

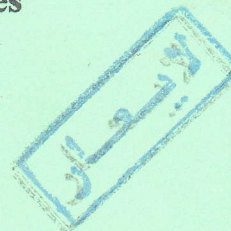
THE. PH. 00/71/1

N° d'ordre :
N° de série :



CENTRE UNIVERSITAIRE DE OUARGLA
Institut des Sciences Exactes
Département de Physique

.....
THESE



Présentée pour l'obtention du Diplôme de

MAGISTER

Spécialité : Physique
Option : Physique énergétique

Par: Slimane BOUGHALI

THEME :

**DIAGRAMME DE PHASE DES
HYDRURES DE TERRE RARES
DANS LA PHASE BETA**

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE : /06/2000

Devant le jury composé de:

Mr : N.Bouzid	M.C (C. U.Ouargla)	Président
Mr : M.T.Meftah	M.C (C.U.Ouargla)	Examineur
Mr : F.Benamira	M.A.C.C(U.Constantine)	"
Mr : H.Bouguettaia	M.A.C.C(CU.Ouargla)	"
Mr : A.Boukraa	M.A.C.C(C. U.Ouargla)	Rapporteur

THE. PH.00/71/1

N° d'ordre :
N° de série :



CENTRE UNIVERSITAIRE DE OUARGLA
Institut des Sciences Exactes
Département de Physique

.....
THESE

Présentée pour l'obtention du Diplôme de

MAGISTER

Spécialité : Physique
Option : Physique énergétique

Par: Slimane BOUGHALI

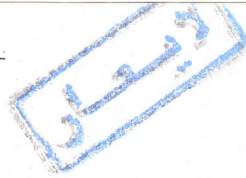
THEME :

**DIAGRAMME DE PHASE DES
HYDRURES DE TERRE RARES
DANS LA PHASE BETA**

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE : /06/2000

Devant le jury composé de:

Mr : N.Bouzid	M.C (C. U.Ouargla)	Président
Mr : M.T.Meftah	M.C (C.U.Ouargla)	Examineur
Mr : F.Benamira	M.A.C.C(U.Constantine)	"
Mr : H.Bouguettaia	M.A.C.C(CU.Ouargla)	"
Mr : A.Boukraa	M.A.C.C(C. U.Ouargla)	Rapporteur



REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du département de physique de l'institut des sciences exactes du centre universitaire de Ouargla sous l'égide de monsieur A.Boukraa que je remercie pour avoir accepté de diriger cette thèse.

Je remercie très sincèrement et très profondément Mr M.T.Mefah dont j'ai beaucoup apprécié ses qualités humaines et scientifiques. Je tiens à lui faire part de ma profonde gratitude pour son soutien, son investissement, sa disponibilité dont il a fait preuve à mon égard et pour l'honneur qu'il me fait en président le jury de cette thèse.

Je remercie également Mr F.Benamira de l'Université de Constantine à son importante contribution à ce travail et son acceptation de faire partie du jury malgré les contraintes de temps en chaque fin d'année universitaire et de distance entre Constantine et Ouargla. C'est avec un grand plaisir que je lui exprime toute ma reconnaissance et mes remerciements les plus sincères.

Messieurs N.Bouzid, H.Bouguettaya, ont accepté la lourde tâche d'être respectivement Président et Examineur de cette thèse et de siéger dans le jury. Qu'il me soit permis de leur exprimer toute ma reconnaissance.

Mes remerciements les plus profonds vont au Sous Directeur chargé de la post-Graduation monsieur Hadj Mohammed Mahfoud pour sa mobilisation, son dévouement et son savoir faire qui ont engendré la réussite de cette post-graduation.

RESUME

L'insertion des atomes d'hydrogènes dans les terres rares engendre une perturbation de la structure électronique et magnétique et apparition de différentes phases magnétiques .

Le but de ce travail, c'est de faire une approche théorique pour simuler les différentes phases magnétiques commensurables et incommensurables des systèmes à moments magnétiques localisés en utilisant l'approximation du champ moyen . L'analyse des grandeurs thermodynamiques en utilisant cette méthode, nous donne des résultats originaux et intéressants en particulier pour la chaleur spécifique où on observe une discontinuité au voisinage de la température d'ordre pour les structures magnétiques à modulation d'amplitude qui est de $2/3$ par rapport aux structures magnétiques à moments égaux. De même que la chaleur spécifique peut être utilisé comme moyen d'investigation de la structure magnétique à l'instar d'autres méthodes comme la diffraction neutronique, la susceptibilité électrique,.....etc.

ABSTRACT

The insertion of hydrogen atom in rare earth induces a strong variation in magnetic and electronic structure and appear different magnetic phases .

The aim of this work is to do the theoretic approach to simulate the different commensurates and incommensurates magnetic phases in localised magnetic systems within a mean field theory. The thermodynamical analysis by this method give us interesting and original results ; particularly the specific heat discontinuity of amplitude modulated magnetic structures at the ordering temperature is reduced by a factor of $2/3$ with regard to that expected in equal moments structures. Also specific heat is the useful tool investigation of structure magnetic like neutron diffraction pattern, electric susceptibility.....

Table des matières

Chapitre :1 Introduction.....	6
Chapitre :2 Magnétisme des terres rares.....	11
2-1 Définition.....	11
2-2 Susceptibilité magnétique.....	11
2-3 Différents type de magnétisme.....	11
2-3.1 Diamagnétisme.....	12
2-3.2 Paramagnétisme.....	13
2-3.3 Ferromagnétisme.....	14
2-3.4 Antiferromagnétisme.....	15
2-3.5 Ferrimagnétisme.....	16
2-4 Interactions magnétiques.....	17
2-5 Champ électrique cristallin.....	20
2-6 Généralité sur les terres rares.....	21
2-6.1 Magnétisme de l'ion libre.....	21
2-6.2 Ions de terre rare couplés par des interactions d'échanges.....	23
2-6.3 Ions de terre rare soumis à l'influence du champ cristallin.....	23
2-7 Chaleur spécifique.....	24
2-8 les hydrures de terre rares.....	24
2-9 transition de phase magnétique.....	26
2-10 structure magnétique périodique	27
2-10.1 Représentation de Fourier d'une structure périodique.....	27
2-10.2 Structure magnétique commensurable	29
2-10.3 Structure magnétique incommensurable	30
Chapitre :3 Simulation.....	32
3-1.Approximation.de.champ.moyen.périodique.....	32
(CMP)	

3-2 Hamiltonien total.....	33
3-3 Formalisme d'Heisenberg.....	35
Chapitre :4 Méthode de calcul.....	39
4-1 Détermination des coefficients M_{nQ} d'une structure antiphase	39
4-2.calcul.des.éléments.de.la.matrice hamiltonienne	40
4-3.calcul de la valeur moyenne du moment magnétique.....	41
4-4 Détermination de l'aimantation par self-consistance.....	42
4-5 Détermination de l'aimantation par la fonction de Brillouin.....	44
4-6 Grandeurs thermodynamiques.....	47
Chapitre :5 Résultats et discussions.....	54
5-1.Variation des harmoniques de Fourier du moment magnétique en fonction de la température réduite T/T_N .	55
5-2 Variation spatiale du moment magnétique et du champ d'échange en fonction de la position de l'atome pour les différentes températures réduites T/T_N	57
5-3.Capacité calorifique magnétique.....	62
5-4 Résultats dégagés par le modèle théorique.....	63
Chapitre :6 Conclusion	70
Annexe:.....	72
Références.....	76

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 : comportement de la fonction $F(x)=(x*\cos x-\sin x)/x^4$	19
représentées dans l'espace direct	
Figure 2-2 : Deux exemples de structures magnétiques représentées dans l'espace direct.....	29
Figure 2-3 : Deux exemples de structures incommensurables représentées dans l'espace direct	31
Figure 4-1 : Structure anti phase incommensurable.....	40
Figure 4-2 : Organigramme montrant le principe de fonctionnement du programme de calcul du champ moyen périodique (C M P)	43
Figure 4-3 : Energie interne d'une structure à moments modulés en Amplitude.....	51
Figure 4-4 :Chaleur spécifique d'une structure à moments modulés en amplitude	52
Figure 4-5 :Chaleur spécifique d'une structure à moments égaux.....	52
Figure 5-1 : Variation des harmoniques de Fourier du moment magnétique en fonction de la température réduite T/T_N pour le jeux-a-($J(Q)=10$).....	55
Figure 5-2 : Variation des harmoniques de Fourier du moment magnétique en fonction de la température réduite T/T_N pour le jeux -b-($J(Q)=10, J(3Q)=-8$).....	56
Figure 5-3 :Variation des harmoniques de Fourier du moment magnétique En fonction de la température réduite T/T_N Pour le jeux -c -($J(Q)=10, J(3Q)=5.67, J(5Q)=8$).....	56
Figure 5-4 :Variation spatiale du moment magnétique et du champ d'échange en fonction de la position de l'atome pour le jeux-a-	

et pour une température réduite $T/T_N=0.95$	57
Figure 5-5 :Variation spatiale du moment magnétique et du champ d'échange en fonction de la position de l'atome pour le jeux-a- et pour une température réduite $T/T_N=0.5$	58
Figure 5-6 :Variation spatiale du moment magnétique et du champ d'échange en fonction de la position de l'atome pour le jeux -a- et pour une température réduite $T/T_N=0.01$	58
Figure 5-7 :Variation spatiale du moment magnétique et du champ d'échange en fonction de la position de l'atome pour le jeux-b- et pour une température réduite $T/T_N=0.95$	59
Figure 5-8 :Variation spatiale du moment magnétique et du champ d'échange en fonction de la position de l'atome pour le jeux -b- et pour une température réduite $T/T_N=0.5$	59
Figure 5-9 :Variation spatiale du moment magnétique et du champ d'échange en fonction de la position de l'atome pour le jeux -b- Et pour une température réduite $T/T_N=0.01$	60
Figure 5-10 :Variation spatiale du moment magnétique et du champ d'échange en fonction de la position de l'atome pour le jeux -c- Et pour une température réduite $T/T_N=0.95$	60
Figure 5-11 :Variation spatiale du moment magnétique et du champ d'échange en fonction de la position de l'atome pour le jeux -c- et pour une température réduite $T/T_N=0.5$	61
Figure 5-12 :Variation spatiale du moment magnétique et du champ d'échange en fonction de la position de l'atome pour le jeux -c- et pour une température réduite $T/T_N=0.01$	61

Liste des symboles utilisés

K_B = Constante de Boltzmann

μ_B = Magnéton de Bohr

C = Constante de Curie

g_J = Facteur de Landé

T_N = Température de Néel

T_C = Température de Curie

T_M = Température maximale de susceptibilité

θ_p = Température paramagnétique de Curie

θ_D = Température de Debye

J_{ij} = Intégrale d'échange entre le site i et le site j

Γ = Constante d'interaction entre les électrons de la couche s et f

$E.M$ = Moments égaux (égal moment)

$M.A$ = Moments modulés en amplitude

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Depuis le début des années soixante dix, un intérêt particulier s'est manifesté pour la diversification des ressources énergétiques à cause de la limitation en réserves pétrolières et de l'expansion ininterrompue des besoins mondiaux en énergie.

