/mmm [Green 1973]. En raison de la difficulté de préparation de ces composés (fusion non congruente et très forte tension de vapeur du Zinc) très peu d'études ont été effectuées dans cette série. Seul le composé $CeZn_5$ semble avoir été étudié du point de vue magnétique ; une température de Curie paramagnétique de - 44 K est citée par Buschow (1979), sans indication d'ordre magnétique. Nous avons donc entrepris une étude plus approfondie de ce composé ainsi que du composé voisin $LaZn_5$, en raison de la grande simplicité de leur structure cristallographique.

II-B-2 - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES

La grande tension de vapeur du zinc nous a contraint, pour préparer les composés, à utiliser des creusets de tantale scellés sous argon. De plus, en raison d'une évaporation éventuelle d'une partie du zinc pendant la fusion, nous sommes partis d'une composition légèrement excédentaire en zinc (composition réelle initiale $CeZn_{5,05}$) ; la fusion a été faite dans le four à induction.

Un recuit des échantillons à 750°C pendant 72 heures nous a permis d'obtenir un échantillon pratiquement monophasé dans lequel les phases voisines (Ce_3Zn_{22}, $Ce_{13}Zn_{58}$, Ce_3Zn_{11}...) ne représentent plus qu'une faible proportion. Notons que le composé avec le lanthane semble cristalliser plus facilement que $CeZn_5$ dans la phase de type $CaCu_5$: il n'a pas été nécessaire de rajouter du zinc dans le mélange stoechiométrique initial.

Les clichés de diffraction de rayons X sur poudre, indexés dans la structure hexagonale de type $CaCu_5$, ont conduit aux paramètres suivants : a = 5,43 Å et c = 4,28 Å, valeurs en bon accord avec celles de la littérature (Green 1973).

La structure cristallographique est représentée sur la figure II-6 et la position des atomes est donnée dans le tableau II-4. Cette structure peut être décrite comme un empilement alterné de deux types de plans :

- Un plan constitué d'un arrangement d'hexagones de $zinc_I$ centrés par un atome de cérium ;
- Un plan constitué d'un arrangement hexagonal d'atomes de $zinc_{II}$.

TABLEAU II-4 : Position des atomes du composé $CeZn_5$ dans la structure de type $CaCu_5$.

atomes	site	Positions
Ce	1a	0 0 0
Zn_I	2c	$\pm$ ($\frac{1}{2}$ $\frac{2}{3}$ 0)
Zn_{II}	3g	($\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$) ; (0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$) ; ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)

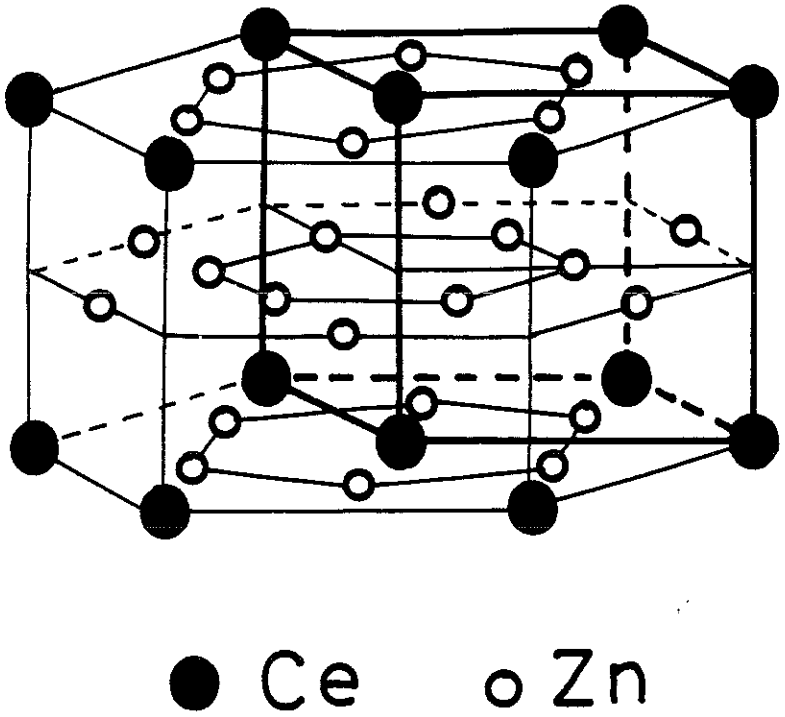


Figure II-6 : Structure cristalline du composé $CeZn_5$.

II-B-3 - MESURES DE RESISTIVITE

La résistivité d'échantillons polycristallins de $CeZn_5$ et $LaZn_5$ a été mesurée entre 1,5 et 300 K. Une forte anomalie est observée à T_N = 3,8 K dans $CeZn_5$, comme l'illustre clairement la variation thermique de $d\rho/dT$ (Figure II-7). Cette anomalie correspond à l'apparition d'un ordre antiferromagnétique en accord avec les propriétés magnétiques décrites plus loin.

La variation thermique de la résistivité de $LaZn_5$ est caractéristique d'un comportement de réseau avec une température de Debye θ_D = 180 K (Figure II-8). Cette contribution de réseau a été soustraite des résultats de $CeZn_5$ de manière a obtenir la contribution magnétique à la résistivité de ce dernier. Deux régions de décroissance logarithmique peuvent être observées, séparées par un maximum autour de 170 K. Ce comportement est très proche de celui observé dans le composé orthorhombique $CeNi_{0.5}Pt_{0.5}$ [Gignoux 1984] ou encore dans le composé $CeCu_5$ [Bauer 1987] qui possède la même structure cristallographique que $CeZn_5$.

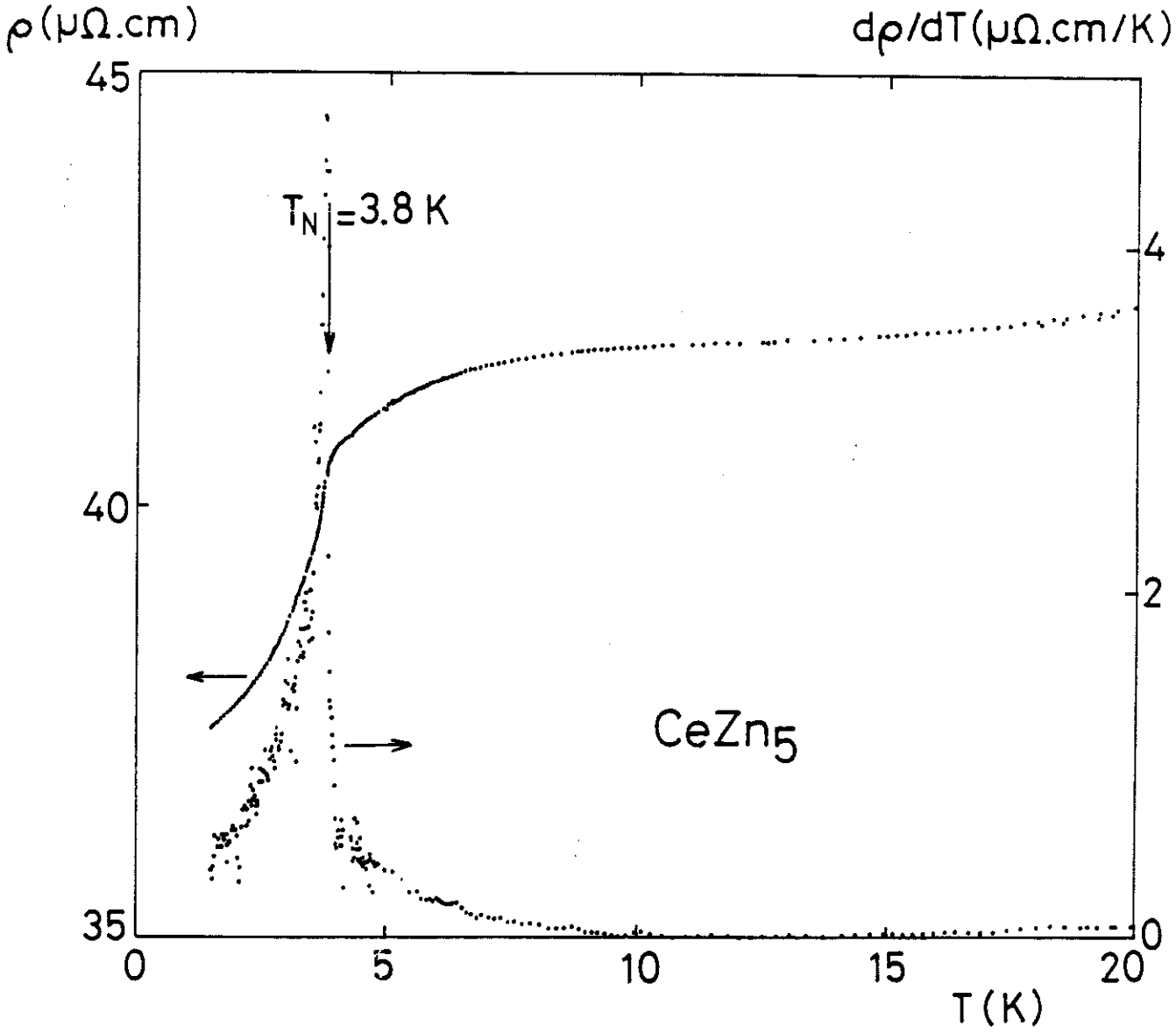


Figure II-7 : Variation de la résistivité électrique de $CeZn_5$ et de dρ/dT en fonction de la température.

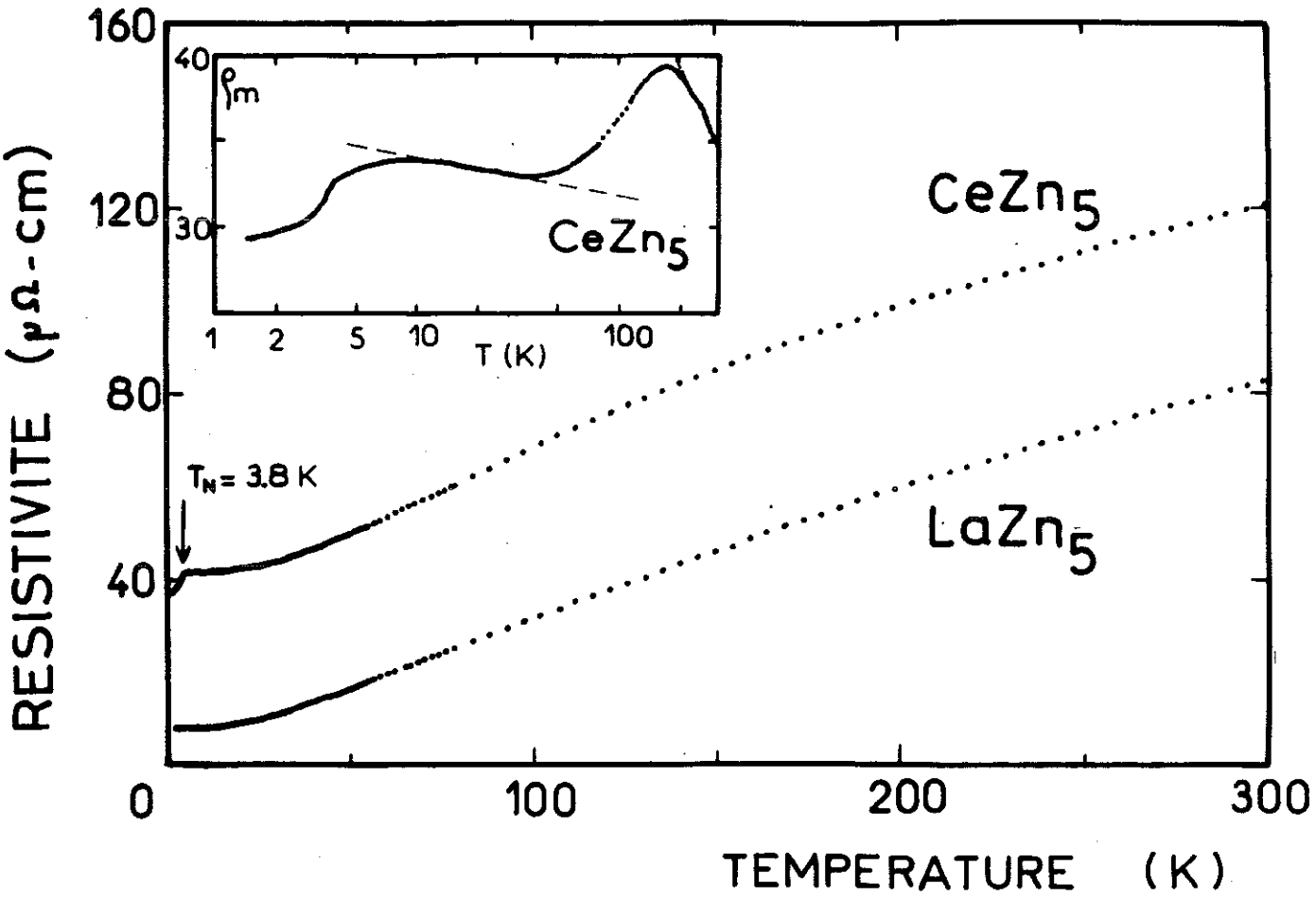


Figure II-8 : Variation de la résistivité en fonction de la température dans $CeZn_5$ et $LaZn_5$. T_N est la température d'ordre magnétique.
Encart : Contribution magnétique à la résistivité pour $CeZn_5$.

Dans ces trois composés, la symétrie cristalline entraîne la levée de dégénérescence du multiplet J = 5/2 du cérium en trois doublets $|\pm M_J>$. Le comportement de la résistivité observée s'interprète alors bien dans un modèle de réseau Kondo, tenant compte des effets de champ cristallin et des interactions d'échange [Cornut 1972, Lassailly 1985].

Dans $CeZn_5$, les deux décroissances de résistivité observées à basse et à haute température s'expliquent par un effet Kondo agissant respectivement sur un doublet fondamental isolé et sur l'ensemble du multiplet J = 5/2. Le rapport des pentes négatives dρ/dLogT à haute et à basse température est en effet voisin de 10, valeur très proche du rapport théorique 35/3 (voir équation I-21). De plus, la position du maximum de résistivité est dans ce cas étroitement reliée à l'écart Δ entre le doublet

fondamental et les 2 doublets excités. Dans $CeZn_5$, Δ serait de l'ordre de 200 K, valeur qui resterait à confirmer par diffusion inélastique de neutrons par exemple.

A basse température, les interactions magnétiques présentes dans $CeZn_5$ l'emportent sur l'interaction Kondo, et expliquent l'apparition de l'ordre magnétique à 3,8 K. De plus, on peut noter l'existence, juste au-dessus du point d'ordre, d'une région de forte variation de la résistivité, entre 4 et 10 K, précédant la première décroissance logarithmique. Ce comportement pourrait s'expliquer par la présence de fluctuations magnétiques, ou d'ordre à courte distance.

En résumé, la variation thermique de la résistivité de $CeZn_5$ s'explique bien dans un modèle de réseau Kondo magnétique, à faible température de Kondo, dans lequel le doublet fondamental est bien séparé ($\Delta \sim 200$ K) des doublets excités. Cette analyse sera confirmée par les mesures présentées plus loin.

II-B-4 - MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE

La chaleur spécifique C_p de $CeZn_5$, comme celle du composé non magnétique isomorphe $LaZn_5$, a été mesurée dans le domaine de température 1,45 - 60 K dans un calorimètre de type Nernst complètement automatisé. L'expérience a été réalisée à l'Université Technique de Vienne en Autriche, en collaboration avec E. Bauer.

La variation thermique de la chaleur spécifique de $CeZn_5$ met en évidence une nette anomalie λ, à une température T_N de 3,8 K, en très bon accord avec les mesures de résistivité (encart de la figure II-9). La valeur maximale atteint $C_p^{max} \sim 30$ J/K-mole. Dans $LaZn_5$, la variation thermique a un comportement de réseau typique, avec une température de Debye associée $\theta_D \sim 290$ K. A basse température, la variation de C_p/T en fonction de T^2 (figure II-9) est linéaire et conduit à une contribution électronique à la chaleur spécifique $\gamma = 16$ mJ/K^2-mole, valeur habituelle pour un composé métallique non magnétique.

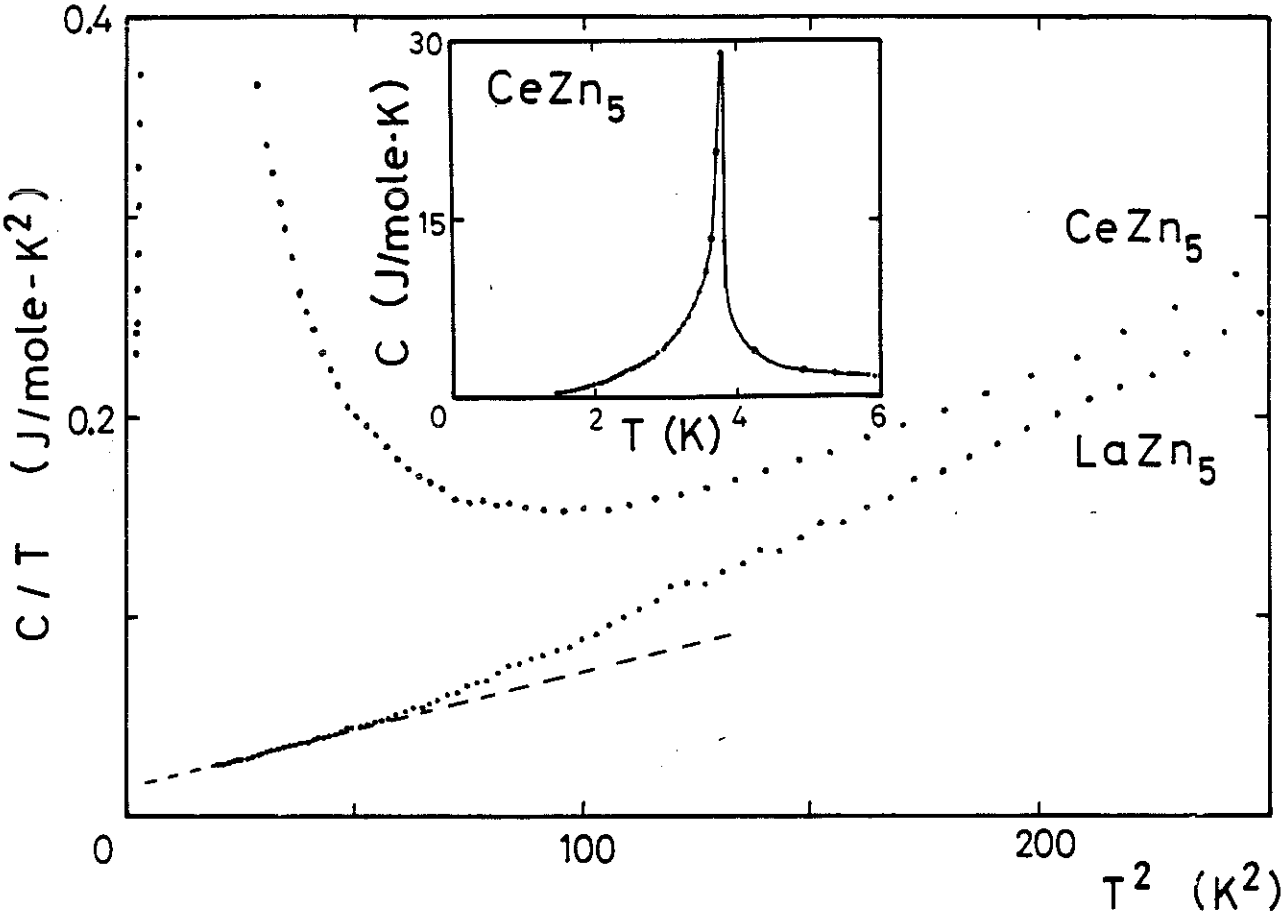


Figure II-9 : Variation de $\frac{C}{T}$ en fonction de T^2 pour les deux composés $CeZn_5$ et $LaZn_5$. Encart : Mise en évidence de l'anomalie λ sur la chaleur spécifique de $CeZn_5$.

Dans $CeZn_5$, la variation de C_p/T n'atteint pas un régime linéaire à basse température, du fait de la présence de l'anomalie λ à T_N. Cependant, on peut estimer la contribution électronique γ de $CeZn_5$ en considérant que le décalage entre les courbes des deux composés autour de 15 K reste constant à plus basse température. On obtient ainsi la valeur $\gamma(CeZn_5) = 40$ mJ/K^2 mole.

La contribution magnétique C_m à la chaleur spécifique de $CeZn_5$ a été obtenue en soustrayant de cette dernière la contribution de $LaZn_5$ (Figure II-10). L'intégration de C_m/T fournit alors la valeur de l'entropie magnétique S_m. Celle-ci vaut environ 3,5 J/K à T_N, soit 60 % de la valeur RLog2 = 5,76 J/K attendue dans le cas d'un doublet fondamental isolé, cette dernière valeur étant atteinte vers 5 K. Cependant, l'entropie

magnétique continue à croître régulièrement au-dessus de cette température. Ce comportement n'est pas cohérent avec l'analyse de la variation thermique de la résistivité qui est plutôt en faveur d'un doublet bien isolé dans cette gamme de température. La contribution électronique "normale" (contribution de réseau) a donc été probablement sous-estimée lors de la soustraction de la contribution de $LaZn_5$. Il n'en reste pas moins vrai que l'on observe un défaut d'entropie à T_N et une contribution résiduelle au dessus de T_N, ce comportement pouvant s'expliquer par l'existence de fluctuations magnétiques ou de l'effet Kondo.

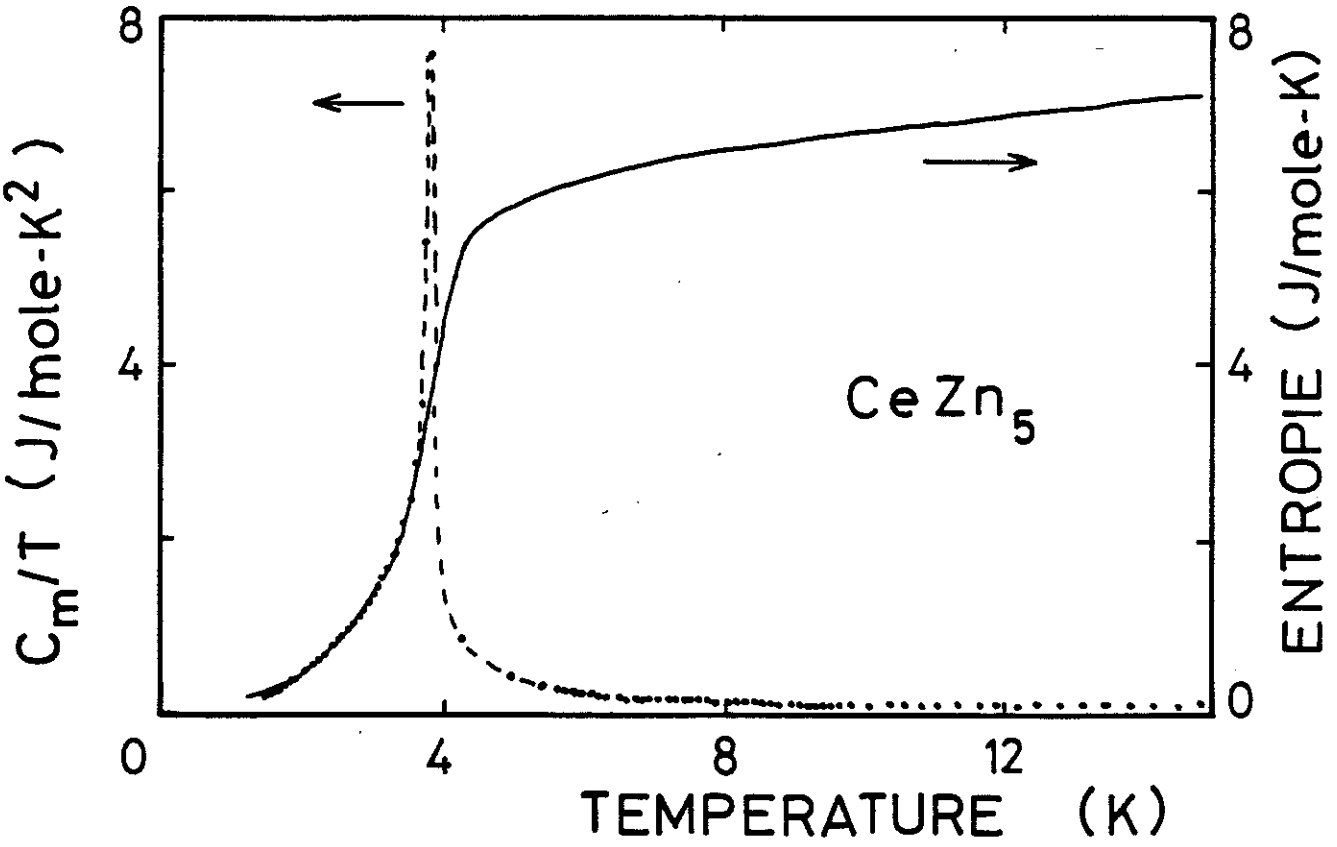


Figure II-10 : En pointillés : variation thermique de C_m/T pour le composé $CeZn_5$ (C_m est la contribution magnétique à la chaleur spécifique).
En trait continu : variation thermique de l'entropie magnétique du composé $CeZn_5$.

II-B-5 - DIFFRACTION DES NEUTRONS

Une expérience de diffraction des neutrons a été effectuée sur le multidétecteur du réacteur Siloé (C.E.N.G.). Nous avons enregistré deux spectres l'un à 12 K et l'autre à 1,8 K avec une longueur d'onde incidente λ = 2,483 Å et un temps de comptage de 18 heures par spectre.

Le diagramme de diffraction à 12 K (Figure II-11) est caractéristique de la diffusion nucléaire de la structure hexagonale décrite précédemment avec a = 5,40 Å et c = 4,23 Å. Quelques raies supplémentaires sont présentes correspondant à 3 % d'impuretés environ. Le facteur de calibration a été affiné en utilisant les longueurs de Fermi b_{Ce} = 0,46 et b_{Zn} = 0,57 (10^{-12} cm).

Nous avons reporté les valeurs des intensités observées et calculées dans le tableau II-5. Le facteur de confiance est satisfaisant (R_N = 8 %).

TABLEAU II-5 : Position et intensité des raies nucléaires pour le composé $CeZn_5$ à 12 K ; (h k l) : indices dans la maille hexagonale ; (h_0 k_0 l_0) : indices dans la maille orthohexagonale définie par $\vec{a}_0 = \vec{a}$, $\vec{b}_0 = \vec{a} + 2\vec{b}$ et $\vec{c}_0 = \vec{c}$.

h	k	l	h_0	k_0	l_0	θ_{calc} (K)	θ_{exp} (K)	I_N^{calc} (barn)	I_N^{exp} (barn)
1	0	0	1	1	0	15,58	15,58	2,8	2,4
1	0	1	1	1	1	23,49	23,51	2,5	2,9
1	1	0	1	3	0	27,73	27,73	6,4	7,4
2	0	0	2	2	0	32,50	32,50	15,4	18,4
1	1	1	1	3	1	33,41	33,42	56,5	54,1
0	0	2	0	0	2	36,09	36,05	21,9	20,9
2	0	1	2	2	1	37,78	37,78	39,7	37,1
1	0	2	1	1	2	40,34	40,37	5,5	4,4

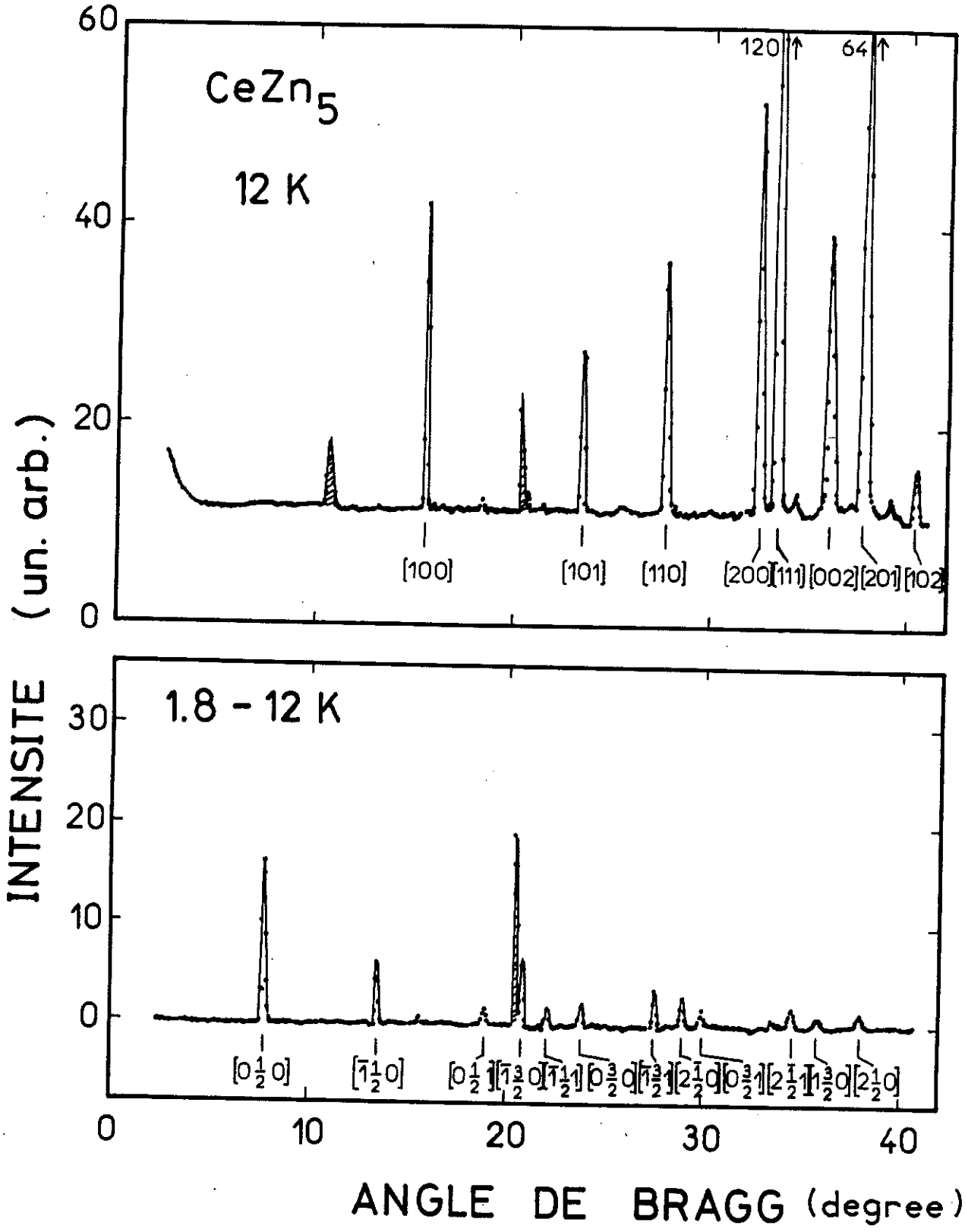


Figure II-11 : Diagrammes de diffraction pour le composé $CeZn_5$; le spectre supérieur a été obtenu dans le domaine paramagnétique ; le spectre inférieur correspond à la différence entre les spectres obtenus à 1,8 K et 12 K.

A basse température (1,8 K) le diagramme de diffraction présente des raies supplémentaires qui s'indexent à l'aide d'un vecteur de propagation $\vec{Q} = (0, \frac{1}{2}, 0)$ dans la maille hexagonale ($\vec{Q} = (0, 1, 0)$ dans la maille orthohexagonale). Elles caractérisent un arrangement antiferromagnétique simple. La présence d'un seul atome magnétique par maille dans $CeZn_5$, entraîne un facteur de structure très simple :

$$F_{hkl} = f\,(h\ k\ l).\vec{M}_0$$

Dans ce cas l'intensité magnétique diffusée (voir la relation I-3) s'écrit :

$$I(h\ k\ l) = 0{,}0729\ j\langle q^2\rangle\ f^2\ M_0^2$$

Afin de déterminer la direction des moments magnétiques nous avons considéré le rapport d'intensité des deux raies $(0\ \frac{1}{2}\ 1)$ et $(0\ \frac{1}{2}\ 0)$ qui correspondent à une orientation très différente dans le réseau réciproque. En utilisant le facteur de forme de l'ion Ce^{3+} (Stassis 1977) ce rapport s'écrit :

$$R = \frac{I\ (0\ \frac{1}{2}\ 1)}{I\ (0\ \frac{1}{2}\ 0)} = 1{,}83\ \frac{\langle q^2\rangle_{0\ \frac{1}{2}\ 1}}{\langle q^2\rangle_{0\ \frac{1}{2}\ 0}}$$

En remplaçant $\langle q^2\rangle_{hkl}$ par son expression (eq. II-1) nous obtenons :

$$R = 1{,}83\ [0{,}17 + 1{,}65 \times \frac{\sin^2\phi}{2 - \sin^2\phi}]$$

où ϕ est l'angle entre la direction du moment magnétique et l'axe [0 0 1].

La variation du rapport théorique R en fonction de ϕ est représentée sur la figure II-12 en même temps que la valeur observée expérimentalement.

Le meilleur accord est obtenu pour $\phi = 0$, ce qui correspond à un moment magnétique parallèle à l'axe $\vec{c}$.

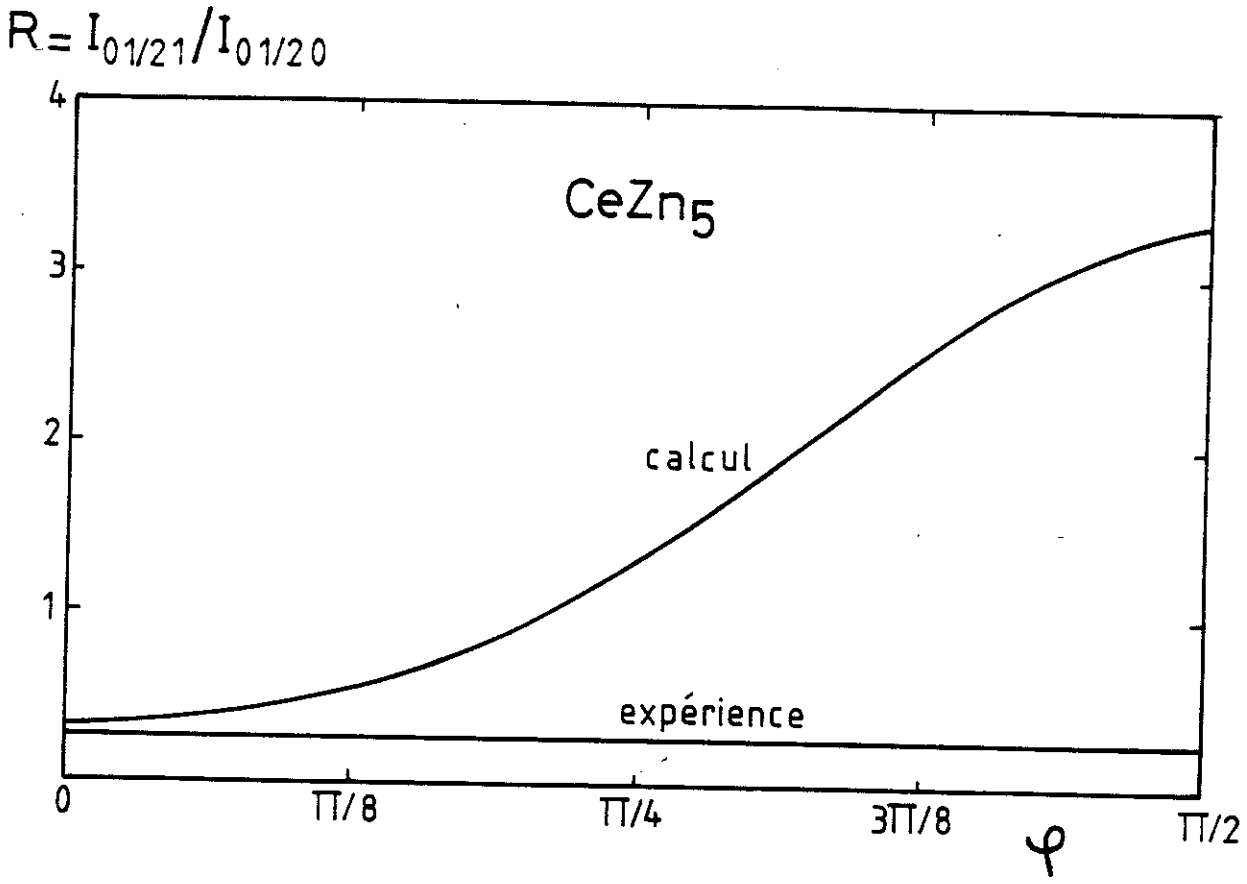


Figure II-12 : Variation du rapport d'intensités des raies $(0\ \frac{1}{2}\ 1)$ et $(0\ \frac{1}{2}\ 0)$, en fonction de l'angle ϕ entre le moment magnétique et l'axe $\vec{c}$ de la maille hexagonale.

L'affinement du module du moment magnétique M_0 à partir des intensités observées conduit à la valeur $M_0 = 1,8 \pm 0,1\ \mu_B$ avec un facteur de confiance $R_M = 7,3\ \%$ (voir tableau II-6).

La structure antiferromagnétique de $CeZn_5$ est identique à celle du composé $ErGa_2$ [Doukouré 1982] qui cristallise dans une autre structure hexagonale, de type AlB_2, mais où les atomes de terres rares forment le même réseau hexagonal simple (symétrie ponctuelle 6/mmm) que celui de $CeZn_5$. Elle est représentée sur la figure II-13.

TABLEAU II-6 : Position et intensité des raies magnétiques du composé $CeZn_5$ à 1,8 K (calc = calculées, exp = expérimentales).

h	k	l	h_0	k_0	l_0	θ_{calc} (K)	θ_{exp} (K)	I_M^{calc} (barn)	I_M^{exp} (barn)
0	1/2	0	0	1	0	7,72	7,71	0,45	0,43
-1	1/2	0	1	0	0	13,45	13,44	0,45	0,41
0	1/2	1	0	1	1	18,90	18,90	0,12	0,12
-1	3/2	0	1	2	0	20,81	20,81	0,85	0,91
-1	1/2	1	1	0	1	22,06	22,06	0,30	0,28
0	3/2	0	0	3	0	23,76	23,77	0,41	0,40
-1	3/2	1	1	2	1	27,50	27,50	0,90	0,87
2	-1/2	0	2	1	0	28,96	28,93	0,75	0,77
0	3/2	1	0	3	1	29,95	29,95	0,48	0,42
2	-1/2	1	2	1	1	34,54	34,51	1,00	0,91
1	3/2	0	1	4	0	35,84	35,79	0,67	0,78
2	1/2	0	2	3	0	37,99	37,98	0,65	0,41

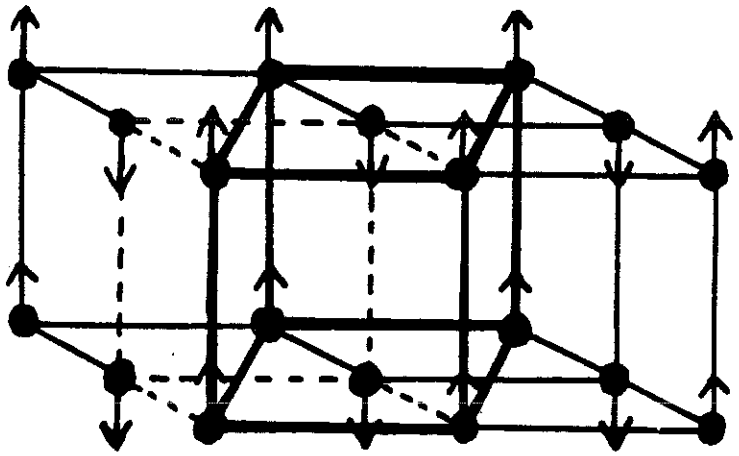


Figure II-13 : Structure magnétique du composé $CeZn_5$; la maille élémentaire cristallographique est représentée en pointillés, la maille magnétique en traits gras.

II-B-6 - MESURES MAGNETIQUES

Nous avons reporté sur la figure II-14 la variation de l'inverse de la susceptibilité d'un polycristal de $CeZn_5$ en fonction de la température. Au dessus de 90 K, nous observons une variation linéaire, caractéristique de la loi de Curie-Weiss avec une température de Curie paramagnétique θ_p = - 38 K. A partir de la pente de la droite nous avons calculé un moment effectif μ_p = 2,55 μ_B, valeur très proche de celle de l'ion libre Ce^{3+}.

A basse température la susceptibilité s'écarte de la loi de Curie-Weiss et présente un maximum (voir l'encart de la Fig. II-14) attribué à la température d'ordre antiferromagnétique T_N = 3,8 K.

Quelques variations isothermes de l'aimantation, mesurées dans un champ magnétique allant jusqu'à 80 kOe pour des températures comprises entre 1,5 K et 15 K, sont représentées sur la figure II-15. En dessous de 4,2 K, nous avons étendu les mesures dans un champ allant jusqu'à 180 kOe.

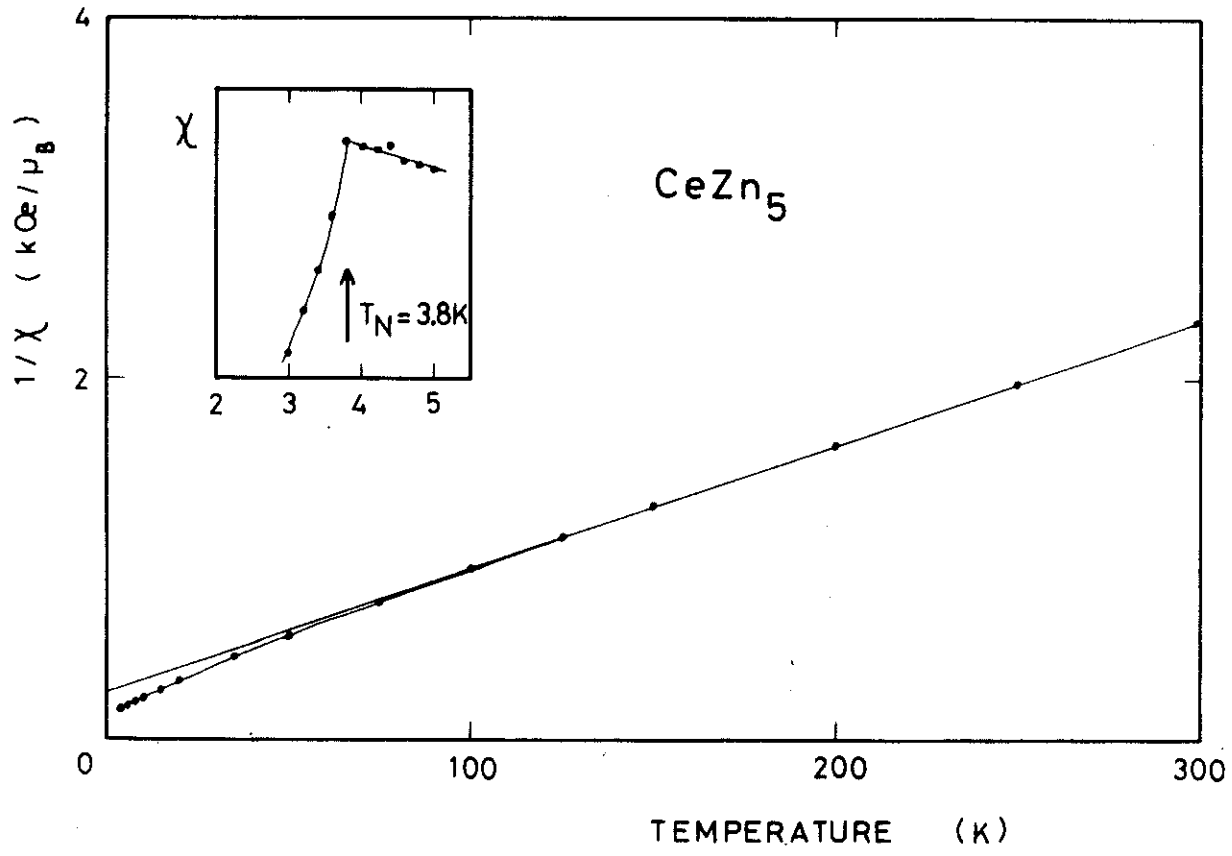


Figure II-14 : Variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température dans $CeZn_5$. Encart : variation de la susceptibilité au voisinage de la température d'ordre.