Dans cette dernière décade, l'attention a été focalisée sur le sérieux problème de la pollution atmosphérique. De même, si l'effet « Greenhouse » reste un débat ouvert, le problème principal de l'environnement ne peut pas être évité à long terme. Ce problème est corrélé avec la combustion de l'énergie fossile avec émission de 5,4 milliards de tonne de carbone par an; plus de 100.000 km carrés de terre sont déboisés chaque année dans les pays sous-développés contribuant pour 1,6 milliards de tonne de carbone principalement pour satisfaire les besoins élémentaires (nourriture, chauffage, etc.) [11].

Ajoutons à cela une augmentation de la pollution des eaux de mer par les hydrocarbures; de même que l'emmagasinage à long terme des matériaux nucléaires radioactifs est loin d'être solutionné. Par ailleurs, le déficit des ressources en énergie pétrolière est prédit aux alentours de l'an 2050, par conséquence, toute alternative possible en énergie est sérieusement prise en considération. Les hydrures métalliques offrent une alternative pour l'utilisation différée des énergies renouvelables non-polluantes telles que l'énergie solaire, éolienne ou géothermique.

Les propriétés des systèmes métal-hydrogène représente un sujet de discussion intensif et continu des activités de recherches à travers le monde; et notamment au Etats-Unis, au Japon et en Allemagne où plusieurs programmes de recherches étaient lancés en 1975 après la première crise pétrolière. Ces activités sont motivées par la recherche d'applications technologiques et de compréhension au niveau fondamental.

Des résultats de recherche sur les systèmes métal-hydrogène sont reportés dans un grand nombre d'articles de revue et d'ouvrages dont on cite quelques-uns :

En 1968, Mueller [12] publie un ouvrage sur les systèmes métal-hydrogène qui contient une compilation d'importantes informations de base.

En 1978, Alefeld et Völkl [13] éditent deux volumes « Hydrogen in Metals I et II », dont le sommaire est l'aspect fondamental théorique et expérimental du comportement des systèmes métal-hydrogène. Ces deux volumes représentaient à l'époque les seules références.

Dix ans après, en 1988, deux autres volumes « Hydrogen in Intermetallic Compounds I et II » édités par Schlapbach [14] sont apparus. Ces deux volumes, tiennent compte des progrès réalisés dans ce domaine depuis l'apparition de l'ouvrage de Alefeld et Völkl; et traitent en particulier le comportement de l'hydrogène dans un grand nombre d'alliages intermétalliques que l'ouvrage édité par Alefeld et Völkl n'a pas spécifié. Les propriétés des hydrures des métaux de terres rares sont traitées dans les articles de revue de : Buschow [15], Arons [16] et Vajda [17].

La masse d'hydrogène qu'on peut emmagasiner par unité de volume dans les hydrures métalliques est d'environ le double de celle de l'hydrogène moléculaire liquide [11]. L'absorption de l'hydrogène par ces métaux ou alliages métalliques est une réaction réversible. Les noyaux d'hydrogène sont

accommodés sur des sites interstitiels du réseau métallique. Les hydrures métalliques sont ainsi des composés formés par la réaction de l'hydrogène gazeux avec certains métaux, alliages ou composés intermétalliques. Deux propriétés font que les hydrures métalliques soient intéressants : une capacité de stockage par mole de composé élevée et réversible, et une grande énergie stockée par unité de volume.

Les hydrures des métaux de transition, de terres rares (R) ou d'alliages intermétalliques sont utilisés comme des matériaux de stockage dense d'hydrogène et donc comme vecteurs d'énergie (propulsion de véhicule par exemple). Ils sont aussi utilisés comme pompes à chaleur (système de chauffage et de climatisation), comme électrodes dans des piles à combustion ainsi que pour la purification et la séparation de l'hydrogène gazeux [11]. L'étude du comportement de l'hydrogène et de ses isotopes dans les métaux peut aussi aider à l'amélioration des caractéristiques des parois dans les enceintes de confinement de plasmas et dans les propulseurs des navettes spatiales qui utilisent l'hydrogène comme combustible.

Les conditions de préparation des dihydrures sont très délicates la préparation doit être conduite dans des conditions qui tiennent compte de la grande aptitude de ces substances à réagir dès la température ordinaire avec l'oxygène ou l'azote, et de leur friabilité. Elle s'effectue généralement in situ, dans des tubes -laboratoires spécialement conçus pour permettre d'effectuer à des températures bien déterminées des mesures de résistance sur des échantillons dont la composition globale soit parfaitement définie.

L'hydruration se passe en deux étapes : la préparation du dihydrure pur et l'addition de la concentration x [20]. La première est conduite à une température de 500-600°C en remplissant le tube de préparation avec le nombre de moles d'hydrogène nécessaire pour former le dihydrure "pur". le gaz H_2 est préalablement filtré par passage à travers une membrane chauffée d'un alliage

PdAg qui lui confère une haute pureté. La réaction exothermique directe du gaz sur le métal qui s'ensuit mène au remplissage par des atomes H de tous les sites interstitiels tétraédriques (T) disponibles du réseau cubique à faces centrées c.f.c du métal dans la phase β .

Pour ajouter de l'hydrogène avec une teneur x aux sites octaédriques, on stabilise ces derniers en approchant lentement la température du four de 250-300°C, puis on remplit l'enceinte avec le nombre nécessaire de moles H à une pression d'équilibre de quelques dizaines de Torr.[21] L'absorption de ces atomes se produit aisément pour de faibles x mais lorsqu'on s'approche de x_{β}^{qx} La limite de solubilité dans la phase β , l'absorption ralentit et il devient crucial de ne pas provoquer la précipitation de la phase trihydrure γ en abaissant trop la température ou en introduisant plus d'hydrogène qu'il n'en faut pour la phase β . L'échantillon est ensuite refroidi lentement vers l'ambiante et extrait du bati. Bien que les hydrures de terre rares lourdes soient relativement stables dans l'air sec, il est préférable de les stocker sous vide pour minimiser la formation de l'hydroxyde $R(OH)_3$, surtout à x élevé.

L'hydruration est effectuée de la même façon pour toutes les terres rares lourdes à cause de leurs propriétés chimiques très voisines. Le caractère oscillant des interactions RKKY (Ruderman, Kittel, Kosuya, Yosida) conduit à des interactions inter-ioniques antagonistes qui peuvent avoir pour conséquence l'apparition de structures incommensurables ou commensurables à longue période de type hélimagnétique (moments égaux) ou modulées en amplitude. C'est l'évolution de ces structures en température qui fait l'objet de notre travail.

L'insertion de l'hydrogène dans les terres rares engendre une perturbation des propriétés électriques et magnétiques de ces composés et une apparition de différentes phases magnétiques. En effet, dans la phase β -RH_{2+x}, l'addition d'une concentration x d'hydrogène sur les sites octaédriques influe sur la symétrie du champ électrique cristallin qui règne sur les sites R. Ce champ contribue aux interactions magnétiques et sa variation conduit certainement à une modification des propriétés magnétiques de ces métaux.

Le travail présenté dans ce mémoire, est une approche théorique pour simuler les différentes phases magnétiques commensurables et incommensurables des systèmes à moments magnétiques localisés en utilisant l'approximation du champ moyen. L'objectif essentiel de cette approche théorique, c'est d'obtenir des informations sur les propriétés magnétiques microscopiques de ces systèmes au niveau de chaque site du réseau cristallin ; et d'essayer d'établir des liens entre les propriétés à l'échelle atomique et les propriétés macroscopiques connues expérimentalement. De même, on montrera que l'étude thermodynamique de la chaleur spécifique constitue un moyen utile d'investigation des propriétés magnétiques de ces systèmes.

CHAPITRE 2

MAGNÉTISME DES TERRES RARES

2.1. Définitions

Le magnétisme d'une substance trouve son origine dans les moments magnétiques portés ou induits par les particules fondamentales, en particulier les électrons, constituant cette substance. Chaque électron porte habituellement un moment orbital provenant de son mouvement autour du noyau et un mouvement associé à son spin. Le moment de spin d'un électron isolé, appelé magnéton de Bohr, est souvent choisi comme l'unité fondamentale de mesure du moment magnétique. On néglige en général le moment d'un noyau car il est inférieur au magnéton de Bohr par plus de trois ordres de grandeur.

Pour qu'une substance présente une aimantation notable, elle doit comporter au moins un type d'élément ayant une couche électronique incomplète (autrement son moment magnétique serait nul).

Le magnétisme des terres rares (ou lanthanides) provient des électrons de la couche profonde 4f.

2.2. Susceptibilité magnétique

L'aimantation \vec{M} d'un corps est définie comme étant la résultante de tous ses moments magnétiques par unité de volume. La susceptibilité magnétique caractérise la réponse de l'aimantation à un champ appliqué [4].

$$(2.1) \quad \chi = \frac{M}{B}, \quad (\text{en unités cgs})$$

où B est l'intensité du champ magnétique macroscopique. Comme la susceptibilité d'un corps de volume δV , de masse δm et contenant δM moles est indépendante de sa quantité, elle doit être définie par unité de volume (χ), par unité de masse (χ_g) ou par nombre de moles (χ_M). L'égalité suivante est préservée :

$$\chi \delta V = \chi_g \delta m = \chi_M \delta M.$$

Les substances de susceptibilité magnétique négative sont appelées diamagnétiques. Les substances paramagnétiques ont une susceptibilité positive.

2.3. Différents types de magnétisme

Les substances magnétiques réagissent en gros à un champ magnétique appliqué suivant qu'il existe ou non des moments magnétiques et, lorsque ceux-ci existent, conformément à l'absence ou à la présence d'interactions entre ces moments. Dans ce dernier cas et pour des températures suffisamment basses, des phénomènes coopératifs conduisant à un ordre à longue distance peuvent survenir.

2.3.1. Diamagnétisme

Il se manifeste par un χ négatif car l'aimantation induite s'oppose au champ appliqué. Son origine provient des électrons orbitant dans des couches électroniques qui peuvent être assimilés à des boucles de courant engendrant un champ magnétique qui s'oppose à l'augmentation de flux provoquée par l'application du champ (Loi de Lenz). La relation ci-dessous permet d'estimer le diamagnétisme de Larmor des couches électroniques [4] :

$$(2.2) \quad \chi_{dia} = -(NZe^2 / 6mc^2) \langle r^2 \rangle,$$

où N est le nombre d'atomes (ions) par unité de volume, Z le nombre d'électrons par atome (ion) et $\langle r^2 \rangle$ est le carré moyen de la distance des électrons du noyau.

2.3.2. Paramagnétisme

Les moments magnétiques élémentaires orientés au hasard en raison de l'agitation thermique tendent à s'aligner le long du champ, créant ainsi une aimantation orientée dans la direction du champ appliqué. L'équation (2.1) décrit cet effet mais avec une susceptibilité paramagnétique χ_p positive.

Lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre les ions portant le moment angulaire total J mais seulement l'interaction avec le champ magnétique appliqué et lorsque cette énergie d'interaction magnétique est très petite devant l'énergie thermique $g_J \mu_B J H \ll k_B T$, la variation thermique de χ suit une loi de Curie :

$$(2.3) \quad \chi_{para} = N_m p^2 \mu_B^2 / 3k_B T = C / T,$$

où C est appelée constante de Curie, N_m la concentration de moments magnétiques, $p = g_J \sqrt{J(J+1)}$ le nombre effectif de magnétons de Bohr d'un ion et g_J le facteur de Landé.

A très basse température (lorsque l'énergie d'agitation thermique devient comparable à l'énergie associée aux interactions magnétiques) ou dans des champs magnétiques très élevés, la loi de Curie n'est plus qu'approchée et l'on doit utiliser le résultat de Langevin pour l'aimantation :

$$(2.4) \quad M_{para} = N g_J \mu_B J B_J(x)$$

où $x = g_J \mu_B J H / k_B T$ et $B_J(x)$ est la fonction de Brillouin :

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J}.$$

Pour toutes ces substances, il existe une température critique à laquelle le comportement paramagnétique s'efface devant un comportement collectif des

moments. Au passage de cette température, on peut observer des anomalies plus ou moins marquées des propriétés physiques, par exemple de la chaleur spécifique ou de la résistivité électrique, et au-dessous de cette température critique un ordre magnétique apparaît.

2.3.3. Ferromagnétisme

A des températures suffisamment faibles et dans un champ nul, un état ordonné, dit ferromagnétique, dans lequel les moments tendent à s'aligner parallèlement peut survenir et engendrer une aimantation spontanée qui, théoriquement, devrait donner une susceptibilité infinie. Cet ordre à longue distance résulte principalement d'une interaction d'échange entre les moments magnétiques. En augmentant l'agitation thermique, cet ordre est détruit à la température de Curie T_c , qui représente la passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. Dans cet état désordonné, la susceptibilité suit, au lieu de l'équation (2.3), une loi de Curie-Weiss qui tient compte des interactions d'échange :

$$(2.5) \quad \chi_{para} = \frac{C}{T - \theta_p},$$

où C est la constante de Curie, θ_p la température paramagnétique de Curie. θ_p est généralement un peu plus élevée que T_c .

L'existence d'une aimantation spontanée, même en l'absence de champ magnétique appliqué, conduisit Pierre Weiss à supposer qu'il existait des interactions entre porteurs élémentaires de moment et qu'elles équivalaient à un champ magnétique fictif \vec{H}_m appelé champ moléculaire, proportionnel à l'aimantation $\vec{H}_m = n\vec{M}$ qui vient s'ajouter au champ.

2.3.4. Antiferromagnétisme

Le ferromagnétisme se caractérise par des intégrales d'échange positives (voir § 2.4). Dans certaines substances, l'intégrale d'échange J_{ij} entre premiers voisins est négative et favorise l'antiparallélisme des moments. Il en résulte une structure dite antiferromagnétique pouvant être considérée comme deux sous-réseaux ferromagnétiques superposés à aimantations spontanées égales mais opposées. Les aimantations de chaque sous-réseau sont parallèles à une certaine direction, dite direction d'antiferromagnétisme, et se compensent exactement à toute température.

A haute température T , la substance est paramagnétique. En abaissant T , l'aimantation spontanée de chacun des sous-réseau apparaît à une température T_N , appelée température de Néel, à laquelle la susceptibilité est maximale. En abaissant la température, la susceptibilité décroît. Pour $T > T_N$, elle obéit à la loi de Curie-Weiss pour la paramagnétisme, au signe de θ_p près :

$$(2.6) \quad \chi_{para} = \frac{C}{T + \theta_p}.$$

Au-dessous de T_N , et en particulier à très basse température, l'aimantation croît faiblement et linéairement avec le champ. Cependant, lorsque le champ appliqué devient suffisamment grand, il peut surmonter l'interaction d'échange négative entre les sous-réseaux d'aimantation opposée. Une transition a lieu et correspond à l'apparition d'une forte aimantation suivant le champ. Ce comportement porte le nom de métamagnétisme.

En fait, tous les matériaux antiferromagnétiques ne présentent pas de comportement métamagnétique car les interactions antiferromagnétiques peuvent être trop élevées pour que les champs actuellement disponibles puissent les surmonter. Par ailleurs, un certain nombre de matériaux antiferromagnétiques présentent plusieurs transitions métamagnétiques : le renversement des moments

dans la direction du champ a lieu en plusieurs étapes correspondant à chaque fois au retournement d'une partie seulement des moments opposés au champ appliqué.

2.3.5. Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme, qui est très proche de l'antiferromagnétisme, survient dans les substances qui contiennent des atomes ayant des moments magnétiques différents de sorte que la compensation des deux sous-réseaux ne se fait que partiellement. Il en résulte une aimantation non nulle aux basses températures. Le nom des cristaux ferrimagnétiques dérive de la classe des ferrites, oxydes où les ions de fer possèdent deux états de valence et par suite deux moments atomiques différents suivant leur site exact dans le cristal. On a découvert par la suite des composés intermétalliques où des atomes de terre rare sont couplés à des métaux de transition pour produire des ferrimagnétiques.

Ainsi, la diversité des structures cristallographiques, la variété des sites pour les ions magnétiques et la possibilité de multiples substitutions ioniques conduisent à un très grand nombre de matériaux différents, aux propriétés réglables ; ces matériaux sont à la base de nombreuses applications en électronique, en informatique, dans les télécommunications, etc.

2.4. Interactions magnétiques

L'interprétation des diverses sortes de magnétisme repose sur l'existence entre porteurs de moments d'interactions dont la nature, longtemps obscure, a pu être éclaircie à l'aide de la mécanique quantique.

Un moment magnétique μ peut être considéré comme un dipôle engendrant à une distance a un champ magnétique de la forme μ / a^3 . Tout moment placé en un nœud voisin du réseau subira un champ magnétique dipolaire relativement faible ($\sim 0,1$ T). Ces interactions dipolaires jouent un rôle prédominant dans les hydrures de terres rares dans la mise en ordre magnétique à très basses températures si les autres interactions sont atténuées [5].

L'interaction électrostatique de Coulomb entre électrons d'ions voisins combinée avec le principe de Pauli donne lieu à une force d'apparence magnétique entre les moments de spin bien plus intense (d'un facteur $\sim 10^4$) que les autres sources d'interactions magnétiques (dipolaires par exemple). Cette interaction dite d'échange entre ions dépend de l'orientation relative de leurs spins.

Dans le modèle d'Heisenberg, elle peut être approchée par l'hamiltonien :

$$(2.7) \quad H = -\sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j,$$

où J_{ij} est appelée intégrale d'échange entre les deux moments angulaires totaux S_i et S_j . Le signe de J_{ij} détermine l'orientation relative la plus favorable (de plus basse énergie). Ainsi, pour $J_{ij} > 0$, les spins pointeront dans la même direction (ferromagnétisme) et pour $J_{ij} < 0$, ils s'orienteront dans des directions opposées (antiferromagnétisme).

L'interaction d'échange directe résulte du recouvrement des orbitales électroniques de deux ions voisins comme c'est le cas pour les composés des

métaux de transition où les couches électroniques les plus externes sont responsables du magnétisme.

Par contre, les ions de terres rares tirent leur magnétisme de la couche interne 4f partiellement remplie (de rayon $\sim 0,3 \text{ \AA}$) et enfouie sous les orbitales externes $5s^25p^6$ qui ne participent pas au magnétisme.

Il existe ainsi une interaction d'échange indirecte qui est responsable pour une large part de l'ordre magnétique observé dans les métaux de terres rares et leurs composés. L'échange entre les moments localisés 4f se transmet cette fois par l'intermédiaire des électrons de conduction qui ont une polarisation alternée à longue portée. Cette interaction RKKY, d'après les initiales de Rudermann, Kittel, Kasuya et Yosida qui étudièrent cet effet [6], peut être aussi intense que l'échange direct. Elle provoque par exemple dans le gadolinium métallique une mise en ordre ferromagnétique à la température ambiante. L'intégrale d'échange indirecte J_{ij} (équation 2.7) entre les électrons localisés 4f transmis par les électrons de conduction peut s'exprimer [7] :

$$(2.8) \quad J_{ij} = \frac{9z^2 \pi \Gamma^2 (g_J - 1)^2 F(2k_F |\vec{R}_i - \vec{R}_j|)}{2E_F},$$

où z est le nombre d'électrons de conduction par atome, Γ la constante d'interaction s-f, k_F le vecteur d'onde de Fermi et :

$$(2.9) \quad F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}.$$

Le comportement de cette fonction est représenté sur la figure 2.1. On voit ainsi que la constante d'interaction entre le site i et ses voisins oscille en fonction de la distance R_{ij} et peut devenir positive ou négative.

D'autres interactions d'échange peuvent survenir dans les solides (superéchange, échange itinérant, etc.) mais elles ne nous concernent pas dans ce travail.

La résolution du modèle de Heisenberg (équation 2.7) n'a été accomplie que dans quelques cas simples de spins $\frac{1}{2}$ arrangés à une et deux dimensions. Pour pouvoir exploiter cet hamiltonien, on applique souvent l'approximation du champ moyen (ou moléculaire) en supposant que le champ d'échange subi par un spin est proportionnel à l'aimantation induite par tous les autres. Malgré cette limitation, cette méthode est très fréquemment utilisée pour entamer la solution de structures magnétiques complexes et sert comme point de départ à des calculs plus élaborés. Elle donne les expressions suivantes pour θ_p et T_N dans le cas de l'échange indirect [7] :

$$(2.10) \quad \theta_p = - \frac{3\pi z^2 \Gamma^2 (g_J - 1)^2 J(J+1) \sum_{n \neq 0} F(2k_F R_{n0})}{4k_B E_F},$$

$$(2.11) \quad T_N = \frac{2J(J+1)J(Q)}{3k_B},$$

où $J(Q)$ est la transformée de Fourier de l'intégrale d'échange J_{ij} et Q le vecteur d'onde correspondant au maximum de $J(q)$.

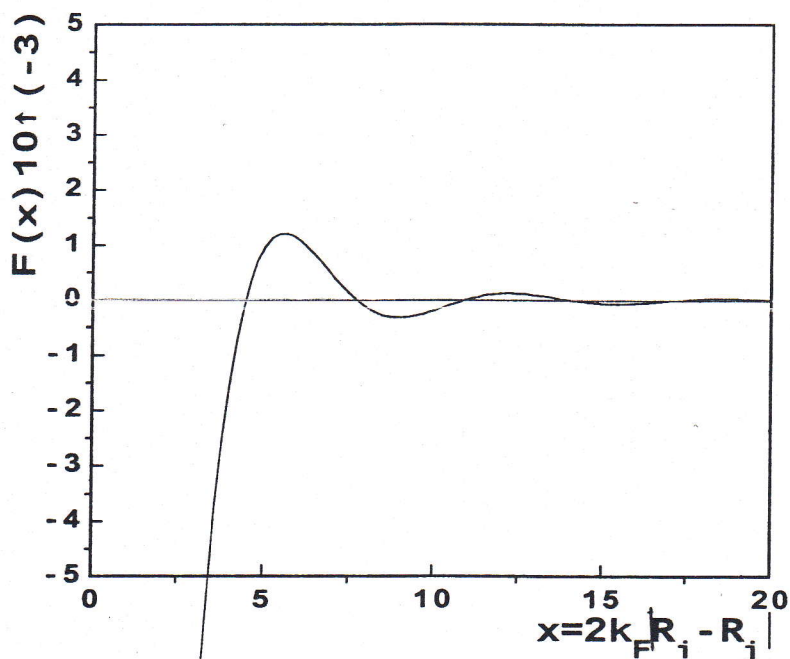


Figure 2-1: comportement de la fonction $F(x)$

2.5. Champ électrique cristallin

Dans un cristal, un ion magnétique est entouré par des charges électriques provenant des ions avoisinants. Chacune de ces charges produit un champ électrique local au site considéré et leur résultante non uniforme définit ainsi le champ électrique cristallin.

Contrairement au cas des ions de métaux de transition (couche d), l'interaction du champ cristallin est faible comparée à l'interaction spin-orbite dans les ions de terres rares (couche 4f) et les règles de Hund sont valides.

Quand la symétrie est cubique, ce champ cristallin provoque une levée de dégénérescence totale ou le plus souvent partielle du multiplet $2J+1$ le plus bas résultant du couplage spin-orbite dans l'ion magnétique de terre rare : c'est la décomposition due au champ cristallin.

Dans les hydrures de terres rares, la variation thermique des populations des niveaux dus au champ cristallin conduit à une anomalie dite de Schottky dans la chaleur spécifique C_p . Celle-ci passe à une certaine température par un maximum qui, ajusté à une courbe théorique convenable, permet de déterminer la séparation entre le niveau fondamental et les états excités [8].

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.

2.6. Généralités sur les terres rares

Les éléments de terres rares 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 $[\text{Xe}]4f^m 5d^0 6s^0$. Le moment cinétique résultant de l'ion s'obtient en combinant les moments cinétiques orbitaux et de spin des électrons individuels.

Dans les terres rares, le couplage spin-orbite est relativement fort 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 et J qui correspondent au multiplet fondamental de l'ion libre, le seul à considérer habituellement. En particulier $J = |L - S|$ si la couche 4f 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 :

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

2.6.1. 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 :

$$M = M_0 B_J(x),$$

où M_0 est le moment à saturation de l'ion libre qui est égal à :

$$M_0 = g_J J \mu_B,$$

et $B_J(x)$ est la fonction de Brillouin pour le nombre quantique J [4], celle-ci étant définie par :

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J},$$

où x est la variable de Langevin :

$$x = \frac{g_J J \mu_B H_{app}}{k_B T},$$

k_B étant la constante de Boltzmann et T la température.

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

$$M = \frac{J(J+1)g_J^2 \mu_B^2 H_{app}}{3k_B T}.$$

La susceptibilité paramagnétique s'écrit alors:

$$\chi_{para} = \frac{J(J+1)g_J^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T},$$

où C est la constante de Curie :

$$C = \frac{\mu_{eff}^2}{3k_B},$$

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

$$\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} \approx 2,82 \sqrt{C}.$$

2.6.2. Ions de terre rare 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 terre rare voisins. Ces interactions d'échange à longue portée (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 $\vec{H}_i = \vec{H}_{app} + \vec{H}_{éch}$, somme du champ magnétique appliqué \vec{H}_{app} et d'un champ d'échange $\vec{H}_{éch}$. Dans l'approximation du champ moléculaire définie par P. Weiss en 1907, le champ d'échange s'écrit sous la forme $\vec{H}_{échi} = n\vec{M}$, où n est le coefficient de champ moléculaire.

2.6.3. 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, le potentiel électrostatique créé par l'environnement de la terre rare aux points de coordonnées (r, θ, φ) s'écrit :

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_j \frac{Q_j}{|R_j - r|},$$

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

2.7. Chaleur spécifique

La chaleur spécifique totale d'un composé métallique [7] est en général la somme de trois contributions :

$$C_T = C_{\text{él}} + C_{\text{ph}} + C_{\text{mag}}$$

$C_{\text{él}}$ est la contribution des électrons de conduction qui varie linéairement avec la température et s'écrit :

$$C_{\text{él}} = \gamma T = (2\pi/3) k_B^2 N n(E_F).$$

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

C_{ph} est la chaleur spécifique due aux phonons, c'est-à-dire aux vibrations du réseau. A basse température, dans le modèle de Debye, elle s'écrit :

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

avec $\beta = (12\pi^4/5) N k_B (1/\theta_D)^3$, où θ_D est la température de Debye du composé.

C_{mag} est la contribution magnétique qui s'écrit par définition :

$$C_{\text{mag}} = T \frac{dS}{dT},$$

où S représente l'entropie caractérisant le désordre. Elle est reliée à la dégénérescence n des niveaux occupés à une température donnée par la relation :

$$S = R \text{Log}(n),$$

où R est la constante des gaz parfaits.

Dans les composés magnétiques, il y a une importante variation de la capacité calorifique au voisinage de la température de mise en ordre des moments magnétiques. Une variation de l'ordre signifie une variation de l'entropie et donc une contribution à la capacité calorifique.

2.8. Les hydrures de terres rares

A l'exception de l'euprimum qui a toujours un réseau cubique centré (c.c.) et de l'ytterbium qui a un réseau cubique à faces centrées (c.f.c.), les métaux de

terre rare forment aux températures et pressions ambiantes une structure hexagonale compacte (h.c.).

Toutes les terres rares réagissent à haute température avec l'hydrogène pour former des dihydrures RH_2 et des trihydrures RH_3 stœchiométriques, mais aussi et surtout des composés non stœchiométriques RH_y sur une large gamme de concentrations ($0 < y < 3$). On note l'existence de trois phases :

a) la phase α :

Toutes les terres rares forment cette phase. Dans les métaux purs de terres rares lourdes, l'hydrogène qui se dilue dans le réseau h.c. occupe les sites tétraédriques en formant la solution solide dénommée phase α [9]. Il se comporte comme une impureté interstitielle car il augmente la résistivité électrique du métal.

b) la phase β :

Les atomes de terre rare (R) forment un réseau c.f.c. où l'hydrogène remplit les sites tétraédriques (T) pour produire des domaines de la phase β du dihydruire RH_2 . Au fur et à mesure que les atomes H sont insérés dans le métal, les domaines β croissent jusqu'à la disparition complète de la solution solide saturée donnant ainsi un dihydruire stœchiométrique β - RH_2 avec remplissage total des sites T.

c) la phase γ :

Les atomes de terre rare lourde forment un réseau h.c. avec des interstices tétraédriques et octaédriques occupés par des atomes d'hydrogène.

2.9. Transitions de phase magnétique

La transformation d'un liquide en gaz, d'un matériau conducteur en supraconducteur, d'un fluide normal en superfluide ou le passage du ferromagnétisme au paramagnétisme sont des phénomènes que l'on dénomme transition de phase. Ils se traduisent par le changement abrupt d'une des propriétés de la substance.

On distingue deux types de transitions : celles pour lesquelles, au point dit de transition, les deux phases en présence l'une de l'autre sont en équilibre, et celles pour lesquelles, au même point, on passe continûment d'une phase à l'autre, sans que les deux phases ne soient jamais en équilibre en présence l'une de l'autre. La fusion et la vaporisation sont des transitions du premier ordre.

La grande majorité des transitions magnétiques, quelques transitions ordre-désordre dans les alliages et les transitions superfluide et supraconductrice sont du deuxième type. Les transitions de phase du premier type s'accompagnent toujours d'une discontinuité de l'entropie et les transitions de phase du deuxième type présentent en général une anomalie de la chaleur spécifique au point de transition.

Ehrenfest proposa, en 1933, d'appeler transitions du premier ordre les transitions s'accompagnant de discontinuités dans les grandeurs physiques, comme l'entropie, qui sont reliées aux dérivées premières de l'énergie libre, et transitions du deuxième ordre les transitions s'accompagnant de discontinuités dans les grandeurs physiques, comme la chaleur spécifique, qui sont reliées aux dérivées secondes de l'énergie libre, les dérivées premières étant continues.

2.10. Structures magnétiques périodiques

Dans la plupart des composés intermétalliques à base de terre rare où seuls les atomes de cette dernière portent un moment magnétique, les propriétés magnétiques peuvent être décrites de façon très satisfaisante en supposant que les moments restent localisés sur l'ion 4f à tout instant. L'interaction d'échange à longue portée et oscillante avec la distance qui s'effectue par l'intermédiaire des électrons de conduction entraîne souvent une frustration de ces interactions et l'existence de structures magnétiques périodiques qui peuvent être des plus complexes. Ces structures sont classées en deux catégories : les structures dites commensurables avec le réseau cristallin et les structures incommensurables avec ce même réseau.

2.10.1. Représentation de Fourier d'une structure périodique

Toute fonction périodique peut être développée en série de Fourier. Les moments d'une structure magnétique périodique à un moment par maille cristalline peuvent être représentés par une telle fonction. Ainsi le moment $M(j)$ se trouvant sur le site j peut être écrit en notation complexe comme :

$$(2.12) \quad M(j) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} M_{nQ} e^{in\vec{Q} \cdot \vec{r}_j},$$

où \vec{Q} est le vecteur de propagation de la structure magnétique et \vec{r}_j la distance entre l'atome j et l'origine. De plus, les coefficients de Fourier M_{nQ} doivent vérifier la relation $M_{-nQ} = M_{nQ}^*$ pour que $M(j)$ soit réel. Cette notation est limitée à l'hypothèse d'une structure à un seul vecteur de propagation et un moment magnétique par maille cristallographique.

Les valeurs des différents harmoniques M_{nQ} dépendent très fortement du type de structure magnétique. Par exemple, il est extrêmement courant d'observer des structures colinéaires modulées sinusoidalement en amplitude. C'est souvent

le cas quand la température est voisine de la température d'ordre T_N ou, cas particulier plus rare, à 0 K quand le niveau fondamental de l'ion 4f est un singulet non magnétique. Alors, seul le coefficient M_Q est non nul. On observe à basse température des structures à moments égaux colinéaires ou structures de type antiphase. Il faudra alors prendre en considération les coefficients M_{nQ} non nuls des harmoniques supérieurs. Il existe aussi des structures non colinéaires qui peuvent être très complexes et qui résultent de la frustration des interactions d'échange. L'arrangement des moments les uns par rapport aux autres ne parvient pas à satisfaire totalement ces interactions.

Par exemple, si l'on considère trois moments magnétiques disposés aux sommets d'un triangle équilatéral et couplés par une interaction antiferromagnétique, il est impossible de les disposer antiparallèlement deux à deux : si l'arrangement est colinéaire, deux des moments sont nécessairement parallèles et leur interaction n'est pas satisfaite. Afin de minimiser cette frustration, le système préfère un arrangement non colinéaire, comme l'arrangement triangulaire rencontré dans certains composés hexagonaux. Il existe aussi d'autres structures ; parmi les plus connues se trouvent les structures hélicoïdales, cycloïdales, en éventail, en cône, etc.