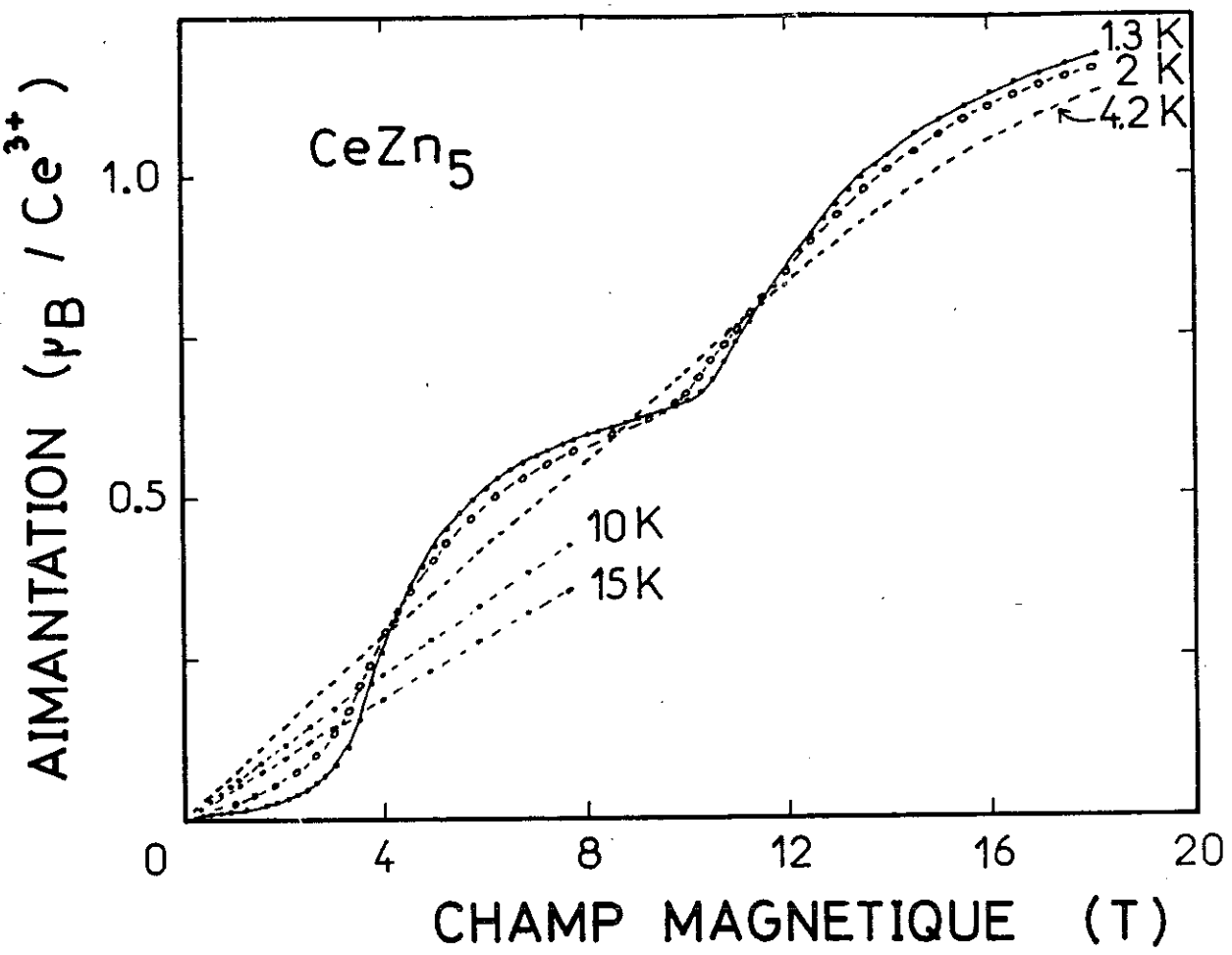


Figure II-15 : Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ appliqué dans $CeZn_5$.

A 1,3 K nous remarquons la présence de deux transitions métamagnétiques de très faible hystérésis, pour des champs critiques H_1 = 36 kOe et H_2 = 110 kOe. Entre les champs H_1 et H_2 l'aimantation atteint la valeur $M_1 \simeq 0{,}6\ \mu_B$/Ce, valeur moitié de celle obtenue à 180 kOe ($M_2 = 1{,}2\ \mu_B$/Ce) où il subsiste une forte susceptibilité superposée.

Le comportement du composé $CeZn_5$ est similaire à celui observé dans le composé $ErGa_2$ [Doukouré 1982]. Ce dernier a été largement étudié par mesures d'aimantation et de diffraction neutronique sur monocristal. Ces expériences ont montré que dans le composé $ErGa_2$:

- Une grande anisotropie uniaxiale est en faveur de l'axe $\vec{c}$.
- Le processus d'aimantation présente deux transitions avec une structure intermédiaire où la moitié des moments antiparallèles au champ magnétique appliqué s'est renversée pour se mettre dans le même sens que ce dernier (Figure II-16), ce qui

conduit à une aimantation résultante égale à la moitié de la valeur du moment. Dans ce cas la maille magnétique devient quatre fois plus grande que la maille cristallographique.

En écrivant l'énergie d'échange :

$$E = \sum_{i>j} J_{ij} . M_i . M_j$$

et en considérant seulement les intégrales d'échanges J_1 et J_2 entre premiers et seconds proches voisins dans le plan de base ($\perp \vec{c}$), un calcul simple (Doukouré 1982) a montré que la configuration antiferromagnétique observée dans $ErGa_2$ en champ nul est stable quand $J_2<0$ et $J_2<-J_1$.

Dans l'approximation du champ moléculaire, l'énergie par atome de terre rare pour les trois configurations $H<H_1$, $H_1<H<H_2$ et $H>H_2$ s'écrit respectivement :

$$E_1 = M^2 (J_1 + J_2) \quad ; \quad E_2 = - \frac{MH}{2} \quad \text{et} \quad E_3 = - 3M^2 (J_1 + J_2) - MH$$

Les champs critiques des transitions s'écrivent alors simplement :

$$H_1 = - 2M (J_1 + J_2) \quad \text{et} \quad H_2 = - 6M (J_1 + J_2)$$

qui sont dans le rapport $\frac{H_2}{H_1} = 3$, valeur observée dans le composé $ErGa_2$.

La structure magnétique de $CeZn_5$ étant identique à celle de $ErGa_2$, le modèle précédent s'applique de la même manière.

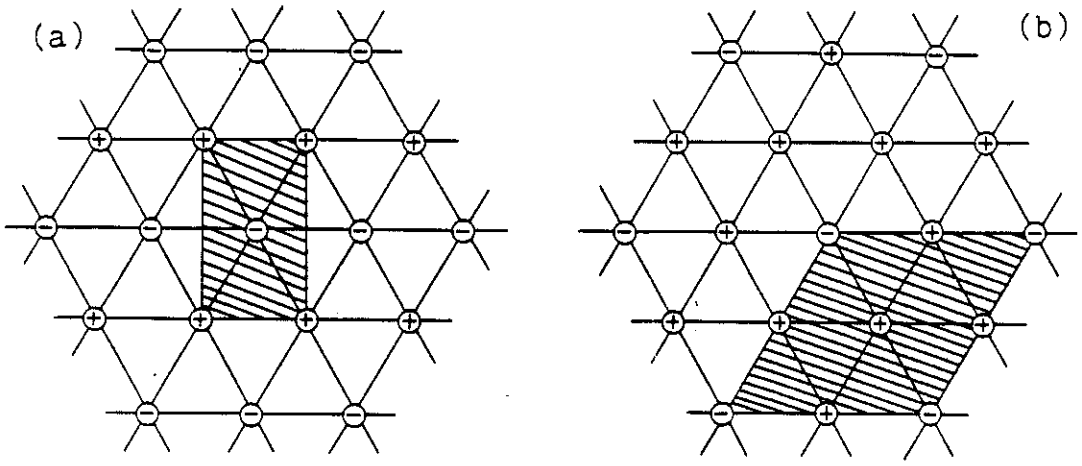


Figure II-16 : Projection suivant un plan perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$, de la structure magnétique du composé $ErGa_2$ dans un champ magnétique $H<6,8$ kOe (a) et $6,8$ kOe$<H<20$ kOe (b).

Bien que dans $CeZn_5$ la structure intermédiaire sous champ n'ait pas été déterminée, on peut raisonnablement supposer, vu les similitudes avec $ErGa_2$, qu'elle est identique. Les rapports $\frac{H_2}{H_1}$ et $\frac{M_2}{M_1}$ dans $CeZn_5$ sont effectivement très proches des valeurs prévues dans le modèle simple, décrit ci-dessus.

Par comparaison avec les mesures d'aimantation au dessus de H_2 dans $ErGa_2$ polycristallin et monocristallin, nous pouvons déduire, à partir de la valeur de M_2 dans $CeZn_5$ polycristallin, la valeur du moment magnétique à 180 kOe de l'ion Ce^{3+} soit $(1,9 \pm 0,1)\ \mu_B$. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue par diffraction des neutrons sur $CeZn_5$, ce qui montrerait que tous les moments sont bien alignés avec le champ pour $H > H_2$ dans $CeZn_5$. Dans le composé $CeZn_5$, la valeur de la température d'ordre (T_N) est faible par rapport à celle de $ErGa_2$. Par contre la valeur des champs critiques H_1 et H_2 est considérable (~ 5 fois plus grande) ; ceci peut être lié à la grande différence entre les intégrales d'échange des deux composés.

II-B-7 - DISCUSSION

Les propriétés essentielles, cristallographiques et magnétiques, du composé $CeZn_5$ sont reportées dans le tableau (II-7) :

TABLEAU II-7

Structure cristallographique	Hexagonale de type $CaCu_5$
Groupe d'espace	P_6/mmm
Paramètres cristallographiques	à 300 K (rayons X) : a = 5,43 Å, c = 4,28 Å ; à 1,8 K (diffraction des neutrons) : a = 5,40 Å, c = 4,23 Å
Température de Curie paramagnétique	θ_p = - 38 K (polycristal)
Moment effectif	$\mu_p = 2,55\ \mu_B$
Température de Néel	T_N = 3,8 K
Moment ordonné (à 1,8 K)	$M = (1,8 \pm 0,1)\ \mu_B\ (// \vec{c})$
Vecteur de propagation	$\vec{Q} = (0, \frac{1}{2}, 0)$

La valeur fortement négative de la température paramagnétique de Curie est une indication de la forte interaction négative entre le spin des électrons 4f et celui des électrons de conduction, associée à l'effet Kondo. En effet la valeur de θ_p ne peut pas être expliquée seulement par l'interaction magnétique interionique car T_N atteint seulement 3,8 K. Si nous négligeons cette interaction, la température de Kondo T_K peut être estimée, à partir de θ_p, entre 10 et 40 K à travers la relation : $T_K = m\theta_p$ où m peut varier de 0,25 à 1 selon le modèle [Brandt 1984].

Dans la symétrie hexagonale, nous avons vu (chapitre I-B) que le champ cristallin agissant sur l'ion Ce^{3+}, lève la dégénérescence du multiplet $J = \frac{5}{2}$ en trois doublets $|\pm M_J>$.

A partir des résultats de diffraction des neutrons et résistivité nous pouvons déduire que l'état fondamental est le doublet $|\pm \frac{5}{2}>$ bien séparé des deux autres doublets excités.

Cette levée de dégénérescence est compatible avec celle obtenue à l'aide du modèle de charges ponctuelles en affectant une charge +3 à l'ion de cérium et +2 à celui du zinc. Le doublet fondamental étant le niveau ($\pm \frac{5}{2}$), le moment magnétique du cérium devrait atteindre 2,14 μ_B à 0°K.

En tenant compte des effets thermiques et de l'amplitude des interactions d'échange, nous pouvons calculer une valeur du moment de 2,07 μ_B à 1,8 K. Cette valeur est sensiblement plus grande que celle obtenue expérimentalement (1,8 ± 0,1 μ_B). Cette réduction peut être attribuée à l'effet Kondo.

CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de cette étude, à savoir :

- la variation thermique anormale de la résistivité,
- la valeur de la température paramagnétique de Curie (θ_p) fortement négative, et
- la réduction du moment magnétique de l'ion Ce^{3+} dans le domaine d'ordre,

montrent que le composé hexagonal $CeZn_5$ est un réseau Kondo présentant un ordre antiferromagnétique au dessous de T_N = 3,8 K (Gignoux 1987). A basse température la structure magnétique est décrite à l'aide du vecteur de propagation $\vec{Q} = (0, \frac{1}{2}, 0)$ le

moment magnétique M = 1,8 μ_B, à 1,8 K, étant parallèle à l'axe $\vec{c}$. Dans le domaine ordonné les processus d'aimantation présentent deux transitions métamagnétiques qui sont bien interprétées dans un modèle simple faisant intervenir une très forte anisotropie uniaxiale en faveur de l'axe $\vec{c}$ et des interactions d'échange entre premiers et second voisins dans le plan perpendiculaire à $\vec{c}$.

Ces processus d'aimantation sont similaires à ceux observés dans le composé $ErGa_2$ qui possède la même structure magnétique, et on peut se demander si ces propriétés sont générales dans ce type de structure.

CHAPITRE II-C

$CeAl_2Ga_2$: UN RESEAU KONDO DE STRUCTURE MAGNETIQUE ORIGINALE

II-C-1 - INTRODUCTION

Les composés ternaires RM_2X_2 (R = terre rare ; M = métal de transition 3d, 4d ou 5d et X = Si ou Ge) cristallisent pour la plupart dans la structure tétragonale centrée de type $ThCr_2Si_2$, de groupe d'espace I_4/mmm. Ils constituent une grande famille de composés qui a été largement étudiée ces dernières années (Rogl 1984, Rieger 1969, Ban 1965).

Il existe également quelques composés de même formule où M n'est pas un métal de transition et qui cristallisent dans le même type de structure. Le composé $CeAl_2Ga_2$ appartient à cette catégorie (Zarechnyuk 1965, Bodak 1970).

Les propriétés magnétiques des composés RAl_2Ga_2 (R = terre rare) n'ont pas été étudiées, à l'exception de quelques mesures d'absorption X et de Résonnance Magnétique Nucléaire (Sampathkumaran 1980, Ghatikar 1981, Hatwar 1984).

Nous avons entrepris l'étude des propriétés magnétiques de $CeAl_2Ga_2$ polycristallin et monocristallin ainsi que celles du composé isomorphe non magnétique $LaAl_2Ga_2$. Ce chapitre est consacré aux résultats obtenus par mesures de résistivité, de chaleur spécifique, de diffusion inélastique de neutrons, de diffraction neutronique et d'aimantation.

II-C-2 - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES

Les deux composés polycristallins $CeAl_2Ga_2$ et $LaAl_2Ga_2$ ont été préparés par fusion des différents constituants en proportion stoechiométrique, dans le four à induction à haute fréquence. Les composés obtenus ont été recuit à 750° pendant 48 heures.

Les diagrammes de rayons X (Debye Scherrer) des deux composés s'indexent de manière satisfaisante dans la structure tétragonale de type $ThCr_2Si_2$ avec a = 4,23 Å et c = 11,14 Å pour $CeAl_2Ga_2$, valeurs en très bon accord avec celles de la littérature (Zarechnyuk 1965, Bodak 1970). La structure cristallographique est représentée sur la figure II-17.

Le réseau des atomes de cérium forme une structure tétragonale centrée, chaque atome de cérium étant entouré d'un polyèdre formé de 18 atomes (9 Al et 9 Ga). Dans ce type de structure seul l'atome de Ga n'a pas une position simple dans la maille (tableau II-14) ; dans $CeAl_2Ga_2$ le paramètre z vaut 0,38 (Zarechnyuk 1965).

TABLEAU II-14 : Positions cristallographiques de $CeAl_2Ga_2$ (structure tétragonale de type $ThCr_2Si_2$).

atomes	sites	Positions
Ce	2a	(0 0 0)
Al	4d	$(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{4})$
Ga	4e	(0 0 z) ; (0 0 -z)

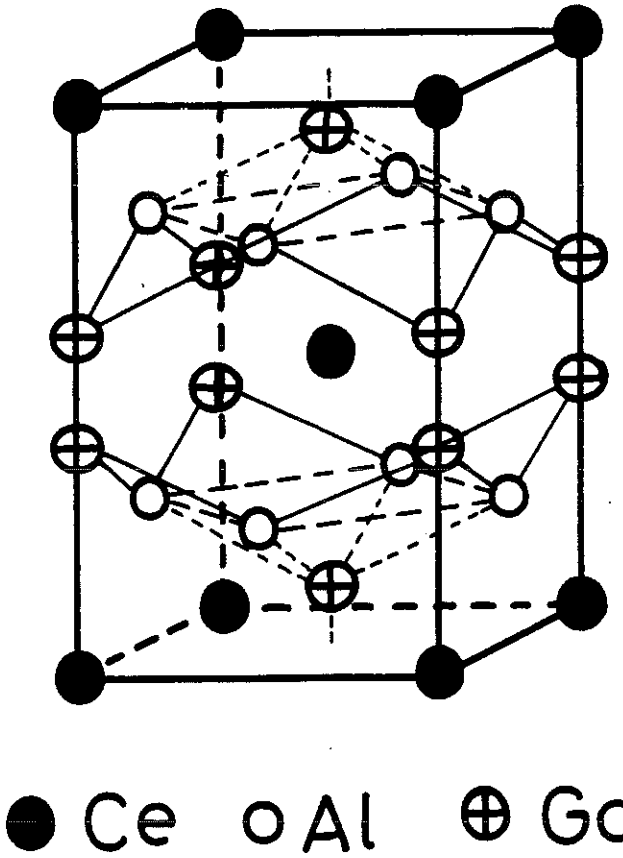


Figure II-17 : Structure cristallographique du composé $CeAl_2Ga_2$.

II-C-3 - MESURES DE RESISTIVITE

La résistivité des composés $CeAl_2Ga_2$ et $LaAl_2Ga_2$ a été mesurée entre 1,5 K et 300 K (voir Fig. II-18). L'anomalie qui se produit au voisinage de 8,5 K dans le composé $CeAl_2Ga_2$ est attribuée à l'ordre antiferromagnétique en accord avec les propriétés magnétiques décrites plus loin. La variation de la résistivité, de $LaAl_2Ga_2$, en fonction de la température présente un comportement typique de réseau (voir l'expression I-14) avec une température de Debye θ_D = 192 K. Après correction de cette contribution de réseau, la résistivité magnétique résultante ρ_m de $CeAl_2Ga_2$ présente une légère décroissance logarithmique au-dessus de 100 K (voir l'encart de la figure II-17). Celle-ci peut être attribuée à un faible effet Kondo. Cependant nous pouvons également expliquer cette décroissance par une légère sur-estimation de la contribution de réseau. Juste au dessus de la température d'ordre magnétique, on n'observe pas le minimum qui est fréquemment observé dans les systèmes Kondo.

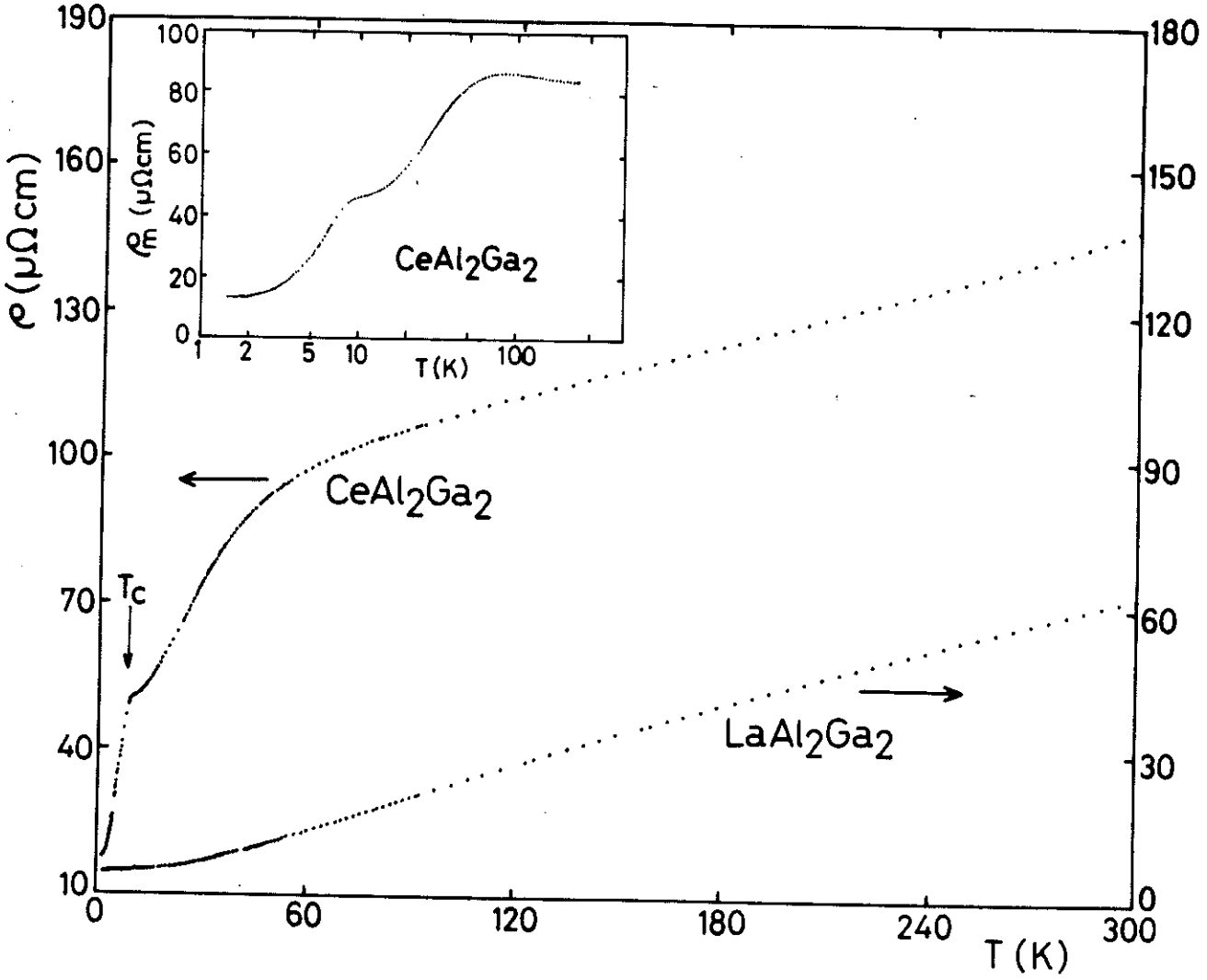


Figure II-18 : Variations thermiques de la résistivité électrique de $CeAl_2Ga_2$ et de $LaAl_2Ga_2$. Encart : variation de la contribution magnétique à la résistivité électrique, de $CeAl_2Ga_2$, en fonction du Logarithme de la température.

II-C-4 - CHALEUR SPECIFIQUE

La chaleur spécifique C_p du composé $CeAl_2Ga_2$ a été mesurée entre 1,45 K et 30 K dans un calorimètre de type Nernst complètement automatisé. L'expérience a été réalisée à l'Université Technique de Vienne en Autriche, en collaboration avec E. Bauer.

Une anomalie de type λ est observée à la température d'ordre 8,5 K, en accord avec les mesures de résistivité (voir figure II-19). Pour des températures comprises entre 12 et 15 K, la variation de C_p/T en fonction de T^2 est linéaire ; l'extrapolation à 0 K fournit une estimation de la contribution électronique à la chaleur spécifique $\gamma = 80 \pm 10$ mJ/K^2.mole. Cette valeur est de l'ordre de grandeur des valeurs généralement obtenues dans les réseaux Kondo ordonnés magnétiquement. La contribution magnétique C_m à la chaleur spécifique de $CeAl_2Ga_2$ a été évaluée en soustrayant de la chaleur spécifique totale la contribution de réseau :

$$C_m = C_p - 5{,}0\ T - 0{,}6\ T^3$$

La chaleur spécifique de $LaAl_2Ga_2$ n'ayant pas été mesurée, nous avons pris dans cette expression une contribution électronique γ de 5 mJ/K.mole, valeur généralement observée dans les composés à base de lanthane. Par contre, la contribution de phonons (0,6 mJ/K^3.mole) est celle de $CeAl_2Ga_2$.

Le rapport C_m/T permet alors de calculer l'entropie magnétique de $CeAl_2Ga_2$, qui vaut 4,9 J/mole.K à la température d'ordre magnétique (voir l'encart de la figure II-19). Cette valeur représente 85 % de la valeur attendue dans le cas d'un doublet fondamental, soit $S_m = R\ln 2 = 5{,}76$ J/mol.K. Cette dernière valeur est atteinte à 14 K. La réduction de l'entropie à la température d'ordre peut être essentiellement due à l'existence de corrélations magnétiques juste au dessus de T_N et éventuellement à la présence d'un faible effet Kondo.

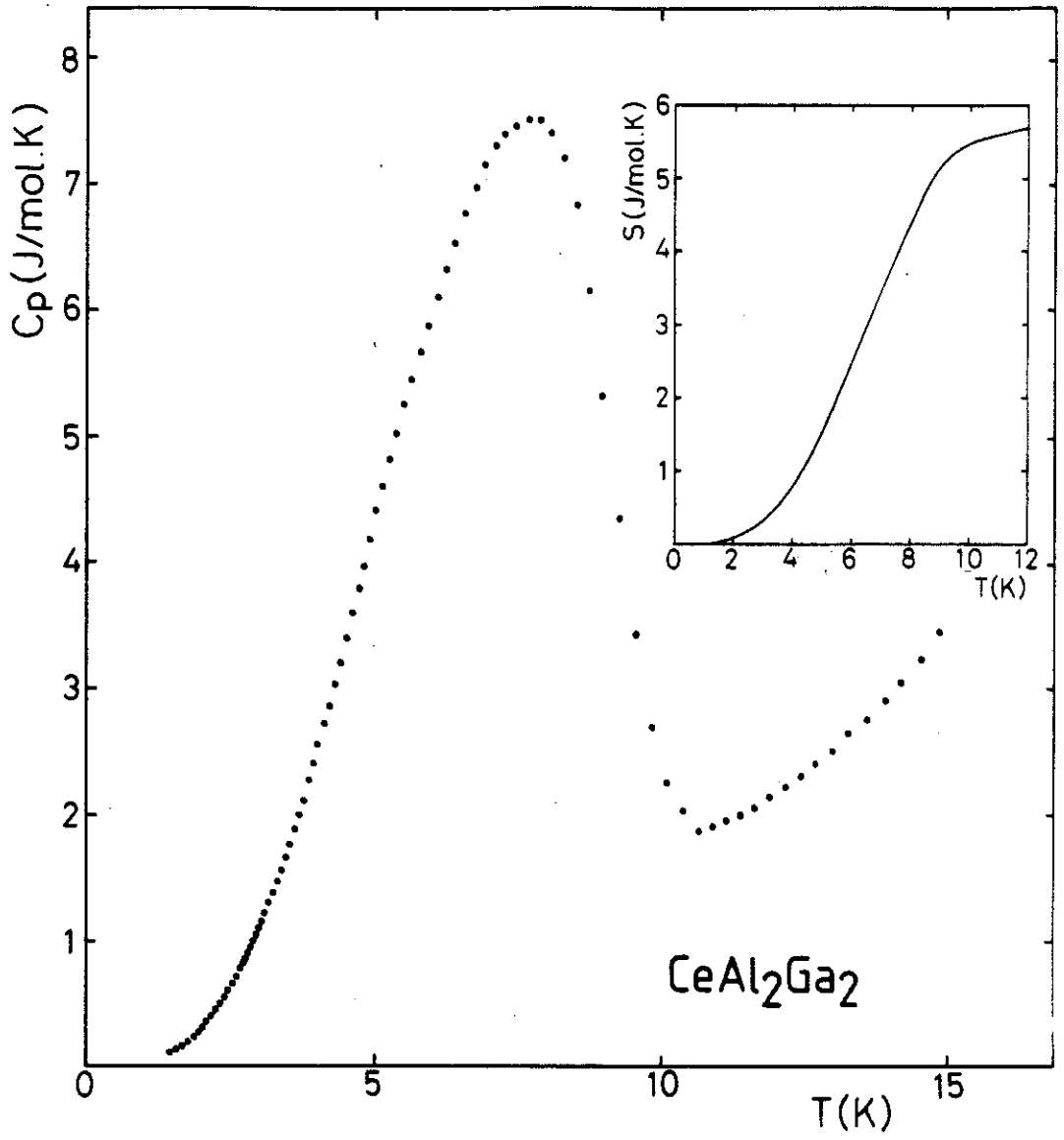


Figure II-19 : Variation à basse température de la chaleur spécifique de $CeAl_2Ga_2$.
Encart : variation de l'entropie magnétique de $CeAl_2Ga_2$.

II-C-5 - SPECTROSCOPIE NEUTRONIQUE

Une expérience de diffusion inélastique de neutrons a été réalisée au moyen du spectromètre à temps de vol IN4, à l'Institut Laue-Langevin. L'énergie des neutrons incidents était de 12,5 meV ou de 50 meV, valeurs choisies de manière à couvrir une large gamme de transitions de champ cristallin (entre 2 et 25 meV). Les températures choisies ont été successivement 15 K, 60 K et 120 K, permettant ainsi de suivre l'évolution des transitions avec la population des niveaux de champ cristallin concernés.

A basse température (15 K) et faible énergie incidente (12,5 meV), une seule transition, peu intense, est observée, correspondant à un transfert d'énergie de Δ_1 = 5,7 meV, soit 66 K (Fig. II-20). Cette transition peut être attribuée sans ambiguité à une excitation de champ cristallin, pour trois raisons :

- son intensité diminue quand l'angle de diffusion augmente, en accord avec la diminution du facteur de forme de la terre rare ;
- cette transition n'apparaît pas dans le spectre correspondant pris avec le composé non magnétique $LaAl_2Ga_2$, excluant de ce fait une contribution de phonons ;
- son intensité diminue quand la température augmente, en même temps qu'apparaît un transfert en désexcitation, de même énergie, correspondant à la transition du niveau excité vers le niveau fondamental.

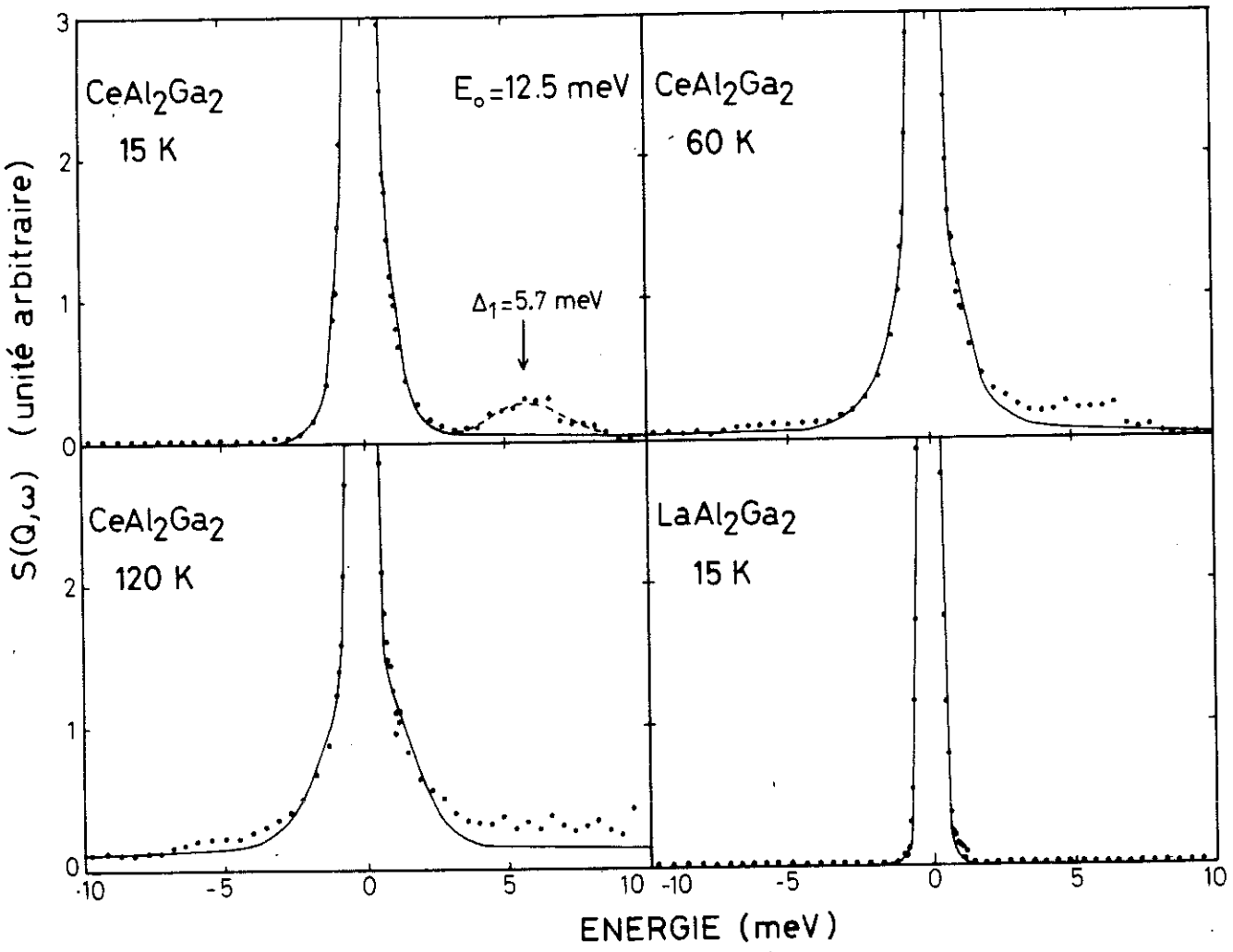


Figure II-20 : Variation de la réponse spectrale des composés $CeAl_2Ga_2$ et $LaAl_2Ga_2$ en fonction de l'énergie, pour une énergie incidente E_0 = 12,5 meV et à différentes températures.

Avec une plus grande énergie incidente (50 meV), on observe une large transition, relativement plus intense que la première, constituée principalement d'une transition centrée sur Δ_2 = 10,5 meV (122 K) à laquelle s'ajoute une contribution, plus faible, comblant en partie l'espace entre elle et le pic élastique, et pouvant correspondre à la première transition Δ_1 (Fig. II-21). Comme pour cette dernière, la deuxième transition possède les mêmes caractéristiques relatives à sa variation en fonction de la température et de l'angle de diffusion. Par contre, le spectre correspondant avec $LaAl_2Ga_2$ présente de faibles transitions dans la même gamme d'énergie, que l'on peut attribuer aux phonons. En effet, contrairement aux excitations de champ cristallin, leur intensité augmente avec l'angle de diffusion. Néanmoins, ces contributions sont faibles et n'entrent probablement que pour quelques pourcents dans la diffusion observée dans $CeAl_2Ga_2$. Nous les avons donc négligées.

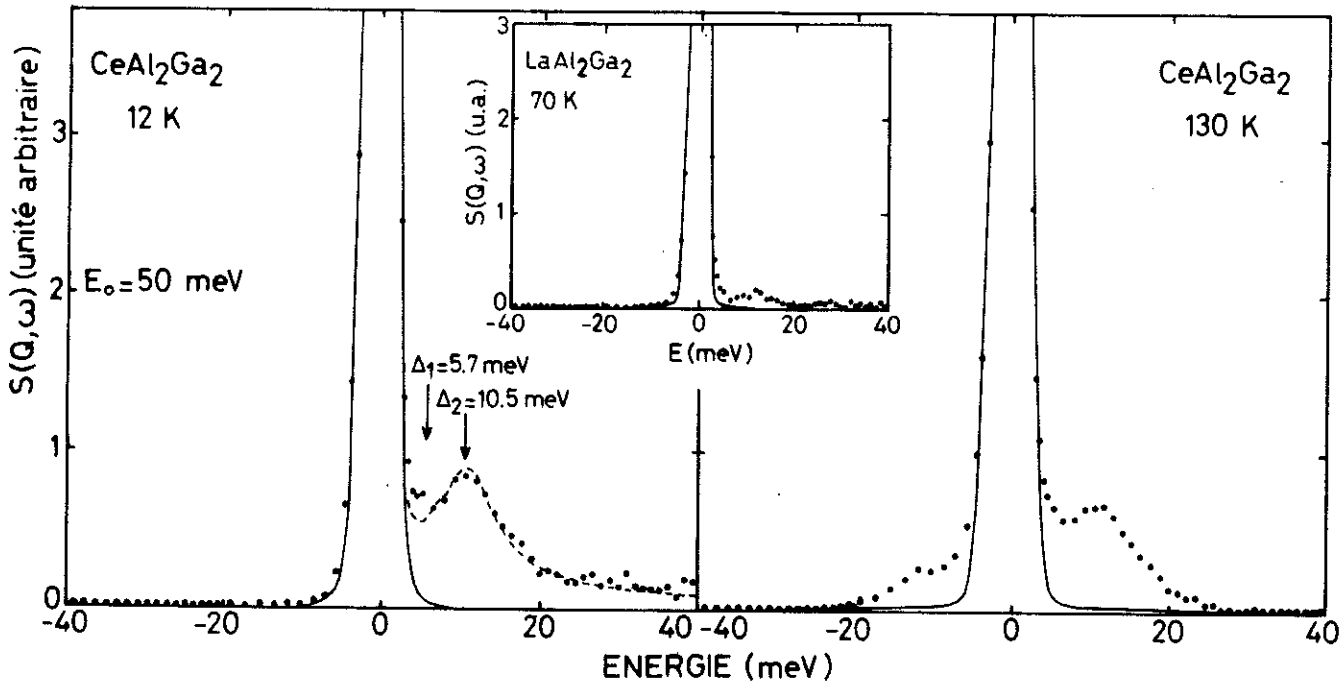


Figure II-21 : Variation de la réponse spectrale des composés $CeAl_2Ga_2$ et $LaAl_2Ga_2$ en fonction de l'énergie, pour une énergie incidente E_0 = 50 meV et à différentes températures.

En ce qui concerne la largeur des deux transitions observées (3,5 et 6 meV), elles sont sensiblement plus grandes que les largeurs "naturelles", c'est-à-dire celles des pics élastiques obtenus sur $LaAl_2Ga_2$, soit respectivement 0,6 meV et 2,9 meV pour des énergies incidentes de 12,5 et 50 meV. Cet élargissement est principalement dû au couplage avec la bande de conduction (Becker 1977). Par ailleurs, dans $CeAl_2Ga_2$, et pour une énergie incidente de 12,5 meV, on observe dans le pied du pic élastique une contribution quasi-élastique, de largeur Γ_{qel} croissant avec la température (voir tableau II-15). Ce comportement est souvent observé dans les composés du cérium présentant un effet Kondo, comme $CeAl_2$ ou $CeCu_2Si_2$ (Horn 1981b).

Bien que nous n'ayons pas fait une étude systématique de la variation thermique de cette contribution, qui devrait suivre à basse température une loi en $T^{1/2}$, nous pouvons faire une estimation de la valeur de Γ_0 à 0 K, valeur qui permet d'évaluer la température de Kondo $T_K \sim \frac{1}{2}\Gamma_0$. Dans $CeAl_2Ga_2$, T_K peut ainsi être estimé à ~ 6 K.

Les principaux résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau II-15. L'existence de deux transitions de champ cristallin Δ_1 et Δ_2 a été mise en évidence. Celles-ci correspondent à des excitations entre le niveau fondamental et les deux doublets excités de l'ion cérium. Aucune transition entre les deux niveaux excités eux-mêmes n'a pu être observée par peuplement du premier niveau excité, le pic correspondant devant se situer à une énergie de ~ 56 K, c'est-à-dire une valeur très voisine de Δ_1. Les deux transferts Δ_1 et Δ_2 ne permettent pas, seuls, une détermination complète du schéma de champ cristallin dans $CeAl_2Ga_2$, puisque la symétrie tétragonale entraîne l'existence de trois paramètres. Mais ces résultats seront repris plus loin en relation avec d'autres résultats obtenus sur monocristal.

TABLEAU II-15 : Principales caractéristiques des spectres de diffusion inélastique de neutrons dans $CeAl_2Ga_2$.

Energie incidente (meV)	12,5	50
Largeur naturelle (meV)	0,6	2,9
Transition Δ_1		
Energie (meV)	5,7	- 5,5
(K)	66	- 64
Largeur (meV)	3,5	6
Transition Δ_2		
Energie (meV)		10,5
(K)		122
Largeur (meV)		6
Largeur de la raie quasi-élastique (meV)		non observée
à 15 K	1,6	
à 60 K	2,6	
à 120 K	2,8	

II-C-6 - RESULTATS DE LA DIFFRACTION NEUTRONIQUE

Une expérience de diffraction neutronique a été effectuée sur le multidétecteur du réacteur Siloé (C.E.N.G.), en collaboration avec V. Nguyen et J. Rossat-Mignot. La longueur d'onde des neutrons incidents était λ = 2,483 Å. Le lingot polycristallin de $CeAl_2Ga_2$ a été réduit en poudre dans le but d'éviter les orientations préférentielles. Deux spectres ont été enregistrés, l'un à 31,5 K et l'autre à 3,6 K.

Le spectre obtenu à 31,5 K (voir figure II-22), c'est-à-dire dans le domaine paramagnétique, est caractéristique de la seule diffusion nucléaire et ne présente que des pics de Bragg associés à la structure tétragonale de type $ThCr_2Si_2$. Les paramètres de la maille élémentaire, à cette température, sont : a = 4,203 ± 0,003 Å et c = 10,955 ± 0,002 Å. En utilisant les longueurs de Fermi b_{Ce} = 0,476, b_{Al} = 0,345 et b_{Ga} = 0,72 (10^{-12}cm) le meilleur accord entre les intensités calculées et observées est obtenu pour une valeur de z = 0,387 (facteur de confiance R = 8 %) (voir tableau II-16).

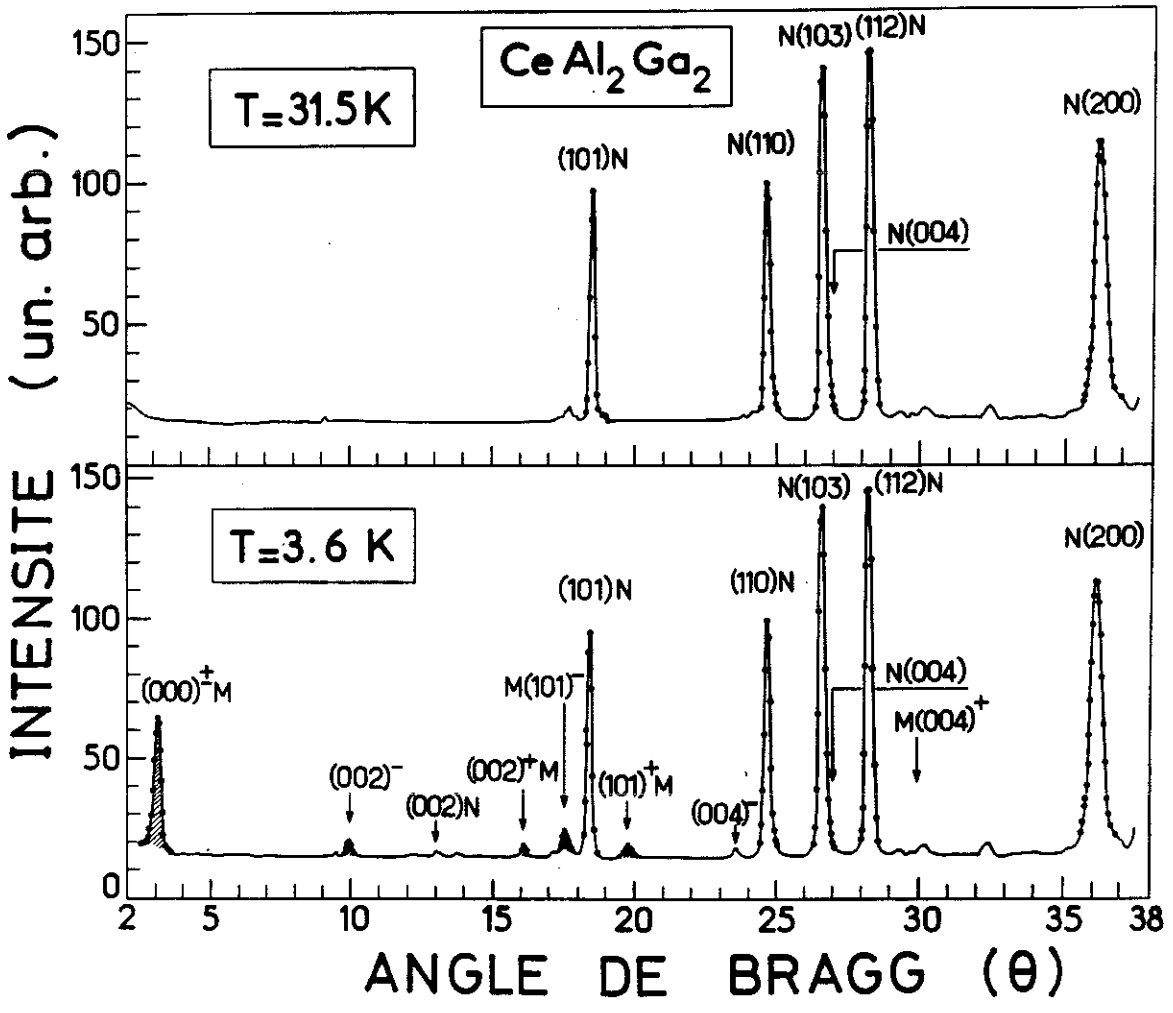


Figure II-22 : Diagrammes de diffraction des neutrons pour le composé $CeAl_2Ga_2$, à 31,5 K et à 3,6 K.