Parmi les structures incommensurables, il convient aussi de mentionner le cas très particulier des structures modulées sinusoïdalement en amplitude, qui résultent de la compétition entre interactions positive et négative entre premiers et seconds voisins dans des composés où la forte anisotropie uniaxiaux fixe les moments dans une direction donnée. Tous les moments sont parallèles mais, d'un site à l'autre, l'amplitude des moments est modulée sinusoïdalement. Un autre aspect important est l'influence du champ appliqué. Dans les exemples qui suivent, nous nous limiterons par simplicité à des structures colinéaires en champ nul.

2.10.2. Structures magnétiques commensurables

Une structure magnétique est dite commensurable sur N mailles cristallines si la maille magnétique élémentaire peut être décrite entièrement par les moments magnétiques d'un nombre N fini de mailles cristallographiques successives. La structure toute entière est alors construite en traduisant la maille magnétique dans l'espace direct. Ceci est possible quand le vecteur de propagation \vec{Q} définissant la périodicité de la structure magnétique est une fraction rationnelle irréductible d'un vecteur \vec{K} du réseau réciproque : $\vec{Q} = \frac{p}{N} \vec{K}$, p et N étant entiers et premiers entre eux. C'est le cas notamment des structures les plus simples telle la structure ferromagnétique ($Q = 0$) où il suffit de connaître le moment sur un seul site et de le reproduire par translation dans le réseau cristallin. Un autre cas simple est donné par la structure antiferromagnétique simple ($\vec{Q} = \frac{1}{2} \vec{K}$) où la maille magnétique est composée de deux moments antiparallèles (figure ci-dessous).

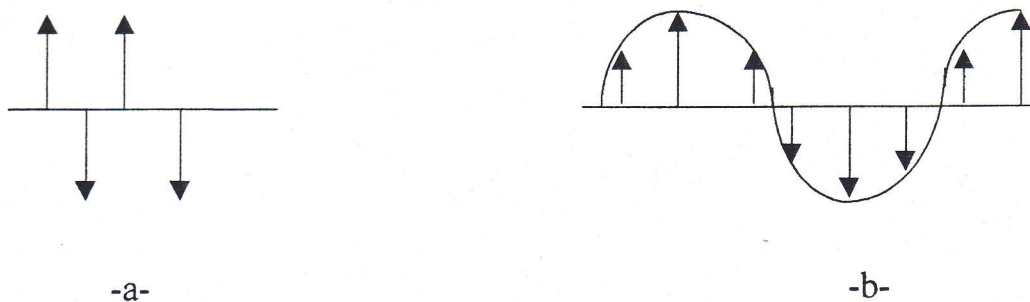


Figure2-2: Deux exemples de structures magnétiques

Représentés dans l'espace direct.

- a) $Q = k/2$: commensurable simple
- b) $Q = k/6$: commensurable à longue période

Parmi les structures commensurables en champ nul, on distinguera deux catégories. La première comprend celles décrites par l'un des trois vecteurs $\vec{Q} = \vec{0}$, $\vec{Q} = \frac{1}{2}\vec{K}$, ou $\vec{Q} = \frac{1}{4}\vec{K}$. Les deux premiers cas sont particuliers en ce sens que chaque moment de la structure magnétique voit le même champ d'échange créé par ses voisins car tous les moments possèdent le même environnement magnétique. Le cas $\vec{Q} = \frac{1}{4}\vec{K}$ présente la même propriété à 0 K (structure antiphase) mais à haute température et selon le choix de la phase dans l'équation (2.12) peut présenter deux valeurs du moment et du champ d'échange. On appellera ces structures commensurables simples.

La deuxième catégorie de structures que l'on appellera commensurables à longue période comprend tous les autres vecteurs $\vec{Q} = \frac{p}{N}\vec{K}$ ($N = 3$ ou $N \geq 5$). Dans ce cas l'environnement de chaque moment magnétique varie selon sa position dans la maille magnétique. On peut alors observer à haute température des variations d'amplitude des moments dans la maille dues à la variation du champ d'échange sur chaque site.

2.10.3. Structures magnétiques incommensurables

Si la structure magnétique ne peut se décrire comme précédemment alors elle est dite incommensurable avec le réseau cristallin. On peut aussi dire que la structure est commensurable sur une infinité de mailles cristallines. Dans ce cas, son vecteur de propagation peut s'écrire :

$$\vec{Q} = \tau_x \vec{K}_x + \tau_y \vec{K}_y + \tau_z \vec{K}_z,$$

où au moins l'une des composantes τ_x , τ_y , τ_z est irrationnelle. De telles structures sont souvent rencontrées juste au-dessous de la température d'ordre T_N dans les

composés intermétalliques à base de terres rares [8, 9]. Parmi ces structures on distingue deux catégories importantes (figure ci-dessous) : (i) les structures uniaxiales (modulées en amplitude, antiphase) où les moments sont orientés dans une direction unique, et (ii) les structures de type planaire (hélice, cycloïde, éventail, etc.) où les moments sont confinés dans un plan privilégié.

Expérimentalement, il sera toujours difficile voire impossible de distinguer entre une structure magnétique « vraiment » incommensurable et une structure commensurable à très grande période.

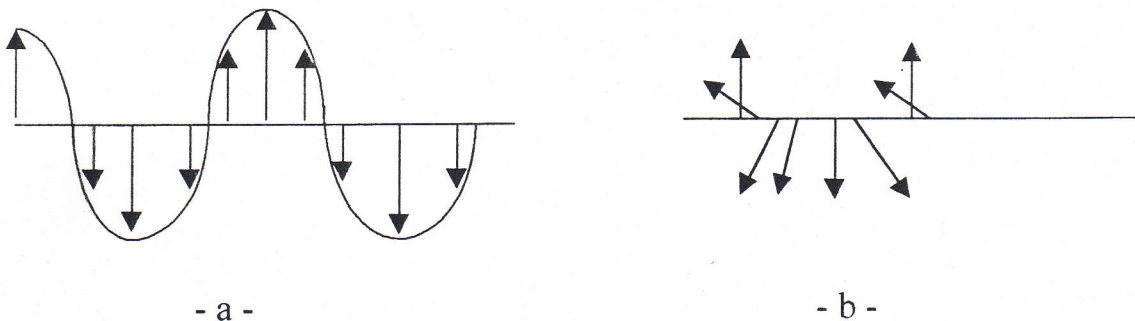


Figure 2-3: exemples de structures incommensurables représentées dans l'espace direct

- a - symétrie uniaxiale
- b - symétrie planaire

CHAPITRE 3

SIMULATION

3.1. Approximation du champ moyen périodique (CMP)

Les théories de champ moyen sont très utilisées dans de nombreux domaines de la physique, et notamment lorsqu'on a affaire à un système de N particules en interaction. L'idée de base consiste à remplacer pour chaque particule l'interaction des autres particules par un champ moyen.

Dans notre travail, on utilisera cette approche pour analyser les propriétés thermodynamiques (énergie interne, capacité calorifique, ...) en déterminant la structure des phases magnétiques commensurables et incommensurables des systèmes à moments magnétiques localisés. Des résultats intéressants [1] sont obtenus concernant la chaleur spécifique des structures magnétiques modulées en amplitude.

L'étude thermodynamique de la chaleur spécifique constitue un moyen utile d'investigation des propriétés magnétiques des composés intermétalliques de terres rares [3]. En effet, il est parfois difficile par diffraction neutronique de distinguer entre le cas de structures modulées en amplitude et à moments égaux.

En particulier, il y a une différence fondamentale entre une structure magnétique à moments égaux (equal moment ou EM) et une structure modulée en amplitude (amplitude modulated ou AM).

La première catégorie contient les corps ferromagnétiques et les corps antiferromagnétiques à structures magnétiques hélicoïdales ou cycloïdales. Ces dernières sont souvent incommensurables avec le réseau cristallin.

Dans la deuxième catégorie, l'amplitude du moment magnétique varie périodiquement d'un site à un autre évoluant d'une forme d'onde sinusoïdale immédiatement au-dessous de la température d'ordre T_N à une forme carrée (type antiphase avec moments égaux) aux très basses températures ($T = 0$ K).

Dans de nombreux composés, les deux types d'arrangements EM et AM sont observés à des températures différentes. En effet, la structure AM est souvent stabilisée juste au-dessous de la température critique de Néel T_N à cause de la forme particulière de la transformée de Fourier de l'interaction d'échange $J(Q)$; cependant, aux très basses températures, on constate une nouvelle structure à moments égaux due aux effets de l'entropie et de la modulation.

Notre but est d'élaborer un modèle théorique qui répond à ces propriétés dans le cadre de l'approximation du champ moyen.

3.2 Hamiltonien total

Le modèle utilisé pour simuler les processus magnétiques dans le composé étudié est une extension de l'approximation du champ moyen en utilisant un calcul auto-cohérent [3]. Cette extension permet de décrire des systèmes plus complexes où la période de la structure magnétique s'étend sur plusieurs mailles cristallographiques. On utilise pour cela un hamiltonien à N sites où N est le nombre de sites magnétiques. Sur chacun des sites le champ d'échange décrit par l'approximation de champ moyen n'a aucune raison d'être constant. Les fluctuations magnétiques (qui peuvent donner un ordre magnétique à courte distance) au-dessus de T_N et les excitations collectives (comme les ondes de spin) au-dessous de T_N ne sont pas prises en compte dans ce modèle.

Dans ce modèle on considère un seul site magnétique par maille et une structure simple-Q, c'est à dire décrite par un seul vecteur de propagation . La structure se réduit donc à une chaîne linéaire le long du vecteur de propagation Q.

L'hamiltonien total pour N sites magnétiques s'écrit :

$$(3.1) \quad H = \sum_{i=1}^N H_{cef}(i) + \sum_{i=1}^N H_z(i) + \sum_{i=1}^N H_{ech}(i) + E_B.$$

où :

a) H_{cef} correspond à l'hamiltonien de champ cristallin. Ce terme décrit l'action du potentiel électrostatique environnant sur l'ion magnétique et est dû aux densités de charge portées par les ions avoisinants et par la bande de conduction.

b) H_z est l'hamiltonien du couplage de Zeeman décrivant l'action d'un champ magnétique extérieur appliqué \vec{h}_{ext} sur le moment total $\vec{M}(i) = -g_J \mu_B \vec{J}(i)$ de la couche 4f de l'ion i. Ce champ doit être en général corrigé du champ démagnétisant. Cet hamiltonien s'écrit :

$$(3.2) \quad H_z(i) = -\vec{h}_{ext} \cdot \vec{M}(i) = g_J \mu_B h_{ext} J_z(i).$$

c) H_{ech} correspond à l'interaction bilinéaire isotrope d'Heisenberg et décrit l'interaction d'échange entre le moment magnétique de l'ion considéré et tous les moments avoisinants :

$$(3.3) \quad H_{ech} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J(i, j) \vec{J}(i) \cdot \vec{J}(j).$$

Dans l'approximation du champ moyen, ces moments créent un champ local $\vec{h}_{ech}(i)$ qui interagit avec le moment de l'ion i selon :

$$(3.4) \quad H_{ech} = g \mu_B j h_{ex}$$

d) E_B représente un terme d'énergie correctif provenant du traitement en champ moyen du hamiltonien d'échange. En effet, quand on somme sur tous les sites

La structure magnétique étant périodique et caractérisée par un vecteur de propagation \vec{Q} , on peut exprimer la modulation des moments $\langle \vec{M}(j) \rangle$ et des intégrales d'échange $J(ij)$ par des séries de Fourier :

$$(3.8) \quad \langle \vec{M}(j) \rangle = \sum_n \vec{M}_{nQ} \exp(in\vec{Q} \cdot \vec{r}(j)),$$

$$(3.9) \quad J(ij) = \sum_n J(n\vec{Q}) \exp(in\vec{Q} \cdot \vec{r}(j)),$$

où les coefficients de Fourier d'un moment vérifient la propriété $\vec{M}_{-nQ} = \vec{M}_{nQ}^*$ car le moment $\langle \vec{M}(j) \rangle$ doit être réel (\vec{M}_{nQ}^* est le complexe conjugué de \vec{M}_{nQ}).

Par un choix convenable du site origine, on trouve que la série de Fourier ne contient que des valeurs impaires de n .

En injectant l'équation (3.8) dans (3.7), on obtient :

$$(3.10) \quad \vec{h}_{ech}(i) = \sum_n \vec{h}_{nQ} \exp(in\vec{Q} \cdot \vec{r}(i)),$$

avec :

$$(3.11) \quad \vec{h}_{nQ} = (g_J \mu_B)^{-2} J(n\vec{Q}) \vec{M}_{nQ};$$

d'où la nouvelle expression du champ d'échange :

$$(3.12) \quad \vec{h}_{ech}(i) = (g_J \mu_B)^{-2} \sum_n J(n\vec{Q}) \vec{M}_{nQ} \exp(in\vec{Q} \cdot \vec{r}(i)).$$

On ne considère dans notre cas que des structures magnétiques colinéaires où les moments magnétiques, d'amplitude variable, sont parallèles et dirigés suivant une seule direction, par exemple l'axe z .

L'expression (3.10) est intéressante car elle nous montre que la forme du champ d'échange sur un site est liée à celle des moments par l'intermédiaire des différentes valeurs $J(n\vec{Q})$ de la transformée de Fourier de l'intégrale d'échange.

Un résultat important est que ce champ peut avoir une forme totalement différente de celle des moments. Par exemple, si seul le terme $J(\vec{Q})$ est non nul, le champ d'échange sera sinusoïdal à toute température quelque soit la valeur de \vec{M}_{nQ} et, en particulier à 0 K, où les moments peuvent former une structure antiphase si l'état fondamental de l'ion est magnétique. Les valeurs $J(n\vec{Q})$ agissent donc comme des filtres sur les différents harmoniques \vec{M}_{nQ} ; ils peuvent amplifier, atténuer ou neutraliser les effets des différents harmoniques magnétiques sur le champ d'échange [1] (voir chapitre 5).

Cependant, ce champ d'échange possède, à travers \vec{Q} , la même périodicité que la structure magnétique portée par les moments.

L'hamiltonien effectif peut s'écrire sous la forme :

$$(3.13) \quad H = -\sum_{i=1}^N \vec{M}(i) \cdot \vec{h}_{éch}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \vec{M}(i) \rangle \cdot \vec{h}_{éch}(i),$$

où le deuxième terme représente le terme correctif d'énergie, E_B .

La résolution des structures magnétiques incommensurables pose plus de difficultés que le cas commensurable. Evidemment, une structure magnétique modulée en amplitude et incommensurable avec le réseau cristallin ne peut pas être décrite exactement par ce modèle. Cependant, on peut toujours l'approcher par une structure commensurable de longue période [1]. Quand N est grand, il n'y a pas de différence fondamentale entre ces deux types de structures (N étant le nombre d'ions dans une ou plusieurs périodes magnétiques).

Le calcul de l'hamiltonien des N sites magnétiques à l'aide de la méthode d'auto-cohérence fait l'objet du prochain chapitre.

CHAPITRE 4

METHODE DE CALCUL

4-1 DETERMINATION DES COEFFICIENTS M_{nQ} D'UNE STRUCTURE ANTIPHASE:

A des températures voisines de 0K, on observe souvent des structures magnétiques de type anti-phases à moments saturés M_s colinéaires et égaux (ou structure en créneaux) .(figure 4-1)

Quand cette structure est rigoureusement incommensurable de vecteur de propagation Q , on montre aisément qu'avec un choix judicieux de l'origine les coefficients de Fourier de la formule (2-12) vérifient :

$$\begin{aligned}M_Q &= \frac{2}{\pi} M_s \\M_{3Q} &= \frac{-1}{3} M_Q \\M_{5Q} &= \frac{1}{5} M_Q \\(4-1) \quad M_{(2n+1)Q} &= \frac{(-1)^n}{2n+1} M_Q\end{aligned}$$

Avec $M_{-nQ} = M_{nQ}$ et où seuls les harmoniques impairs sont non nuls.

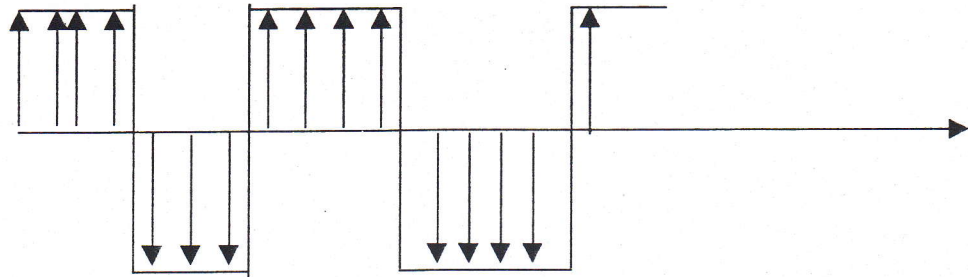


Fig 4-1 structure antiphase incommensurable.

4-2 CALCUL DES ELEMENTS DE LA MATRICE HAMILTONIENNE

A partir de l'équation (3-13) du chapitre précédent on a :

$$H(i) = -\sum_i \bar{M}(i) \cdot \bar{H}_{ex}(i) + \frac{1}{2} \sum_i \langle \bar{M}(i) \rangle \cdot \bar{H}_{ex}(i)$$

dans notre étude on a pris comme élément de terre rare le gadolinium ($J=7/2$).

On représente l'opérateur hamiltonien dans la base : $|J, m\rangle; -J \leq m \leq J$.

$$H(i)_{\left| \frac{-7}{2} \right\rangle} = \left[-g\mu_B \bar{H}_{ex}(i) \bar{J}_{\left| \frac{-7}{2} \right\rangle} + \frac{1}{2} \sum_i \langle \bar{M}(i) \rangle \cdot \bar{H}_{ex}(i)_{\left| \frac{-7}{2} \right\rangle} \right].$$

$$\begin{aligned}
 & J_x |J, m\rangle = \frac{1}{2}(J_+ + J_-)|J, m\rangle \\
 \text{Posons } \begin{cases} J_+ = J_x + iJ_y \\ J_- = J_x - iJ_y \end{cases} & \text{ d'ou } \begin{cases} J_y |J, m\rangle = \frac{-i}{2}(J_+ - J_-)|J, m\rangle \\ J_z |J, m\rangle = m|J, m\rangle \end{cases}
 \end{aligned}$$

$$\text{Avec } \begin{cases} J_+ = \hbar\sqrt{J(J+1) - m(m+1)}|J, m+1\rangle \\ J_- = \hbar\sqrt{J(J+1) - m(m-1)}|J, m-1\rangle \end{cases}$$

Si on prend le cas de $\left|\frac{7}{2}, \frac{-7}{2}\right\rangle$ on aura :

$$H(i)_{\frac{-7}{2}} = \frac{7}{2}H_{ex}^z(i)_{\frac{-7}{2}} - \frac{\sqrt{14}}{2}[H_{ex}^x(i) - iH_{ex}^y(i)]_{\frac{-7}{2}}$$
 qui représentera la première ligne de la matrice ; on développera de même pour les autres états qui correspondront aux autres lignes de la matrice ainsi on aura finalement une matrice 8*8.

On déterminera ainsi les valeurs propres de la matrice qui correspondent à la valeur moyenne de l'énergie

4-3 Détermination de l'aimantation par self consistance:

La méthode employée est un calcul auto-coherent dont l'organigramme est représenté dans la figure (4-2).

Pour initialiser ce calcul il faut lui fixer quelques paramètres :

- On se donne une structure initiale connue par ses composantes de Fourier et son vecteur de propagation Q .
- On fixe la valeur du champ d'échange et de la température.
- On introduit les valeurs de $J(0)$ et $J(Q)$ comme paramètres tirés de l'expérience; $J(0)$ étant connu par l'inverse de la susceptibilité paramagnétique et $J(Q)$ étant relié à la température d'ordre du composé par la relation :

$$(4-2) \quad T_N = (g\mu_B)^{-2} C_1 J(Q) = J(J+1)J(Q) / 3K_B$$

La diagonalisation permet de calculer les moments $\langle M(i) \rangle$ sur chaque site. Une fois l'état initial fixé le calcul se fait par diagonalisations successives de l'hamiltonien général. On peut alors calculer les nouveaux coefficients de Fourier $M(nQ)$ de la structure magnétique et du champ d'échange.

Ces coefficients sont ensuite réinjectés dans l'hamiltonien et la diagonalisation répétée jusqu'à auto-cohérence du calcul. Ainsi on peut avoir accès aux moments sur chaque site et donc à l'aimantation moyenne

sur une période, aux énergies internes et libres à l'entropie et a la chaleur spécifique.