TABLEAU II-16 : Intensités, calculées et observées, des raies nucléaires du composé $CeAl_2Ga_2$ à 31,5 K.

h k l	I_{obs} (barn)	I_{calc} (barn)
0 0 2	0,036	0,025
1 0 1	3,13	3,07
1 1 0	6,16	6,91
1 0 3 0 0 4	12,04	12,14
1 1 2	14,44	15,67
2 0 0	30,67	27,5
1 1 4	18,60	20,28

A basse température (3,6 K) le diagramme de diffraction présente des raies supplémentaires provenant de l'ordre magnétique (voir figure II-22). Ces raies s'indexent à l'aide du vecteur de propagation $\vec{Q} = (0, 0, \tau)$ avec $\tau = 0,458 \pm 0,003$. La valeur de τ est indépendante de la température. A partir de la variation thermique des raies magnétiques (0 0 τ) et (0 0 2-τ), la température d'ordre $T_N = 9 \pm 1$ K est obtenue, en bon accord avec les mesures précédentes (figure II-23).

La présence des raies de type (0 0 τ) et (0 0 2-τ) implique que la direction des moments magnétiques n'est pas parallèle à l'axe $\vec{c}$. Plus précisément, dans l'hypothèse d'une structure colinéaire, le meilleur accord entre intensités calculées et observées (facteur de confiance $R_m = 15$ %) est obtenu pour des moments magnétiques contenus dans le plan de base (voir tableau II-17).

Dans cette hypothèse, la structure magnétique de $CeAl_2Ga_2$ serait alors constituée d'un empilement de plans ferromagnétiques le long de l'axe $\vec{c}$, les moments magnétiques, perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$, étant modulés en amplitude. La valeur maximale des moments serait alors $M_{max} = 1,7 \pm 0,1\ \mu_B$, leur direction précise dans le plan de base ne pouvant être déterminée à partir d'une expérience sur poudre.

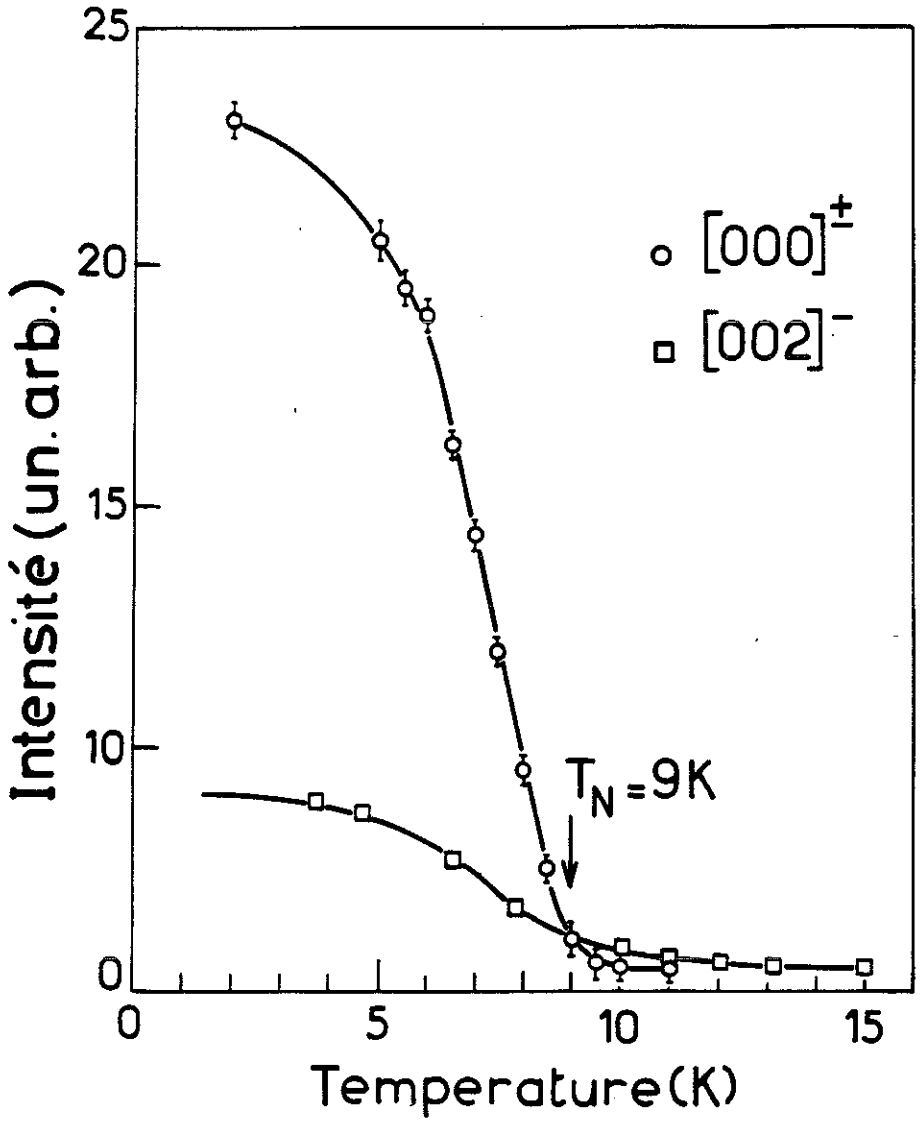


Figure II-23 : Variation thermique des intensités des raies magnétiques (0 0 τ) et (0 0 2-τ) pour le composé $CeAl_2Ga_2$.

Une autre structure, conduisant au même diagramme de diffraction, est envisageable, à savoir une structure hélimagnétique dans laquelle les moments magnétiques, toujours contenus dans le plan de base, tourneraient d'un angle de ~ 82° d'un plan à l'autre le long de l'axe $\vec{c}$. Dans ce cas, le module des moments serait constant et égal à $M_0 = M_{max}/\sqrt{2} = 1,18 \pm 0,07\ \mu_B$.

Notons que la composante ferromagnétique observée à partir des mesures d'aimantation (voir chap. II-C-7), n'a pas été détectée, conduisant à une contribution trop faible devant l'intensité des raies nucléaires.

Une analyse plus complète de la structure magnétique de $CeAl_2Ga_2$ sera présentée plus loin (chap. II-C-8), en relation avec l'ensemble des propriétés magnétiques de ce composé.

TABLEAU II-17 : Intensités magnétiques calculées et observées du composé $CeAl_2Ga_2$ à T = 3,6 K.

$\vec{h} = \vec{H} \pm \vec{\tau}$	I_{obs} (barn)	I_{cal} (barn)
$(0\ 0\ 0)^{\pm}$	0,099	0,104
$(0\ 0\ 2)^{-}$	0,112	0,100
$(0\ 0\ 2)^{+}$	0,098	0,095
$(1\ 0\ 1)^{-}$	0,213	0,192
$(1\ 0\ 1)^{+}$	0,251	0,221
$(0\ 0\ 4)^{-}$	0,078	0,078
$(1\ 1\ 0)^{\pm}$ $(1\ 0\ 3)^{-}$	0,405	0,397
$(1\ 0\ 3)^{+}$	0,201	0,25
$(1\ 1\ 2)^{-}$	0,250	0,190
$(1\ 1\ 2)^{+}$ $(0\ 0\ 4)^{+}$	0,267	0,267

II-C-7 - MESURES MAGNETIQUES

Mesures sur polycrystal

Nous avons représenté sur la figure II-24 quelques variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour des températures comprises entre 1,5 K et 12 K. A basse température, les isothermes présentent deux régimes caractéristiques :

a - En champ faible, un comportement ferromagnétique est observé (encart (a) de la figure II-24), l'aimantation spontanée déduite des plots d'Arrott est faible (~ 0,1 μ_B à 3 K) et disparaît à la température d'ordre T_N = 8,5 K.

b - En champ plus élevé une transition métamagnétique apparaît au voisinage de 35 kOe (à 1,5 K) ; le champ critique dépend légèrement de la température et la transition disparaît au voisinage de 7 K.

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss au dessus de 55 K (encart (b) de la figure II-24). Le moment paramagnétique effectif vaut $\mu_{eff} = 2{,}51\ \mu_B$, valeur très proche de celle de l'ion libre Ce^{3+}. La température de Curie paramagnétique, déduite de la pente haute température, vaut $\theta_p = -17$ K.

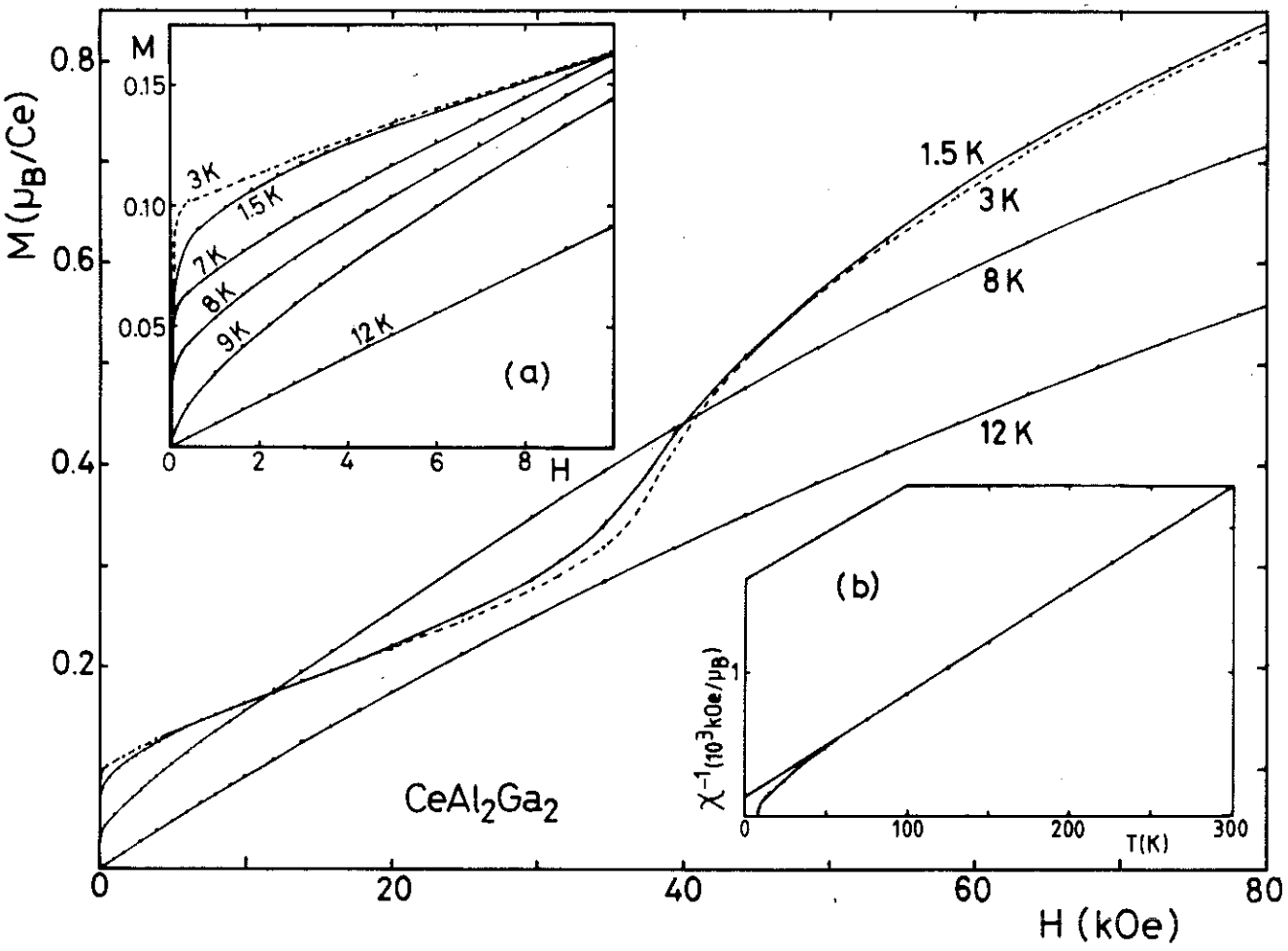


Figure II-24 : Variations isothermes de l'aimantation, d'un polycristal de $CeAl_2Ga_2$, en fonction du champ magnétique appliqué, pour différentes températures.
Encarts : (a) - Détail de la zone en champs faibles
(b) - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de $CeAl_2Ga_2$.

A basse température, l'inverse de la susceptibilité s'écarte de la loi de Curie-Weiss et tend vers zéro à la température d'ordre magnétique $T_N = 8,5 \pm 0,5$ K.

Mesures d'aimantation sur monocristal

Nous avons effectué des mesures d'aimantation sur un petit échantillon monocristallin (m = 34,54 mg) à l'aide du magnétomètre à SQUID du laboratoire, pour des températures comprises entre 1,5 K et 300 K, jusqu'à des champs magnétiques de 63 kOe et pour les trois principales directions cristallographiques de la maille tétragonale.

Les courbes à basse température obtenues avec un champ magnétique perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ présentent deux régimes distincts (voir Fig. II-25) :

- A bas champ, on observe un comportement ferromagnétique avec une faible aimantation spontanée (~ 0,1 μ_B et ~ 0,16 μ_B à 1,5 K selon les axes [110] et [100], respectivement). On peut noter que l'aimantation selon [110] croît initialement plus vite que celle selon [100], et devient supérieure à celle-ci dès que le champ dépasse 2 kOe ; ce comportement à très bas champ est probablement lié au type de structure magnétique très particulier de $CeAl_2Ga_2$ (voir plus loin).

- En champ plus élevé (H > 15 kOe) on observe un comportement de type antiferromagnétique, avec une transition métamagnétique pour un champ critique H_c ~ 38 kOe à 1,5 K selon les deux axes. Ce champ diminue légèrement quand la température augmente, en même temps que l'amplitude de la transition se réduit, cette dernière disparaissant vers 7 K.

Au-dessus de la transition, l'aimantation continue à croître notablement, avec une anisotropie en faveur de l'axe [110]. Elle atteint ~ 1,1 μ_B pour un champ de 65 kOe à 1,5 K selon [110] (~ 1 μ_B selon [100]), valeur encore inférieure à celle du moment magnétique déterminé par diffraction neutronique. A plus haute température, l'axe [110] reste toujours axe de facile aimantation, y compris au-dessus de la température d'ordre.

En revanche, selon l'axe $\vec{c}$ et à 1,5 K, la courbe d'aimantation ne présente pas de transition métamagnétique ni d'aimantation spontanée (voir Figure II-25). Elle croît progressivement avec le champ et atteint 0,24 μ_B à 63 kOe.

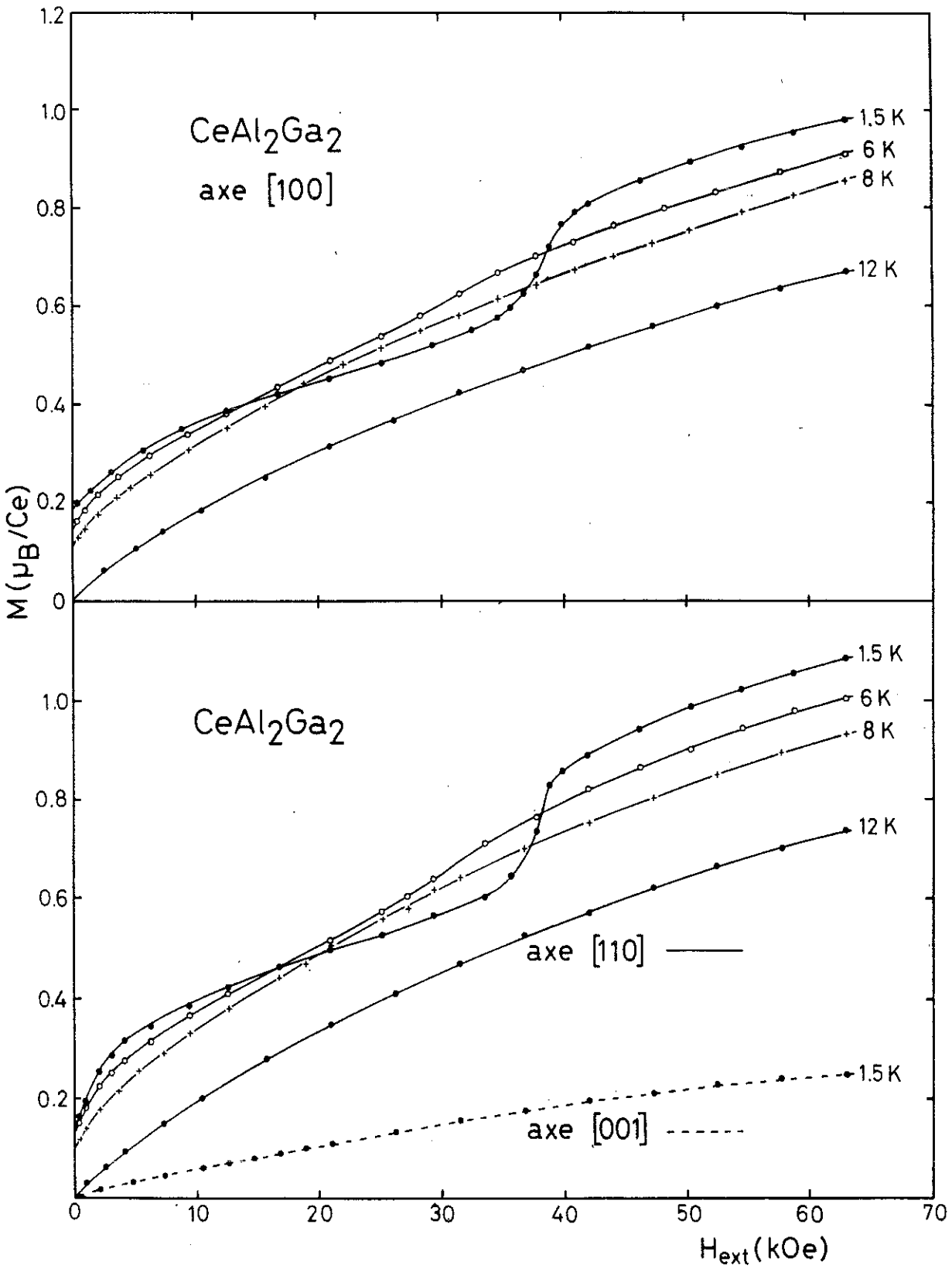


Figure II-25 : Variations isothermes de l'aimantation, d'un monocristal de $CeAl_2Ga_2$, en fonction du champ appliqué selon les directions [100], [110] et [001] pour différentes températures.

En conclusion, les mesures d'aimantation sur monocristal confirment celles effectuées sur polycristal, à savoir comportement ferromagnétique à bas champ, antiferromagnétique à haut champ, en apportant toutefois deux informations supplémentaires importantes :

- la composante ferromagnétique se situe dans le plan de base de la structure tétragonale,

- l'anisotropie magnétocristalline est en faveur du plan de base, l'axe [110] étant axe de facile aimantation ; une faible anisotropie est présente dans le plan de base, directement liée au paramètre de champ cristallin B_4^4.

Mesures de susceptibilité sur monocristal

Malgré la petite taille de l'échantillon monocristallin, nous avons pu effectuer des mesures de susceptibilité selon les trois axes principaux jusqu'à 300 K. Les résultats sont reportés sur la figure II-26. A haute température, la susceptibilité χ suit une loi de Curie-Weiss, l'axe $\vec{c}$ étant défavorisé par rapport au plan de base. La variation de $1/\chi$ est linéaire au-dessus de 150 K, les pentes conduisant à des moments effectifs de 2,54 μ_B selon [100] et [001], valeur très proches de celle de l'ion libre. Les températures de Curie paramagnétiques valent respectivement - 59 K et + 4 K selon [001] et [110], cet écart étant directement lié au paramètre de champ cristallin B_2^0 (voir paragraphe suivant). Notons que, dans un système à symétrie tétragonale les susceptibilités mesurées selon [100] et [110] doivent être identiques. Cette égalité n'est pas parfaitement réalisée dans $CeAl_2Ga_2$, compte tenu des larges incertitudes expérimentales à haute température. L'écart entre les deux axes s'amenuise cependant quand la température diminue.

A basse température, l'anisotropie en faveur de plan de base s'accentue. On observe en particulier une large anomalie selon l'axe [001] autour de 30 K, anomalie qui doit s'expliquer par les effets de champ cristallin. On verra en effet que son importance dépend de la position exacte des niveaux excités.

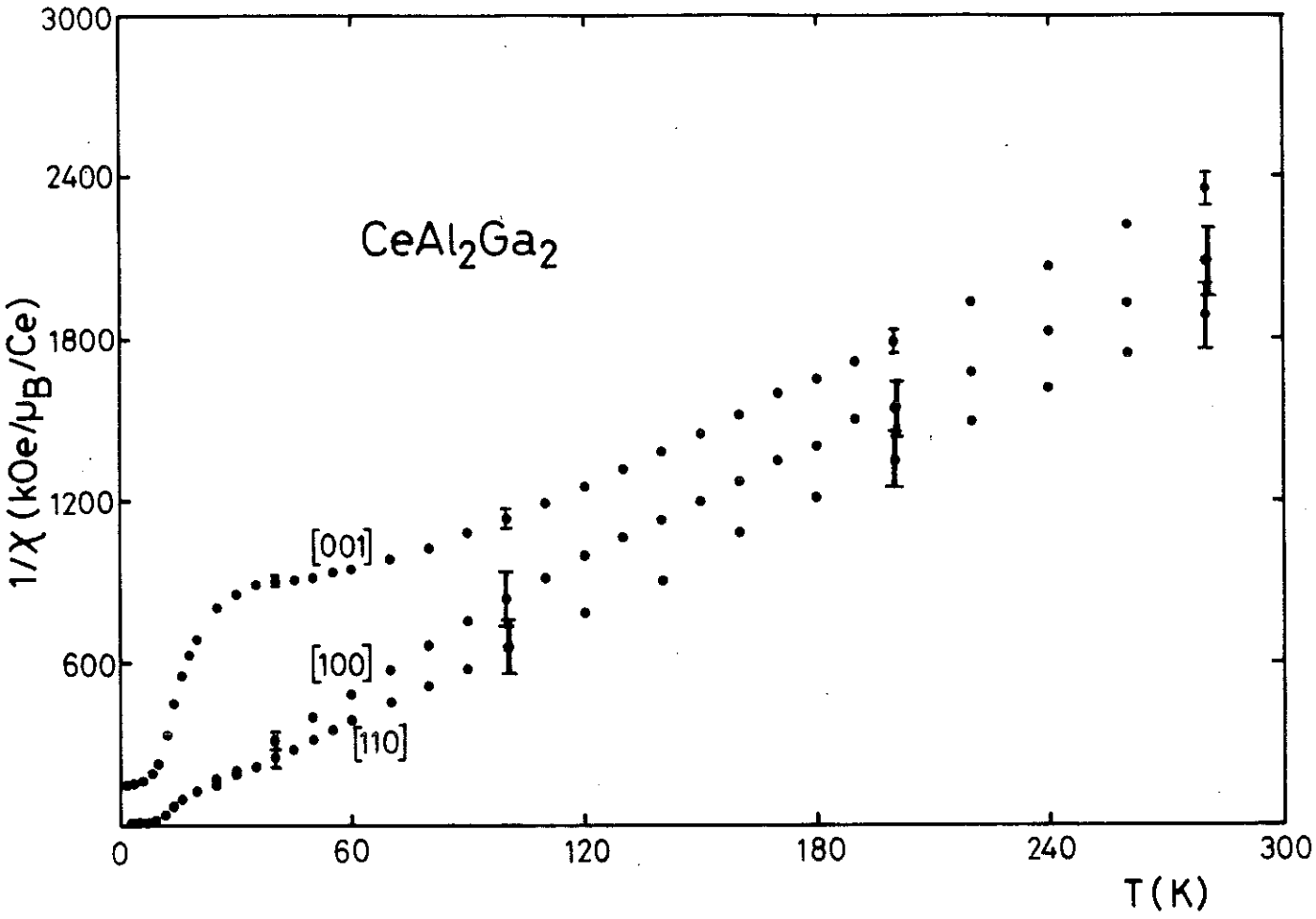


Figure II-26 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité d'un monocristal de $CeAl_2Ga_2$ suivant les trois directions [001], [100] et [110].

II-C-8 - ANALYSE DES RESULTATS : DETERMINATION DU CHAMP CRISTALLIN

A partir des résultats de spectroscopie neutronique et des mesures magnétiques sur monocristal, nous avons cherché à déterminer les paramètres du champ cristallin décrivant le mieux l'ensemble des propriétés observées. L'anisotropie de la susceptibilité à haute température permet tout d'abord de déterminer directement le paramètre de champ cristallin d'ordre 2, B_2^0 (expression I-13). Dans $CeAl_2Ga_2$ la différence $\Delta\theta_p$ entre les températures de Curie paramagnétiques mesurées parallèlement et perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$ s'écrit :

$$\Delta\theta_p = -\frac{3}{10}(2J-1)(2J+3)B_2^0 = -\frac{48}{5}B_2^0$$

A partir des courbes présentées sur la figure II-26, nous obtenons une valeur de $\Delta\theta_p$ égale à - 63 K si l'on considère les directions [001] et [110], soit B_2^0 = 6,6 K. Cependant, comme expliqué précédemment, les mesures effectuées selon l'axe [100] diffèrent sensiblement de celles obtenues selon [110] et conduisent à une valeur de θ_p de - 22 K. La valeur de B_2^0 déduite vaut dans ce cas B_2^0 = 3,9 K. En l'absence de mesures plus précises, nous considèrerons donc que le paramètre de champ cristallin B_2^0 est compris entre 3,9 K et 6,6 K.

Connaissant le paramètre B_2^0 l'observation des deux transitions, Δ_1 = 66 K et Δ_2 = 122 K par spectroscopie neutronique permet en principe de déterminer les deux paramètres restant B_4^0 et B_4^4. Cependant plusieurs solutions sont possibles. En effet si la diffusion inélastique de neutrons fournit les positions relatives des différents niveaux d'énergies, elle ne permet pas une détermination directe de la composition des niveaux ; plus précisément dans le cas du cérium le doublet Γ_6 (état $|\pm\frac{1}{2}\rangle$) peut être soit l'état fondamental soit le premier niveau excité ou encore le deuxième.

A partir des relations I-10, on peut éliminer immédiatement la troisième configuration, qui n'est possible que pour des valeurs de B_2^0 comprises entre - 6,6 K et - 1,9 K, valeurs très éloignées du domaine permis.

La deuxième configuration peut être aussi facilement éliminée par comparaison avec les résultats de susceptibilité. En effet cette configuration n'est possible que pour des valeurs de B_2^0 comprises entre - 4,6 K et 4,1 K. Les seules valeurs compatibles avec l'anisotropie de susceptibilité observée à haute température sont voisines de 4 K ; pour cette valeur l'étagement des niveaux de champ cristallin obtenu par spectroscopie neutronique est reproduit pour B_4^0 = 0,29 K et B_4^4 = 0,53 K. La variation thermique de $\frac{1}{\chi}$ selon les axes [001] et [100] peut alors être calculée (Figure II-27(a)) : le comportement est très éloigné de l'expérience à basse température ce qui exclut cette configuration.

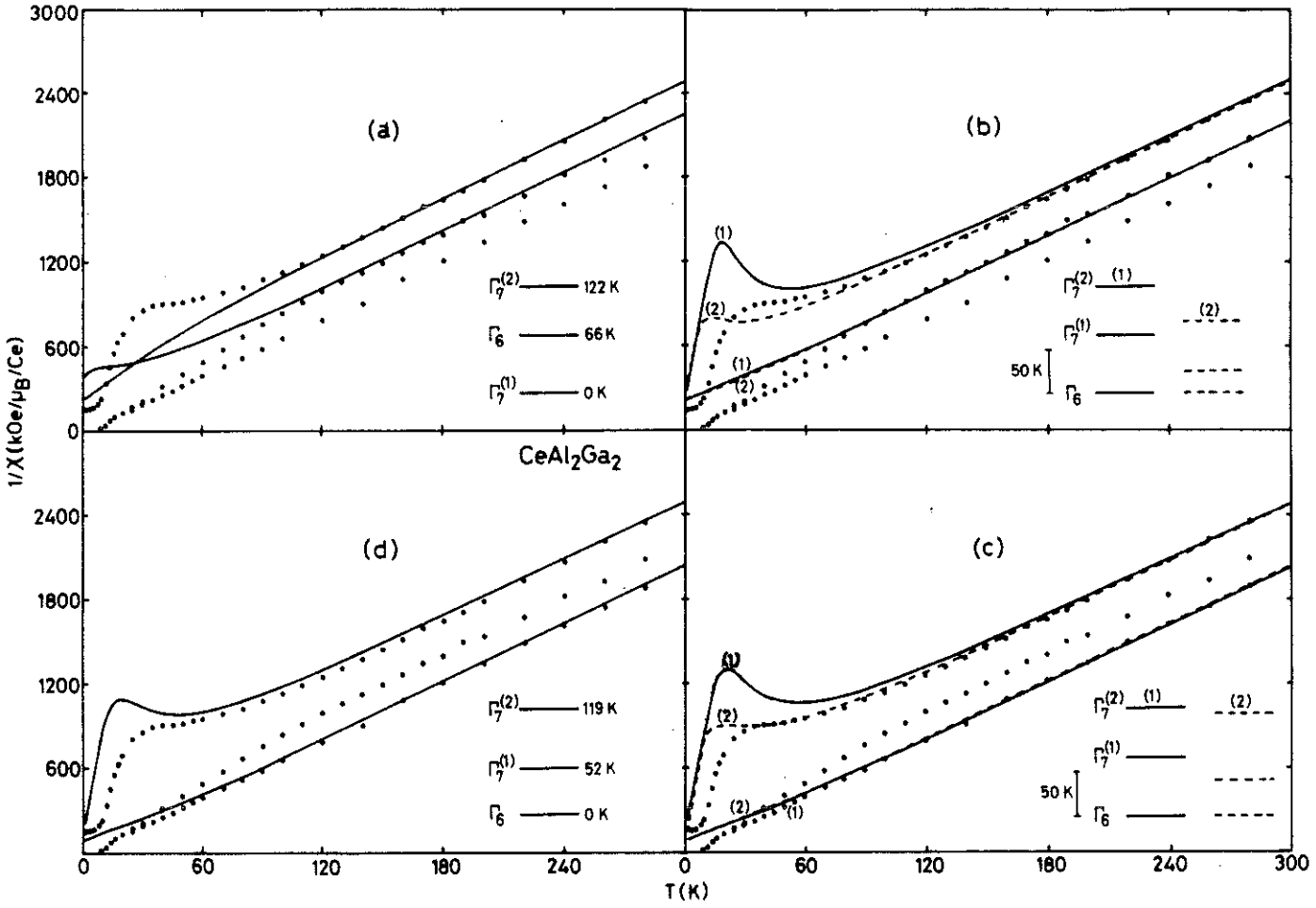


Figure II-27 : Calcul de l'inverse de la susceptibilité pour différents schémas de champ cristallin (les points sont les valeurs expérimentales) ; la solution (d) est la plus vraisemblable.

(a) : $B_2^0 = 4$ K $B_4^0 = 0,29$ K $B_4^4 = 0,53$ K $\theta^* = -30$ K

(b) : b_1 $B_2^0 = 4$ K $B_4^0 = -0,25$ K $B_4^4 = 1$ K $\theta^* = -30$ K

b_2 $B_2^0 = 4$ K $B_4^0 = -0,03$ K $B_4^4 = 0,76$ K $\theta^* = -30$ K

(c) : c_1 $B_2^0 = 6,46$ K $B_4^0 = -0,09$ K $B_4^4 = 0,13$ K $\theta^* = -11$ K

c_2 $B_2^0 = 6,46$ K $B_4^0 = -0,006$ K $B_4^4 = 0,02$ K $\theta^* = -11$ K

(d) : $B_2^0 = 6,46$ K $B_4^0 = -0,046$ K $B_4^4 = 0,13$ K $\theta^* = -11$ K

La seule solution reste donc la configuration où le doublet Γ_6 (état $|\pm\frac{1}{2}>$) est l'état fondamental ce qui se produit pour des valeurs de B_2^0 comprises entre 2,48 K et 6,47 K.

L'intersection des deux domaines de validité compatibles avec l'anisotropie de la susceptibilité d'une part, et un état fondamental Γ_6 d'autre part, est donc : 3,9 K $\leq B_2^0 \leq$ 6,47 K. Dans ce domaine et pour chaque valeur de B_2^0 on peut déduire les valeurs de B_4^0 et de B_4^4 ainsi que la valeur du paramètre θ qui représente le mélange entre les états $|\pm\frac{3}{2}>$ et $|\pm\frac{5}{2}>$ (Figure II-28).

Nous avons représenté sur la figure (II-27 (b) et (c)) les variations calculées de $\frac{1}{\chi}$ pour les deux solutions extrêmes (B_2^0 = 4 K et B_2^0 = 6,46 K). La caractéristique essentielle de ces courbes est la présence selon l'axe $\vec{c}$ d'un maximum de $\frac{1}{\chi}$ à basse température. Ce maximum correspond à un régime intermédiaire entre :

- Le régime haute température où les trois doublets sont peuplés et où le moment effectif vaut 2,54 μ_B (valeur de l'ion libre Ce^{3+}) ;
- Le régime basse température où seul le niveau Γ_6 est peuplé et où le moment effectif apparent associé vaut 0,74 μ_B, cette valeur conduisant à une variation thermique de $\frac{1}{\chi}$ beaucoup plus rapide qu'à haute température.

Ce maximum s'atténue quand l'écart entre Γ_6 et le premier excité $\Gamma_7^{(1)}$ diminue comme on peut le voir sur la figure II-27 (b) et (c) (solution 2). Une forme de courbe très proche de la variation expérimentale correspondrait à une valeur de B_4^0 pratiquement nulle mais conduirait à un écart $\Delta_1 = E(\Gamma_7^{(1)}) - E(\Gamma_6)$ de l'ordre de 30 K à 40 K.

Par ailleurs le décalage à haute température entre les variations de $\frac{1}{\chi}$ calculées et observées permet d'évaluer le coefficient d'échange bilinéaire $\theta^* = nC$ qui vaut respectivement - 30 K et - 11 K pour les deux solutions extrêmes. Cette dernière valeur semble nettement plus réaliste que la première compte tenu de la température d'ordre ($T_N \simeq 9$ K). La meilleure solution semble donc se situer pour des valeurs de B_2^0 proche de 6,46 K. Le meilleur accord avec d'une part les transferts d'énergie observés par spectroscopie neutronique et d'autre part l'anisotropie de la susceptibilité est obtenu pour les paramètres suivants (Figure II-27 (d)) :

B_2^0 = 6,46 K B_4^0 = - 0,046 K B_4^4 = 0,13 K θ^* = - 11 K

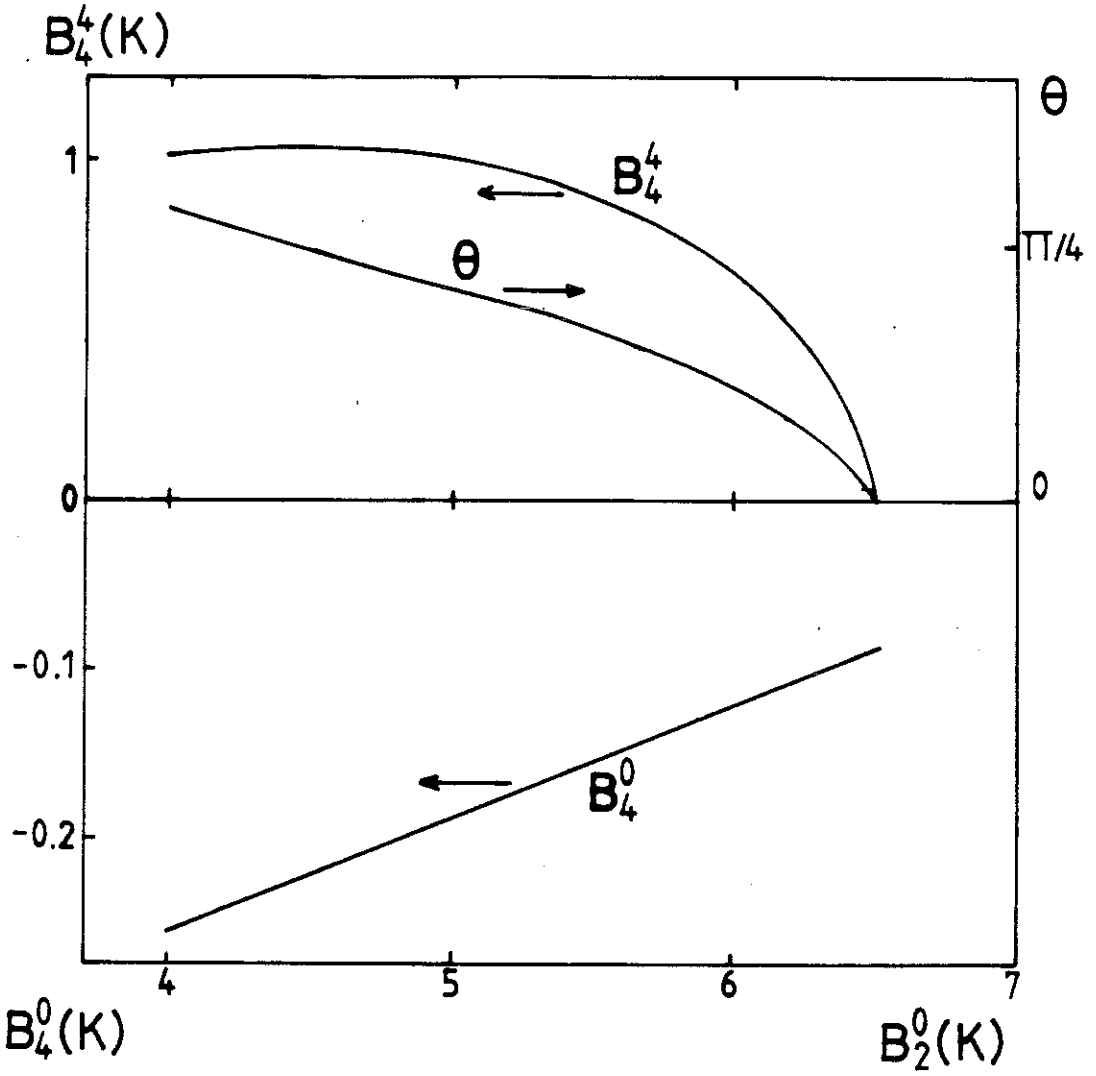


Figure II-28 : Variation des paramètres B_4^0, B_4^4 et θ pour un B_2^0 compris entre 3,9 K et 6,6 K.

Cette solution présente cependant l'inconvénient de ne pas rendre compte de manière satisfaisante des intensités des excitations observées aux neutrons. En effet elle implique un paramètre θ voisin de zéro (Figure II-28) ce qui conduit à une intensité beaucoup plus grande pour le transfert Δ_1 que Δ_2 (voir Figure I-8) ce qui ne semble pas le cas expérimentalement.

La connaissance des paramètres de champ cristallin nous permet maintenant de discuter quantitativement les processus d'aimantation dans l'état ordonné ; sur la figure II-29 nous avons reporté la courbe théorique obtenue à 1,5 K selon l'axe [110] pour les paramètres de champ cristallin précédents et pour un paramètre d'échange $\theta^* = 10$ K, valeur nécessaire pour rendre compte de la température d'ordre dans un modèle à un ion ; cette courbe correspond au cas où le composé serait ferromagnétique.

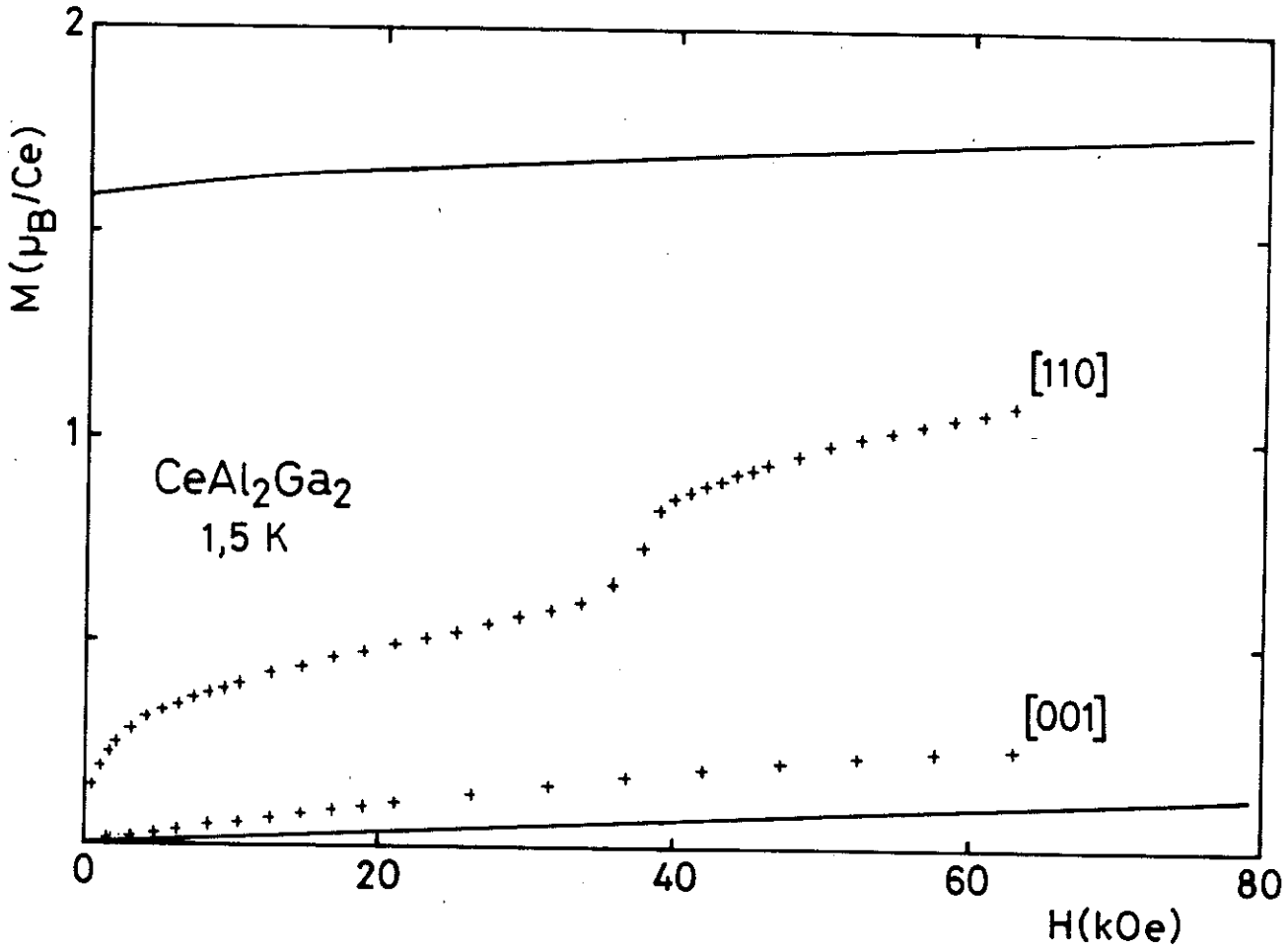


Figure II-29 : Variations de l'aimantation de $CeAl_2Ga_2$ en fonction du champ magnétique appliqué selon les directions [110] et [001] pour une température de 1,5 K.

\+ Points expérimentaux

— courbe calculée avec les paramètres $B_2^0 = 6,46$ K ; $B_4^0 = -0,046$ K ; $B_4^4 = 0,13$ K ; $\theta^* = 10$ K.

La comparaison avec la variation expérimentale montre clairement que tous les moments magnétiques ne sont pas encore alignés avec le champ au dessus de la transition. On peut donc raisonnablement s'attendre à la présence d'autres transitions pour des champs supérieurs. Cette hypothèse reste à vérifier expérimentalement. Par ailleurs, ce modèle prévoit en champ nul un moment magnétique d'environ 1,55 μ_B, soit légèrement plus que le moment associé à Γ_6 (1,27 μ_B). Ceci indique déjà une purification sensible du niveau fondamental par les interactions d'échange.