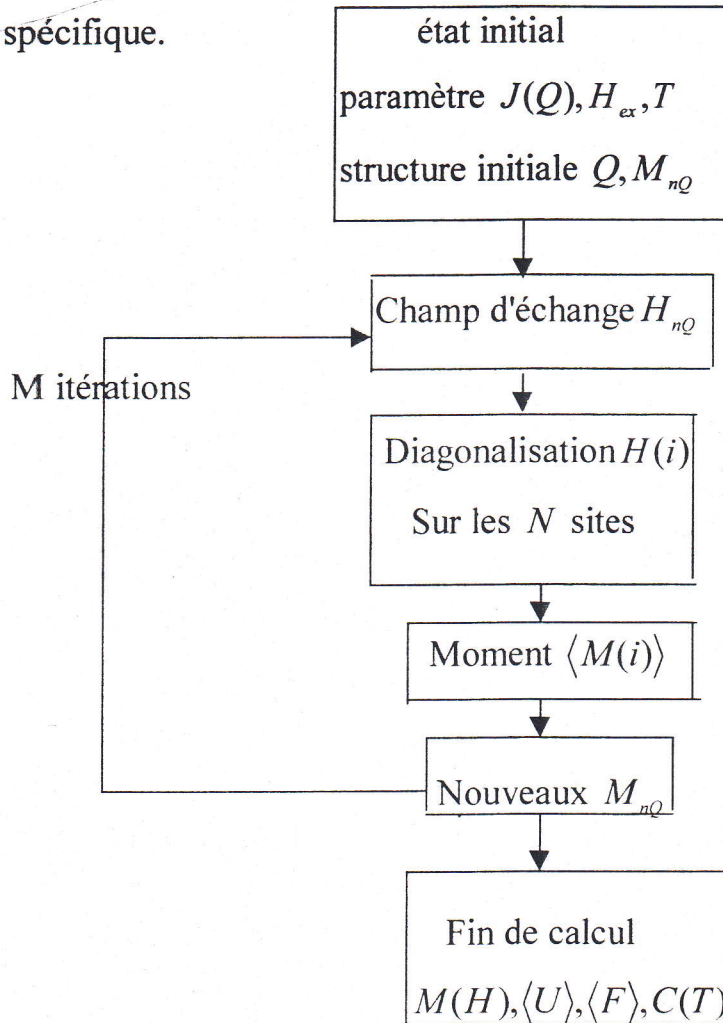


Fig 4-2 Organigramme montrant le principe de fonctionnement
Du programme de calcul C.M.P(champ moyen périodique)

4-4 Détermination de l'aimantation par la fonction de Brillouin :

Le moment magnétique moyen est donné par :

$$(4-3) \quad \langle M(i) \rangle = g_J \mu_B \frac{\sum_{m=-s}^{m=+s} m \exp\left(\frac{mg_J \mu_B H}{K_B T}\right)}{\sum_{m=-s}^{m=+s} \exp\left(\frac{mg_J \mu_B H}{K_B T}\right)}$$

ou par :

$$(4-4) \quad \overline{\mu} = k_B T \frac{\partial}{\partial H} (\text{Log} Z) \quad \text{avec } Z = \sum_{m=-s}^{m=+s} \exp\left(\frac{mg_J \mu_B H}{k_B T}\right)$$

en développant nous obtiendrons :

$$(4-5) \quad \langle M(i) \rangle = g \mu_B s B_s \left(\frac{g_J \mu_B s H}{k_B T} \right)$$

où

$$B_s(x) = \frac{2s+1}{2s} \coth\left(\frac{2s+1}{2s}x\right) - \frac{1}{2s} \coth\frac{x}{2s}$$

représente la fonction de Brillouin donnant la réponse en aimantation d'un système lorsqu'on lui applique un champ magnétique extérieur ou effective.

En utilisant un développement limité de la fonction de Brillouin au voisinage de T_n on obtient :

$$(4-6) \quad \langle M(i) \rangle = \frac{C_1}{T} H_{ex}(i) + \frac{C_3}{T^3} [H_{ex}(i)]^3 + \frac{C_5}{T^5} [H_{ex}(i)]^5 + \dots$$

où les C_n représentent les constantes de curie d'ordre n avec :

$$C_1 = (g\mu_B)^2 s(s+1)/3k_B$$

$$C_3 = -(g\mu_B)^4 s(s+1)(2s^2 + 2s + 1)/90k_B^3$$

$$C_5 = (g\mu_B)^6 [(2s+1)^6 - 1]/(30240k_B^5)$$

En remplaçant $M(i)$ et $H_{ex}(i)$ par leur développement en série de Fourier equations(3-8) et (3-10) dans l'équation (4-6) et en identifiant les trois premiers harmoniques impairs de Fourier correspondants, on obtient un système non linéaire d'équations couplées en coefficient $M(Q)$, $M(3Q)$, $M(5Q)$

M(Q) :

$$0 = -1 + \frac{C_1 J_Q}{T} + \frac{3C_3 J_Q}{T^3} [J_Q^2 M_Q^2 + J_Q M_Q J_{3Q} M_{3Q} + 2J_{3Q}^2 M_{3Q}^2] \\ + \frac{5C_5 J_Q^4}{T^5} [2J_Q M_Q^4 + 5M_Q^3 J_{3Q} M_{3Q}]$$

M(3Q)

$$0 = -1 + \frac{C_1 J_{3Q}}{T} + \frac{C_3 J_Q^2 M_Q^2}{T^3 M_{3Q}} [3J_{5Q} M_{5Q} + J_Q M_Q + 6C_3 J_{3Q} M_{3Q}] \\ + \frac{5C_5 J_Q^4 M_Q^4}{T^5 M_{3Q}} [J_Q M_Q + 6J_{3Q} M_{3Q} + 4J_{5Q} M_{5Q}]$$

M(5Q)

$$0 = -1 + \frac{C_1 J_{5Q}}{T} + \frac{3C_3 J_Q M_Q}{T^3 M_{5Q}} [2J_Q M_Q J_{5Q} M_{5Q} + J_Q M_Q J_{3Q} M_{3Q} + J_{3Q}^2 M_{3Q}^2] + \\ \frac{C_5 J_Q^2 M_Q^2}{T^5 M_{5Q}} [J_Q^3 M_Q^3 + 20J_Q^2 M_Q^2 J_{3Q} M_{3Q} + 30J_{3Q}^2 M_{3Q}^2 + 30J_Q M_Q J_{3Q}^2 M_{3Q}^2]$$

Ce système peut être résolu en développant les M_{nQ} en puissances impaires de

$$t = \left(1 - \frac{T}{T_n}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ puis on identifie les termes correspondants en } t, t^3, t^5, \dots$$

Généralement on remarque que M_{nQ} varie en t^n au voisinage de la température d'ordre T_n [7].

On a introduit la variable t qui représente la déviation relative de la température par rapport à la température critique; pour permettre de rendre équivalents les points critiques des systèmes différents.

En effet, tous les systèmes ont la même température critique réduite, $t = 0$ alors que leur températures critiques sont différentes.

Après identification des équations en déduit en particulier au premier ordre l'équation (4-2). En poussant le calcul au deux termes suivants, on obtient la variation en température des coefficients de Fourier:

$$(4-7) \quad M_Q = \left| \frac{-C_1^3}{3C_3} \right|^{\frac{1}{2}} t(1 - A_Q t^2 + \dots).$$

$$(4-8) \quad M_{3Q} = \frac{-1}{3} \left| \frac{-C_1^3}{3C_3} \right|^{\frac{1}{2}} \frac{t^3}{1 - \frac{J(3Q)}{J(Q)}} + \dots$$

avec:
$$A_Q = \frac{1 - \frac{7J(3Q)}{6J(Q)}}{1 - \frac{J(3Q)}{J(Q)}} - \frac{5C_1C_5}{9C_3^2}$$

De même pour le cas de structure simple commensurable on en déduit M_0

$$(4-9) \quad M_0 = \left| \frac{-C_1^3}{C_3} \right|^{\frac{1}{2}} t(1 - A_0 t^2 + \dots)$$

avec
$$A_0 = 1 - \frac{1C_1C_5}{2C_3^2}$$

4-5-Grandeurs thermodynamiques:

Grâce au modèle du champ moyen périodique on a pu étudier la différence de comportement en chaleur spécifique entre les structures magnétiques à moments modulés en amplitude et à moments égaux dans le cas du composé de gadolinium.

L'énergie interne peut être calculée pour chaque site et à n'importe quelle température à l'aide de la formule :

$$(4-10) \quad U_i = \frac{-1}{2} \langle M(i) \rangle H_{ex}(i)$$

moyennant cette valeur pour une période nous donne la valeur moyenne de l'énergie interne par ion magnétique et en utilisant les relations (3-8) et (3-11) on aura:

$$(4-11) \quad U = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} U_i = \frac{-1}{2} (g\mu_B)^{-2} \sum_{n \neq 0} J(nQ) |M_{nQ}|^2$$

ça vaut la peine de mentionner que cette expression générale n'est pas valable pour des vecteurs de propagations commensurables simples $\vec{Q} = 0$ ou $Q = \frac{1}{2} \vec{K}$

qui n'ont pas besoin d'un développement complet en série de Fourier de leur moments magnétiques. Dans ce cas de figure l'expression approximative pour un ion magnétique est:

$$(4-12) \quad U_0 = \frac{-1}{2} (g\mu_B)^{-2} J(Q) |M_0|^2$$

Pour les structures magnétiques anti phases incommensurables à 0K les relations (4-1) nous donnent les expressions suivantes pour l'énergie interne :

$$(4-13) \quad U_{\text{antiphase}} = \frac{-2}{\pi^2} (g\mu_B)^{-2} |M_0|^2 \left[J(Q) + \frac{1}{9} J(3Q) + \frac{1}{25} J(5Q) + \dots \right]$$

Les vecteurs de propagation sont souvent définis avec $J(Q)$ maximum ce qui fait que tous les $J(nQ)$ avec $n \neq 1$ sont plus petits que $J(Q)$; par conséquent la limite inférieure de $U_{\text{antiphase}}$ est:

$$(4-14) \quad U_{\text{antiphase}} \geq \frac{-2}{\pi^2} (g\mu_B)^{-2} J(Q) |M_0|^2 \times \left(1 + \frac{1}{9} + \frac{1}{25} + \dots \right) = U_0$$

L'égalité ci-dessus n'est valable que si $J(nQ) = J(Q)$ pour tout n c'est à dire les cas de structures magnétiques commensurables simples ($\vec{Q} = 0$ ou $\vec{Q} = (1/2)\vec{K}$). Finalement on peut calculer la chaleur spécifique C en dérivant l'énergie interne par rapport à la température.

En insérant l'équation (4-7) dans (4-10) et dérivons par rapport à la température, on obtient l'expression de $C(T)$ au voisinage de la température d'ordre T_n

$$(4-15) \quad C(T) = \Delta C_{AM} + C'_{AM} \frac{T - T_n}{T_n}$$

Le premier terme:

$$(4-16) \quad \Delta C_{AM} = -\frac{C_1^2}{3C_3} = \frac{10}{3} \frac{J(J+1)}{2J^2 + 2J + 1} K_B$$

représente l'amplitude de la discontinuité de la chaleur spécifique à T_n .

Le second terme linéaire C'_{AM} de l'équation (4-15) représente la pente de $C(T)$ immédiatement en dessous de T_N .

$$(4-17) \quad C'_{AM} = \frac{-4 C_1^2}{3 C_3} A_0 = \frac{40}{3} \frac{J(J+1)}{2J^2 + 2J + 1} A_0 K_B$$

L'équation (4-16) et (4-17) sont comparées avec les expressions correspondantes des structures commensurables simples ou plus généralement avec les systèmes E.M (égal moment).

$$(4-18) \quad C_{E.M}(T) = \Delta C_{E.M} + C'_{E.M} \frac{T - T_N}{T_N} + \dots$$

avec:

$$(4-19) \quad \Delta C_{E.M} = \frac{-1 C_1^2}{2 C_3} = \frac{5J(J+1)}{2J^2 + 2J + 1} K_B$$

et

$$(4-20) \quad C'_{E.M} = \frac{-2C_1^2}{C_3} A_0 = \frac{20J(J+1)}{2J^2 + 2J + 1} A_0 K_B$$

A partir des équations (4-16) et (4-19), une étude comparative entre les deux systèmes M.A et E.M nous amène à conclure que le saut en chaleur spécifique à la température d'ordre (T_N) de la structure MA est de $\frac{2}{3}$ par rapport à celui de la structure E.M.