II-C-9 - DISCUSSION

Les mesures magnétiques effectuées sur monocristal montrent que :

- L'état fondamental du champ cristallin est le doublet $|\pm\frac{1}{2}>$ dans le domaine paramagnétique.
- Dans le domaine ordonné, les composantes ferromagnétique et antiferromagnétique sont toutes deux dans le plan de base.

A partir de ces éléments nous pouvons reprendre une analyse plus approfondie de la structure magnétique de $CeAl_2Ga_2$. En raison de la faiblesse de la composante ferromagnétique, nous traitons d'abord de la principale contribution : la composante antiferromagnétique. L'existence du doublet fondamental $|\pm\frac{1}{2}>$, associé à un moment magnétique de 1,27 μ_B dans le plan de base, est compatible avec les deux structures citées précédemment. En effet, pour la structure hélimagnétique le moment expérimental atteint la valeur 1,18 μ_B/Ce valeur proche de celle du doublet Γ_6. Dans le cas de la structure colinéaire modulée en amplitude, la structure réelle à basse température doit être de type anti-phase, c'est-à-dire avec des moments égaux, à cause du caractère magnétique de l'état fondamental. Dans ce cas, la valeur observée (1,7 μ_B/Ce) correspond à l'amplitude de la première harmonique A_τ, qui est liée au moment magnétique réel M_0 par la relation $A_\tau = \frac{4}{\pi} M_0$. Nous obtenons ainsi pour M_0 la valeur 1,34 μ_B/Ce, qui est aussi en très bon accord avec celle de l'état fondamental $|\pm\frac{1}{2}>$. Par contre, si l'on considère un niveau fondamental déjà en partie, purifié, avec un moment magnétique de l'ordre de 1,55 μ_B on aboutit à la conclusion d'un moment expérimental sensiblement réduit.

La présence d'une faible composante ferromagnétique dans le plan de base est a priori surprenante. Plusieurs explications peuvent être avancées :

a - Il y a deux phases indépendantes, l'une ferromagnétique et l'autre antiferromagnétique, pratiquement de même énergie. Cette possibilité est plutôt improbable sachant que la valeur de la contribution ferromagnétique est indépendante de l'échantillon.

b - La structure magnétique est la somme des deux composantes. Cependant, ceci conduirait à une structure complexe et inhabituelle.

c - Une troisième hypothèse réconcilie l'ensemble des propriétés magnétiques observées : elle consiste à supposer que le vecteur de propagation est en fait commensurable, la valeur de τ étant bloquée sur $\frac{6}{13} = 0,461$, valeur très proche de celle donnée

précédemment (0,458). En considérant la structure colinéaire antiphase à basse température, la séquence des moments magnétiques est alors (++--++--++--). Cette structure conduit tout naturellement à une composante ferromagnétique $\frac{1}{13} M_0 \sim 0,1\ \mu_B$ à basse température, en très bon accord avec la valeur observée. Cette structure, représentée sur la figure II-30 est assez similaire à celle du thulium métal [Koehler 1962, Richards 1969], ou bien à l'une des phases magnétiques de CeSb (Rossat-Mignod 1977). On peut noter que la forme particulière des courbes d'aimantation en champ faible (H < 3 Kce) et en dessous de 3 K dans le plan de base peut être due à des processus d'aimantation particuliers associés à cette structure magnétique originale.

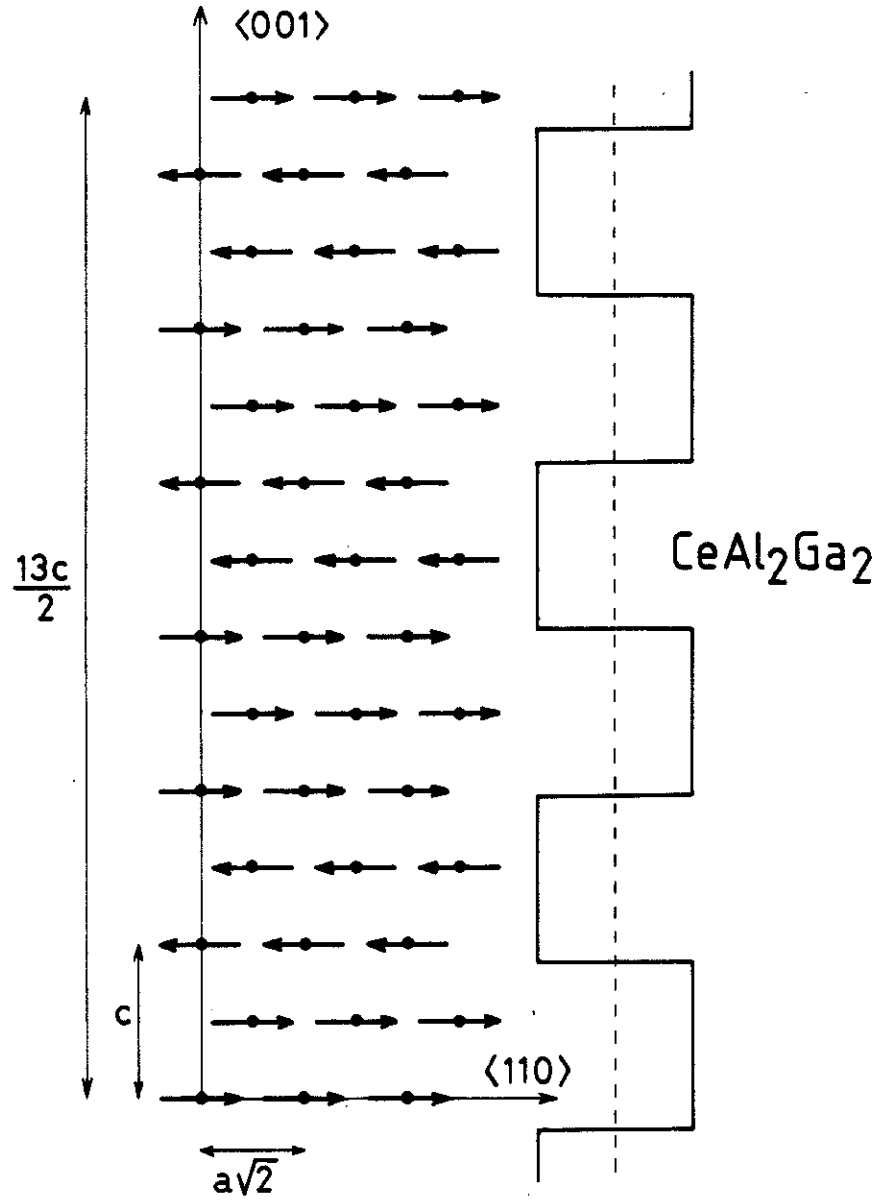


Figure II-30 : Structure magnétique du composé $CeAl_2Ga_2$.

CONCLUSION

Nous avons reporté les principales propriétés, cristallographiques et magnétiques, du composé $CeAl_2Ga_2$ dans le tableau II-18.

TABLEAU II-18 : Principales propriétés de $CeAl_2Ga_2$

Structure cristallographique	Tétragonale de type $ThCr_2Si_2$
Groupe d'espace	I_4/mmm
Paramètre de la maille élémentaire	à 300 K (rayons X) : a = 4,230 Å, c = 11,140 Å ; à 31,5 K (diffraction des neutrons) : a = 4,203 Å, c = 10,955 Å
Température de Curie paramagnétique Polycristal Monocristal [0 0 1] [1 0 0] et [1 1 0]	 - 17 K - 59 K (- 22 K ; 4 K)
Moment effectif	2,53 μ_B
Température de Néel	(8,5 ± 0,5) K
Moment magnétique à 3,6 K	(1,3 ± 0,1) μ_B
Vecteur de Propagation	$(0\ 0\ \frac{6}{13})$

Toutes les propriétés magnétiques du composé tétragonal $CeAl_2Ga_2$, montrent que, dans ce composé l'ion cérium se comporte principalement comme un ion Ce^{3+} normal, les effets du champ cristallin conduisant à un état fondamental $|\pm\frac{1}{2}>$ (Gignoux 1988a). Cependant quelques questions subsistent encore, concernant l'interprétation quantitative de nos résultats : valeurs exactes des paramètres de champ cristallin et du coefficient d'échange θ^*, intensité des excitations observées par spectroscopie neutronique, valeur calculée du moment magnétique... Une conclusion définitive sur l'importance de l'effet Kondo dans $CeAl_2Ga_2$ est encore prématurée, ses effets n'apparaissant pas très marqués.

Les mesures d'aimantation et de diffraction neutronique montrent que le composé $CeAl_2Ga_2$ présente une structure magnétique originale en dessous de $T_N = 8,5$ K, à savoir une structure colinéaire et commensurable à longue période avec un vecteur de propagation $\vec{Q} = (0, 0, \frac{6}{13})$, correspondant à la séquence (++--++--++--++--) le long de l'axe $\vec{c}$, pour les moments de cérium ; ceux-ci restant perpendiculaires à $\vec{c}$. Cette structure présente, à basse température, une faible composante ferromagnétique et une forte composante antiferromagnétique.

Des expériences de diffraction neutronique sur monocristal sont prévues dans le but de confirmer l'ordre magnétique tout à fait original de ce composé.

TROISIEME PARTIE

PROPRIETES MAGNETIQUES DE QUELQUES COMPOSES TETRAGONAUX RPt_2Si_2 (R = TERRE RARE)

CAS PARTICULIER DU RESEAU KONDO $CePt_2Si_2$

CHAPITRE III-A

COMPOSES TERNAIRES RPt_2Si_2 [R = La, Pr, Nd et Tb]

III-A-1 - INTRODUCTION ET HISTORIQUE

Les composés ternaires de formule RM_2X_2, dans lesquels R est une terre rare, M un métal de transition 3d ou 4d (Fe, Co, Ni, Ru, Rh etc...) et X le silicium ou le germanium, constituent une très vaste famille dont l'étude s'est largement développée au cours des deux dernières décennies (Rieger 1969, Mayer 1973, Ballestracci 1976). Tous ces composés cristallisent dans la structure tétragonale à corps centré de type $ThCr_2Si_2$ et de groupe d'espace I4/mmm (Ban 1965). La principale caractéristique de cette structure réside dans l'empilement ordonné et alterné de plans d'atomes M et de plans d'atomes X le long de l'axe $\vec{c}$ (sites 4d et 4c du groupe d'espace).

Les composés RPt_2Si_2 ont tout d'abord été considérés comme faisant partie de cette famille de composés, avec cependant une distribution aléatoire des atomes de platine et de silicium sur les sites 4d et 4e (Mayer 1977, Rossi 1979). En 1978, Ballestraci et Astier montrent que ces composés cristallisent en fait dans un nouveau type de structure ayant une symétrie tétragonale primitive, sans pouvoir la préciser davantage. En 1984, à partir d'une étude de diffraction neutronique, Laciejewicz et al. concluent à une structure tétragonale primitive de type $CaBe_2Ge_2$ (groupe d'espace P4/nmm) pour $HoPt_2Si_2$. Cette structure est confirmée peu après pour les composés

$CePt_2Si_2$ et $CePt_2Ge_2$ monocristallins (Dommann 1985). Enfin, à partir d'études aux rayons X sur monocristaux des composés RPt_2Si_2 (R = terre rare, U, Th), Hiebl et Rogl (1985) suggèrent que tous ces composés adoptent en fait une structure tétragonale primitive de type $CePt_2Si_2$ (groupe d'espace P4mm ou P4), très proche de celle de type $CaBe_2Ge_2$. L'observation de faibles réflexions (h k 0), avec h+k = 2n+1, prouve l'absence de plan de glissement diagonal, et constitue la principale différence entre les deux types de structures. Cependant, la structure exacte n'a pas pu être déterminée, et elle reste en tout état de cause, très proche de celle de type $CaBe_2Ge_2$.

L'existence de cette variante de la structure de type $ThCr_2Si_2$ apparaît comme une caractéristique commune à d'autres siliciures de terres rares et de métaux 5d, en particulier l'iridium. Les deux types de structure sont même présents dans les composés RIr_2Si_2 (R = La, Ce, Tb, Y) qui adoptent la structure de type $CaBe_2Ge_2$ à haute température, et celle de type $ThCr_2Si_2$ à basse température (Braun 1983, Buffat 1986, Hirjak 1984, Lejay 1983).

Si les propriétés cristallographiques des composés RPt_2Si_2 ont été largement étudiées depuis dix ans, leurs propriétés magnétiques l'ont été beaucoup moins. La caractéristique générale dans la série semble être la faiblesse des interactions d'échange (Hiebl 1985) : Gd- et $TbPt_2Si_2$ s'ordonnent antiferromagnétiquement à 10 K et 6,5 K, respectivement ; les autres composés avec les terres rares lourdes semblent plutôt ferromagnétiques ($T_c < 3$ K) ; quant aux composés avec les terres rares légères, ils ne s'ordonnent pas.

Le composé $CePt_2Si_2$ présente un caractère exotique dans la série : des mesures de susceptibilité sur polycristal indiquent en effet un comportement non magnétique à basse température (Hiebl 1985, Hiebl 1986). Ce caractère exotique est confirmé par une variation anormale de la résistivité électrique qui présente un large maximum vers 40 K (Dommann 1985) ; par contre aucune transition supraconductrice n'a été observée jusqu'à 20 mK. Un ordre antiferromagnétique a d'abord été suggéré dans $CePt_2Si_2$ à $T_N = 6$ K (Palstra 1986(a), Borges 1986) ; cependant, ce résultat a été infirmé peu après par des mesures de susceptibilité sur monocristal (Palstra 1986(b)). Ce composé a fait l'objet d'une partie importante de notre travail de thèse. Il sera présenté à part dans le chapitre III-B.

III-A-2 - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES

Les composés RPt_2Si_2 (R = La, Ce, Pr, Nd, Tb) ont été préparés à partir d'un mélange stoechiométrique des éléments, par fusion dans le four à induction H.F.

Le diagramme de Debye-Scherrer de ces composés, s'indexe bien dans la structure tétragonale primitive de type $CaBe_2Ge_2$, décrite dans le groupe d'espace P4/nmm. Les paramètres de maille obtenus sont en bon accord avec la littérature (Hiebl 1985) ; en suivant l'évolution des paramètres en fonction du rayon ionique de la terre rare, le composé $CePt_2Si_2$ n'apparaît pas spécialement exotique dans la série ; le cérium se comporte donc essentiellement comme un ion trivalent.

La position des atomes dans la maille primitive est donnée dans le tableau III-1.

TABLEAU III-1 : Positions cristallographiques des composés RPt_2Si_2 (structure tétragonale de type $CaBe_2Ge_2$).

Atomes	Sites	Positions
R	2c	$(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ Z_1)$; $(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \bar{Z}_1)$
Pt_I	2c	$(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ Z_2)$; $(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \bar{Z}_2)$
Pt_{II}	2a	$(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ 0)$; $(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ 0)$
Si_I	2c	$(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ Z_3)$; $(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \bar{Z}_3)$
Si_{II}	2b	$(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2})$; $(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2})$

Dans cette structure le paramètre Z des trois sites (2c) dépend du composé considéré. Dans la figure III-1, nous avons comparé les structures de type $ThCr_2Si_2$ et de type $CaBe_2Ge_2$. Ces deux structures sont très proches l'une de l'autre et elles dérivent de la même structure binaire de type $BaAl_4$ où les sites de baryum sont occupés par les atomes R et les sites d'aluminium par les atomes de platine et de silicium (Ban 1965). La seule différence entre elles réside dans la distribution des atomes de platine et de silicium. Nous pouvons décrire les deux structures à l'aide de couches d'atomes d'une seule espèce empilées le long de l'axe $\vec{c}$ de la structure tétragonale. Dans la structure centrée ($ThCr_2Si_2$) l'empilement se fait selon la séquence R-XMX-R, alors que celle-ci est R-MXM-R-XMX-R dans la structure primitive ($CaBe_2Ge_2$). Ces deux types d'empilement conduisent à des polyèdres de coordination différente. Dans la structure centrée tous les atomes M sont situés au centre d'un tétraèdre composé d'atomes X ; inversement tous les atomes X se trouvent dans des sites antiprismatiques, entourés de 4 atomes M et 4 atomes R. Cette distribution caractérise la haute symétrie de la structure de type $ThCr_2Si_2$. Ces caractéristiques sont perdues dans la structure de type $CaBe_2Ge_2$ par suite de l'occupation alternée des sites tétraédriques et antiprismatiques par les atomes M et X.

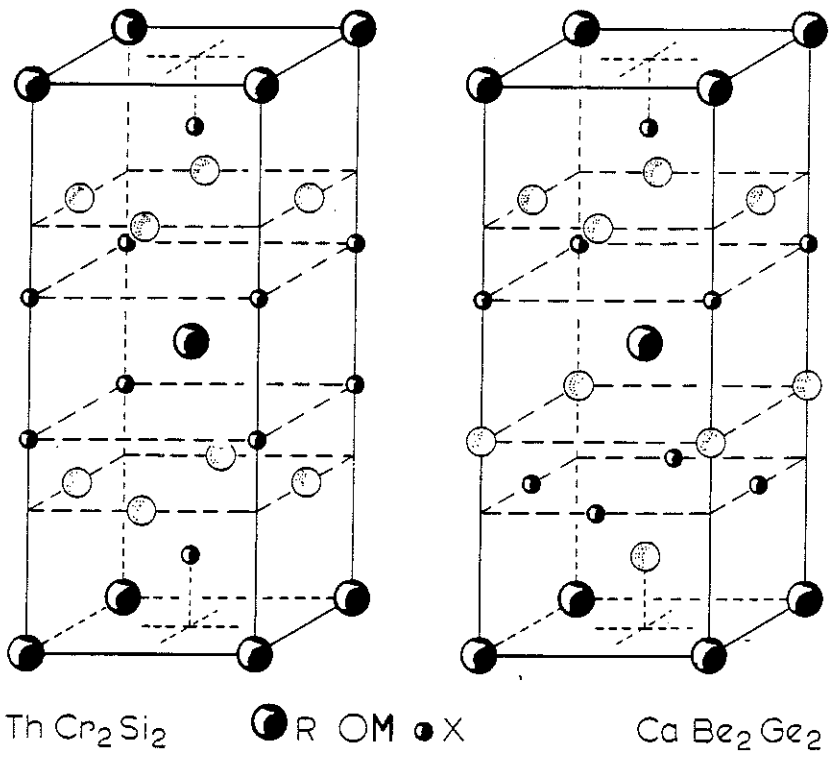


Figure III-1 : Types de structures cristallographiques possibles dans les composés RM_2X_2 (R = terre rare, U, Th ; M = métal 3d, 4d, 5d ; X = Si, Ge). La structure de type $ThCr_2Si_2$ est tétragonale à corps centré, celle de type $CaBe_2Ge_2$ est tétragonale primitive.
La séquence des plans d'atomes M et X est XMX- XMX dans la structure centrée et MXM- XMX dans la structure primitive.

III-A-3 - MESURES DE RESISTIVITE

Des mesures de résistivité électrique dans les composés RPt_2Si_2 avec R = La, Ce, Pr, Nd et Tb, ont été effectuées entre 1,5 K et 300 K. Elles sont reportées sur la figure III-2, à l'exception de $CePt_2Si_2$ qui fera l'objet d'une étude particulière (Chapitre III-B).

La variation thermique de la résistivité de $LaPt_2Si_2$ présente un comportement caractéristique du réseau. A basse température une chute brutale de la résistivité est observée à T_c = 2,2 K, caractéristique d'une transition supraconductrice. Ce phénomène a été confirmé par l'observation d'un comportement diamagnétique sur les courbes d'aimantation en dessous de T_c (H_c = 3 kOe à 1,8 K). Braun (1983) a suggéré que la manifestation de la supraconductivité dans ce type de composé était liée à l'alternance des atomes de platine et de silicium sur les sites adjacents de la structure cristallographique.

L'anomalie remarquable observée sur la variation thermique de la résistivité des composés Pr- et $NdPt_2Si_2$ et la présence d'une hystérésis (figure III-2), dans un domaine de température allant de 25 K à 100 K, sont caractéristiques d'une transformation structurale de type "martensitique". Ce changement de phase sera étudié plus en détail dans le chapitre suivant (III-A-4). Enfin, la variation thermique de la résistivité de $TbPt_2Si_2$ ne présente aucune transformation structurale, mais uniquement une faible anomalie au voisinage de 8,6 K (voir l'encart de la figure III-2). Celle-ci est attribuée à la température d'ordre antiferromagnétique, T_N, de ce composé, en accord avec les propriétés magnétiques présentées plus loin (Section III-A-5).

Il est important de noter que la résistivité résiduelle de tous les composés RPt_2Si_2 étudiés est relativement grande (entre 60 et 400 μΩ-cm) et peut être attribuée à la médiocre qualité métallurgique de nos échantillons polycristallins.

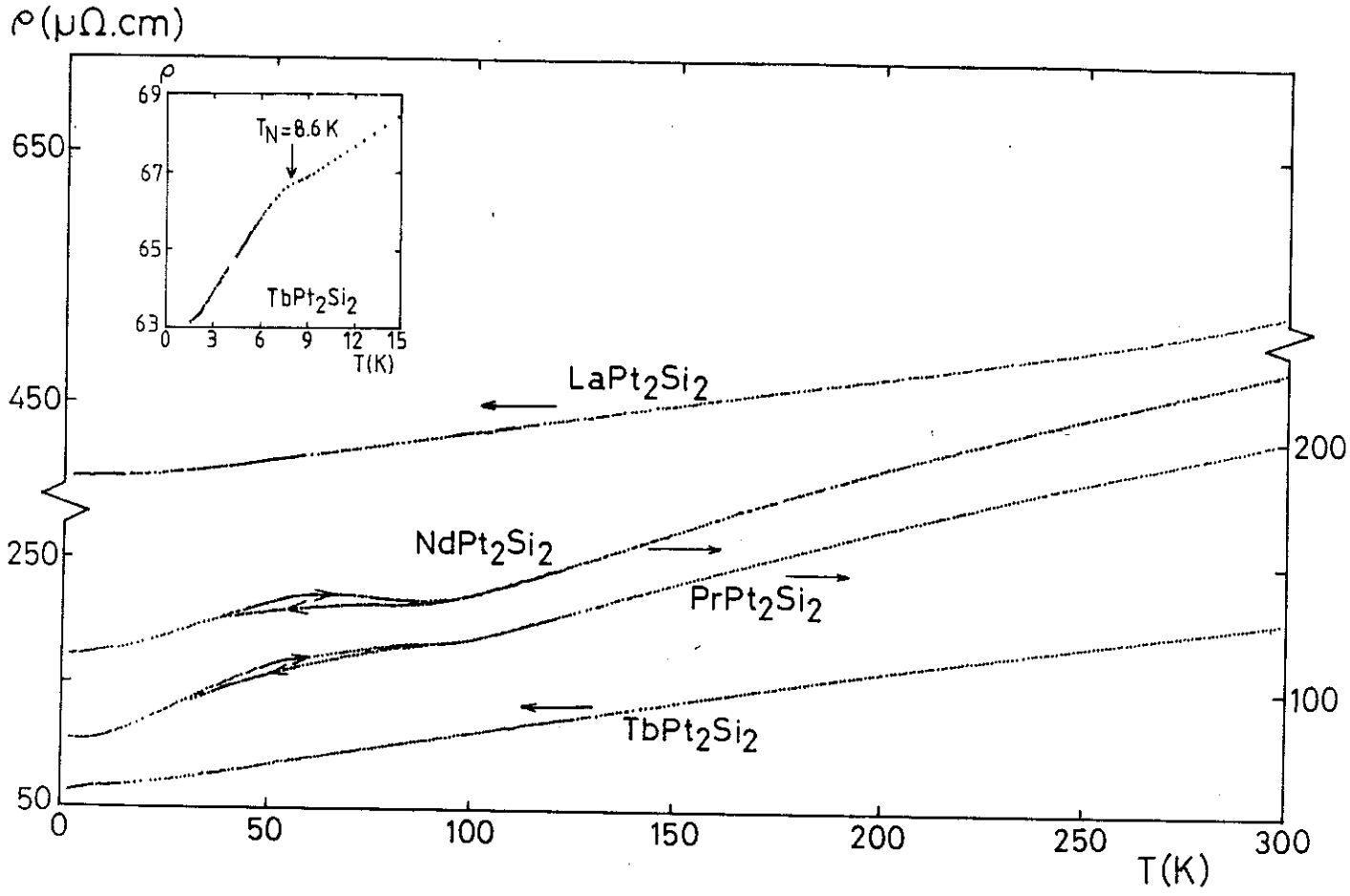


Figure III-2 : Variation thermique de la résistivité électrique des composés RPt_2Si_2 (R = La, Pr, Nd, Tb).
Encart : Mise en évidence de la température d'ordre sur la variation thermique de la résistivité du composé $TbPt_2Si_2$.

III-A-4 - ETUDE DE $PrPt_2Si_2$ ET $NdPt_2Si_2$ PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUE

Les mesures de résistivité effectuées sur Pr- et $NdPt_2Si_2$ ont mis en évidence l'existence de transformations structurales de type "martensitique" dans ces composés. Le domaine de transition s'étend de 25 K à 100 K dans les deux cas.

Dans le but d'obtenir plus d'informations sur la phase basse température, nous avons effectué une expérience de diffraction électronique à l'aide du microscope électronique disponible au Laboratoire de Cristallographie, en collaboration avec J.L. Hodeau.

L'étude s'est déroulée en deux étapes :

- Tout d'abord, une expérience à la température ambiante, destinée à réaliser des clichés de diffraction de référence correspondant à la phase haute température ;
- ensuite, une étude à basse température (20 K) et à température variable (20 K - 300 K), de manière à préciser la structure basse température et suivre son évolution.

Résultats obtenus à 300 K

Au niveau expérimental, l'avantage de travailler à la température ambiante réside dans la possibilité de disposer de deux degrés de liberté de rotation pour positionner l'échantillon, ce qui permet de le faire tourner autour d'un axe quelconque donné, par exemple une direction cristallographique. La série de figures de diffraction obtenues permet alors, par continuité, de s'assurer de la bonne indexation des taches. En effet, un cliché isolé peut présenter quelquefois des ambiguités d'indexation, qui sont levées par cohérence avec les clichés voisins.

Deux exemples typiques de diffraction obtenus à la température ambiante sont présentés sur la figure III-3, pour $PrPt_2Si_2$ et $NdPt_2Si_2$. Dans le premier, on observe clairement la ligne caractéristique des taches de diffraction situées le long de l'axe $\vec{c}^*$ de la maille tétragonale réciproque. Dans le second, un autre plan réciproque est visualisé, contenant les deux directions perpendiculaires [010] et [102].

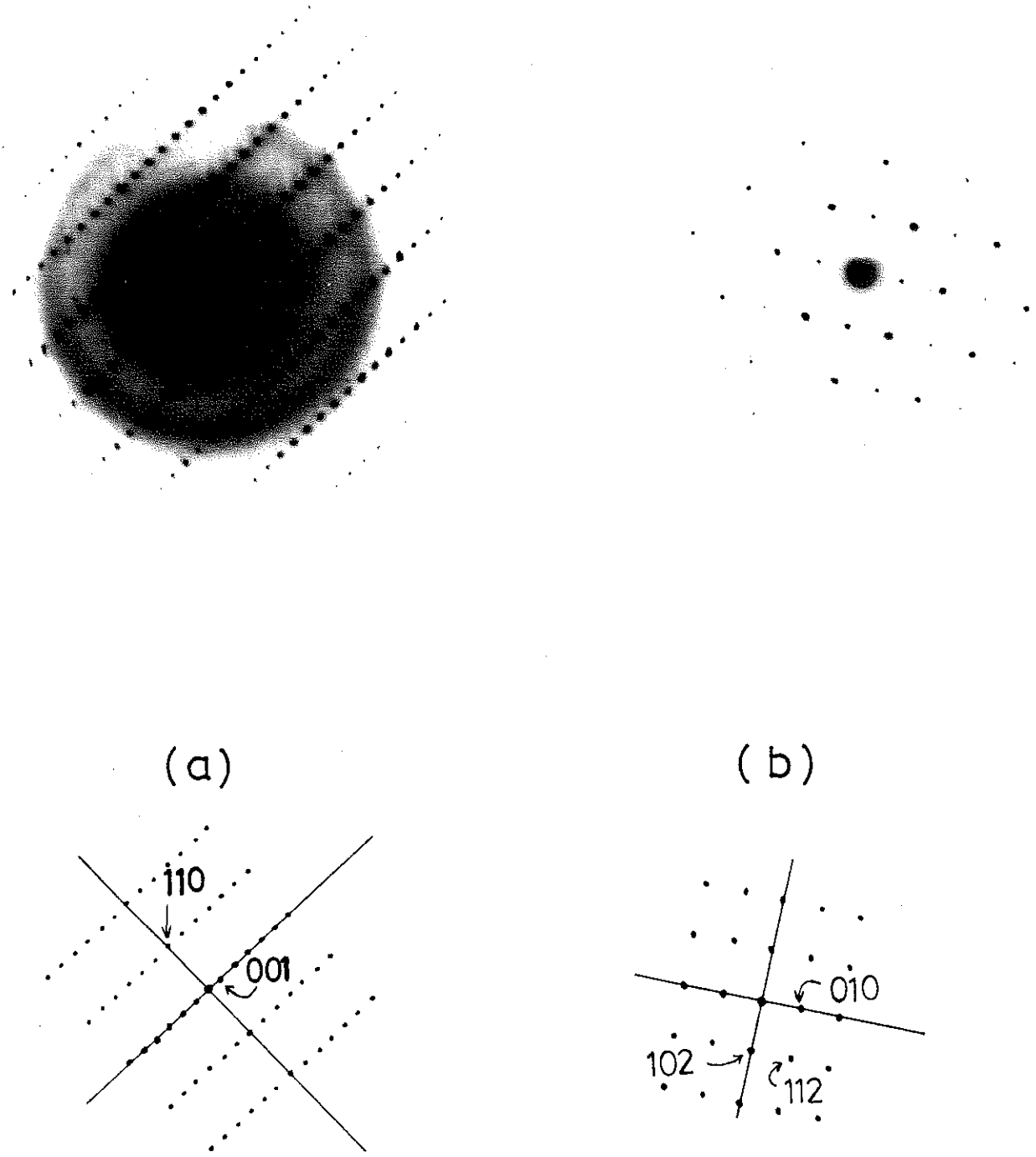


Figure III-3 : Figures de diffraction électronique à 300 K pour $PrPt_2Si_2$ (a) et $NdPt_2Si_2$ (b) ; les plans de diffraction contiennent les directions réciproques [001] et [110] pour (a), et [010] et [102] pour (b).

Le résultat principal de cette étude à 300 K est la confirmation du caractère tétragonal primitif de la structure cristallographique des composés RPt_2Si_2 [Hiebl 1986]. En effet, nous n'avons observé aucune règle d'extinction systématique, dans $PrPt_2Si_2$ comme dans $NdPt_2Si_2$. En particulier les taches d'indices (hk0) avec h+k = 2n+1, interdites dans la structure de type $CaBe_2Ge_2$, sont toujours présentes sur nos clichés.

Résultats obtenus à 20 K

Au niveau expérimental, la perte d'un degré de liberté de rotation, causé par le dispositif de régulation thermique à basse température, ne nous a pas permis d'obtenir des séries de clichés analogues à ceux obtenus à 300 K, mais seulement des figures de diffraction isolées. Nous avons pu néanmoins les indexer par comparaison avec les clichés obtenus à 300 K.

La figure de diffraction la plus caractéristique obtenue à 20 K pour $NdPt_2Si_2$ correspond au plan contenant les directions [113] et [1$\bar{1}$0] (figure III-4-a). Ce cliché met en évidence de nombreuses taches de surstructure correspondant à une division par trois des vecteurs de type [1, $\bar{1}$, 0] et à une division par six de ceux de type [1, 1, 3], soit des taches d'indice général $(\frac{2m+n}{6} \quad \frac{-2m+n}{6} \quad \frac{n}{2})$ dans l'espace réciproque tétragonal initial.

On peut regrouper ces taches (hkl) en deux familles, celle d'indice l entier (n pair) et celle d'indice l demi-entier (n impair). A l'aide de translations du réseau réciproque initial, il est alors possible de reconstituer le réseau de surstructure à l'intérieur de la maille élémentaire tétragonale initiale (voir figure III-6-a). On obtient :

- pour l entier (plan de base), un nouveau réseau carré de côté $\frac{1}{3} a^*$;
- pour l demi-entier (plan intermédiaire $z = c^*/2$), un réseau carré identique au précédent mais décalé de $(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, 0)$.

Cette surstructure est confirmée par l'examen du plan de diffraction contenant les directions [100] et [012] (figure III-5-a). Sur cette figure de diffraction, on observe clairement les taches de surstructure d'indice $(\frac{m}{3}\ 0\ 0)$. De plus, perpendiculairement à la direction [100], on peut distinguer des taches dans le voisinage immédiat de cette direction. Celles-ci correspondent en fait à la projection, dans le plan de diffraction, du plan construit à partir des directions [100] et [013], qui contient, lui, un réseau de surstructure à deux dimensions. En effet, ce dernier

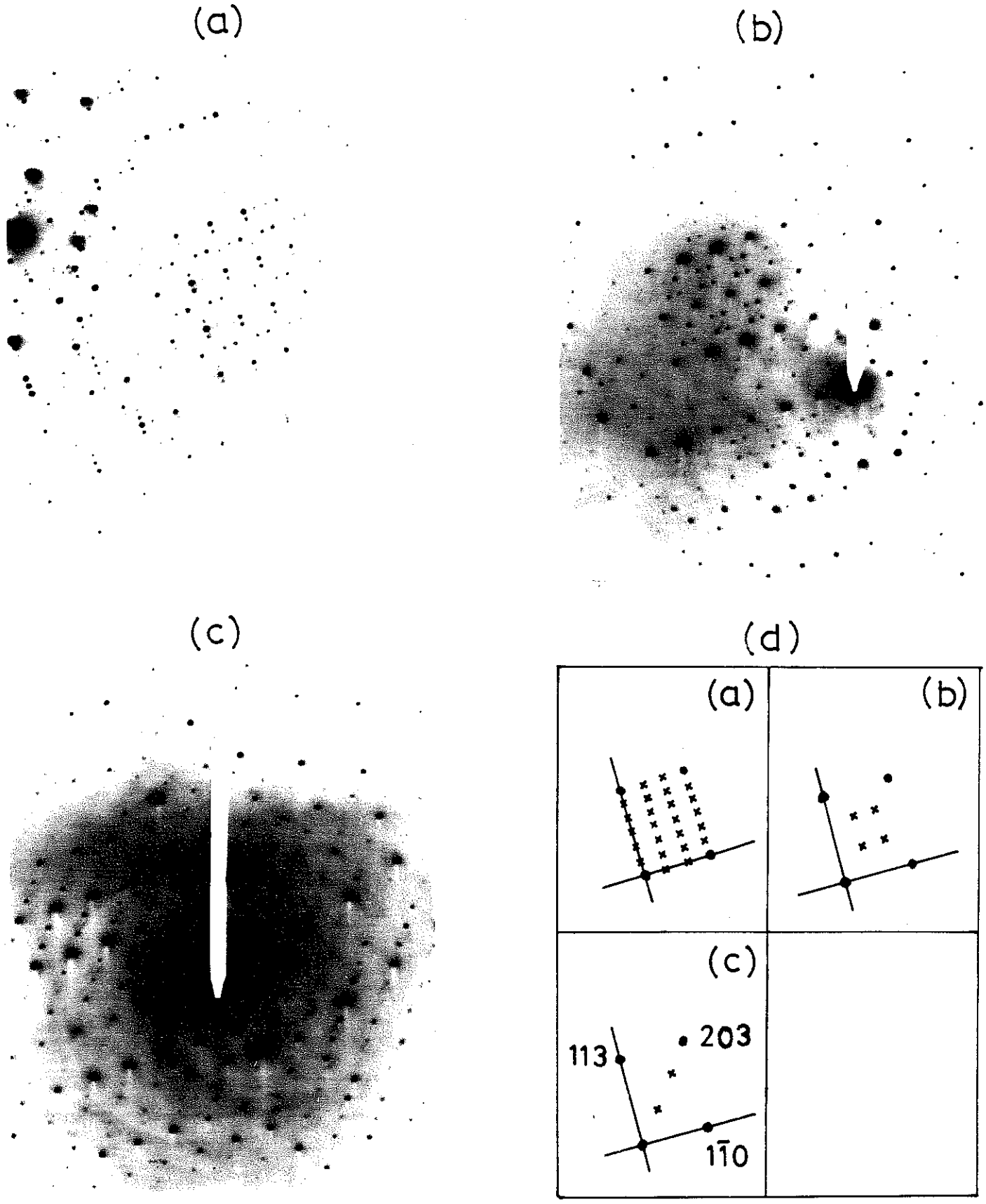


Figure III-4 : Figures de diffraction électronique de $NdPt_2Si_2$ à 20 K (a), 135 K (b) et 300 K (c), pour le plan contenant les directions réciproques [1$\bar{1}$0] et [113] ; (d) : indexation des taches de diffraction correspondantes ; les taches de surstructure sont notées x.

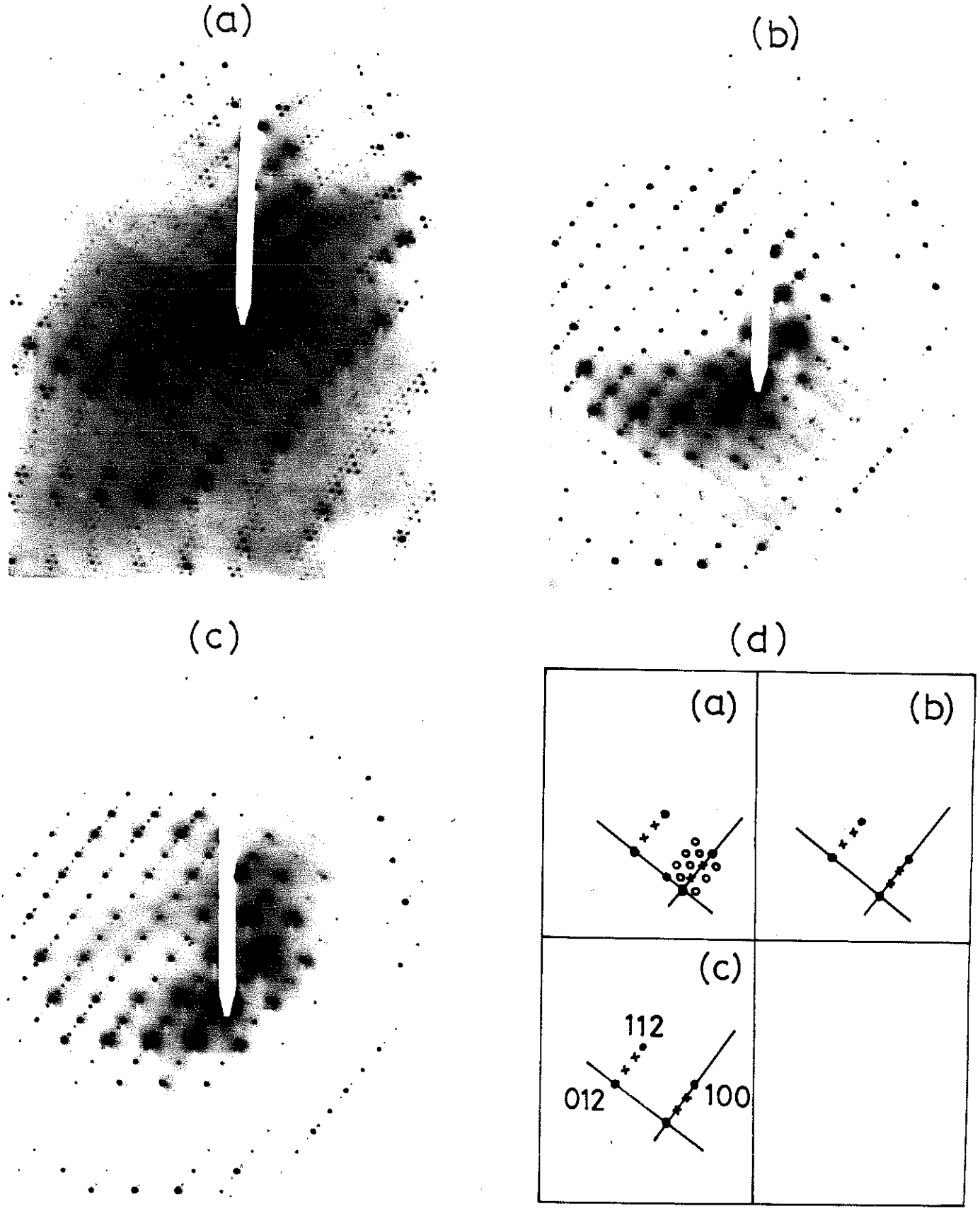
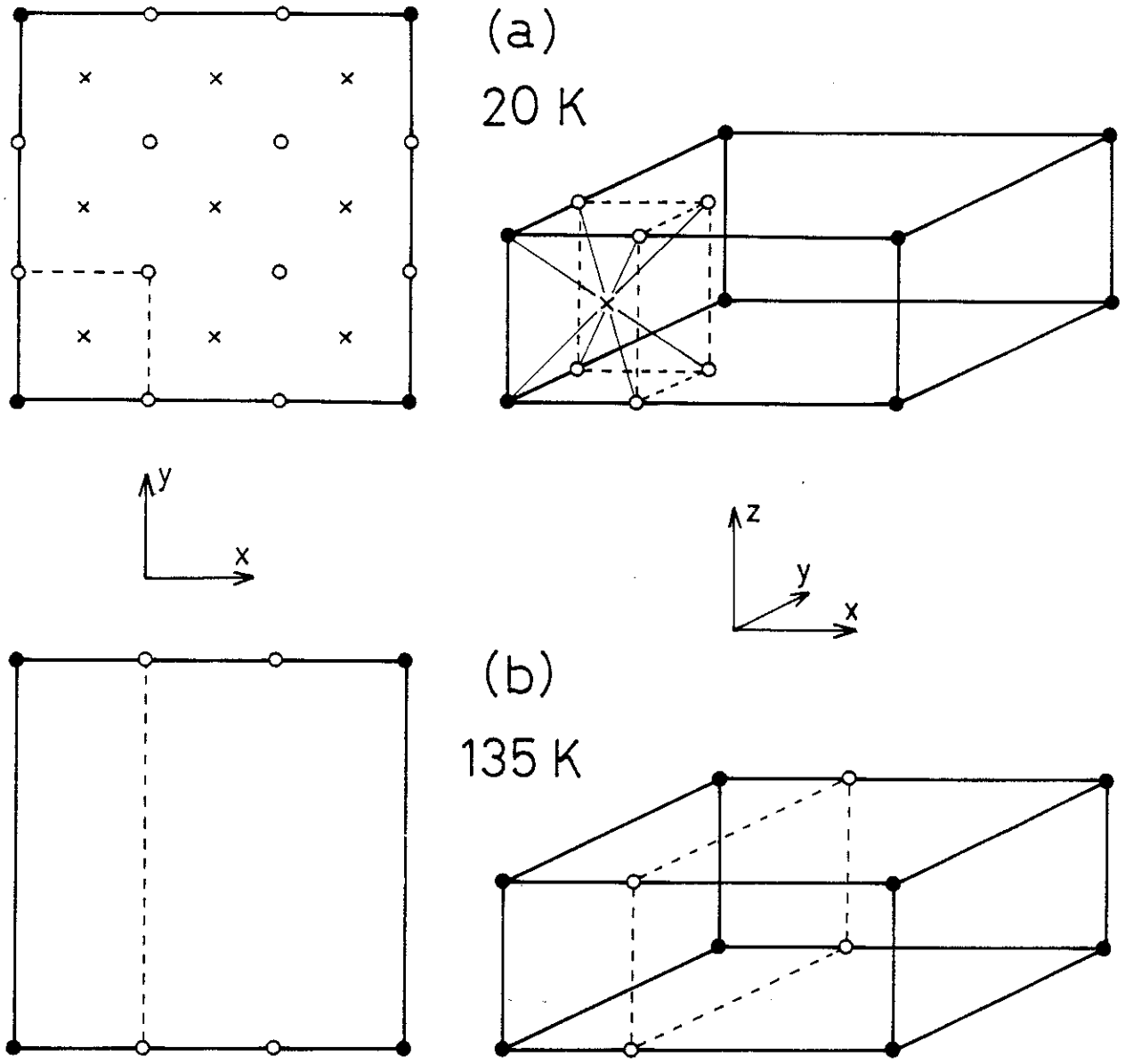


Figure III-5 : Figures de diffraction électronique de $NdPt_2Si_2$ à 20 K (a), 135 K (b) et 300 K (c), pour le plan contenant les directions réciproques [100] et [012] ; (d) : indexation des taches de diffractions correspondantes ; les taches de surstructure dans le plan sont notées x, celles légèrement en dehors du plan o ; l'orientation du cristal n'est pas parfaite pour le cliché (a), de manière à mieux visualiser ces dernières.



- Réseau réciproque initial (300 K, z = 0, 1)
- o Taches de surstructure (z = 0, 1)
- × " " (z = 1/2)

Figure III-6 : Réseau réciproque de $NdPt_2Si_2$ à 20 K (a) et 135 K (b) ; la maille élémentaire initiale est en traits continus, les mailles élémentaires des réseaux à basse température sont en pointillés.

plan forme un angle de 11,5 degrés seulement avec le précédent, et l'épaisseur (non nulle) de la sphère d'Ewald permet ainsi son observation partielle. La maille élémentaire de ce nouveau réseau de surstructure peut être considéré comme une maille tétragonale centrée, de côtés $a^*/3$, $b^*/3$ et c^*. La maille associée dans l'espace direct est donc une maille tétragonale à faces centrées, de côtés 6a, 6b et 2c ; elle contient 72 mailles tétragonales initiales. En l'absence d'information quantitative sur les intensités des taches, le motif exact de cette super-maille ne peut pas être davantage précisé. Seule une étude approfondie de diffraction de rayons X sur monocristal permettra de déterminer la structure réelle à basse température.

Variation thermique

Nous avons également enregistré des clichés de diffraction électronique à différentes températures entre 20 K et 300 K, dans le but de suivre l'évolution thermique de la structure. A 135 K, c'est-à-dire au-dessus de la zone de transition déterminée par résistivité, on observe la disparition d'une grande partie des taches de surstructure observées à 20 K (voir figures III-4-b et III-5-b). Il ne subsiste que des taches d'indice $(\frac{m}{3}\ 0\ 0)$ ou $(0\ \frac{m}{3}\ 0)$. Le fait de ne plus voir de taches d'indice $(\frac{m}{3}\ \frac{m}{3}\ 0)$ signifie que deux domaines de surstructure indépendants sont en fait présents, l'un correspondant à la première famille de taches, l'autre à la deuxième. La maille élémentaire réciproque est alors orthorhombique et correspond, dans le réseau direct, à un triplement de la maille tétragonale initiale selon $\vec{a}$, ou selon $\vec{b}$ (figure III-6-b).

Cette structure est confirmée par les clichés obtenus à 300 K immédiatement après les précédents à 135 K. En effet, dans ces clichés, l'un des deux domaines a complètement disparu, et il ne subsiste que quelques taches résiduelles associées à l'autre domaine. Ces dernières finissent par disparaître aussi, après un recuit de quelques jours à la température ambiante.

En conclusion, on peut noter que, bien que l'anomalie de résistivité semble s'étendre jusqu'à 100 K environ, les mesures de diffraction électronique ont montré que $NdPt_2Si_2$ passe par une phase intermédiaire entre la phase basse température et la structure tétragonale haute température au moins quand la température augmente.

Conclusion

Bien que l'étude de diffraction électronique à basse température n'ait été effectuée que sur $NdPt_2Si_2$, il est très vraisemblable que la structure obtenue soit la même pour le composé $PrPt_2Si_2$. On peut s'étonner de l'existence d'une supermaille de dimension si importante dans ce type de composés. La séquence exacte d'étagement des plans d'atomes de Pt et Si étant (à peu près) la seule différence entre les deux types de structure cristallographique ($ThCr_2Si_2$ et $CaBe_2Ge_2$) observés dans les composés ternaires RM_2X_2, un arrangement particulier de ces plans selon l'axe $\vec{c}$ sur plusieurs mailles tétragonales est tout-à-fait vraisemblable. Le sextuplement de la maille selon $\vec{a}$ et $\vec{b}$ apparaît par contre plus difficile à expliquer. Son origine doit probablement être recherchée dans l'existence de modes optiques mous dans les courbes de dispersion des phonons, comme cela a été observé pour des modes acoustiques dans les composés cubiques de type CsCl, $LaAg_xIn_{1-x}$ [Maetz 1980, Knorr 1980].

III-A-5 - STRUCTURE MAGNETIQUE DU COMPOSE $TbPt_2Si_2$

Nous avons effectué une expérience de diffraction neutronique à SILOE (C.E.N.G.) pour deux températures, de part et d'autre de la transition déterminée par résistivité (paragraphe III-A-3) (longueur d'onde des neutrons λ = 2,503 Å).

Le diagramme obtenu dans le domaine paramagnétique (T = 16 K) est caractéristique de la diffraction nucléaire pour une structure tétragonale de type $CaBe_2Ge_2$, avec a = 4,142 Å et c = 9,795 Å (figure III-7). Le facteur de calibration a été affiné par moindres carrés à partir des intensités observées en utilisant les longueurs de Fermi b_{Tb} = 0,76, b_{Pt} = 0,95 et b_{Si} = 0,42 (10^{-12} cm). Le facteur de confiance vaut R_N = 17 %. Les trois paramètres z de ce type de structure (voir tableau III-1) valent respectivement z_{Tb} = 0,75, z_{Pt} = 0,376 et z_{Si} = 0,128. Comme dans les diagrammes de diffraction aux rayons X on n'observe que peu de raies nucléaires caractéristiques de la maille de type $CaBe_2Ge_2$ et qui sont interdites dans la maille centrée de type $ThCr_2Si_2$ (raies (hkl) avec h+k+l = 2n+1). Une seule raie faible à bas angle (θ = 10.89°) ne s'indexe pas dans la maille tétragonale simple. Elle pourrait correspondre à une impureté. Une deuxième possibilité serait de l'attribuer à une ou plusieurs raies de surstructure, dans l'hypothèse où $TbPt_2Si_2$ présenterait le même type de structure que Pr- ou $NdPt_2Si_2$ à basse température.

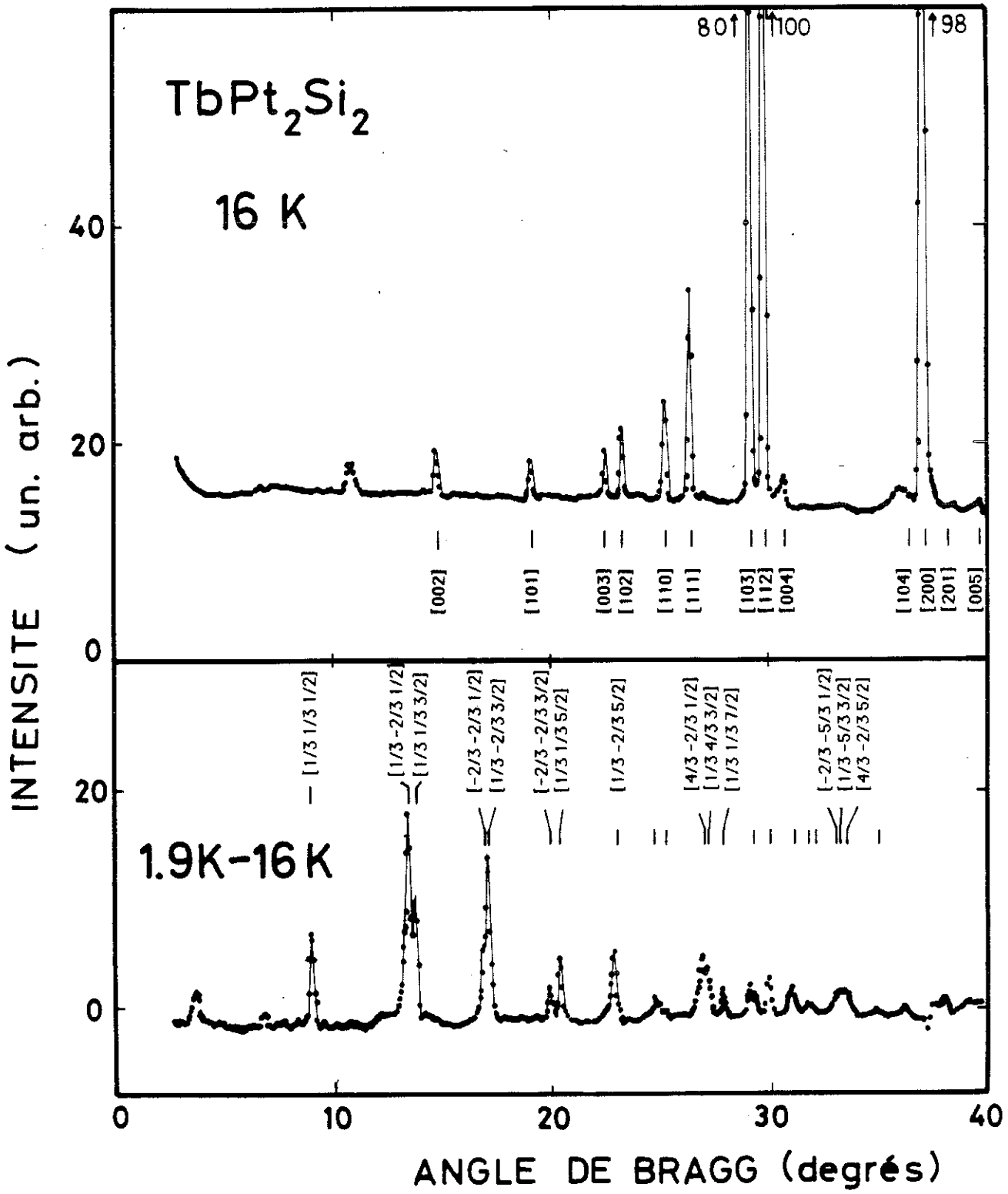


Figure III-7 : Diagramme de diffraction neutronique du composé $TbPt_2Si_2$. Le spectre inférieur correspond aux raies magnétiques obtenues par différence entre les spectres pris à 1,9 K et 16 K.

Dans le domaine ordonné (T = 1,9 K), de nouvelles raies apparaissent sur le diagramme de diffraction, clairement visibles sur le diagramme différence (figure III-7). Toutes les raies d'angle supérieur à 8° s'indexent parfaitement dans la maille tétragonale initiale à l'aide du vecteur de propagation incommensurable $\vec{Q} = (\tau, \tau, \frac{1}{2})$ en unités réduites, avec $\tau = 0,332 \pm 0,002$.

En tenant compte du facteur de forme de l'ion Tb^{3+} [Stassis 1977], nous avons cherché à affiner la direction et l'amplitude des moments magnétiques à partir des intensités magnétiques. Dans l'hypothèse d'une structure colinéaire, le meilleur accord correspondrait à une structure modulée sinusoïdalement avec des moments d'amplitude maximale 5,4 μ_B alignés selon l'axe [100]. Le facteur de confiance est cependant loin d'être satisfaisant (R_m = 50 %), un certain nombre de raies étant systématiquement surestimées dans ce modèle.

L'existence de structures magnétiques modulées en amplitude a été mise en évidence dans un certain nombre de composés ternaires ayant une structure tétragonale de type $ThCr_2Si_2$, par exemple $CeAg_2Si_2$ (Grier 1984), $HoRu_2Si_2$ (Slaski 1983) ou RNi_2Si_2 (Barandiaran 1987). une structure magnétique strictement incommensurable avec $\vec{Q} = (\tau, \tau, \frac{1}{2})$ et $\tau = 0.332$ dans $TbPt_2Si_2$ ne serait donc pas invraisemblable. Cependant, une autre hypothèse consiste à considérer que τ est en fait bloqué sur la valeur commensurable proche 1/3, qui peut apparaître surprenante dans une structure tétragonale.

L'existence de la valeur commensurable $\tau = 1/3$ trouve cependant une explication "naturelle" à la lumière de la structure cristallographique de $NdPt_2Si_2$ à basse température, mise en évidence au chapitre III-A-4. En effet, toutes les raies observées dans $TbPt_2Si_2$ s'indexent dans un réseau réciproque identique à celui de la phase basse température de $NdPt_2Si_2$ dans lequel on considère le vecteur de propagation $\vec{Q} = (0, 0, \frac{1}{2})$. Une telle indexation permet de rendre compte de faibles raies supplémentaires observées dans le diagramme différence et qui ne s'indexent pas à l'aide du vecteur $\vec{Q} = (\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$. En particulier les raies observées à bas angles à 3,67° et 6,8° correspondent exactement aux raies $(0\ 0\ \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{3}\ 0\ \frac{1}{2})$, ce qui renforce la validité de l'hypothèse précédente.

La structure antiferromagnétique associée, tenant compte de ces nouvelles raies, est cependant certainement complexe, probablement de type multiaxial, et doit être décrite à l'aide d'un motif contenant maintenant 36 atomes de Tb. On peut noter qu'une situation analogue a été observée dans le composé hexagonal DyAlGa dans lequel une transition intervient à basse température entre deux structures antiferromagnétiques très différentes ; cependant, les diagrammes de diffraction correspondants sont très semblables et ne diffèrent que par l'existence, dans la phase basse température, de quelques raies supplémentaires d'intensité très faible, s'indexant avec un vecteur de propagation $(0, 0, \frac{1}{2})$, les autres raies, indexées avec le vecteur $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$, étant pratiquement inchangées (Doukouré 1986).

III-A-6 - PROPRIETES MAGNETIQUES DU COMPOSE $TbPt_2Si_2$

Nous avons représenté sur la figure III-8 la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité mesurée sur un polycristal de $TbPt_2Si_2$. Au-dessus de 80 K, celle-ci est linénaire et varie selon la loi de Curie-Weiss avec θ_p = -27 K. De la pente nous déduisons le moment paramagnétique effectif μ_p = 9,9 μ_p, valeur proche de la valeur théorique associée à l'ion libre Tb^{3+} (9,72 μ_B).

A basse température, la susceptibilité s'écarte de la linéarité et présente un maximum (voir l'encart de la figure III-8) attribué à la température d'ordre antiferromagnétique T_N = 8,6 K. Dans le domaine d'ordre, la susceptibilité présente une anomalie autour de 4 K, qui pourrait être associée à la structure magnétique particulière de ce composé.

Sur la figure III-9, nous avons porté quelques variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, pour des températures comprises entre 3 K et 16 K. Dans le domaine ordonné, une légère transition métamagnétique est observée avec un champ critique H_c d'environ 20 kOe. Cette transition est mieux visualisée sur les tracés d'Arrott (voir l'encart de la figure III-9) et elle disparaît à la température d'ordre T_N. On peut noter que l'aimantation, après la transition, atteint environ 7,5 μ_B dans 80 kOe. Cette valeur est plutôt élevée pour un polycristal, comparée à la valeur maximale de 9 μ_B pour l'ion terbium. Elle semble indiquer que les moments magnétiques ordonnés, en champ nul, sont probablement dans le plan de base de la maille tétragonale, avec une valeur proche de la saturation, (voir la discussion à propos de CeCuSi, Section II-A-6), et qu'une faible anisotropie permet aux moments de sortir facilement du plan de base sous l'action d'un champ non parallèle

à ce plan. Ce résultat confirme a posteriori l'hypothèse d'une structure magnétique non colinéaire avec un moment nettement plus grand que la valeur de 5,4 μ_B citée dans la Section III-A-5. Une étude magnétique sur monocristal permettrait de clarifier cette situation.

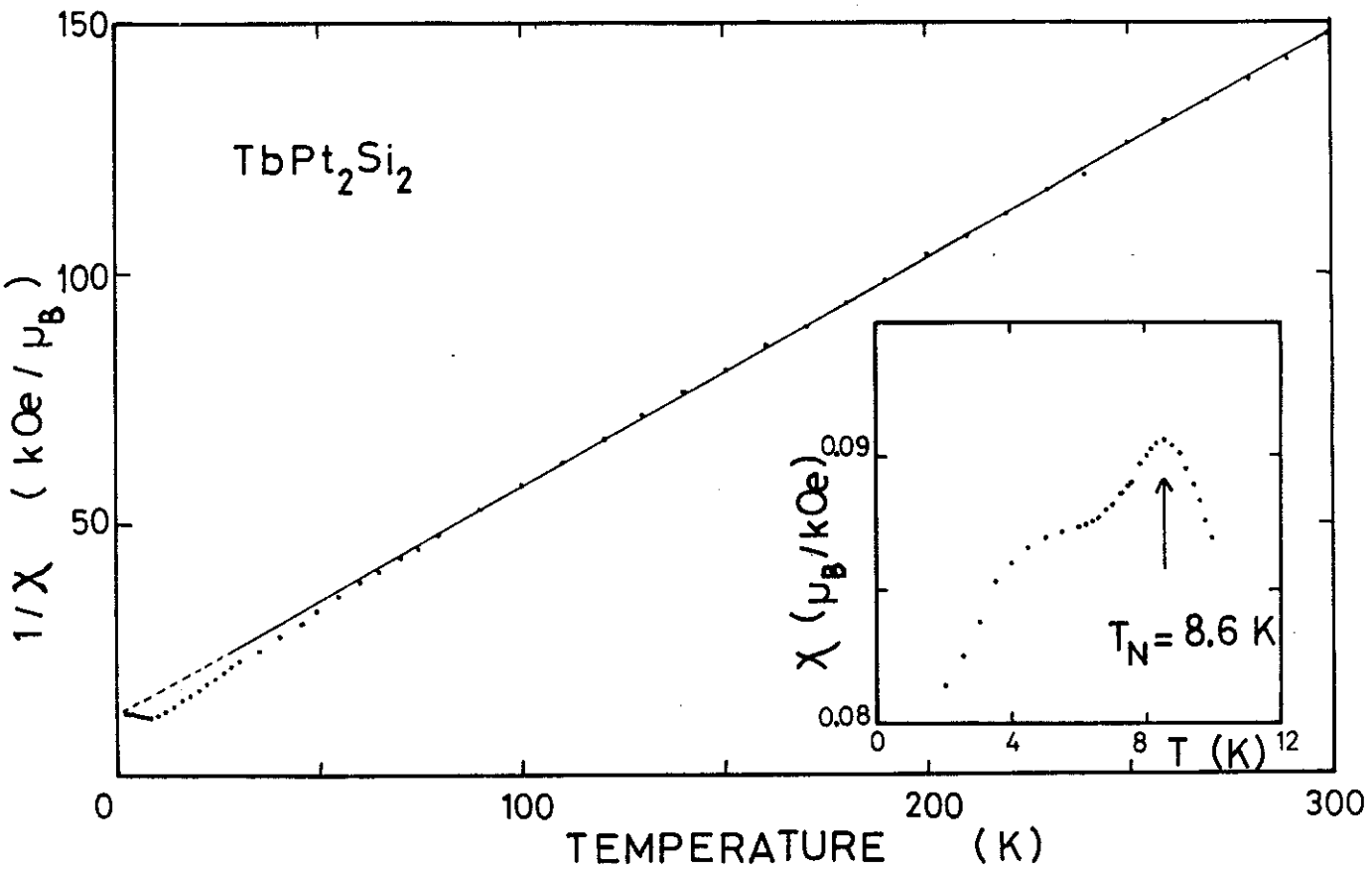


Figure III-8 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité du composé $TbPt_2Si_2$.
Encart : Variation thermique de la susceptibilité à basse température.

Conclusion

Les composés de terres rares RPt_2Si_2 présentent des caractéristiques particulières et originales parmi l'ensemble des composés analogues RM_2X_2 :

- Les interactions magnétiques y sont très faibles et aucun ordre magnétique n'intervient pour les terres rares légères ; ceci peut être dû à la faible concentration relative de la terre rare et à la grande distrance Ce-Ce dans ce type d'alliage.
- La structure cristalline est différente de la majorité des autres composés RM_2X_2 et présente une instabilité, qui est évidente dans Pr- et $NdPt_2Si_2$ et sous-jacente dans $TbPt_2Si_2$; dans ce dernier composé, l'instabilité ne se révèle que par la valeur du vecteur de propagation de la structure magnétique, apparemment bloqué sur le même réseau de surstructure que celui observé dans $NdPt_2Si_2$ à basse température.

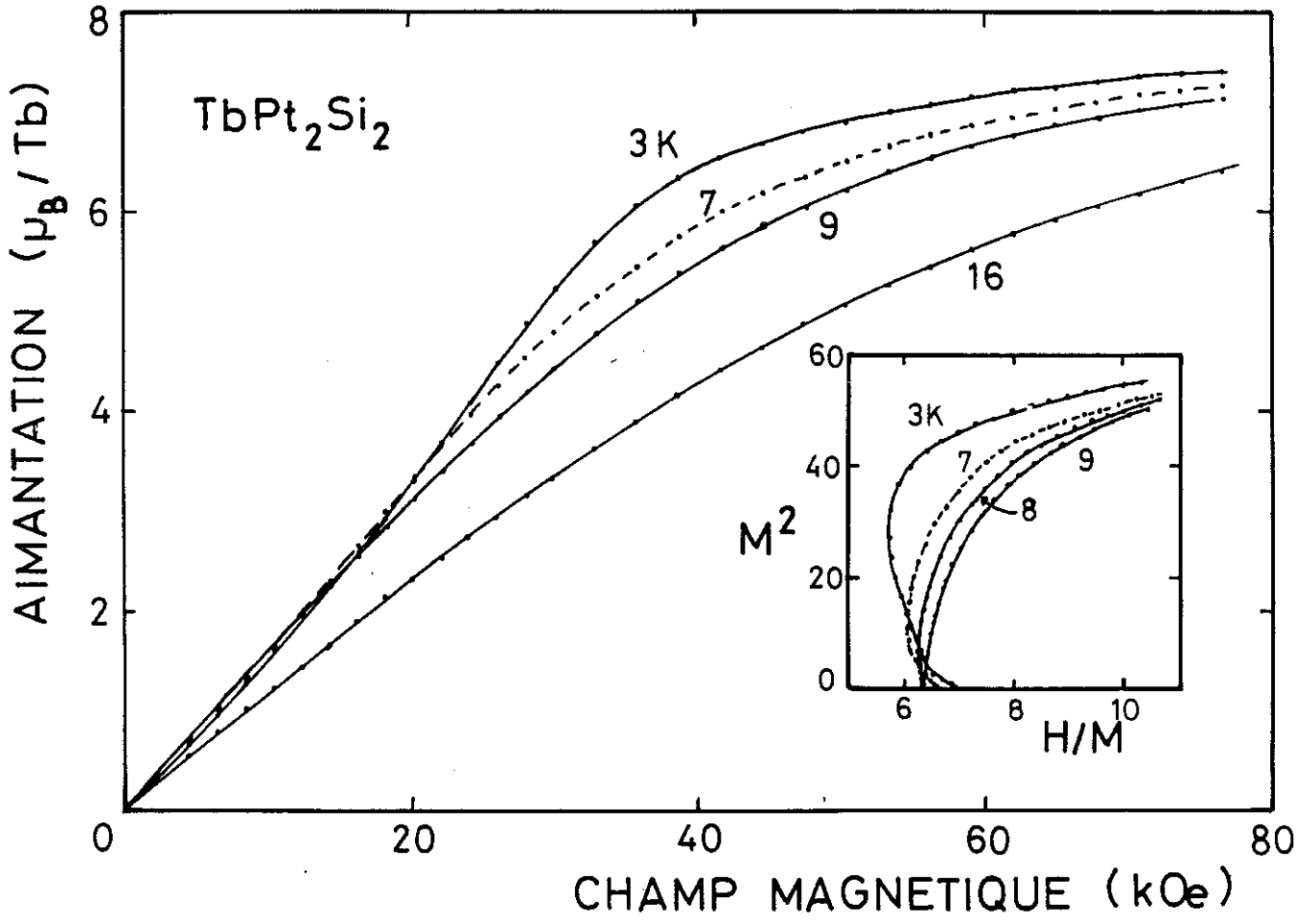


Figure III-9 : Variations isothermes de l'aimantation, mesurées sur un polycristal de $TbPt_2Si_2$, en fonction du champ appliqué pour différentes températures. Encart : Tracés d'Arrott à basse température.

CHAPITRE III-B

$CePt_2Si_2$: UN RESEAU KONDO NON MAGNETIQUE

Comme cela a été signalé dans le chapitre précédent, un grand nombre de composés RM_2Si_2 cristallisent dans la structure tétragonale centrée de type $ThCr_2Si_2$ et quelques-uns dans la structure de type proche de la précédente $CaBe_2Ge_2$. Parmi tous ces composés, ceux avec le cérium présentent un large éventail de propriétés magnétiques. Les composés avec l'argent, l'or et le rhodium sont des composés normaux antiferromagnétiques tandis que $CePd_2Si_2$ s'ordonne antiferromagnétiquement avec un moment fortement réduit (Grier 1984). Les composés $CeNi_2Si_2$ et $CeOs_2Si_2$ sont des composés à valence intermédiaire (Levin 1981, Palstra 1986b, Hiebl 1984). $CeIr_2Si_2$ a aussi un comportement de valence intermédiaire, mais plus marqué dans sa phase tétragonale primitive, stable à haute température, que dans sa phase tétragonale centrée, stable à basse température (Buffat 1986). Les composés du ruthénium et du cuivre sont particulièrement intéressant et font l'objet de nombreuses études depuis quelques années : $CeRu_2Si_2$ et un fermion lourd non magnétique (Flouquet 1986), et $CeCu_2Si_2$ est un des meilleurs exemples de fermion lourd non magnétique et supraconducteur (Gupta 1983).

Le problème du lien entre supraconductivité et structure cristalline a été posé dans ce type de composés : il semblerait que la phase de type $CaBe_2Ge_2$ favorise l'apparition de la supraconductivité (Braun 1983, Hirjak 1985, Buffat 1986). Par ailleurs le caractère uniaxial de ces composés favorise une forte anisotropie et justifie l'intérêt d'obtenir des monocristaux.

$CePt_2Si_2$ apparaît comme le seul composé, avec $CeIr_2Si_2$, n'adoptant pas la structure centrée de type $ThCr_2Si_2$, mais celle de type $CaBe_2Ge_2$, ou du moins très proche de cette dernière (voir Section III-A-2).

Les propriétés magnétiques de $CePt_2Si_2$ ont été étudiées dans un premier temps sur des polycristaux par mesure de susceptibilité (Hiebl 1985, Borges 1986), de résistivité électrique sans pression (Domman 1985) et avec pression (Borges 1986), par spectroscopie d'absorption X (Neifeld 1985). Plus récemment des expériences de diffusion inélastique de neutrons ont été réalisées (Grier 1988). Ces premières études ont montré le caractère trivalent de $CePt_2Si_2$ à haute température et un comportement anormal à basse température, à savoir une évolution vers un état non magnétique.

Les premiers monocristaux de $CePt_2Si_2$ ont été obtenus par un groupe de chercheurs Hollandais par la méthode de Czochralski (Menovsky 1986). Des mesures de susceptibilité effectuées sur ces monocristaux ont montré le caractère très anisotrope de ce composé (Palstra 1986b).

Il nous a semblé intéressant d'approfondir l'étude magnétique de $CePt_2Si_2$, et l'obtention d'un monocristal nous a permis une investigation plus quantitative des propriétés de ce composé.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus, sur polycristal ou monocristal, par des mesures de résistivité, de chaleur spécifique, d'aimantation et susceptibilité, de spectroscopie neutronique et enfin par des mesures de résistivité et de susceptibilité sous pression hydrostatique et chimique (dilution du cérium par le lanthane ou l'yttrium).

III-B-1 - MESURES DE RESISTIVITE

Etude sur polycristal

Dans un premier temps, nous avons effectué des mesures de résistivité électrique sur des échantillons polycristallins de $CePt_2Si_2$, ainsi que du composé non magnétique $LaPt_2Si_2$. La variation thermique de la résistivité, obtenue pour les deux composés, est représentée sur la figure III-10.

La principale caractéristique de la courbe de $CePt_2Si_2$ est la présence d'un large maximum au voisinage de 76 K, accompagné d'une forte décroissance en dessous de cette température ; par contre au-dessus de cette température, la résistivité décroît plus faiblement. Cette variation est similaire à celle observée dans les composés $CeAl_3$ (Buschow 1970) et $CeCu_6$ (Onuki 1984), bien que dans ces derniers, le maximum se produise à une température inférieure (respectivement 35 K et 11 K). Après correction de la contribution des phonons provenant de la courbe de $LaPt_2Si_2$, le maximum qui est légèrement déplacé vers les basses températures (T_{max} = 72 K) (encart de la figure III-10) est suivi d'une décroissance logarithmique s'étendant jusqu'à 300 K. Ce comportement à haute température caractérise l'existence d'un effet Kondo dans $CePt_2Si_2$.

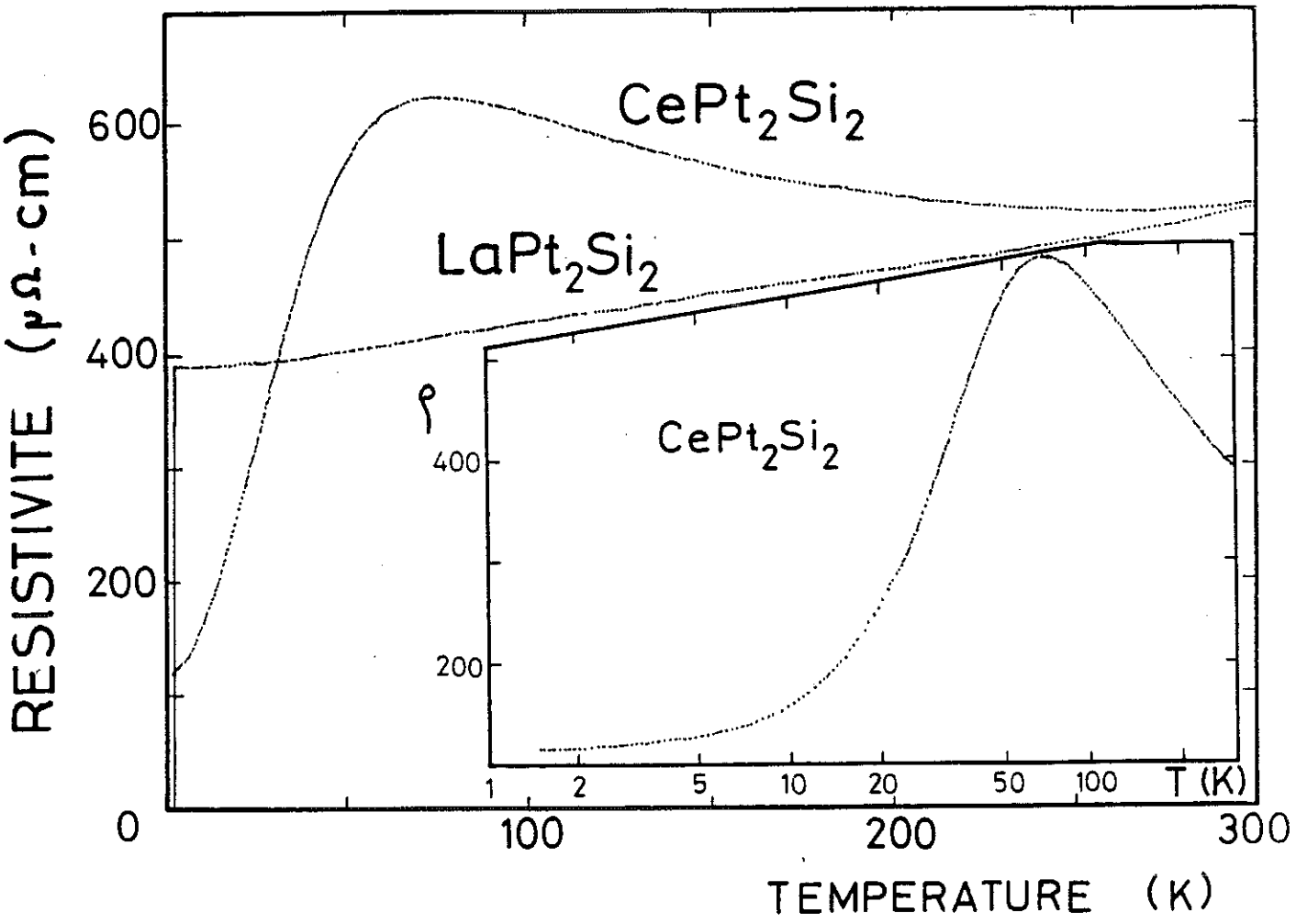


Figure III-10 : Variation thermique de la résistivité électrique des composés $LaPt_2Si_2$ et $CePt_2Si_2$ polycristallins.
Encart : Contribution magnétique à la résistivité électrique de $CePt_2Si_2$, obtenue après correction du réseau.

D'autre part, à basse température la variation de la résistivité suit une loi quadratique (AT^2) entre 4 K et 18 K avec un coefficient A = 0.31 μΩ.cm/K^2. Cette variation est caractéristique des liquides de Fermi ; elle a été observée dans d'autres fermions lourds tels que $CeAl_3$ (Andres 1975) et $CeCu_2Si_2$ (Steglich 1982) où ce comportement a été attribué à l'apparition d'effets de cohérence à basse température. La résistivité résiduelle relativement importante, des deux composés polycristallins $CePt_2Si_2$ et $LaPt_2Si_2$, (105 et 390 μΩ.cm respectivement) peut être dûe à la médiocre qualité métallurgique des échantillons utilisés.

Etude sur monocristal

L'obtention du monocristal de $CePt_2Si_2$ nous a permis de poursuivre l'étude précédente par des mesures effectuées selon les principales directions cristallographiques. Les variations thermiques de la résistivité électrique selon les directions [110] et [001] sont reportées sur la figure III-11. Une très forte anisotropie est observée dans toute la gamme de températures considérée, les valeurs de la résistivité obtenues selon $\vec{c}$ étant pratiquement le double de celles obtenues perpendiculairement à cette direction. A la température ambiante la résistivité vaut respectivement 135 et 65 μΩ.cm. Ces deux valeurs sont nettement plus faibles que celles obtenues sur le polycristal de $CePt_2Si_2$.

En dessus de 4 K, la forme générale de la variation thermique de la résistivité est similaire selon les deux directions avec un effet Kondo bien défini, quoique beaucoup plus marqué selon $\vec{c}$. Cependant, suivant cette direction, le large maximum se produit à 55 K alors qu'il n'intervient qu'à 85 K selon [110]. On peut noter qu'un comportement analogue a été observé sur un monocristal du composé orthorhombique $CeCu_6$ (Flouquet 1985) : selon la direction [100] le maximum a lieu à une plus basse température, la résistivité est plus forte, et l'effet Kondo plus marqué, que selon les deux autres directions principales.

Les échantillons monocristallins de $CePt_2Si_2$ ont été recuits à 1150°C pendant quelques jours. Ce traitement a conduit à une amélioration sensible du rapport de résistivité (figure III-11) ainsi qu'un changement de comportement dans la variation à basse température. En effet, la loi en T^2 observée sur le polycristal est remplacée par une loi en T^α, entre 10 K et 20 K, avec $\alpha \sim 1,7$. On peut donc conclure que la loi en T^2 est probablement due à la présence des défauts.

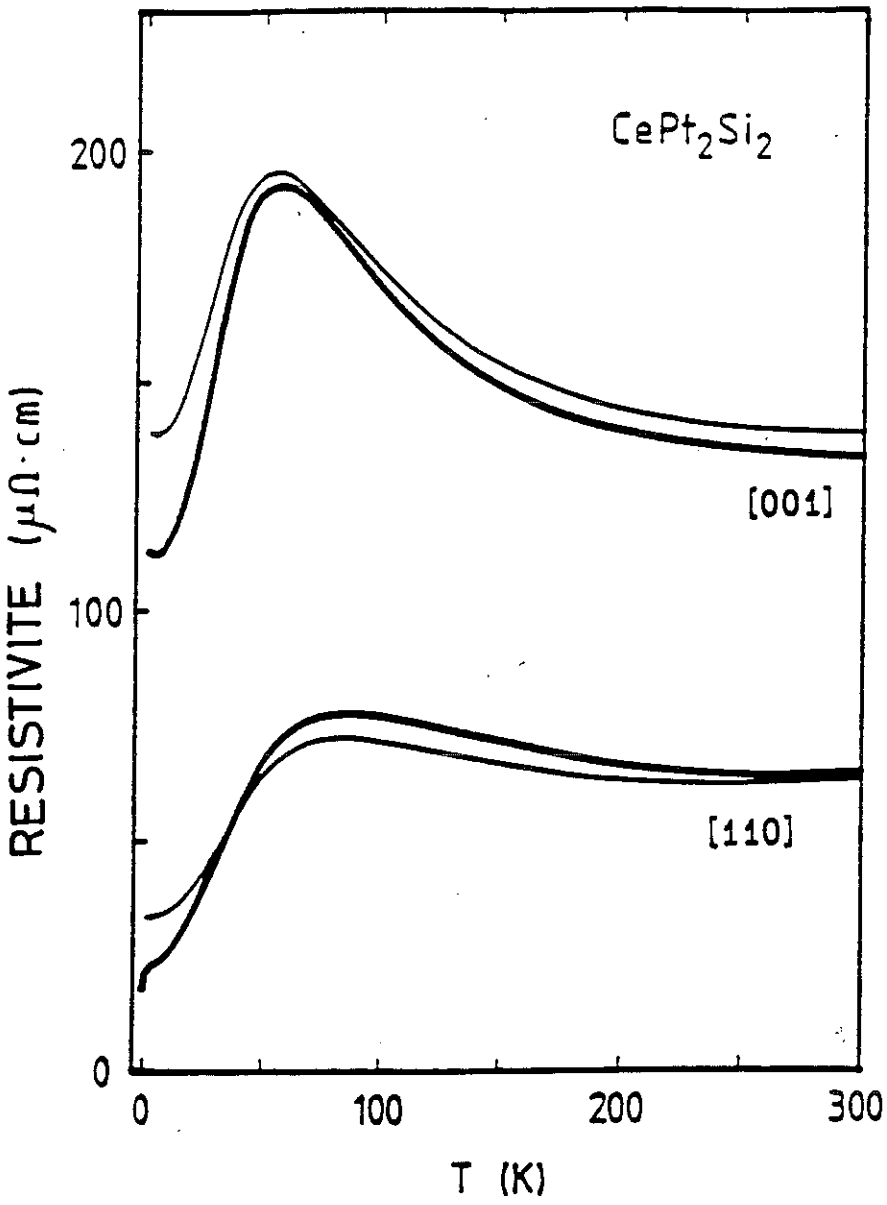


Figure III-11 : Variation thermique de la résistivité totale d'un monocristal de $CePt_2Si_2$ mesurée selon les axes [001] et [110]. Les courbes en trait gras correspondent aux mesures effectuées après recuit.

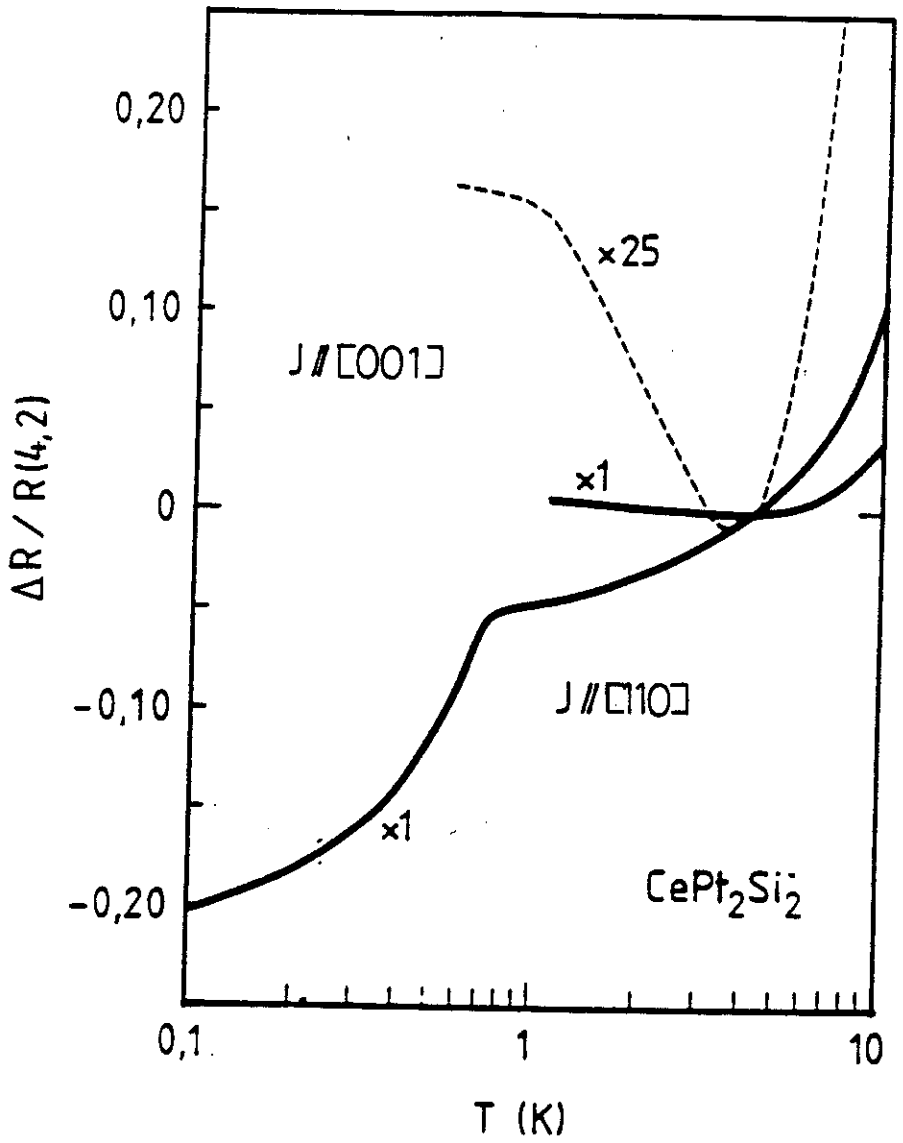


Figure III-12 : Variation de la résistance, de $CePt_2Si_2$ monocristallin selon les directions [001] et [110], à basse température.

Un autre effet a été mis en évidence sur le monocristal en étendant le domaine de températures, en dessous de 1,5 K (mesures effectuées au Service des Basses Températures du C.E.N.G. en collaboration avec C. Ayache et R. Marsolais). Selon l'axe [110], la résistivité décroît linéairement entre 4 K et 1 K, puis la variation s'accentue en dessous de 0,9 K, la résistivité diminuant encore d'environ 15 % entre 0,9 K et 0,1 K (figure III-12). Selon l'axe [001], la variation thermique est beaucoup moins forte, et l'on observe, contrairement aux mesures selon l'axe [110], une faible remontée logarithmique en dessous de 3,8 K, remontée qui tend à se saturer vers 1 K. Ce comportement très anisotrope de la résistivité en dessous de 4 K n'est pas très bien compris à l'heure actuelle, mais il confirme l'existence, dans cette gamme de températures, d'un régime particulier différent de celui observé au-dessus de 4 K (Marsolais 1987).

III-B-2 - MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE

Les mesures de chaleur spécifique, sur les composés $CePt_2Si_2$ et $LaPt_2Si_2$, ont été réalisées à l'aide de la méthode adiabatique dynamique (Lagnier 1977) entre 1,5 K et 130 K, au Service des Basses Températures du C.E.N.G., en collaboration avec E. Bonjour. A basse température, dans $LaPt_2Si_2$, la variation de C/T en fonction de T^2 est linéaire entre 2 K et 10 K (figure III-13), ce qui nous permet de déduire les contributions électronique et du réseau à la chaleur spécifique (γ_{La} = 4 mJ/K^2.mole et β_{La} = 0,9 mJ/K^4.mole respectivement). L'anomalie au voisinage de 2 K correspond à la transition supraconductrice mise en évidence précédemment par mesure de résistivité.

Dans $CePt_2Si_2$, une variation avec la même pente que celle de $LaPt_2Si_2$ est observée entre 5 K et 10 K, indiquant la même contribution des phonons dans les deux composés. D'autre part, l'extrapolation du comportement linéaire de C/T à 0 K conduit à une contribution électronique relativement forte γ_{Ce} = 80 mJ/K^2.mole. En dessous de 5 K, C/T croît fortement et passe par un maximum de 120 mJ/K^2.mole aux alentours de 2 K avant de décroître rapidement. Un tel maximum a été aussi observé dans d'autres composés Kondo non magnétiques tels que $CeAl_3$ et $CeCu_2Si_2$ (Bredl 1984) (T_{max} = 0.5 K), ou $CeCu_6$ (Fujita 1985) (T_{max} = 0,3 K) où, cependant, cette température caractéristique est sensiblement plus faible. Dans ces composés de type réseau Kondo, le maximum de C/T a été attribué à des effets de cohérence développés entre les ions de cérium à basse température.

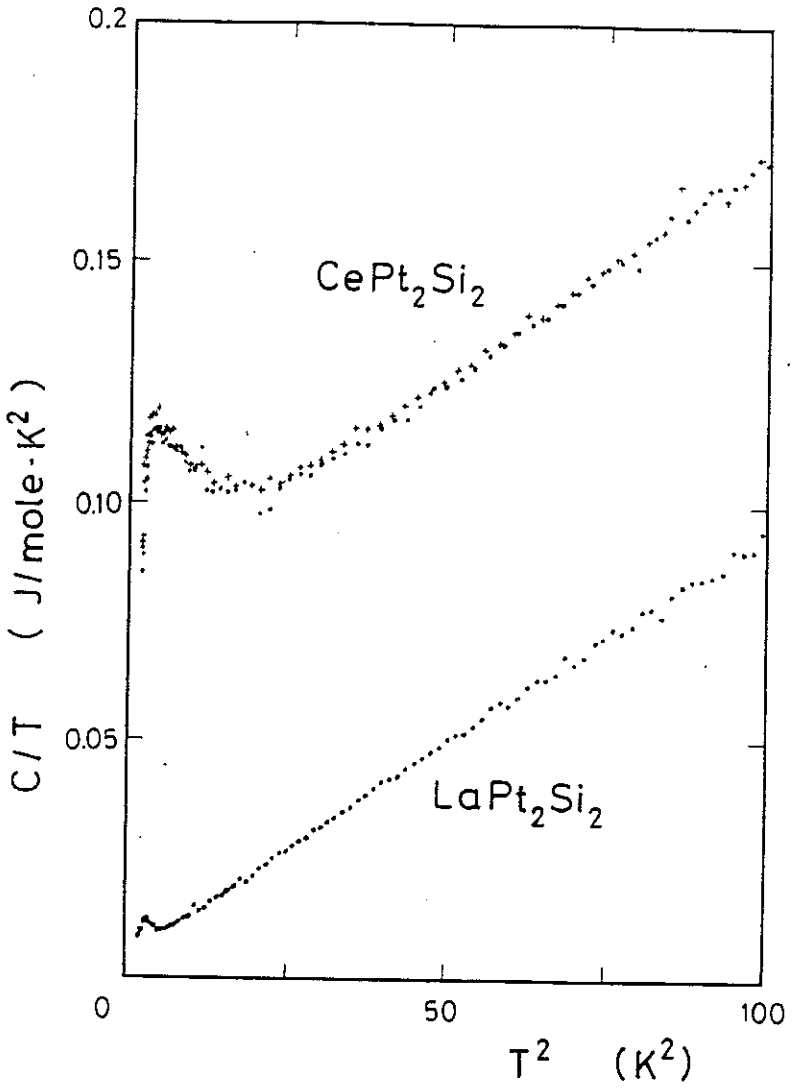


Figure III-13 : Variation de C/T en fonction de T^2 dans les composés $CePt_2Si_2$ et $LaPt_2Si_2$ (C est la chaleur spécifique). L'anomalie à 2,2 K sur la courbe de $LaPt_2Si_2$ est associée à la transition supraconductrice.

Nous avons représenté sur la figure III-14 les résultats de chaleur spécifique obtenus dans deux échantillons polycristallins différents de $CePt_2Si_2$, dans les gammes de températures 0,3 K - 10 K et 2 K - 120 K respectivement. Ces mesures ont été corrigées de la contribution du réseau provenant de la mesure de $LaPt_2Si_2$. La contribution magnétique à la chaleur spécifique présente deux anomalies en plus de celle existant à basse température ($T \leq 4$ K). La première correspond au pic observé au voisinage de 90 K, dont on rend bien compte à l'aide d'une anomalie Schottky associée à un doublet de champ cristallin situé à $\simeq$ 240 K au-dessus du doublet fondamental. La deuxième anomalie se manifeste entre 4 K et 30 K sous la forme d'une épaule qui s'interprète bien dans le modèle proposé par Rajan (1983) dans le cas d'une impureté Kondo avec j = 1/2 et T_K =70 K. Ce comportement est similaire à celui observé dans $CeRu_2Si_2$ [Besnus 1985].

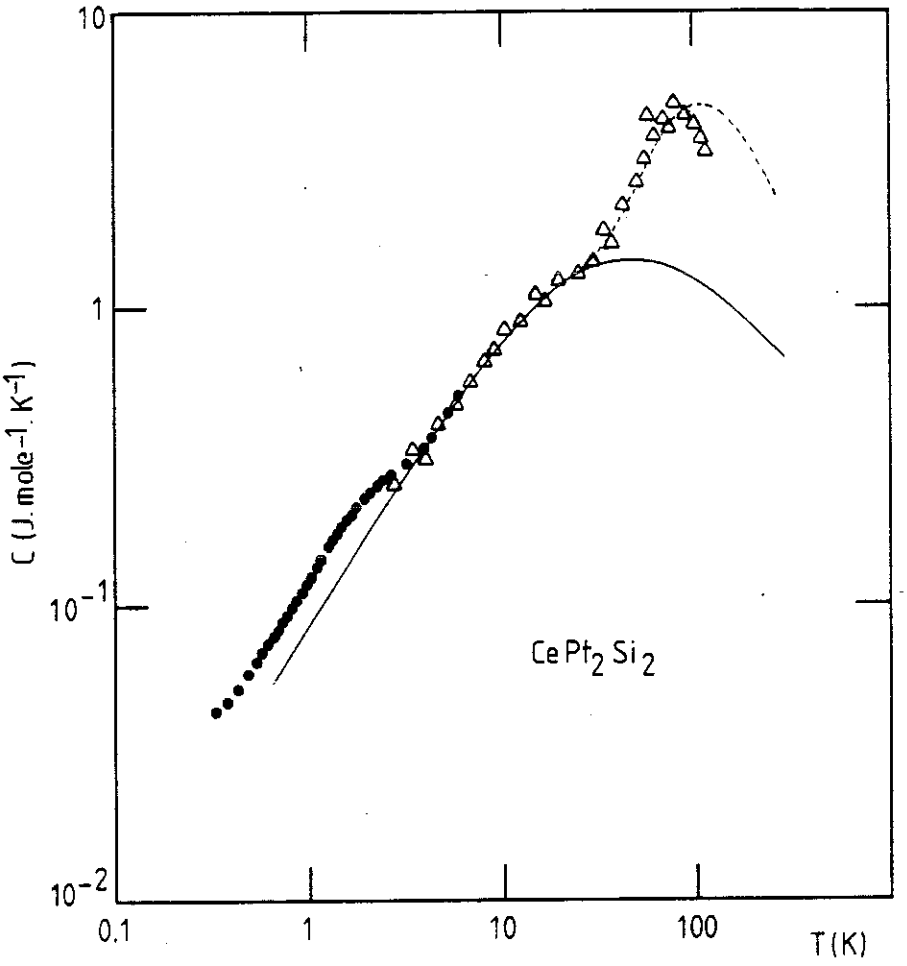


Figure III-14 : Contribution magnétique à la chaleur spécifique dans $CePt_2Si_2$. Les points et les triangles correspondent aux mesures sur deux échantillons différents de $CePt_2Si_2$. La ligne continue est le résultat d'un calcul dans un modèle d'impureté Kondo. La ligne en pointillés correspond à une anomalie Schottky avec Δ = 240 K.

III-B-3 - MESURES MAGNETIQUES

Nous avons mesuré l'aimantation d'un monocristal de $CePt_2Si_2$ le long des trois principales directions cristallographiques [100], [110] et [001] de la maille tétragonale, entre 1,5 K et 300 K, dans des champs allant jusqu'à 80 kOe. Sur la figure III-15 nous avons représenté quelques variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué et pour des températures comprises entre 1,5 K et 10 K. L'aimantation mesurée reste très faible et présente une forte anisotropie en faveur du plan de base de la maille tétragonale ; par contre dans ce plan l'anisotropie est très faible.

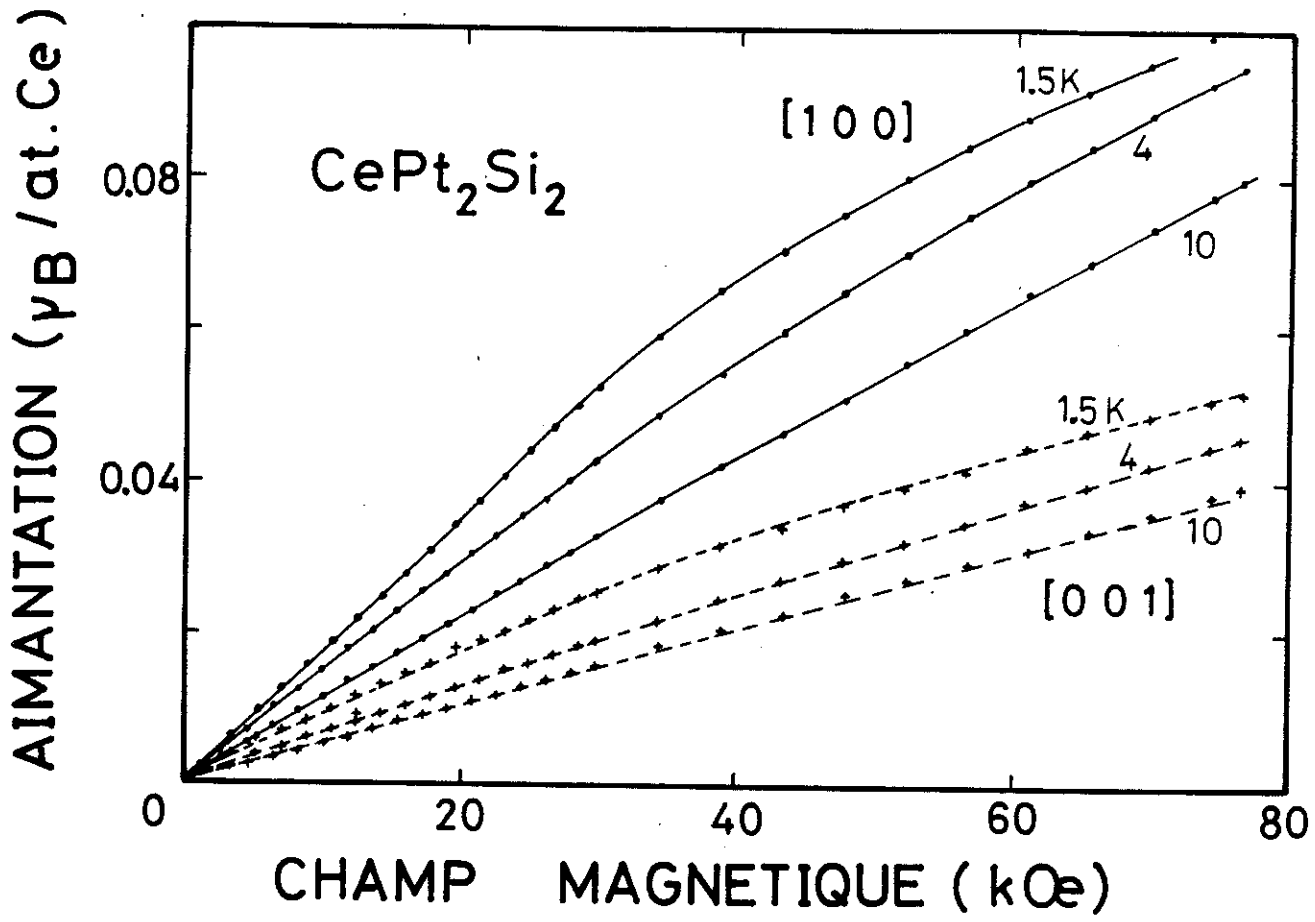


Figure III-15 : Courbes d'aimantation de $CePt_2Si_2$ selon les directions [001] et [100] à basse température.

A partir des courbes d'aimantation obtenues, nous avons pu déduire les valeurs de la susceptibilité dans toute la gamme de températures. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité pour les trois directions considérées, est reportée sur la figure III-16. A haute température, une loi de Curie-Weiss est observée, avec une pente correspondant à un moment paramagnétique effectif μ_p = 2,65 ± 0,1 μ_B et 2,55 ± 0,1 μ_B, respectivement parallèlement et perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$, valeurs proches de celle de l'ion libre Ce^{3+}. La température de Curie paramagnétique est fortement négative et atteint respectivement θ_p = - 175 ± 10 K et - 50 ± 10 K, le long des l'axes $\vec{c}$ et $\vec{a}$. En supposant que l'écart entre les deux courbes est dû seulement aux effets de champ cristallin, le paramètre B_2^0 peut être déduit ; sa valeur est de + 13 K. Si ce paramètre est prépondérant, il conduit à un état fondamental $|\pm\frac{1}{2}>$, les deux doublets $|\pm\frac{3}{2}>$ et $|\pm\frac{5}{2}>$ se situant respectivement à 80 K et 230 K au dessus du doublet $|\pm\frac{1}{2}>$.

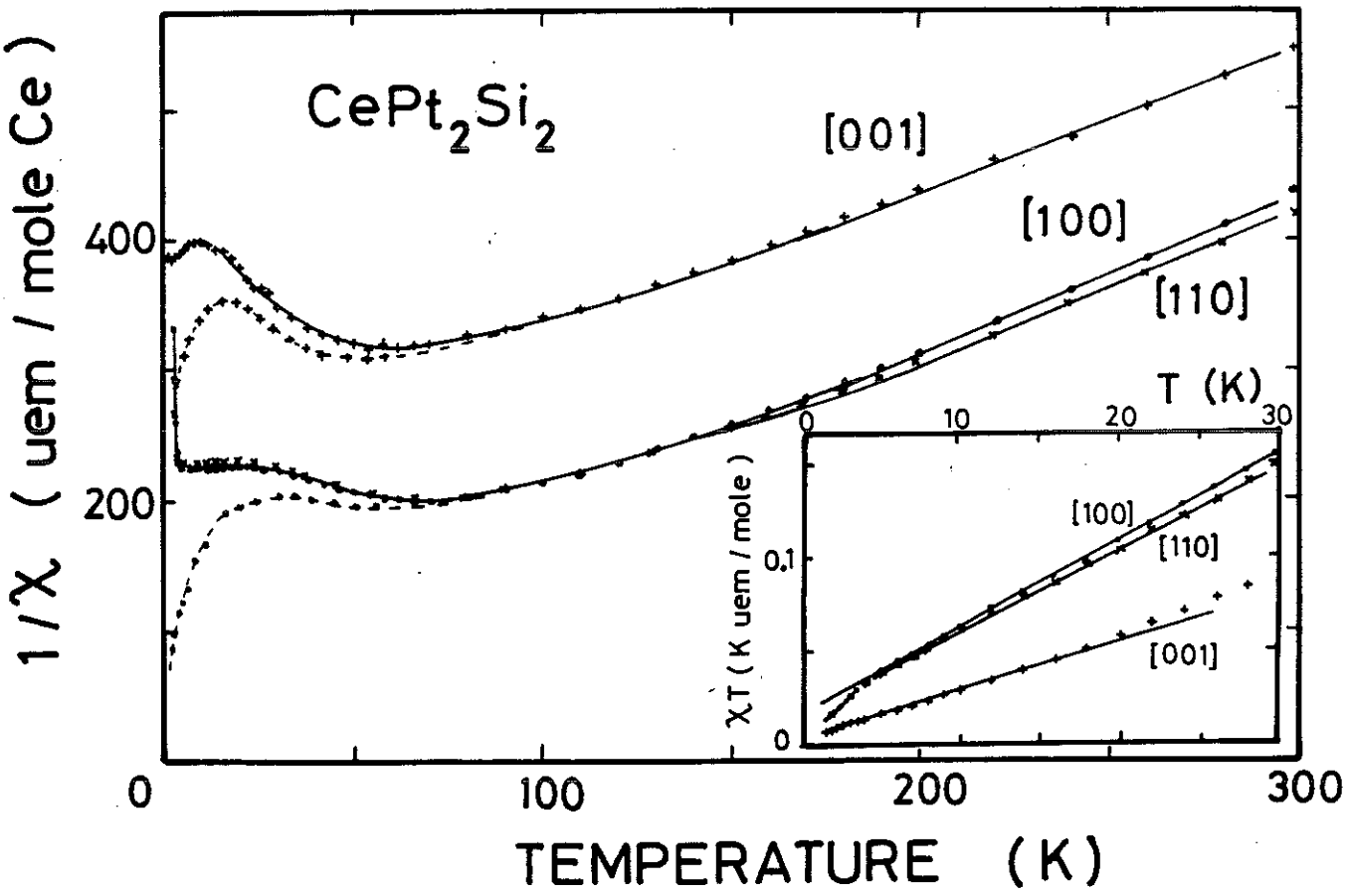


Figure III-16 : Susceptibilité magnétique de $CePt_2Si_2$ le long des trois principales directions cristallographiques.
Lignes en pointillés : données brutes ; lignes continues : après correction des impuretés.
Encart : Variation thermique du produit $\chi.T$ permettant la séparation entre les effets intrinsèques et des impuretés.

Lorsque la température décroît, la susceptibilité présente un maximum à 55 K selon $\vec{c}$ et à 65 K selon $\vec{a}$. La position de ces maxima peut être corrélée à ceux observés sur les courbes de résistivité, bien que l'écart entre les deux maxima soit plus important dans ce dernier cas (T_{max} = 55 K et 85 K respectivement, voir paragraphe III-B-1).

A basse température, une forte augmentation de la susceptibilité est observée, alors que l'on s'attendrait plutôt à un comportement constant. Ceci peut être attribué à la présence d'impuretés magnétiques, telles que des ions Ce^{3+} à l'état "normal" situés par exemple sur les joints de grains ou autres défauts [Gupta 1983, Sereni 1980].

Dans le but de tenir compte de cette contribution d'impuretés, nous avons analysé de manière détaillée les courbes d'aimantation à bas champ. Pour cela, nous avons supposé que la susceptibilité intrinsèque est constante à basse température et que celle de l'impureté varie suivant une loi de Curie $\alpha C/T$, où α représente la concentration molaire des impuretés et C la constante de Curie de l'ion Ce^{3+} ($J = 5/2$). On attend donc un comportement linéaire pour le produit $\chi.T$ en fonction de T, ce qui est effectivement observé entre 1,5 K et 20 K selon l'axe $\vec{c}$, et entre 4 K et 30 K dans le plan de base (voir l'encart de la Figure III-16). Cela fournit ainsi la concentration α dont la valeur est différente selon l'axe $\vec{c}$ et le plan de base (α = 0,6 % et 1,8 % respectivement) , indiquant que les impuretés sont aussi soumises à l'anisotropie de champ cristallin. D'autre part, les pentes de ces droites donnent directement les susceptibilités intrinsèques $\chi_c(0) = 2,5 \pm 0,1 \times 10^{-3}$ u.e.m./mole et $\chi_a(0) = 4,4 \pm 0,1 \times 10^{-3}$ u.e.m./mole. Enfin, nous remarquons qu'une légère déviation à la loi linéaire est observée, au-dessous de 4 K, uniquement dans le plan de base.

La détermination quantitative de ces effets d'impuretés magnétiques à travers une analyse élaborée des courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué, confirme clairement la supposition précédente. En effet, si la variation de l'aimantation intrinsèque en fonction du champ doit être linéaire dans la gamme de champs considérée en raison de la faiblesse de $\chi(0)$, la contribution M_{imp} des impuretés magnétiques doit se saturer en champ fort et à basse température, selon une loi de type Brillouin en fonction de H/T :

$$M_{tot} = \chi(0).H + M_{imp}\left(\frac{H}{T}\right)$$

Sur la figure III-17, nous avons représenté la contribution des impuretés obtenue en soustrayant $\chi(0).H$ de l'aimantation totale pour les deux directions [110] et [001]. Le comportement attendu est effectivement observé, c'est-à-dire que la variation de M_{imp} suit une loi "universelle" en fonction de H/T et cela dans la même gamme de températures que le comportement linéaire de la variation thermique de $\chi.T$. Cependant, cette loi est différente selon les deux axes considérés.

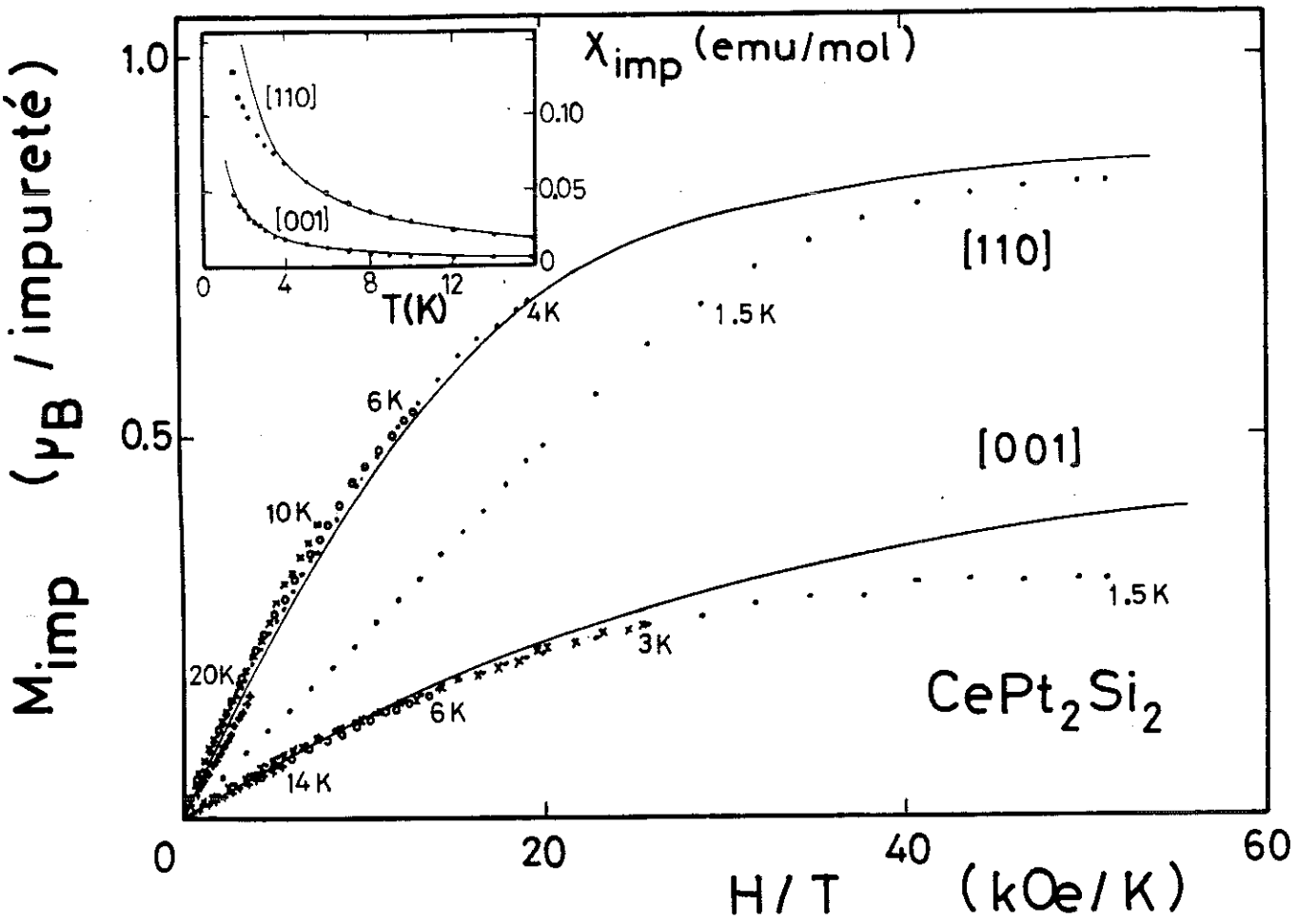


Figure III-17 : Contributrion magnétique des impuretés en fonction de H/T, obtenue après soustraction de la partie intrinsèque.
Encart : Variation thermique de la susceptibilité des impuretés, en supposant que la susceptibilité intrinsèque est constante entre 1,5 K et 15 K. La ligne continue correspond au calcul dans un modèle simple de champ cristallin.

Si l'on veut décrire cette contribution d'impureté anisotrope en ne considérant qu'une seule concentration α pour les deux directions, cela exige de tenir compte des effets du champ cristallin. En effet, comme les ions cérium soumis à l'effet Kondo, les impuretés Ce^{3+} doivent être soumises au champ cristallin provenant de leur environnement qui lève la dégénérescence du multiplet $J = 5/2$ en trois doublets. A partir des informations que nous avons il n'est pas possible de déterminer précisément

les paramètres de champ cristallin correspondants. Plusieurs solutions sont cependant possibles, en particulier des valeurs telles que B_2^0 = 30,7 K, B_4^0 = 0,9 K et B_4^4 = 19,5 K conduisent à un excellent accord avec les variations observées de M_{imp} en fonction de H/T et des variations thermiques de χ_{imp} (figure III-17). Une concentration unique d'impuretés α = 5,3 % peut être ainsi déduite. Il est intéressant de remarquer que l'anisotropie des impuretés Ce^{3+}, comme celle des ions cérium soumis à l'effet Kondo dans $CePt_2Si_2$, favorise le plan de base.

Comme on peut le voir sur la figure III-17, une nette déviation à la loi de type Brillouin est observée au-dessous de 4 K dans le plan de base, et la question se pose de savoir si ce comportement est intrinsèque ou s'il peut être attribué aux impuretés. Dans ce dernier cas, il serait dû à l'existence d'un ordre antiferromagnétique ou de type verre de spin pour les impuretés. Cependant, la variation de la susceptibilité des impuretés, dans l'hypothèse d'une susceptibilité intrinsèque constante jusqu'à 1,5 K, ne présente pas de maximum mais seulement une légère déviation par rapport à la loi de Curie en 1/T au-dessous de 4 K selon la direction [110] (voir l'encart de la figure III-17). Cette faible anomalie ne peut pas être attribuée à un ordre magnétique des impuretés, et ne peut donc être qu'une propriété intrinsèque du composé $CePt_2Si_2$.

Dans ces conditions la contribution "universelle" des impuretés a été soustraite de l'aimantation totale à toute température de manière à obtenir le comportement intrinsèque réel de $CePt_2Si_2$. Comme le montre la figure III-18, la variation de l'aimantation intrinsèque selon l'axe $\vec{c}$ ne présente aucun changement notable entre 1,5 K et 10 K. Par contre dans le plan de base une transition métamagnétique est mise en évidence au-dessous de 4 K. Cette transition est particulièrement prononcée à 1,5 K et se produit pour un champ magnétique critique $H_c \sim 30$ kOe. Ceci conduit à une décroissance très prononcée de la susceptibilité intrinsèque au-dessous de 4 K (voir l'encart de la figure III-18). Notons que cette transition métamagnétique est déjà perceptible sur la courbe d'aimantation totale à 1,5 K (figure III-15) et que ce comportement à basse température ne s'est pas modifié après un recuit à 1150°C pendant 3 jours. Une analyse de ce comportement très original de $CePt_2Si_2$ sera faite dans le dernier chapitre, en relation avec l'ensemble des propriétés magnétiques.

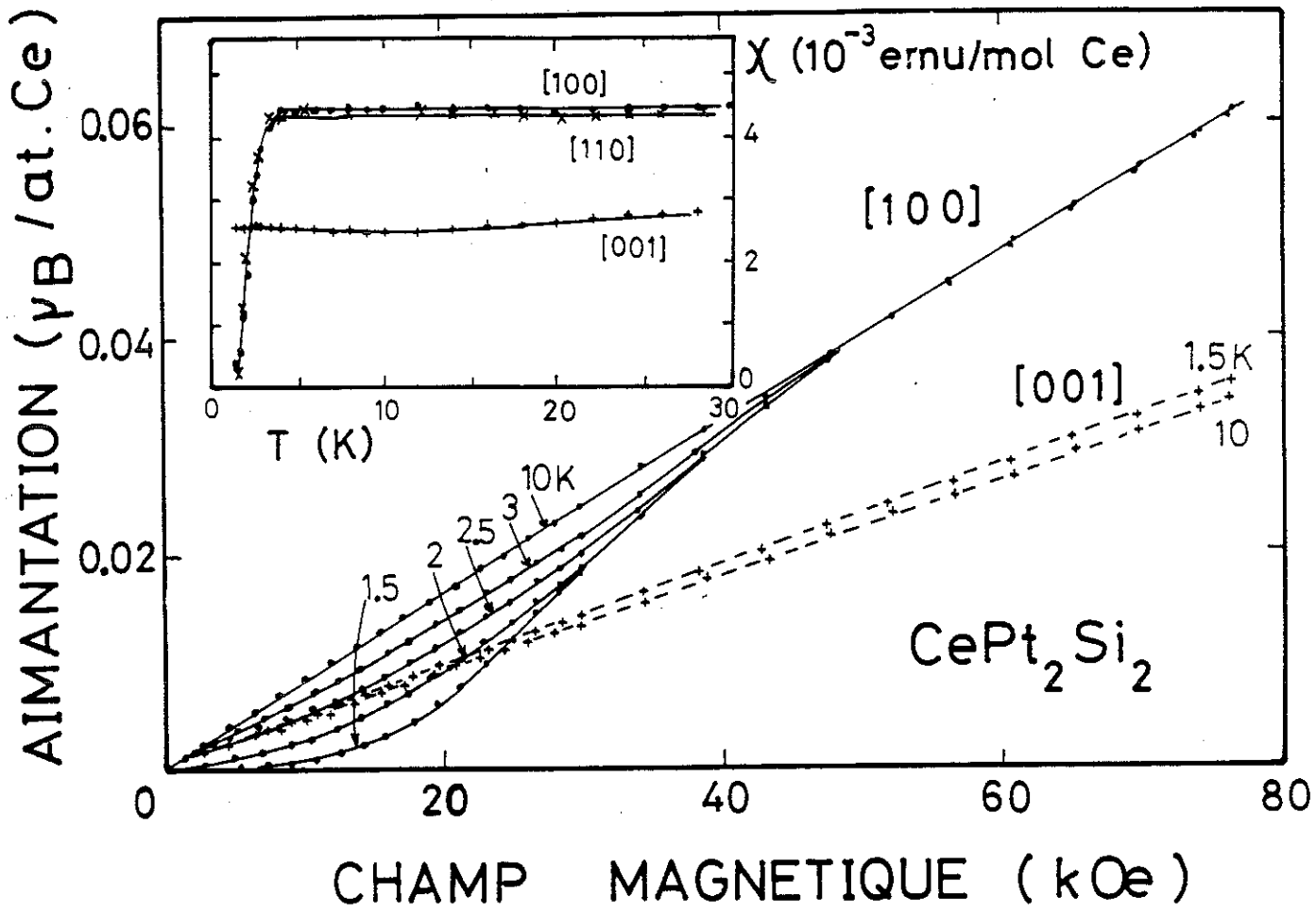


Figure III-18 : Comportement, à basse température, des courbes de l'aimantation intrinsèque de $CePt_2Si_2$ selon les directions [100] et [001].
Encart : Variation thermique de la susceptibilité intrinsèque.

III-B-4 - DIFFUSION INELASTIQUE DES NEUTRONS

L'étude de la réponse spectrale magnétique des composés de cérium par diffusion inélastique des neutrons constitue un moyen d'investigation de la dynamique de spin et des excitations de champ cristallin, complémentaire des autres types d'études magnétiques. En particulier, la dépendance en énergie de la réponse magnétique a un comportement très différent selon que l'ion cérium est normal ou anormal.

Dans les composés normaux du cérium, la diffusion paramagnétique des neutrons est dominée par les excitations de champ cristallin, dont la position en énergie fournit directement le schéma de champ cristallin. Les interactions entre la couche 4f et les électrons de conduction, qui sont à l'origine de l'effet Kondo, entraînent un élargissement des excitations de champ cristallin d'autant plus marqué que l'effet Kondo est plus fort (Becker 1977) ; corrélativement, une diffusion de type quasi-élastique apparaît, avec une demi-largeur à mi-hauteur variant avec la température selon la loi de Korringa :

$$\Gamma/2 \propto T.$$

Ce comportement est directement lié à la manière dont le système de spins relaxe par couplage avec les électrons de conduction.

Dans les systèmes Kondo, la variation thermique de $\Gamma/2$ suit plutôt la loi empirique suivante (Moshchalkov 1986) :

$$\Gamma/2 = \Gamma_0/2 + a\, T^{1/2}$$

dans laquelle $\Gamma_0/2$ représente une demi-largeur résiduelle à 0 K, directement reliée à la température Kondo T_K :

$$T_K \sim \Gamma_0/2$$

Cette loi semble vérifiée pour un certain nombre de composés de type réseau Kondo ou fermions lourds comme $CeAl_3$ (Murani 1980) ou $CeCu_2Si_2$ (Horn 1981 (a) et (b))...

Dans le cas extrême d'une très forte hybridation entre la couche 4f et les électrons de conduction (cas des valences intermédiaires), on n'observe pratiquement plus de transitions inélastiques mais plutôt une très large diffusion quasi-élastique dont la demi-largeur, de valeur typique 25 - 30 meV, dépend faiblement de la température. Ce comportement constitue l'une des différences majeures entre composés à valence intermédiaire et composés Kondo ou fermions lourds (Stewart 1984). Cette évolution est particulièrement évidente dans le système $CeSn_{3-x}In_x$ (Murani 1987).

Compte tenu des propriétés originales de $CePt_2Si_2$, il apparaît particulièrement intéressant de positionner ce composé parmi les différentes catégories décrites plus haut. Nous avons donc effectué des expériences de diffusion inélastique de neutrons sur le spectromètre à temps de vol IN4 de l'I.L.L., en collaboration avec A.P. Murani. Différents spectres ont été obtenus pour des températures s'étendant de 6 K à 200 K et pour des angles de diffusion 2θ compris entre 4 et 140°, et avec une énergie incidente E_0 = 50 meV, permettant de couvrir une gamme de transfert d'énergie de 0 à 40 meV. Des mesures ont été également effectuées sur le composé $LaPt_2Si_2$ dans le but d'obtenir la densité spectrale caractéristique des phonons. Afin de pouvoir comparer directement tous les spectres, ceux-ci ont été systématiquement normalisés en tenant compte de l'absorption de l'échantillon, du temps de comptage et du bruit de fond. La densité spectrale totale normalisée S(Q, ω) a été enfin obtenue à partir de la section efficace différentielle :

$$S(Q, \omega) \propto \frac{k_i}{k_f} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$$

$$= \frac{\omega}{1 - \exp(-\omega/kT)} f^2(Q)\, \chi(T)\, P(\omega,T)$$

Dans cette expression, k_i (k_f) est le vecteur d'onde initial (final) pour les neutrons, f(Q) est le facteur de forme 4f, χ(T) est la susceptibilité magnétique statique et P(ω,T) la fonction spectrale normalisée, qui peut inclure une partie quasi-élastique et une partie inélastique :

$$P(\omega,T) = a_0 P_0(\omega,T) + \sum_{\alpha=1}^{n} a_\alpha P_\alpha(\omega \pm \omega_\alpha, T)$$

Les fonctions spectrales partielles sont généralement considérées comme des lorentziennes :

$$P_0(\omega,T) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(T)/2}{\omega^2 + (\Gamma(T)/2)^2}$$

La figure III-19 présente tout d'abord les résultats obtenus pour $LaPt_2Si_2$. Dans ce composé, la densité spectrale ne provient que de la contribution des phonons qui conduit à une large diffusion inélastique dans la gamme 0 - 20 meV. Cette diffusion présente un comportement typique de phonons. En effet, l'intensité diffusée augmente d'une part avec l'angle de diffusion 2θ, c'est-à-dire avec le vecteur de diffusion $\vec{Q}$, et d'autre part avec la température.

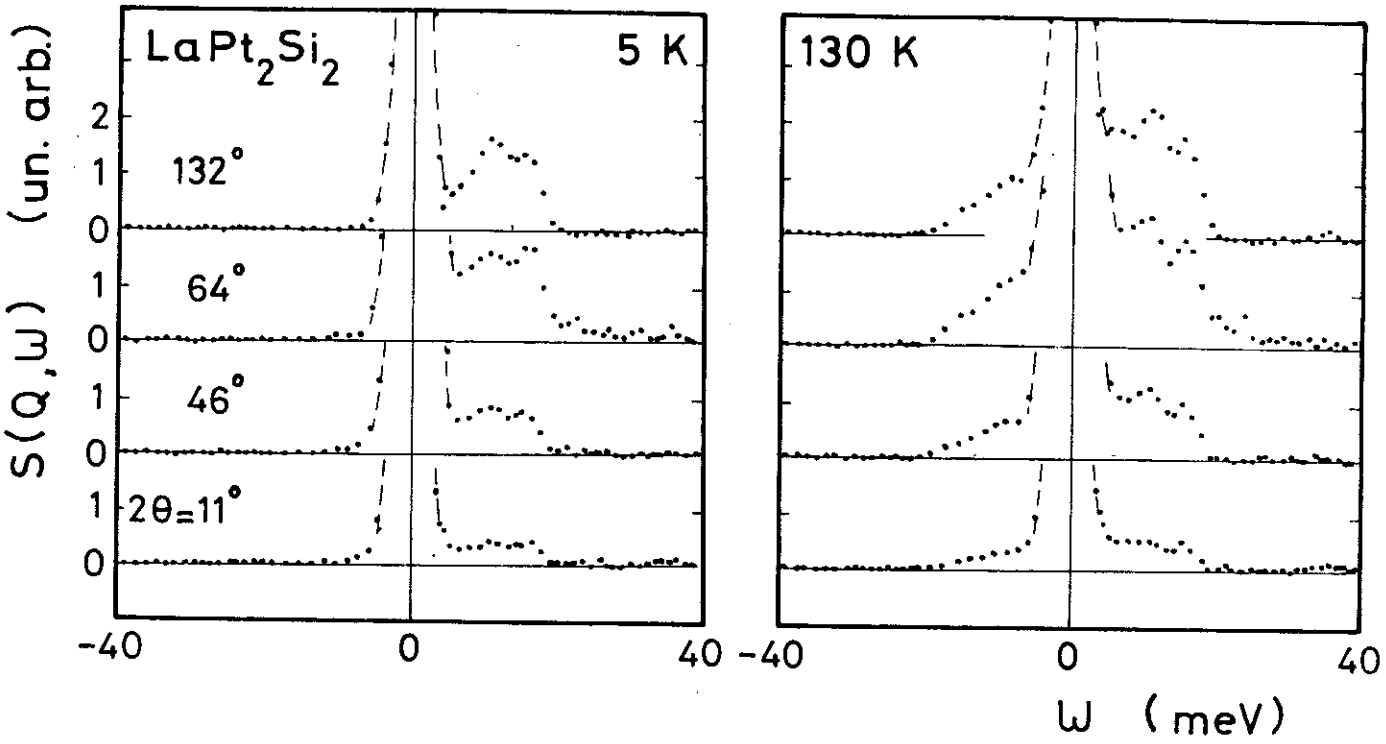


Figure III-19 : Densité spectrale de $LaPt_2Si_2$ à différents angles de diffusion θ.

La figure suivante (figure III-20) présente les résultats obtenus pour $CePt_2Si_2$ dans les mêmes conditions : on observe une contribution inélastique additionnelle, qui s'étend bien au-delà de 20 meV et que l'on peut attribuer à la réponse magnétique. Le signal observé étant relativement faible, il est indispensable de corriger ces résultats de la contribution des phonons.

Ce processus de correction s'effectue en 3 étapes (voir figure III-21) :

1 - On calcule la fonction de correspondance $C_\theta^{\theta'}(\omega)$ entre la diffusion des phonons à grands angles ($2\theta' = 132°$) et celle à l'angle de diffusion considéré ($2\theta = 11°$, 46°, 64°), pour $LaPt_2Si_2$ en fonction de l'énergie ω :

$$C_\theta^{\theta'}(\omega) = \frac{S_\theta(Q,\omega\ ;\ La)}{S_{\theta'}(Q,\omega\ ;\ La)}$$

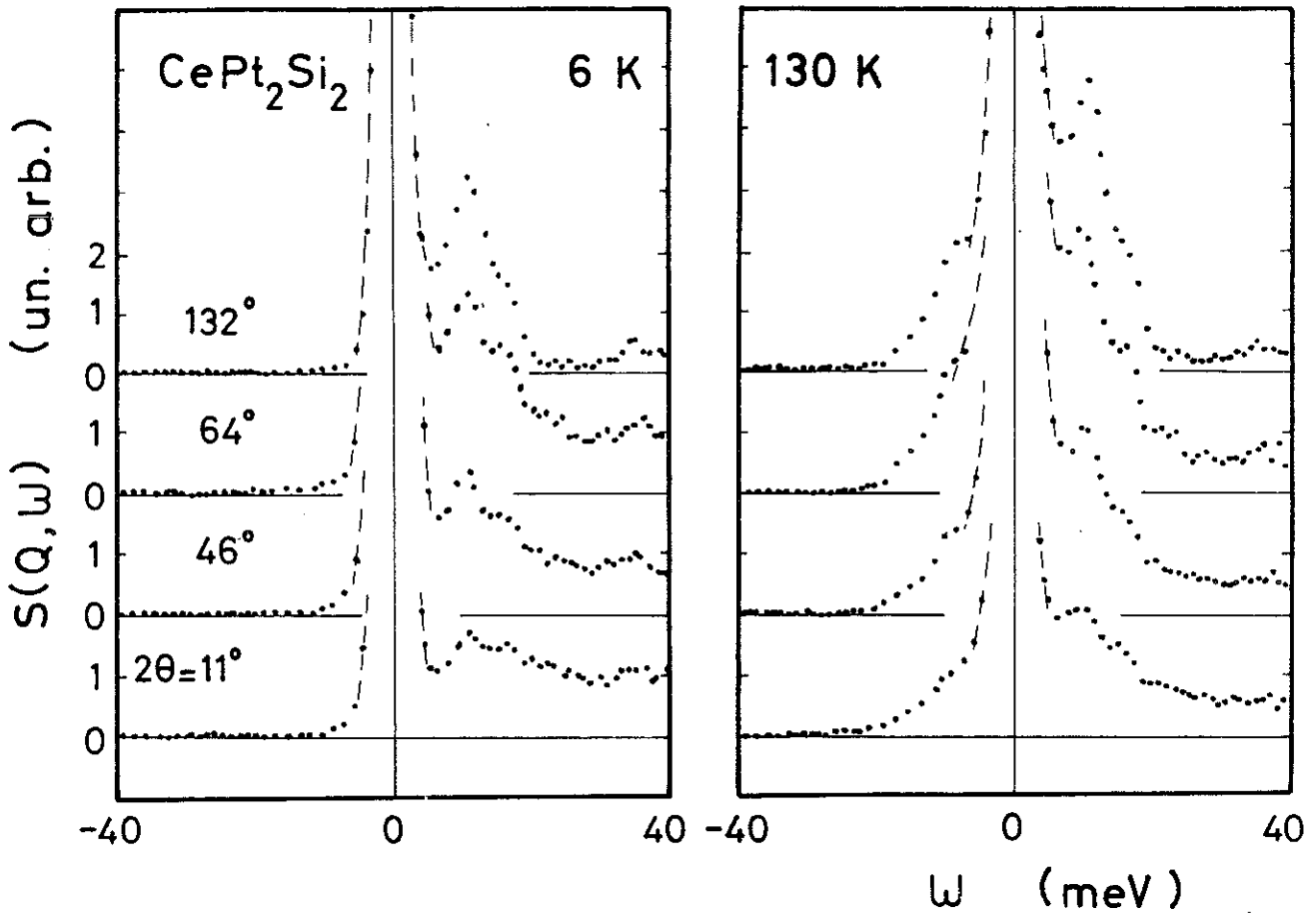


Figure III-20 : Densité spectrale totale de $CePt_2Si_2$ à différents angles de diffusion θ.

2 - On admet que les courbes de dispersion de phonons ont un comportement voisin pour La- et $CePt_2Si_2$ et on suppose donc que la fonction de correspondance $C_\theta^{\theta'}(\omega)$ est valide aussi pour ce dernier composé. De plus, on considère que dans $CePt_2Si_2$, la diffusion à grands angles ($2\theta' = 132°$) est due principalement aux phonons. On évalue ainsi la contribution des phonons à bas angles dans $CePt_2Si_2$:

$$S_\theta^{ph}(Q,\omega\ ;\ Ce) = S_{\theta'}(Q,\omega\ ;\ Ce) \times C_\theta^{\theta'}(\omega)$$

3 - Par soustraction de ce dernier terme, on obtient enfin la contribution magnétique de $CePt_2Si_2$:

$$S_\theta^{magn}(Q,\omega\ ;\ Ce) = S_\theta(Q,\omega\ ;\ Ce) - S_\theta^{ph}(Q,\omega\ ;\ Ce).$$

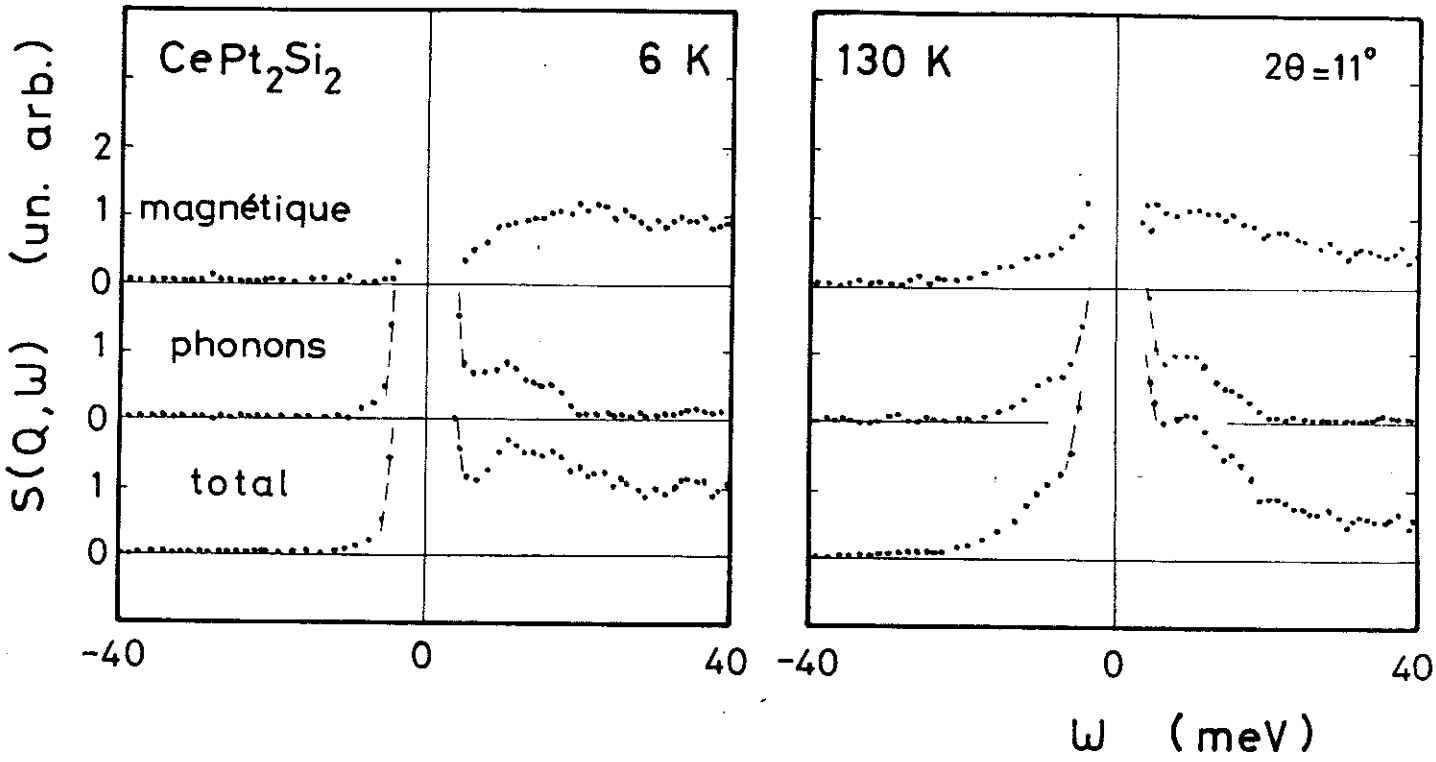


Figure III-21 : Exemple de correction de la densité spectrale de $CePt_2Si_2$; en bas : diffusion totale ; au milieu : estimation de la contribution des phonons ; en haut : contribution magnétique obtenue par différence des 2 précédentes contributions.

La figure III-22 présente la variation de la densité spectrale magnétique de $CePt_2Si_2$ en fonction de l'angle θ, à différentes températures. On observe clairement une diminution de cette contribution lorsque θ augmente, c'est-à-dire lorsque le vecteur de diffusion augmente, pour les faibles transferts ($\omega < 20$ meV), en bon accord avec la diminution du facteur de forme 4f. Pour les grands transferts, l'effet est moins net, car le vecteur de diffuion $\vec{Q}$ dépend plus faiblement de l'angle θ. Quand la température augmente, il apparaît une diffusion magnétique en désexcitation ($\omega < 0$), bien visible à 80 K et 200 K.

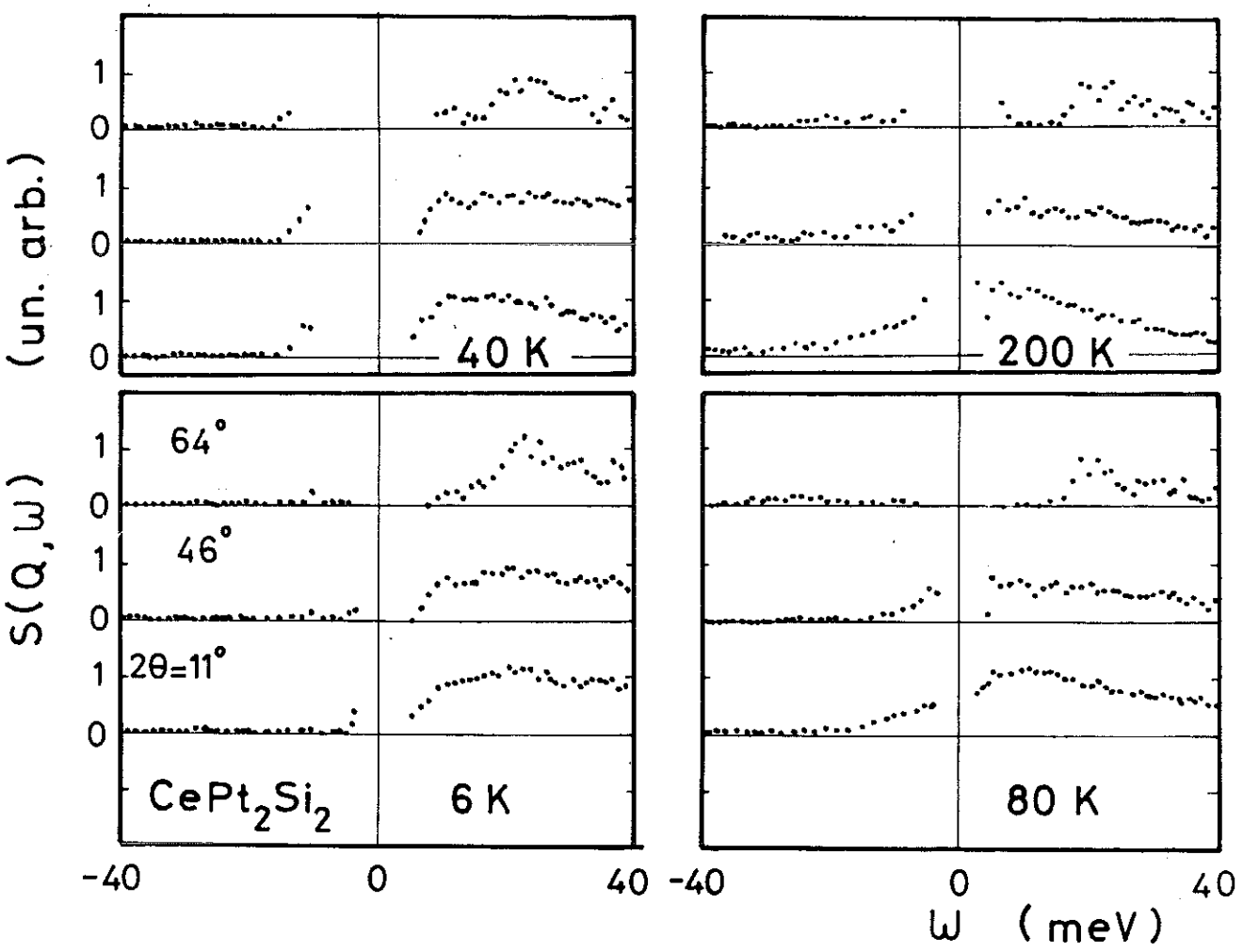


Figure III-22 : Densité spectrale magnétique de $CePt_2Si_2$ en fonction de l'angle de diffusion θ, à différentes températures.

La figure suivante (III-23) regroupe les spectres magnétiques obtenus à bas angles (2θ = 11°) en fonction de la température. La première remarque concerne l'absence de transition inélastique bien résolue dans toute la gamme 0 - 40 meV. On observe par contre une très large diffusion de type quasi-élastique. Dans cette hypothèse, un affinement de la demi-largeur à mi-hauteur fournit la valeur $\Gamma/2$ = 20.9 meV à 6 K. Cette largeur diminue lorsque la température augmente et se stabilise autour de 15 meV au-dessus de 40 K (voir figure III-24). Un essai d'affinement en ne considérant au contraire qu'une transition inélastique conduit à des résultats peu vraisemblables (position ω_i ~ 8 meV, demi-largeur $\Gamma_i/2$ ~ 20 meV à 6 K). Par ailleurs, l'inverse de l'amplitude A(T) de la réponse spectrale a une variation thermique très proche de celle de $1/\chi(T)$ en accord avec la relation III-1. Ce comportement est qualitativement en bon accord avec celui publié récemment par Grier et al (1988) ; cependant ces auteurs ont obtenu des valeurs de $\Gamma/2$ sensiblement plus faibles que les nôtres (~ 15 meV à 5 K et 10 meV à 100 K).

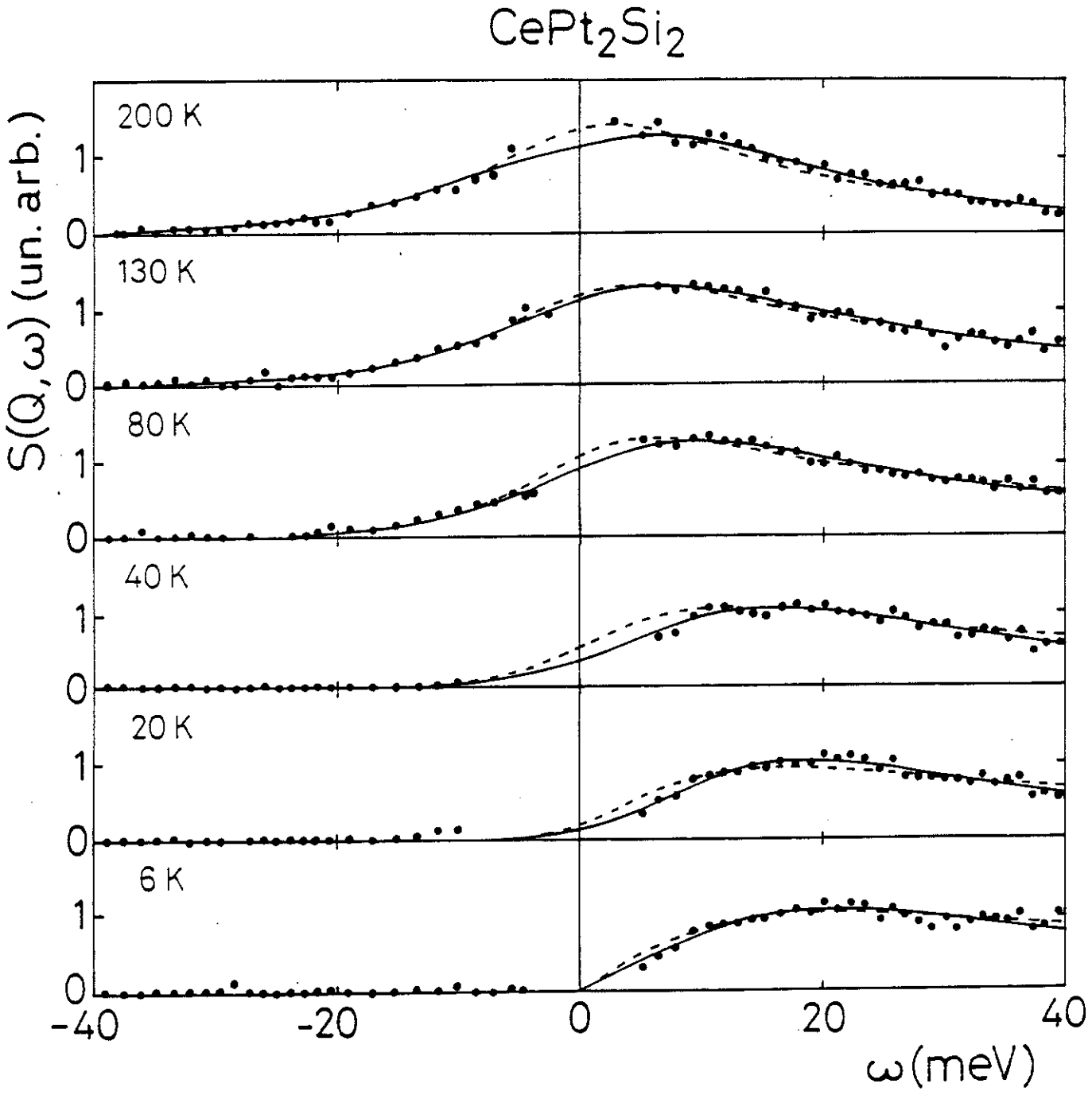


Figure III-23 : Densité spectrale magnétique de $CePt_2Si_2$ à bas angle de diffusion (2θ = 11°) ; les lignes sont le résultat d'un affinement avec un modèle de diffusion quasi-élastique (ligne pointillée) ou selon le modèle de Kuramoto (1985) (ligne continue).

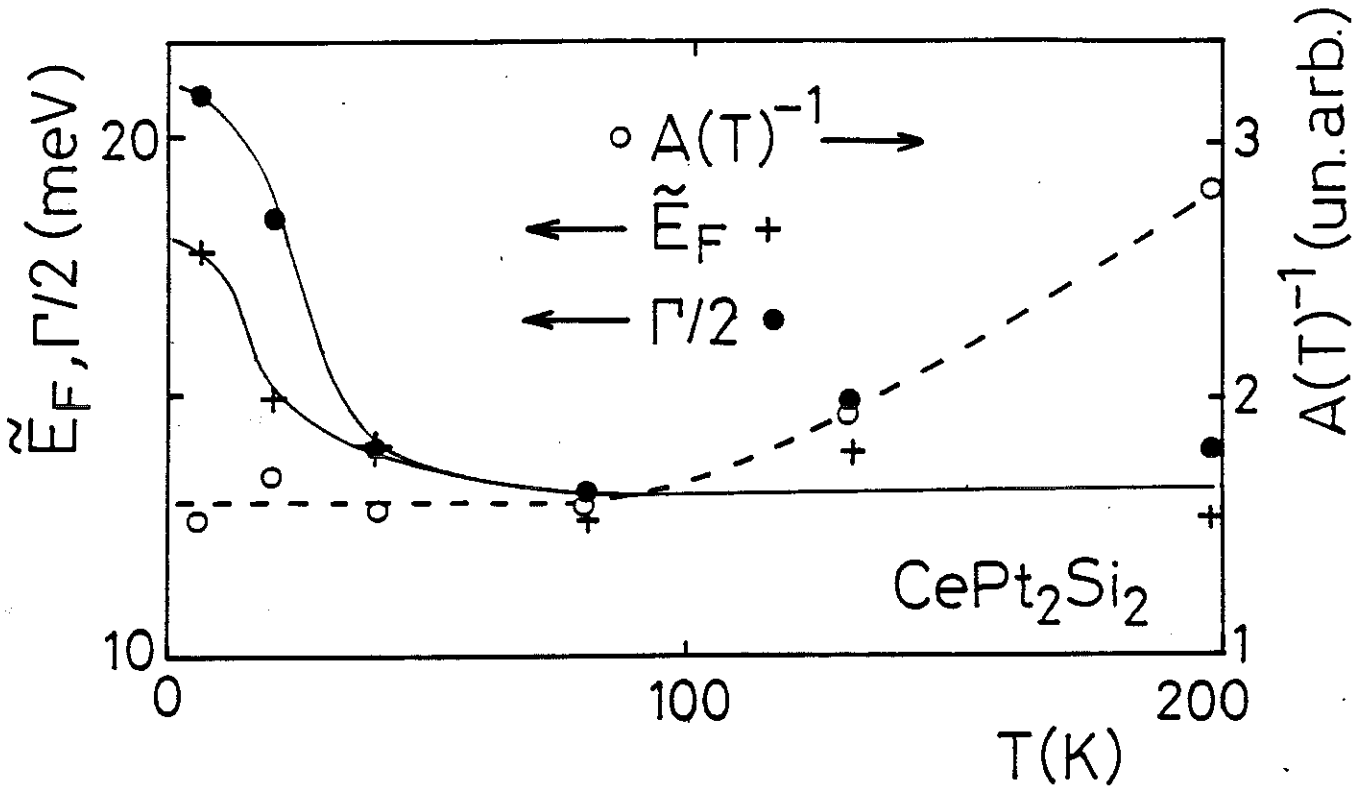


Figure III-24 : Variation thermique de $\Gamma/2$ et $\tilde{E}_F$, ainsi que l'inverse de l'amplitude de la réponse spectrale, dans $CePt_2Si_2$; les lignes ne sont que des guides pour l'oeil.

Bien que la diffusion magnétique soit bien décrite dans un modèle de type quasi-élastique, nous avons appliqué également un autre modèle proposé par Kuramoto et Müller-Hartmann (1985), dans lequel interviennent une énergie caractéristique $\tilde{E}_F$, directement reliée à T_K, et un paramètre $\alpha = \pi n_f/N$ où $n_f = 1$ et N est la dégénérescence 4f ; selon la valeur des paramètres, le comportement de la réponse spectrale peut évoluer entre un comportement quasi-élastique (N faible) et inélastique (N grand). Dans $CePt_2Si_2$, un très bon accord est obtenu pour N compris entre 2 et 3 et un paramètre $\tilde{E}_F$ de valeur très proche de celle de $\Gamma/2$ et dont la variation thermique est similaire (voir Fig. III-24).

DISCUSSION

L'identification entre $\Gamma_0/2$ (ou $\tilde{E}_F$) à basse température et T_K, suggérée dans les modèles décrits plus haut, ne semble pas correcte dans $CePt_2Si_2$, où les autres déterminations de T_K donnent plutôt des valeurs comprises entre 40 et 80 K. Par ailleurs, la variation thermique de $\Gamma/2$ (ou $\tilde{E}_F$) ne suit pas une loi en $T^{1/2}$ typique des composés à faible T_K, et n'est pas non plus caractéristique des composés à valence intermédiaire. Si l'on compare avec les propriétés des composés $CeSn_{3-x}In_x$ qui évoluent continuement entre un comportement de type valence intermédiaire (x = 0) et un comportement de type Kondo (x ~ 1) (Murani 1987), on constate une similitude frappante entre $CePt_2Si_2$ et $CeSn_{2,5}In_{0,5}$: forme similaire de la réponse spectrale magnétique, avec un maximum de diffusion autour de 20 meV, et variation thermique similaire de la susceptibilité magnétique ($\chi(0) = 3,3\times10^{-3}$ uem/mole, T_{max} = 60 K). La seule différence concerne la valeur de la dégénérescence N de l'état fondamental, dans le modèle de Kuramoto, qui vaut ~ 6 pour le système $CeSn_{2,5}In_{0,5}$ et ~ 2 à 3 pour $CePt_2Si_2$, cette dernière valeur étant compatible avec l'existence d'un doublet fondamental et d'une forte anisotropie magnétocristalline.

Les résultats de diffusion inélastique des neutrons semblent donc placer le composé $CePt_2Si_2$ dans une situation intermédiaire entre les composés à valence intermédiaires et les composés Kondo à faible T_K. Ils confirment bien les conclusions des autres expériences effectuées sur ce composé. Une grande similitude de comportement est observée entre $CePt_2Si_2$ et $CeSn_{2,5}In_{0,5}$.

III-B-5 - EFFETS DE LA PRESSION SUR $CePt_2Si_2$

Mesures de la résistivité sous pression

Des mesures de la résistivité électrique d'un polycristal de $CePt_2Si_2$ en fonction de la température, pour des pressions hydrostatiques comprises entre 0 et 12,5 kbar, ont été effectuées au laboratoire en collaboration avec J. Beille et A. Najib. Quelques variations isobares sont reportées sur la figure III-25. Qualitativement ces variations sont similaires à celle obtenue sous pression normale. Cependant la température T_M du maximum de la résistivité croît rapidement avec la pression suivant un taux $\frac{dT_M}{dP}$ = 2,2 K/kbar. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus récemment par Borges (1986) qui a trouvé cependant un taux d'augmentation de T_M plus

faible (dT_M/dP = 1,2 K/kbar). Ce taux peut être comparé à celui observé dans $CeAl_3$ (2,1 K/kbar) (Percheron 1973) ou bien $CeCu_2Si_2$ (~ 0,5 K/kbar) (Bellarbi 1984). De plus, le comportement quadratique $\rho \sim AT^2$, à basse température est conservé aux différentes pressions considérées, le coefficient A étant réduit d'un facteur 3 entre 0 et 12,5 kbar.

Les deux caractéristiques de la résistivité sous pression (augmentation de T_M et diminution de A [voir l'encart de la figure III-25]) indiquent clairement une augmentation de la température de Kondo T_K dans $CePt_2Si_2$, c'est-à-dire, comme on peut s'y attendre, une évolution en direction d'un comportement typique des valences intermédiaires (Brodale 1986, Brandt 1984).

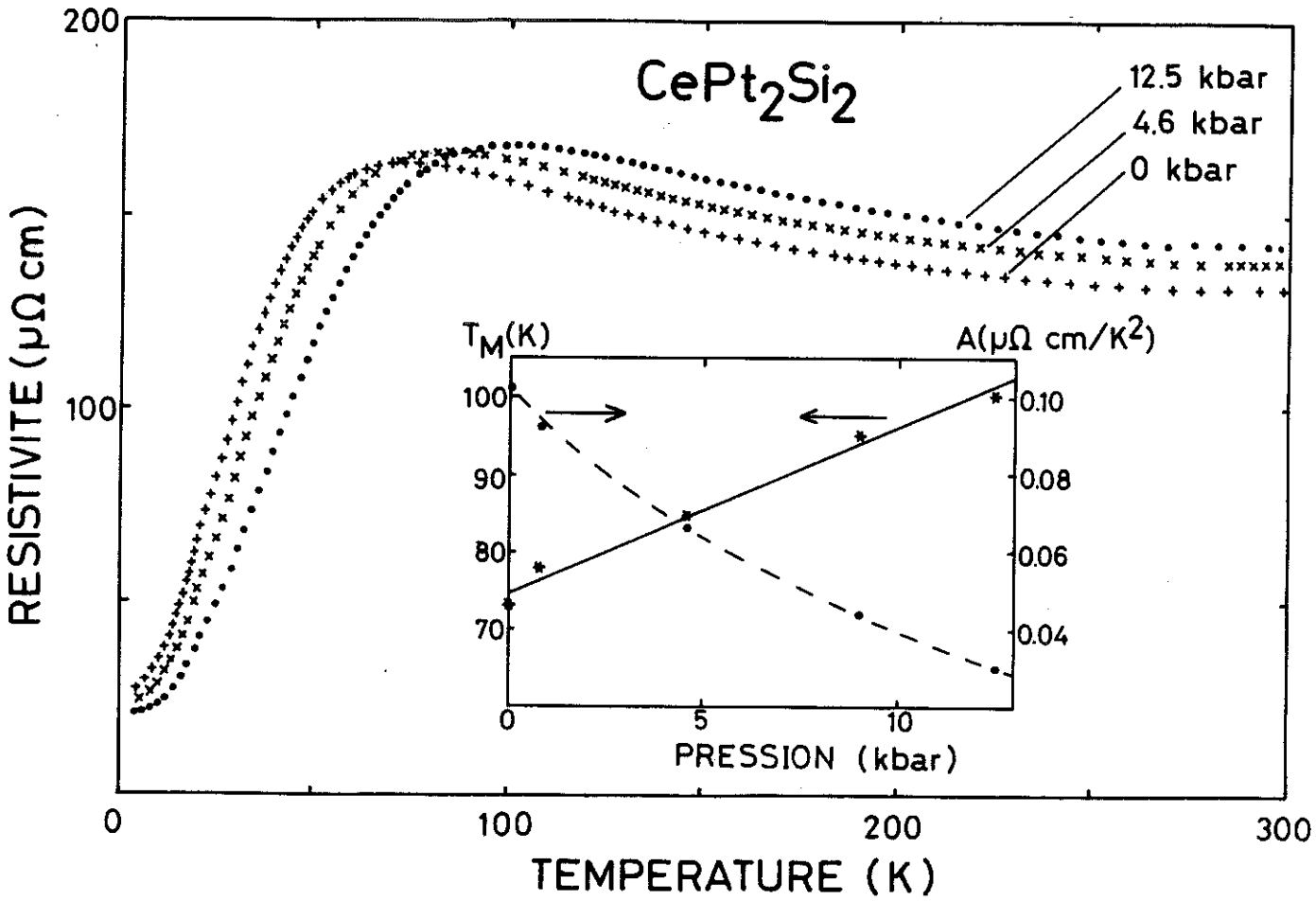


Figure III-25 : Variation thermique de la résistivité de $CePt_2Si_2$ sous différentes pressions. Encart : variation, en fonction de la pression, de la température du maximum de la résistivité (trait continu) et du coefficient quadratique A du comportement à basse température (en pointillés).

Mesures magnétiques sous pression

Des mesures de la variation thermique de la susceptibilité d'un polycristal de $CePt_2Si_2$ à des pressions hydrostatiques comprises entre 0 et 6 kbar ont été effectuées en collaboration avec J. Voiron. Deux variations isobares (P = 0 kbar et 6 kbar) sont représentées sur la figure III-26. Lorsque la pression augmente la température T_M du maximum de la susceptibilité croît légèrement ($dT_M/dP = 1 \pm 0,5$ K/kbar), tandis que dans toute la gamme de températures considérée la valeur de la susceptibilité décroît rapidement. Cependant, le taux de cette dernière variation décroît quand la température augmente (voir encart de la Figure III-26). A basse température, après correction de la contribution des impuretés, la susceptibilité atteint une valeur constante (voir paragraphe III-B-3) qui dépend notablement de la pression ($dLog\chi(0)/dP = -26$ Mbar^{-1}). Cette valeur est comparable à celles observées dans les systèmes à valence intermédiaire ou Kondo tels que $CeSn_3$ (- 6,7 Mbar^{-1} à 300 K) (Shaheen 1983) ou $CeCu_6$ (-24 Mbar^{-1} à 4,2 K) (J. Voiron 1987), mais elle est beaucoup plus faible que celle obtenue dans $CeRu_2Si_2$ (-150 Mbar^{-1} à 4,2 K) (Haen 1987). Ce comportement de χ en fonction de la pression peut être associé comme pour la résistivité avec une augmentation de T_K.

Par ailleurs, nous avons également effectué des mesures d'aimantation sous une pression hydrostatique de 6 kbar selon la direction [100] d'un monocristal de $CePt_2Si_2$. Les courbes obtenues après soustraction de la contribution des impuretés Ce^{3+} sont représentées sur la figure III-27. Comme pour le polycristal, l'augmentation de la pression conduit à une réduction de l'aimantation. A 4,2 K, le taux de variation de la susceptibilité atteint $dLog\chi_a/dP = -31$ Mbar^{-1}, soit une valeur un peu supérieure à celle du polycristal. A 1,9 K la transition métamagnétique observée précédemment (paragraphe III-B-3) est présente également à 6 kbar, mais nettement plus accentuée qu'à pression nulle ; la courbe d'aimantation présente une courbure sensiblement plus forte et le champ critique est plus élevé.

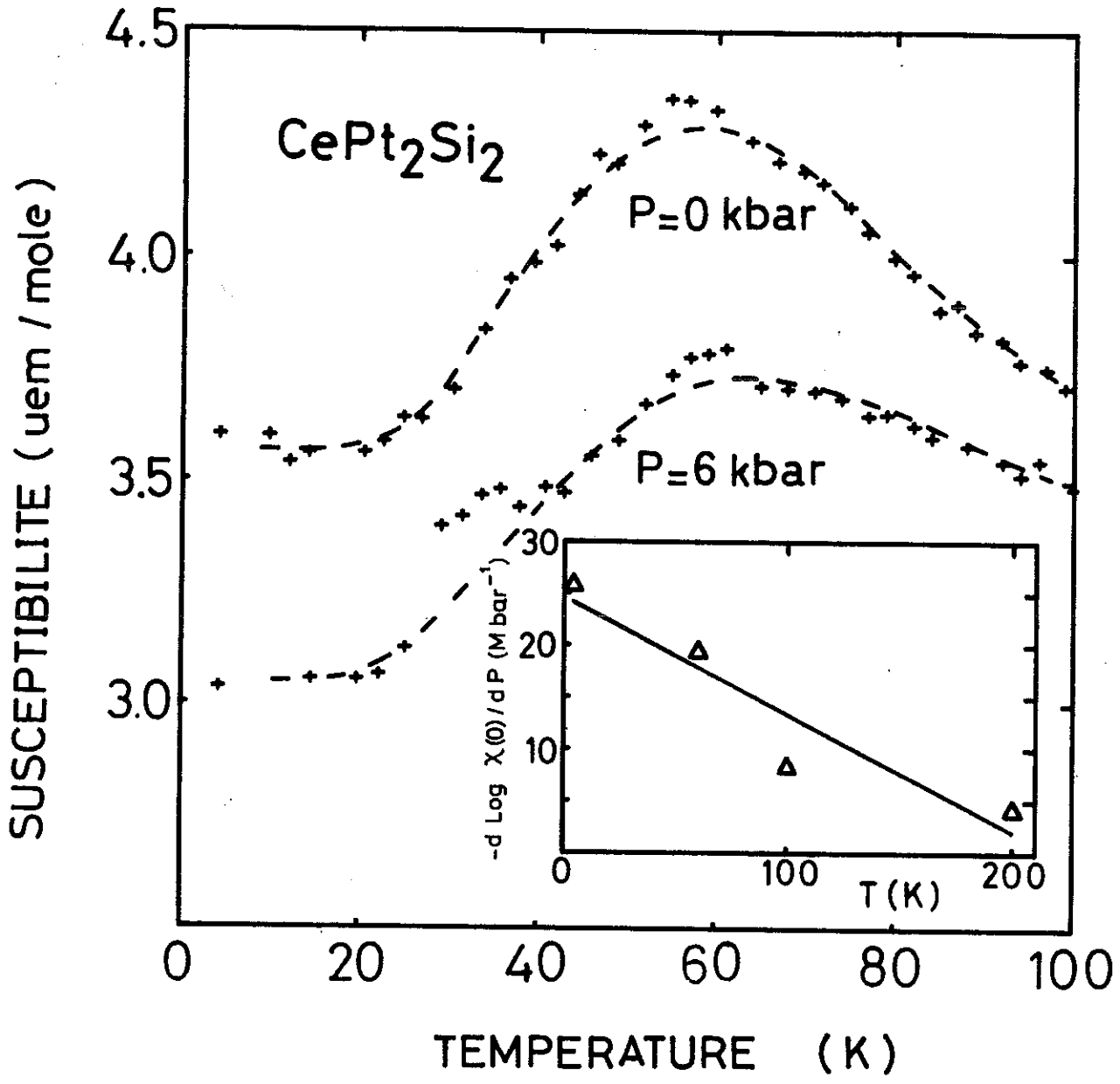


Figure III-26 : Variation thermique de la susceptibilité de $CePt_2Si_2$, sous deux différentes pressions.
Encart : variation thermique de $dLog\chi(0)/dP$.

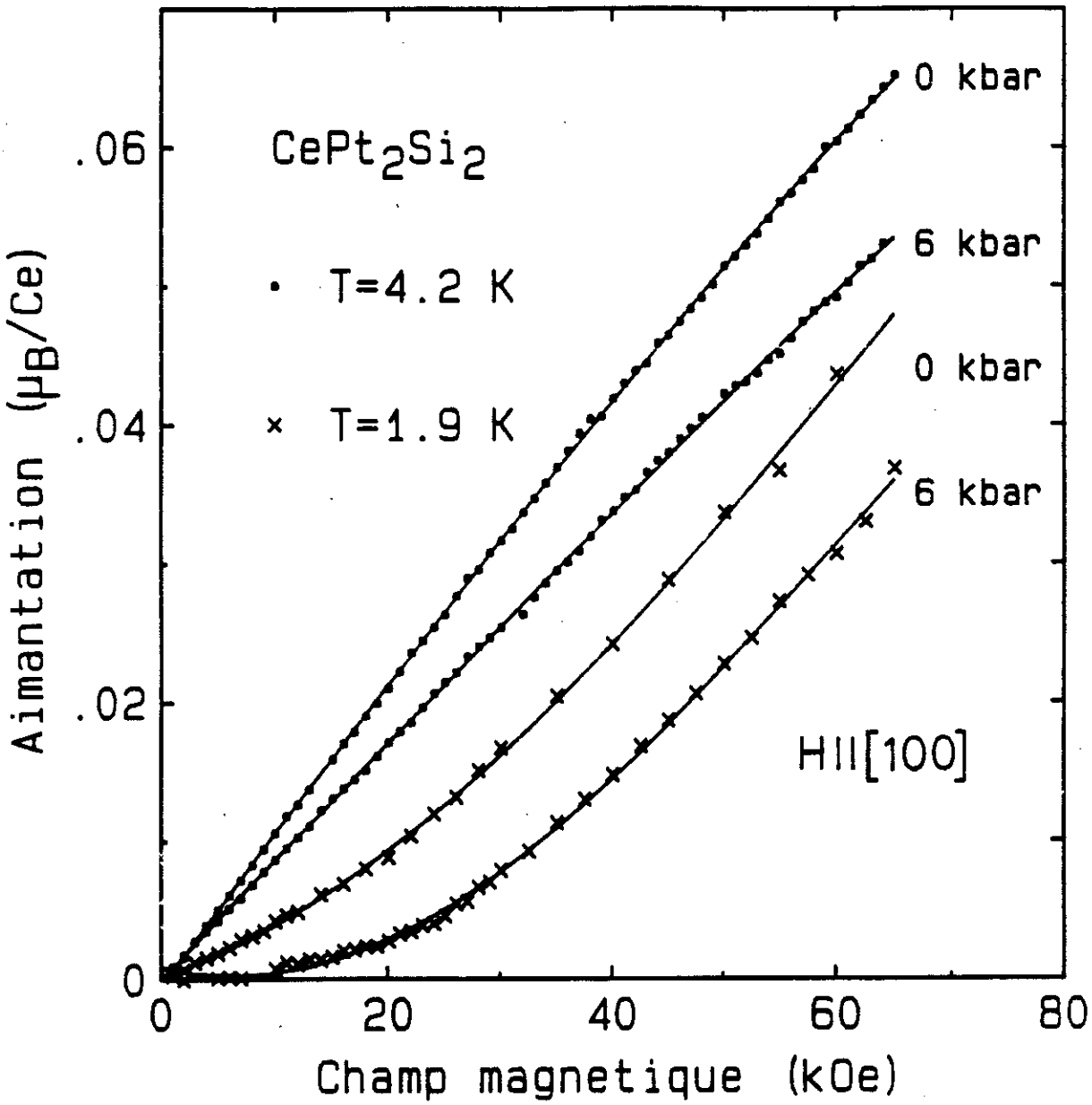


Figure III-27 : Variation isotherme de l'aimantation intrinsèque en fonction du champ magnétique appliqué selon la direction [100] dans $CePt_2Si_2$ sous pression hydrostatique.

L'ensemble des résultats obtenus sous pression hydrostatique est cohérent avec l'hypothèse d'une augmentation du caractère Kondo de $CePt_2Si_2$ avec la pression et d'une évolution continue vers un régime de valence intermédiaire. Cependant, cette tendance se manifeste différemment sur la résistivité ρ et sur la susceptibilité χ le taux de variation de T_M, dT_M/dP, étant deux fois plus grand pour ρ que pour χ. On peut donc supposer que les interactions microscopiques à l'origine de ces variations, c'est-à-dire l'effet Kondo et le champ cristallin (les interactions d'échange étant très faibles dans cette série), ont une importance relative et une sensibilité à la pression très différentes. Néanmoins, si l'on admet aue T_K varie grossièrement comme T_M (Brodale 1986), γ et $\chi(0)$ comme $1/T_K$ (Brandt 1984) et le coefficient A comme γ^2 (Kadowaki 1986), on peut s'attendre à des valeurs de l'ordre de 0,05 $\mu\Omega cm/K^2$ pour A à 12,5 kbar, et de l'ordre de 3 uem/mole pour $\chi(0)$ à 6 kbar, en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Enfin, l'accentuation de la transition métamagnétique sous pression semble indiquer une étroite corrélation entre la température critique en dessous de laquelle le régime basse température apparaît et la température de Kondo elle-même. Une étude de la susceptibilité sous des pressions plus élevées permettrait de confirmer ce dernier point.

Etude des composés dilués $Ce_xM_{1-x}Pt_2Si_2$ (M = La, Y)

Une seconde manière de faire varier les interactions de type Kondo dans un système donné consiste à étudier les effets d'une substitution du cérium par un élément non magnétique tel que le lanthane, l'yttrium ou le scandium. Les composés $LaPt_2Si_2$ et YPt_2Si_2 étant isostructuraux de $CePt_2Si_2$, les solutions solides $Ce_xM_{1-x}Pt_2Si_2$ (M = La, Y) cristallisent dans le même type de structure pour toute concentration. De plus, les paramètres de maille sont plus grands (plus petits) pour $LaPt_2Si_2$ (YPt_2Si_2) que pour $CePt_2Si_2$. On obtient ainsi une "compression chimique" lorsque x augmente pour les composés dilués par le lanthane, ou lorsque x diminue pour ceux dilués par l'yttrium (voir figure III-28). L'étude des effets d'une telle "pression chimique" est particulièrement intéressante, car ils peuvent être comparés à ceux d'une pression hydrostatique qui, elle, agit toujours dans le même sens (voir plus haut).

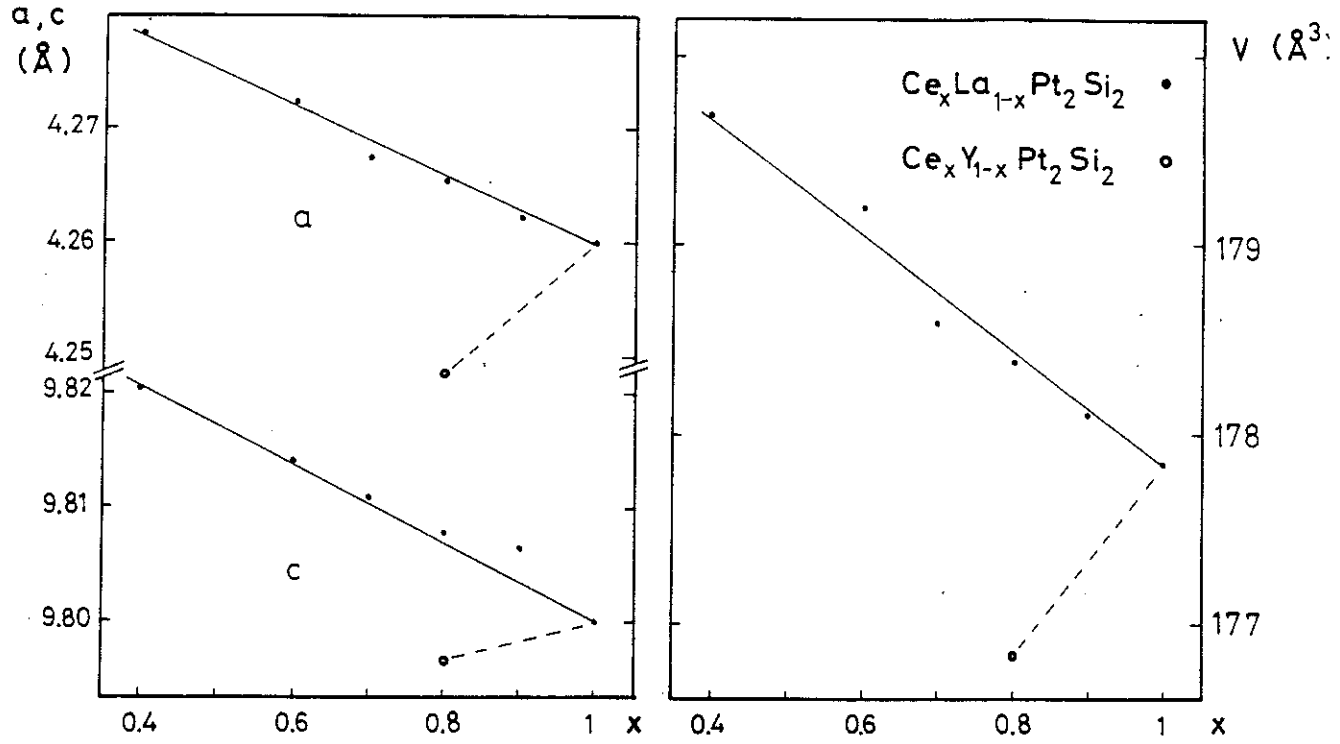


Figure III-28 : Variation des paramètres cristallographiques a, c et du volume V de la maille élémentaire en fonction de la concentration en ions cérium dans les composés dilués $Ce_xM_{1-x}Pt_2Si_2$ (M = La, Y).

La figure III-29 montre la variation thermique de la résistivité corrigée du réseau, mesurée sur des échantillons polycristallins, pour différentes concentrations x de l'ion cérium. Lorsque la dilution par le lanthane augmente, on constate une diminution très rapide de la température T_M pour laquelle la résistivité ρ est maximale. Le taux de cette décroissance est d'environ $dT_M/dx \sim 2,5$ K/%, le maximum de ρ disparaissant pour une concentration critique $x_c \sim 70$ %. Le domaine de décroissance logarithmique de $\rho(T)$ s'élargit progressivement, et on obtient pour les faibles valeurs de x une diminution de ρ dans toute la gamme de température étudiée. Ce comportement est typique d'une progression continue d'un état de type réseau Kondo (x = 1) vers un état de type impureté Kondo (x << 1).

Une telle variation a été souvent observée pour d'autres systèmes dilués tels que $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$, $Ce_xLa_{1-x}Al_3$ et $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ où cependant les taux de variation dT_M/dx sont notablement plus faibles (respectivement 0,11 ; 0,15 et 0,2 K/%) (Moshchalkov 1986). Dans ces composés elle a été attribuée à une augmentation de T_K lorsque x croît, en corrélation directe avec une diminution du volume de la maille élémentaire. Les effets d'une "compression chimique" se trouvent donc être apparemment identiques à ceux d'une pression hydrostatique externe.

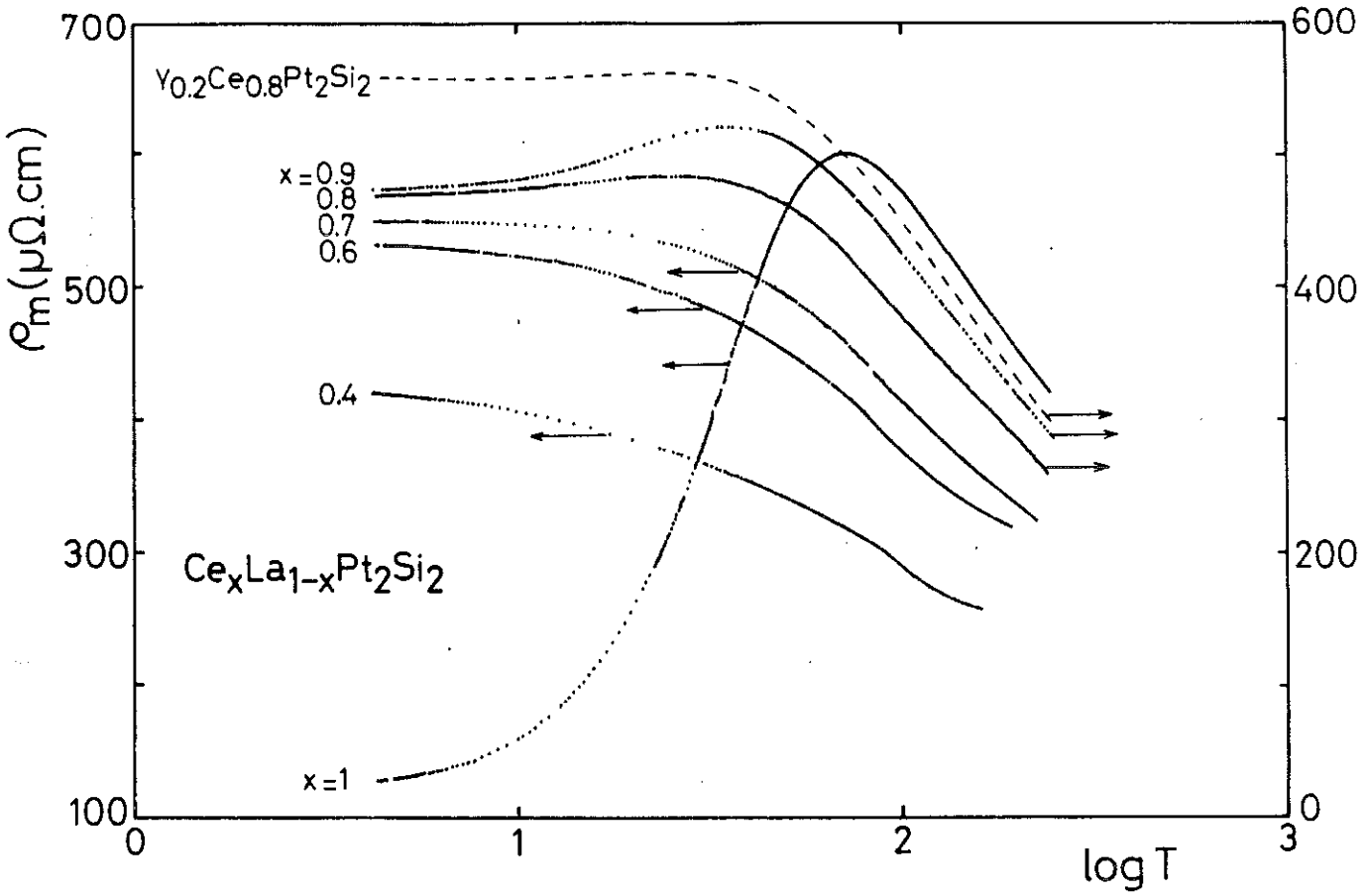


Figure III-29 : Variation thermique de la résistivité magnétique dans les composés dilués $Ce_xM_{1-x}Pt_2Si_2$ (M = La, Y).

Cependant une analyse approfondie du système $CePt_2Si_2$ laisse apparaître en fait une situation plus complexe qu'à première vue. En effet, dans $Ce_xLa_{1-x}Pt_2Si_2$, on observe à basse température un comportement quadratique de la résistivité, $\rho = AT^2$, le coefficient A diminuant lorsque x décroît, c'est-à-dire lorsque T_M diminue, et changeant de signe pour $x = x_c$. Le même phénomène se produit dans le système $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ (Sumiyana 1986). A l'inverse, dans le cas d'une pression externe, le coefficient A diminue lorsque T_M augmente.

Par ailleurs, lorsque le cérium est remplacé par l'yttrium dans $CePt_2Si_2$, on s'attend à une augmentation de T_M puisque le volume de la maille diminue, alors qu'on observe au contraire une diminution de T_M (voir Figure III-29). Ce comportement est opposé à celui qui intervient dans les systèmes $Ce_xY_{1-x}Al_2$ et $Ce_xSi_{1-x}Al_2$ (Steglich 1977, Croft 1982).

On en déduit donc que, contrairement aux systèmes $CeCu_2Si_2$, $CeAl_3$ et $CeAl_2$, la variation de T_M dans $Ce_xM_{1-x}Pt_2Si_2$ (M = La, Y) n'est pas uniquement relié à des effets de pression chimique, c'est-à-dire de variation de volume de la maille, mais également à la concentration des ions cérium. Plus précisément il semble que l'augmentation de T_M soit corrélée d'une part, avec une diminution du volume de la maille et d'autre part, avec une augmentation de la concentration en ions cérium, et que les effets de la concentration soient relativement plus importants que ceux liés au volume. Les deux effets s'ajoutent donc dans les composés dilués par le lanthane, alors qu'ils sont antagonistes dans le cas d'une dilution par l'yttrium où l'influence de la concentration l'emporte, expliquant ainsi les variations expérimentales de la résistivité.

Ce comportement est confirmé par les mesures de susceptibilité magnétique χ où l'on observe également une diminution progressive du maximum de χ accompagnée d'un renforcement de la susceptibilité à basse température lorsque l'on substitue le cérium par le lanthane ou l'yttrium (Figure III-30). Parallèlement, la température de Curie paramagnétique devient moins négative, le moment effectif à haute température restant toujours proche de celui de l'ion libre Ce^{3+}. Comme précédemment, ces effets indiquent donc clairement une augmentation de T_M avec la concentration en ions cérium, quel que soit le sens de variation du volume de la maille.

En conclusion, les résultats des mesures de résistivité et de susceptibilité magnétique sur les composés $Ce_xM_{1-x}Pt_2Si_2$ (M = La, Y) indiquent le rôle prépondérant de la concentration en ions cérium dans la variation de la température T_M pour laquelle ρ ou χ atteignent une valeur maximale, les effets de pression chimique étant relativement beaucoup plus faibles.

Corréler la variation de T_M avec celle de T_K n'est pas évident a priori dans ces systèmes dilués où le volume et la concentration en ions cérium changent simultanément. Cependant, on peut évaluer l'effet intrinsèque de la variation de T_M en fonction du volume en examinant les effets d'une pression externe. Comme cela a déjà été dit, l'augmentation de T_M quand la pression croît, et donc que le volume diminue, peut être corrélée avec une augmentation de T_K, en accord avec une diminution de la différence d'énergie entre E_F (énergie de Fermi) et E_{4f} et donc une plus grande hybridation. Dans le même temps le coefficient A de la résistivité diminue, en accord avec les théories concernant les liquides de Fermi.

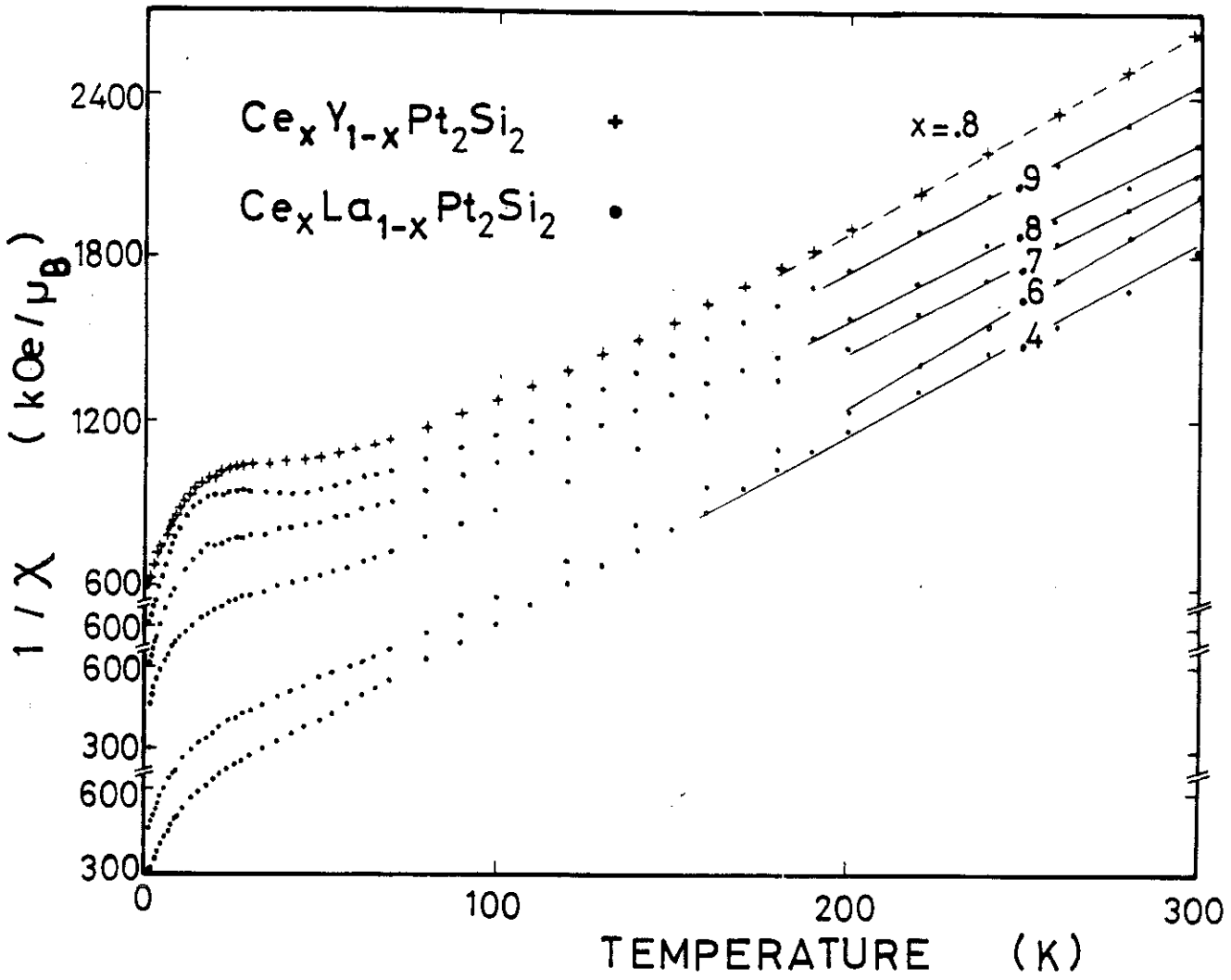


Figure III-30 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité dans les composés dilués $Ce_xM_{1-x}Pt_2Si_2$ (M = la, Y).

Par ailleurs, on peut considérer que la température Kondo T_K ne dépend que du volume de la maille, et reste indépendant de la concentration, au moins en première approximation, car elle représente une échelle d'énergie "à un ion". On en déduit que la variation rapide de T_M avec la concentration est essentiellement un effet "à deux ions", la contribution provenant de la variation de volume, donc de T_K, étant minime. Cet effet "à deux ions" est la manifestation des interactions entre impuretés Kondo, caractéristique du passage vers un régime de type réseau Kondo. Le comportement du coefficient A n'est alors plus du tout typique d'un liquide de Fermi, mais représente simplement le passage d'un régime à un autre. Le maximum de ρ à T_M apparaît quand ce coefficient devient positif, et la valeur de T_M résulte alors de l'effet conjugué : i) des interactions de type réseau Kondo à basse température qui conduisent à une augmentation de ρ avec la température ; ii) du régime d'impureté Kondo à haute température, qui conduit à une diminution de ρ ; iii) et du champ cristallin, par la position en énergie des doublets excités.

Les effets de dilution observés dans le système $CePt_2Si_2$ sont d'autant plus importants que la température Kondo y est relativement élevée. Dans les systèmes cités plus haut ($CeCu_2Si_2$, $CeAl_3$, $CeCu_6$), T_K est beaucoup plus faible, l'incidence de la concentration x sur T_{max} (de l'ordre de T_K pour x = 1) est fortement réduite, alors que la variation de T_K en fonction du volume reste comparable à celle dans $CePt_2Si_2$. C'est donc cette dernière variation qui demeure l'effet prépondérant dans ces composés. Nos résultats montrent tout l'intérêt du composé Kondo $CePt_2Si_2$ qui, par sa valeur de T_K relativement élevée, a permis de séparer les effets de volume des effets de concentration en ions cérium.

III-B-6 - ANALYSE ET DISCUSSION

La première information que l'on peut essayer de tirer de l'ensemble des propriétés magnétiques du composé $CePt_2Si_2$ présentées dans les sections précédentes, concerne l'estimation de la température de Kondo T_K. De nombreux modèles incluant cette échelle d'énergie ont été développés au cours de ces dernières années, et permettent chacun d'évaluer une température de Kondo.

Dans l'un de ces modèles, T_K est relié à la température de Curie paramagnétique par la relation $T_K^p = -m\ \theta_p$, où m = 1/4 (Grüner 1974). On obtient ainsi $T_K \sim 20$ K si l'on considère les résultats de susceptibilité obtenus sur polycristal, ou $T_K \sim 25$ K si l'on considère ceux obtenus sur monocristal. Par ailleurs, d'autres modèles (Krishna-Murthy 1975, Andrei 1983) prévoient d'autres valeurs pour le coefficient m (entre 1/2 et 1) ce qui conduit à des estimations de T_K deux à quatre fois plus grandes.

D'autres modèles relient T_K à la chaleur spécifique et à la susceptibilité magnétique, dans la limite $T \to 0$ (Moshchalkov 1986) :

$$\gamma(0) = \frac{1{,}29 n \pi\ k_B}{6\ T_K^{\gamma}}$$

$$\chi(0) = 1{,}29\ \frac{n\ (n^2 - 1)\ g_J^2\ \mu_B^2}{24\ \pi\ k_B\ T_K^{\chi}}$$

où n est la dégénérescence 4f. On obtient ainsi T_K^γ = 47 K et T_K^χ = 8 K si n = 2, T_K^γ = 280 K et T_K^χ = 235 K si n = 6.

Une autre estimation de T_K peut être faite à partir du maximum de résistivité : $T_K^\rho \sim T_{max}^\rho$ (Yoshimori 1983). En effet, dans $CePt_2Si_2$, la valeur de T_{max} ne peut pas être attribuée, au moins en totalité, à la présence de niveaux de champ cristallin situés autour de 150 K au dessus du doublet fondamental, car on n'observe pas de décroissance logarithmique de la résistivité à basse température (cas de $CeZn_5$ par exemple). Ce maximum de résistivité semble plutôt connecté, comme dans $CeCu_2Si_2$ ou $CeAl_3$, à l'entrée, pour $T < T_{max}^\rho$, dans un régime de liquide de Fermi pour des particules en forte interaction. T_K^ρ serait donc de l'ordre de grandeur de T_{max}^ρ, soit $T_K^\rho \sim 75$ K. Le même raisonnement s'applique si l'on considère le maximum de susceptibilité à T_{max}^χ qui reflète le passage du régime "impureté Kondo magnétique" à haute température vers le régime "réseau Kondo non magnétique" à basse température. On aboutit alors à une valeur de T_K très proche de la précédente, soit $T_K^\chi \sim 60$ K. Là encore, le champ cristallin et l'anisotropie jouent un rôle non négligeable dans la manière dont l'ion Ce^{3+} évolue vers l'état non magnétique.

Le modèle que nous avons utilisé pour décrire la variation thermique de la chaleur spécifique fournit aussi une estimation de T_K (Rajan 1983) : $T_K^C \sim 70$ K. Il faut cependant noter qu'il s'agit d'un modèle d'impureté Kondo isolée avec J = 1/2, et que T_K^C peut être plus ou moins modifié en considérant les effets de cohérence du réseau sur ces impuretés et les effets de champ cristallin.

Une autre estimation de T_K, usuelle dans les systèmes Kondo, concerne la largeur résiduelle de la diffusion quasi-élastique des neutrons : $T_K^{QE} \sim \Gamma_{QE}/2$. Dans $CePt_2Si_2$, cela conduit à une valeur de T_K notablement plus forte que les valeurs précédentes, soit $T_K^{QE} \sim 240$ K. La description de ces mesures de diffusion des neutrons par l'expression de Kuramoto (1985) conduit à une valeur similaire $T_K \sim \tilde{E}_F \sim 210$ K. Dans ce dernier modèle, une expression modifiée de $\chi(0)$ en fonction de T_K fournit la valeur $T_K^\chi \sim 140$ K.

Enfin, un dernier modèle relie T_K au coefficient A de variation thermique de la résistivité à basse température (Auerbach 1986) :

$$\rho = AT^2 = \rho_m \left(\frac{T}{\lambda T_K}\right)^2$$

avec $\lambda \sim 1$ et $\rho_m \sim 100$ à 300 $\mu\Omega$.cm. On en déduit l'estimation $T_K^q \sim 30$ à 50 K.

Malgré la dispersion relative de toutes ces déterminations, on peut raisonnablement évaluer l'ordre de grandeur de la température de Kondo à $T_K \sim 60$ K. L'estimation à partir de la diffusion des neut ons ($T_K \sim 200$ à 250 K) ne semble pas très réaliste, étant nettement plus éloignée des autres déterminations.

Un autre argument pour exclure cette forte valeur concerne la variation thermique de la largeur quasi-élastique. En effet, dans tous les composés où la valeur $T_K \sim \Gamma(0)/2$ est compatible avec les autres déterminations de T_K, la largeur de la diffusion quasi-élastique varie en $T^{1/2}$, ce qui n'est pas le cas pour $CePt_2Si_2$. Il semblerait donc que la relation $T_K \sim \Gamma(0)/2$ ne soit valide que dans la limite des faibles températures de Kondo.

$CePt_2Si_2$ apparaît donc comme un composé Kondo à température caractéristique T_K intermédiaire entre les réseaux Kondo à faible T_K (qu'ils soient ou non des fermions lourds) et les composés à valence intermédiaire. Cette situation charnière est confirmée par le comportement global des différentes grandeurs physiques décrites dans les précédents chapitres (susceptibilité, résistivité, densité spectrale...) (Gignoux 1986b, Ayache 1987). La valeur de $T_K = 60$ K permet alors de séparer de manière bien distincte trois régimes en fonction de la température :

- $T \gg T_K$: on observe un comportement d'impuretés Kondo isolées, avec un ion cérium dans un état de valence 3+ bien définie (loi de Curie-Weiss pour la susceptibilité), et une décroissance logarithmique de la résistisité, l'effet Kondo agissant sur l'ensemble du multiplet $J = 5/2$; la valence 3+ a d'ailleurs été confirmée par spectroscopie d'absorption X (Neifeld 1985) ;

- $T \leq T_K$, $T > 4$ K : on observe le passage progressif du régime haute température vers un régime de type liquide de Fermi, avec un ion cérium dans un état non magnétique, et une forte variation de la résistivité en dessous d'un maximum (loi en $-T^2$) ; les mesures sous pression hydrostatique et chimique ont clairement montré l'effet conjugué du volume de la maille et de la concentration en ions cérium dans cette évolution ;

- $T < 4$ K (soit $T \leq T_K/10$ environ) : on observe l'apparition d'un nouveau régime à basse température, à travers des anomalies observées en chaleur spécifique (maximum de C/T) (Ayache 1987), en résistivité (changement de loi de variation) (Marsolais 1987) et surtout en susceptibilité et en aimantation (chute brutale de χ et transition métamagnétique).

Ce régime basse température apparaît comme le résultat le plus original de notre étude sur $CePt_2Si_2$ (Gignoux 1988b). Il a pu être mis en évidence grâce à la gamme de température considérée, qui n'a pas nécessité des mesures à très basse température, plus délicates à effectuer. L'origine de cet état basse température n'est pas encore bien comprise. Une première hypothèse est de le considérer comme un état Kondo cohérent, avec ouverture d'un "gap" dans la résonance Kondo au niveau de Fermi (Lacroix 1986, 1987). Dans ce cas, le champ critique H^* de la transition métamagnétique serait associé à la destruction de l'état cohérent, avec restauration de l'état réseau Kondo. L'évaluation de la température de cohérence T^* par la relation grossière $\mu_B H^* = k_B T^*$ fournit alors la valeur $T^* \sim 3$ K, en bon accord avec l'expérience.

Une deuxième hypothèse est de considérer l'état basse température comme un état antiferromagnétique, avec un moment magnétique extrêmement réduit (quelques centièmes de μ_B), comme cela a été suggéré dans $CeAl_3$ (Barth 1987). La mise en évidence directe de cet ordre magnétique s'avère cependant très difficile. Par ailleurs, il peut paraître surprenant qu'un tel ordre intervienne dans un réseau Kondo non magnétique, et par une transition magnétique qui n'est pas bien définie et s'étend sur quelques degrés selon la mesure considérée.

Dans tous les cas, un comportement très anisotrope est observé et reste à expliquer. Un certain nombre d'études complémentaires sont nécessaires pour mieux cerner les caractéristiques de $CePt_2Si_2$, à basse température en particulier, telles des mesures d'effet Hall et de magnétorésistance. Ces expériences sont en cours de réalisation et devraient permettre de clarifier la situation.

CONCLUSION

Dans ce mémoire, nous avons présenté des résultats originaux obtenus sur plusieurs composés de cérium (CeCuSi, $CeZn_5$, $CeAl_2Ga_2$ et $CePt_2Si_2$). Ceux-ci présentent des comportements variés et très différents les uns des autres.

- CeCuSi est un composé ferromagnétique où le cérium se comporte comme un ion normal Ce^{3+}.

- $CeZn_5$ est un réseau Kondo antiferromagnétique ; sa structure magnétique est colinéaire et particulièrement simple.

- $CeAl_2Ga_2$ est un réseau (faiblement) Kondo de structure antiferromagnétique très originale : la séquence des moments magnétiques (++--++--++--) conduit à l'existence d'une forte composante antiferromagnétique et d'une faible composante ferromagnétique colinéaire à la précédente.

- Enfin $CePt_2Si_2$ est un composé de type réseau Kondo non magnétique, à grande température de Kondo, présentant des propriétés magnétiques originales qui se situent entre celle de type fermions lourds et celles de type valences intermédiaires. De plus à basse température, nous avons observé un régime particulier se manifestant par des anomalies dans la variation thermique de la chaleur spécifique et de la résistivité. Par ailleurs une nouvelle manifestation de ce régime a été clairement mise en évidence à travers l'existence d'une transition métamagnétique associée à une décroissance brutale de la susceptibilité, perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$. Le principal intérêt de $CePt_2Si_2$ réside dans le fait que les différents régimes observés en fonction de la température sont bien séparés les uns des autres. De plus, le régime observé en dessous de 4 K se situe à des températures relativement élevées par rapport à d'autres composés présentant des propriétés analogues comme $CeAl_3$ ou $CeCu_6$.

Nous avons également étudié les propriétés magnétiques et cristallographiques de quelques autres composés de la série RPt_2Si_2 (R = Pr, Nd, Tb). Dans $NdPt_2Si_2$, nous avons mis en évidence une transformation structurale originale à basse température, consistant en l'apparition d'un réseau de surstructure très compact à l'intérieur du réseau réciproque tétragonal primitif initial. Dans $TbPt_2Si_2$ aucune transition cristallographique n'a été observée, mais la structure antiferromagnétique présente à basse température, semble bloquée sur le même réseau de surstructure que celui déterminé dans $NdPt_2Si_2$.

Une grande quantité de résultats nouveaux ont été obtenus au cours de cette étude, en particulier sur des monocristaux. Quelques questions restent néanmoins en suspens et mériteraient d'être approfondies, telles le champ critallin et les processus d'aimantation dans $CeAl_2Ga_2$, la structure magnétique exacte de $TbPt_2Si_2$, le régime basse température de $CePt_2Si_2$... De nouvelles études sur monocristal sont envisagées et devraient permettre de compléter les résultats déjà obtenus.

REFERENCES

- ANDERSON P.W.,
J. Phys. C3 (1970) 2346.

- ANDREI N., FURUYA K. et LOWENSTEIN J.H.,
Rev. Mod. Phys. 55 (1983) 331.

- ANDRES K., GRAEBUER J.E. et OTT H.R.,
Phys. Rev. Lett., B 35 (1975) 26.

- AUERBACH A. et LEVIN K.
Phys. Rev. Lett., Vol. 57, n° 7 (1986) 877.

- AYACHE C., BEILLE J., BONJOUR E., CALEMCZUK R., CREUSET G., GIGNOUX D., NAJIB A., SCHMITT D., VOIRON J. et ZERGUINE M.
J. Magn. Magn. Mat., 63-64 (1987) 329-331.

- BALESTRACCI R.,
C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. B, 282 (1976) 291.

- BALESTRACCI R. et ASTIER G.
C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. B, 286 (1978) 109.

- BAN Z. et SIKIRICA M.,
Acta Crystallog. 18 (1965) 594.

- BARANDIARAN J.M., GIGNOUX D., SCHMITT D., GOMEZ-SAL J.C. et RODRIGUEZ-FERNANDEZ J.,
J. Magn. Magn. Mat. 69 (1987) 61.

- BARTH S., OTT H.R., GYGAX F.N., HITTI B., LIPPELT E., SCHENCK A. et BAINES C.
JPn. J. Appl. Phys. 26 (1987) 519.

- BAUER E.,
J. Magn. Magn. Mat., 63-64 (1987) 37.

- BAZELA W., SZYTULA A. et LECIEJEWICZ,
Solid State Commun., Vol. 56 n° 12 (1985) 1043-1045.

- BECKER K.W., FULDE P. et KELLER J.,
Z. Physik B, 28 (1977) 9.

- BELLARBI B., BENOIT A., JACCARD D., MIGNOT J.M. et BRAUN H.F.,
Phys. Rev. B, Vol. 30 n° 3 (1984) 1182.

- BENOIT A., BOUCHER J.X., BUEVOZ J.L., FLOUQUET J., LAMBERT B., PALLEAU J. et SCHWEIZER J.
J. Magn. Magn. Mat., 14 (1979) 286.

- BESNUS M.J., KAPPLER J.P., LEHMANN P. et MAYER A.
Solid State Commun. 55 (1985) 779.

- BODAK O.P. et GLADYSHEVSKII E.I.
Soviet. Phys. Crystal., 14 (1970) 859.

- BORGES A.
Thèse, Université Polytechnique de Los Alamos (U.S.A.), 1986.

- BOUTRON P.
Phys. Rev. B, 7 (1973) 3226.

- BRANDT N.B. et MOSHCHALKOV V.V.
Adv. Phys., 33 (1984) 373.

- BRAUN H.F., ENGEL N. et PARTHE E.
Phys. Rev. B., Vol. 28 n° 3 (1983).

- BREDL C.D., HORN S., STEGLICH F., LUTHI B. et MARTIN R.M.
Phys. Rev. Lett., 52 (1984) 1982.

- BRODALE G.E., FISHER R.A., PHILLIPS N.E. et FLOUQUET J.
Phys. Rev. Lett., 56 (1986) 390.

- BUFFAT B., CHEVALIER B., TUILIER M.H. LIORET B. et ETOURNEAU J.
Solid State Commun., Vol. 59 n° 1 (1986) 17-23.

- BUSHOW K.H.J. et VAN DAAL H.J.
Solid State Comun., 8 (1970) 363.

- BUSHOW K.H.J.
Rep. Prog. Phys., 42 (1979) 1373.

- COQBLIN B. et BLANDIN A.
Adv. in Phys., 17 (1968) 281.

- CORNUT B. et COQBLIN B.
Phys. Rev. B 5 (1972) 4541.

- CROFT M. et LEVINE H.H.
J. Appl. Phys., 53 (1982) 2122.

- DE GENNES P.G.
C.R. Acad. Sc. Paris, 247 (1958) 1836.

- DOMMAN A., HULLIGER F., OTT H.R.
J. Less Commun. Met., 110 (1985) 331-337.

- DONIACH S.
Physica, 91 B., 231 (1977).

- DOUKOURE M. et GIGNOUX D.
J. Magn. Magn. Mat., 30 (1982) 111.

- DOUKOURE M., GIGNOUX D. et SAYETAT F.
Solid State Commun., 58 (1986) 713.

- FLOUQUET J., HAEN P., MARCENAT C., LEJAY P., AMATO A., JACCARD D. et WALKER E.
J. Magn. Magn. Mat., 52 (1985) 85.

- FLOUQUET J., HAEN P. et LAPIERRE F.
J. Magn. Magn. Mat. 54-57 (1986) 322-326.

- FUJITA T., SATOH K., ŌNUKI Y. et KOMATSUBARA T.
J. Magn. Magn. Mat., 47-48 (1985) 66.

- GHATIKAR M.N., HATWAR T.K., PADALIA B.D., SAMPATHKUMARAN E.V., GUPTA L.C. et VIJAYARAGHAVAN R.
Phys. Stat. Sol. (b), K89 (1981) 106.

- GIGNOUX D. et GOMEZ-SAL J.C.
Phys. Rev., B30 (1984) 3967.

- GIGNOUX D., SCHMITT D. et ZERGUINE M.
Solid State Commun., Vol. 58 (1986a) 559-562.

- GIGNOUX D., SCHMITT D., ZERGUINE M., AYACHE C. et BONJOUR E.
Phys. Lett. A, Vol. 117 (1986b) 145.

- GIGNOUX D., SCHMITT D. et ZERGUINE M.
J. Magn. Magn. Mat., 66 (1987) 373-378.

- GIGNOUX D., SCHMITT D., ZERGUINE M., BAUER E., PILLMAYR N., HENRY J.Y., NGUYEN V.N. et ROSSAT-MIGNOD J.
A paraître dans J. Magn. Magn. Mat. 74 (1988a).

- GIGNOUX D., SCHMITT D. et ZERGUINE M.
Phys. Rev. B, 37 (1988b) 9882.

- GUPTA L.C., MACLAUGHLIN D.E., CHENG TIEN, GODART C., EDWARDS M.A. et PARKS R.D.
Phys. Rev., B 28 (1983) 3673.

- GREEN M.L.
J. Less. Common. Metals, 32 (1973) 391.

- GRIER B.H., LAWRENCE J.M., MURGAI V. et PARKS R.D.
Phys. Rev., B29 (1984) 2664.

- GRIER B.H., LAWRENCE J.M., HORN S. et THOMPSON J.D.
J. Phys. C : Solid State Phys., 21 (1988) 1099-1110.

- GRUNER G. et ZAWADOWSKI A.
Rep. Prog. Phys., 37 (1974) 1497.

- HAEN P., FLOUQUET J., LAPIERRE F., LEJAY P., MIGNOT J.M., PONCHET A. et VOIRON J.
J. Magn. Magn. Mat., 63-64 (1987) 320-322.

- HANZAWA K., YAMADA K., YOSIDA K.
J. Magn. Magn. Mat., 47-48 (1985) 357.

- HATWAR T.K., PADALIA B.D., GHATIKAR M.N. and CHOPRA D.R.
Phys. Stat. Sol. (b), 126 (1984) 279.

- HIEBL K., HORVATH C., ROGL P. et SIENKO M.J.
Z. Physik B., 56 (1984) 201.

- HIEBL K. et ROGL P.
J. Magn. Magn. Mat., 50 (1985) 39-48.

- HIEBL K., HORVATH C. et ROGL P.
J. Less. Common. Met., 117 (1986) 375-383.

- HIRJAK M., CHEVALIER B., ETOURNEAU J. et HAGENMULLER P.
Mat. Res. Bull., 19 (1984) 727.

- HIRJAK M., LEJAY P., CHEVALIER B., ETOURNEAU J. et HAGENMULLER P.
J. Less. Common Metals., 105 (1985) 139-148.

- HOLLAND-MORITZ E., WOHLLEBEN D. et LOEWENHAUPT M.
Phys. Rev., B25 (1982) 7482.

- HORN S., HOLLAND-MORITZ E., LOEWENHAUPT M., STEGLICH F., SHCHEUER H., BENOIT A. et FLOUQUET J.
Phys. Rev. B., Vol. 23 n° 7 (1981a) 3171.

- HORN S., STEGLICH F., LOEWENHAUPT M. et HOLLAND-MORITZ E.
Physica, 107 B (1981b) 103-104.

- HUTCHINGS M.T.
Sol. State Phys., 16 (1964) 227.

- IANDELLI A.,
J. Less. Comm. Metals., 90 (1983) 121.

- KADOWAKI K. et WOODS S.B.
Solid State Commun., 58 (1986) 507.

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

- KIDO H., HOSHIKAWA T., SHIMADA M. et KOIZUMI M.
Phys. Status Solidi (a), K 121 (1983) 77.

- KIDO H., HOSHIKAWA T., KOIZUMI M. et SHIMADA M.
Phys. Stat. Sol. (a), 83 (1984) 561.

- KIDO H., HOSHIKAWA T., KOIZUMI M. et SHIMADA M.
Phys. Stat. Sol (a), 90 (1985a) 307.

- KIDO H., HOSHIKAWA T., KOIZUMI M. et SHIMADA M.
Phys. Stat. Sol (a), 87 (1985b) 273.

- KNORR K., RENKER B., HASMUSS W., LUTHI B., TAKKE R. et LAUTHER H.J.
Z. Physik B., Condensed Matter, 39 (1980) 151-158.

- KOEHLER W.C., CABLE J.W., WOLLAN E.O. et WILKINSON M.K.
Phys. Rev., 126 (1962) 1672.

- KRISHNA-MURTHY H.R., WILSON K.G. et WILKINS J.W.
Phys. Rev., Lett., 35 (1975) 1101.

- KURAMOTO Y. et MULLER-HARTMANN E.
J. Magn. Magn. Mat., 52 (1985) 122.

- LACROIX C.
J. Magn. Magn. Mat., 60 (1986) 145.

- LACROIX C.
J. Magn. Magn. Mat. 63-64 (1987) 261.

- LAGNIER R., PIERRE J. et MORTIMER M.J.
Cryogenics, 17 (1977) 349.

- LASSAILLY Y., BHATTACHARJEE A.K. et COQBLIN B.
Phys. Rev. B., Vol. 31 n° 11 (1985) 7424.

- LAVAGNA M.
Thèse d'Etat, Université de Grenoble, (1983).

- LEJAY P., HIGASHI I., CHEVALIER B., HIRJAK M., ETOURNEAU J. et HAGENMULLER P.
C.R. Acad. Sc., 236 (1983) 1583.

- LEVIN E.M., LUTSIV R.V., FINKELSTEIN L.D., SAMSONOVA N.D. et YASNITSKII
Sov. Phys. Solid State., 23 (1981) 1403.

- MAETZ J., MULLNER M., JEX H., ASSMUS W. et TAKKE R.
Z. Physik, B37 (1980) 39-45.

- MARSHALL W. et LOVESEY S.W.
Theory of thermal neutron scattering, Oxford University Press (1971).

- MARSOLAIS R., AYACHE C., BONJOUR E., CALEMCZUK R., COUACH M., LOCATELLI M., SALCE B., GIGNOUX D., SCHMITT D. et ZERGUINE M.
Japanese J. Appl. Phys., Vol. 26 (1987) Supplément 26-3.

- MAYER I., COHEN J. et FELNER I.
J. Less. Common Met., 30 (1973) 181.

- MAYER I. et YETOR P.D.
J. Less. Common Met., 55 (1977) 171-176.

- MENOVSKY A.A., FRANSE J.J.M.
J. of Crystal Growth, 65 (1983) 286-292.

- MENOVSKY A.A., SUEL C.E., GORTENMULDER, TAN H.J. et PALSTRA T.T.M.
J. Cryst. Growth, 74 (1986) 231

- MOSHCHALKOV V.V., BRANDT N.B. et LOMONOSOV M.V.
Sov. Phys. Usp., 29 (1986) 725.

- MOTT N.F.
"Metal Insulator Transitions", Taylor and Francis Ltd (1974).

- MUGNOLI A., ALBINATI A. et HAWAT A.W.
J. Less. Common Metals, L1 (1984) 97.

- MURANI A.P., KNORR K., BUSCHOW K.H.J., BENOIT A. et FLOUQUET J.
Solid State Commun., 36 (1980) 523.

- MURANI A.P.
Phys. Rev. B, Vol. 36 n° 10 (1987).

- NEIFELD R.A., CROFT M., MIHALISIN T., SEGREE C.U., MADIGAN M., TORIKACHVILI M.S., MAPLE M.B. et DELONG L.E.
Phys. Rev., B32 (1985) 6928.

- NOZIERES P.
J. Low. Temp. Phys., 17 (1974) 31.

- OESTERREICHER H.
Phys. Status Solidi (a), 34 (1976) 723.

- ONUKI Y., SHIMIZU Y. et KOMATSUBARA T.
J. Phys. Soc. Japan, 53 (1984) 1210.

- PALSTRA T.T.M., MENOVSKY A.A., NIEUWENHUYS G.J. et MYDOSH,
J. Magn. Magn. mat., 54-57 (1986a) 435-436

- PALSTRA T.T.M.
Thèse, Université Leiden (Pays-Bas) (1986b)

- PROBST C. et WITTIG J.
J. Magn. Magn. Mat., 9 (1978) 62.

- PERCHERON A., ACHARD J.C., GORACHOV D., CORNUT B., JEROM D. et COQBLIN B.
Solid State Commun., 12 (1973) 1289.

- RAJAN V.T.
Phys. Rev. Lett., 51 (1983) 308.

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

- RICHARDS D.B. et LEGVOLD S.
Phys. Rev., 186 (1969) 508.

- RIEGER W. et PARTHE E.
Monatsch. Chem., 100 (1969) 444.

- ROGL P.
Handbook on the physics and chemistry of rare earths, Vol. 7, eds. K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1984) P.1.

- ROSSAT-MIGNOD J., BURLET P., VILLAIN J., BARTHOLIN H., WANG T.S., FLORENCE D. et VOGT O.
Phys. Rev., B 16 (1977) 440.

- ROSSI D., MARAZZA R. et FERRO R.
J. Less. Common Met., 66 (1979) 17-25.

- SAMPATHKURUARAN E.V., GUPTA L.C., VIJAYARAGHAVAN R., HATWAR T.K., GHATIKAR M.N. et PADALIA B.D.
Mat. Res. Bull., 15 (1980) 939-943.

- SERENI J.G.
J. Phys. F., 10 (1980) 2831.

- SHAHEEN S.A., SCHILLING J.S., LIU S.H. et MCMASTERS O.D.
Phys. Rev. B., Vol. 27 n° 7 (1983) 4325.

- SHIRANE G.
Acta Cryst., 12 (1959) 282.

- SLASKI M., LECIEJEWICZ et SZYTULA A.
J. Magn. Magn. Mat., 39 (1983) 268.

- STASSIS C., DECKMAN H.W., HARMON B.N., DESCLAUX J.P. et FREEMAN A.J.
Phys. Rev., B 15 (1977) 369.

- STEGLICH F. et LOEWENHAUPT M.
"Valence instabilities and related narrow band phenomena", Ed. R.D. Parks, Plenum Press New-York (1977) 467.

- STEGLICH F., AARTS J., BREDL C.D., COORDIER G., DE BOER F.R. LIEKE W. et RAUSHSCHWALBE U.
in "Superconductivity in d- and f- band metals" edited by Buckel W. and Weber W. (Kernforschungszentrum, Karlsruhe) (1982) 145.

- STEVENS K.H.W.
Proc. Phys. Soc., A 65 (1952) 209.

- STEWART G.R.
Rev. Mod. Phys., 56 (1984) 755.

- SUMIYANA A., ODA Y., NAGONO H., ONUKI Y., SHIBUTANI K. et KOMATSUBARA T.
J. Phys. Soc. Japan, 55 (1986) 1294.

- VAN VLECK J.H.
The Theory of Electric and Magnetic susceptibilities (Oxford University Press, 1932).

- VOIRON J.
Communication Privée (1987)

- YOSHIMORI A. et KASAI H.
J. Magn. Magn. Mater., 31-34 (1983) 475.

- ZARECHNYUK O.S., KRIPYAKERICH P.I. et GLADYSHEVSKII E.I.
Sov. Phys. Crystal., 9 (1965) 706.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE : METHODES EXPERIMENTALES ET FONDEMENTS THEORIQUES

CHAPITRE I-A : METHODES EXPERIMENTALES 3

I-A-1 - **Préparation des échantillons** 3

I-A-2 - **Méthodes cristallographiques** 6

I-A-2-1 - La méthode de poudre (Debye-Scherrer) 6

I-A-2-2 - Méthode de Laue 8

I-A-2-3 - Microscopie électronique en transmission

I-A-3 - **Mesures magnétiques** 10

I-A-3-1 - Principe de la méthode classique d'extraction utilisée au laboratoire 13

I-A-3-2 - Principe du magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) 14

I-A-3-3 - Analyse des mesures d'aimantation 14

I-A-4 - **Mesures de résistivité** 16

I-A-5 - **Mesures sous pression** 17

I-A-6 - **Diffusion des neutrons** 18

CHAPITRE I-B : FONDEMENTS THEORIQUES 21

I-B-1 - **Généralités sur les terres rares** 21

I-B-1-1 - Magnétisme de l'ion libre 22

I-B-1-2 - Ion de terre rare couplés par des interactions d'échange 23

I-B-1-3 - Ions de terre rare soumis à l'influence du champ cristallin 24

I-B-2 - Effet du champ cristallin sur les propriétés magnétiques 29
I-B-2-1 - Susceptibilité magnétique 29
I-B-2-2 - Résistivité 30
I-B-2-3 - Chaleur spécifique 32
I-B-2-4 - Spectroscopie neutronique 33
I-B-3 - La diffraction cristallographique et magnétique 35

CHAPITRE I-C : GENERALITES SUR LES TERRES RARES ANORMALES 41

DEUXIEME PARTIE : PROPRIETES MAGNETIQUES DE QUELQUES COMPOSES A BASE DE CERIUM

CHAPITRE II-A : CeCuSi : UN COMPOSE NORMAL FERROMAGNETIQUE 45
II-A-1 - Introduction 45
II-A-2 - Propriétés cristallographiques 46
II-A-3 - Mesures de résistivité 48
II-A-4 - Diffraction neutronique 49
II-A-5 - Mesures magnétiques 53
II-A-6 - Discussion 56

CHAPITRE II-B : $CeZn_5$: UN RESEAU KONDO DE STRUCTURE ANTIFERROMAGNETIQUE SIMPLE 59
II-B-1 - Introduction 59
II-B-2 - Propriétés cristallographiques 60
II-B-3 - Mesures de résistivité 61
II-B-4 - Mesures de chaleur spécifique 64
II-B-5 - Diffraction de neutrons 67
II-B-6 - Mesures magnétiques 72
II-B-7 - Discussion 75

CHAPITRE II-C : $CeAl_2Ga_2$: UN RESEAU FAIBLEMENT KONDO DE STRUCTURE MAGNETIQUE ORIGINALE 79
II-C-1 - Introduction 79
II-C-2 - Propriétés cristallographiques 80
II-C-3 - Mesures de résistivité 81
II-C-4 - Chaleur spécifique 83
II-C-5 - Spectroscopie neutronique 84
II-C-6 - Résultats de la diffraction neutronique 89

II-C-7 - Mesures magnétiques 92
II-C-8 - Analyse des résultats : détermination du champ cristallin 97
II-C-9 - Discussion 103

TROISIEME PARTIE : PROPRIETES MAGNETIQUES DES COMPOSES TETRAGONAUX RPt_2Si_2 (R = TERRE RARE)
CAS PARTICULIER DU COMPOSE KONDO $CePt_2Si_2$

CHAPITRE III-A : COMPOSES TERNAIRES RPt_2Si_2 [R = La, Pr, Nd ET Tb] 107

III-A-1 - Introduction et historique 107
III-A-2 - Propriétés cristallographiques 109
III-A-3 - Mesures de résistivité 111
III-A-4 - Etude de $PrPt_2Si_2$ et $NdPt_2Si_2$ par diffraction électronique 113
III-A-5 - Structure magnétique du composé $TbPt_2Si_2$ 120
III-A-6 - Propriétés magnétiques du composé $TbPt_2Si_2$ 123

CHAPITRE III-B : $CePt_2Si_2$: UN RESEAU KONDO NON MAGNETIQUE 127

III-B-1 - Mesures de résistivité 128
III-B-2 - Mesures de chaleur spécifique 133
III-B-3 - Mesures magnétiques 135
III-B-4 - Diffusion inélastique des neutrons 141
III-B-5 - Effets de la pression sur $CePt_2Si_2$ 150
- Mesures de résistivité sous pression 150
- Mesures magnétiques sous pression 152
- Etude des composes dilués $Ce_xM_{1-x}Pt_2Si_2$ (M = La, Y) 155
III-B-6 - Analyse et discussion 160

CONCLUSION 165

REFERENCES 167

RESUME

Le travail rassemblé dans ce mémoire apporte une contribution à l'étude des propriétés magnétiques des composés intermétalliques à base de cérium. Des résultats originaux ont été obtenus sur plusieurs composés : CeCuSi, $CeZn_5$, $CeAl_2Ga_2$ et plus particulièrement $CePt_2Si_2$. Ceux-ci présentent des comportements variés et très différents les uns des autres :

- CeCuSi s'ordonne ferromagnétiquement en dessous de 15,5 K ; dans ce composé l'ion cérium ne présente aucun caractère exotique et se comporte comme un ion Ce^{3+} normal.

- $CeZn_5$ est un réseau Kondo présentant un ordre antiferromagnétique en dessous de 3,8 K : sa structure magnétique est décrite à l'aide du vecteur de propagation $Q = (0, 1/2, 0)$, le moment magnétique étant parallèle à l'axe $\vec{c}$.

- $CeAl_2Ga_2$ est un réseau (faiblement) Kondo, présentant une structure antiferromagnétique originale, en dessous de $T_N = 8,5$ K, décrite par le vecteur de propagation $Q = (0, 0, 6/13)$. Cet arrangement des moments magnétique, qui correspond à la séquence (++--+++--+++--), conduit à la présence d'une forte composante antiferromagnétique et d'une faible composante ferromagnétique colinéaire à la précédente.

- $CePt_2Si_2$ est un composé tétragonal de type réseau Kondo non magnétique, à grande température de Kondo ($T_K \sim 60$ K). Ses propriétés magnétiques montrent l'existence de trois régimes bien séparés : le premier (100 - 300 K) correspond à un régime d'impuretés Kondo isolées ; à température intermédiaire (4 - 100 K) on observe une évolution progressive vers un régime de type réseau Kondo ; à basse température ($T < 4$ K) un troisième régime prend place, caractérisé par une décroissance brutale de la susceptibilité perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$.

L'intérêt de ce composé réside dans le fait qu'il est situé entre les fermions lourds et les valences intermédiaires.

Mots-clés : - Structure magnétique - champ cristallin
- Effet Kondo - Cohérence
- Valence intermédiaire