Ce résultat prouve qu'il est en principe possible de distinguer en champ nul entre une structure hélimagnétique et une structure à moments modulés en amplitude de même vecteur de propagation. Cette réduction de $C(T)$ dans le cas d'une structure à moments modulés en amplitude peut s'expliquer par le fait qu'un nombre important de moments sur l'ensemble du cristal auront une amplitude très faible au voisinage de T_N (car le champ d'échange sur le site en question est pratiquement nul) et ne contribueront pas à la chaleur spécifique magnétique du système. La mesure de la chaleur spécifique peut donc être un test utile dans la détermination des structures magnétiques. En effet il est parfois difficile par diffraction neutronique de distinguer entre les cas de structures modulées en amplitude et à moments égaux.

Dans le cas d'une structure magnétique à moments modulés en amplitude, la pente de la chaleur spécifique juste en dessous de la température d'ordre T_N , dépend du rapport $r = J(3Q)/J(Q)$ (relations (4-17) et (4-8)). En particulier on peut montrer qu'il existe un rapport critique r_c tel que pour tout r vérifiant $r_c \leq r \leq 1$, le maximum de chaleur spécifique a lieu avant la température d'ordre T_N . Par conséquent les valeurs relatives des coefficients $J(nQ)$ et M_{nQ} peuvent avoir un effet sensible sur la forme de la courbe $C(T)$. Par exemple quand r tend vers 1 $J(3Q)$ tend vers $J(Q)$, la pente diverge et la forme de la chaleur spécifique se rapproche de l'anomalie correspondant aux systèmes à moments égaux. Cette condition $J(3Q) = J(Q)$ est justement réalisée quand $Q = (1/4)K$, ce qui explique que ce cas puisse être considéré commensurable simple.

4-5-1: Variation de la chaleur spécifique en fonction de la température réduite.

A partir des graphes des M_{nQ} on détermine pour chaque température réduite la valeur de l'énergie interne correspondant en utilisant l'équation (4-11) ce qui nous donne la variation de l'énergie interne en fonction de la température; d'où on déduit la courbe de la chaleur spécifique en dérivant l'énergie interne par rapport à la température.

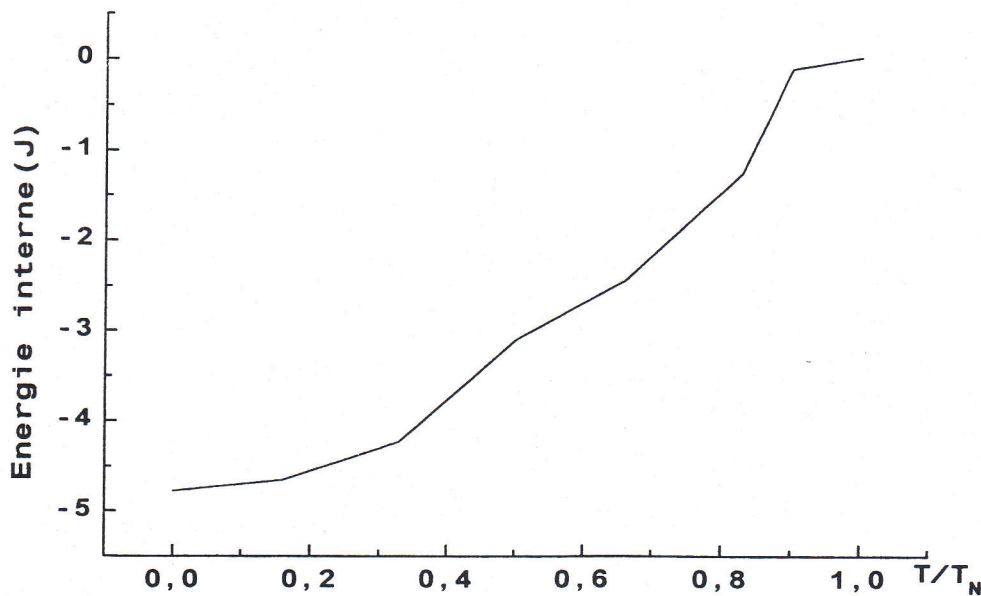


Figure 4-3: structure à moments modulés en amplitude

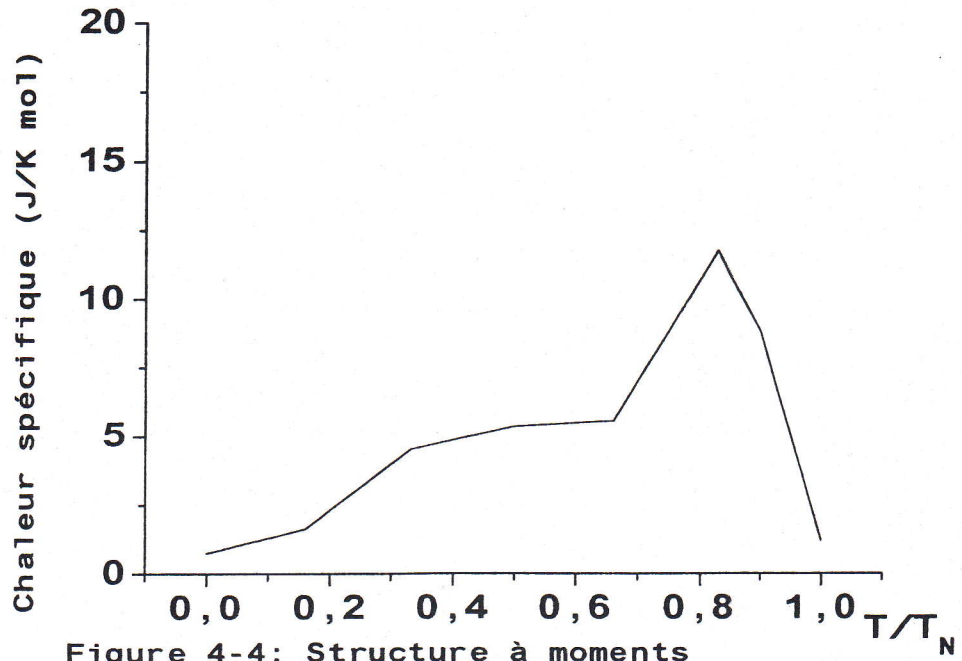


Figure 4-4: Structure à moments modulés en amplitude

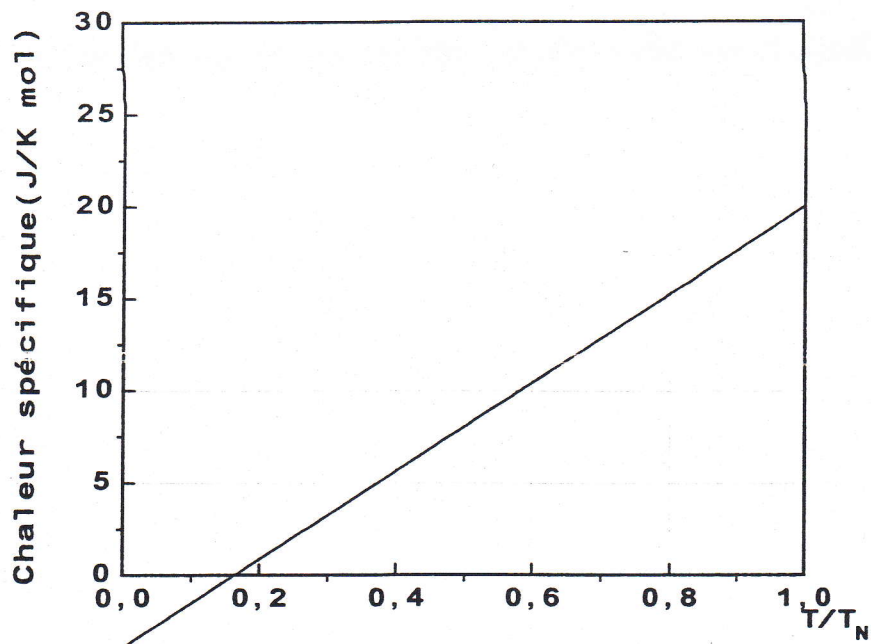


Figure: 4-5 structure à moments égaux

4-5-2: Méthode de mesure expérimentale de la chaleur spécifique

Il est toujours important de citer entre autre la méthode de mesure expérimentale de la contribution magnétique à la chaleur spécifique pour pouvoir comparer avec la théorie.

Les mesures de chaleur spécifique s'effectuent en utilisant une technique dite "méthode alternative". L'échantillon sous forme de plaquette d'épaisseur 1mm est soumis à une oscillation thermique assurée par un courant chauffant de basse fréquence ($\sim 0.02\text{Hz}$). Cette oscillation thermique est mesurée par un thermomètre. La chaleur spécifique expérimentale est déduite de l'amplitude de l'oscillation δT [3].

La chaleur spécifique totale d'un composé magnétique peut s'écrire comme la somme de trois termes (chapitre 2)

$$C(T) = C_{\text{elec}} + C_{\text{phonons}} + C_{\text{mag}}$$

Pour obtenir la contribution magnétique, il faut corriger la mesure de la contribution du réseau ($C_{\text{elec}} + C_{\text{phonons}}$); pour cela on soustrait à la chaleur spécifique du composé étudié la chaleur spécifique d'un composé isomorphe non-magnétique. (exemple lanthane, l'yttrium, ...) moyennant un terme correctif dû à la différence de masse avec le composé magnétique.

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Nous présenterons dans ce chapitre les résultats d'une étude systématique du moment magnétique et du champ d'échange magnétique en fonction de la température T de quelques composés à base de Gadolinium (GdCu_2Si_2 , GdCu_5 , GdGa_2). Pour différents jeux de paramètre d'échange $J(nQ)$.

Nous verrons de même que la discontinuité de la chaleur spécifique au voisinage de T_N de ces composés est un outil d'investigation de la structure magnétique à l'instar d'autres méthodes comme par exemple la diffraction neutronique, la mesure de la résistivité, susceptibilité,.....etc.

Les terres rares en général sont avides d'hydrogène et l'absorbent facilement sous atmosphère gazeuse à des températures de quelques centaines de degré c.

L'ajout d'atome d'hydrogène en concentration faible ou importante $0 \leq x \leq x_{\beta}^{qx}$ Change considérablement les températures de transitions

magnétiques dans $\beta - RH_{2+x}$ pour $x=0$ et pour x ordonné et proche de la limite

des phases $\frac{\beta}{\beta+\gamma}$ (voir tableau 5-1 en annexe).

5-1 Variation des harmoniques de Fourier du moment magnétique en fonction de la température réduite $\frac{T}{T_N}$.

A partir des équations (4-7) et (4-8) du chapitre précédent on trace les graphes $M(Q)$, $M(3Q)$ et $M(5Q)$ en fonction de la température réduite pour trois jeux de paramètres d'intégrale d'échange [1] représentés ci dessous par :

Jeux -a- : $J(Q)=10$,

Jeux -b- : $J(Q)=10$, $J(3Q)=-8$,

Jeux -c- : $J(Q)=10$, $J(3Q)=5.67$, $J(5Q)=8$

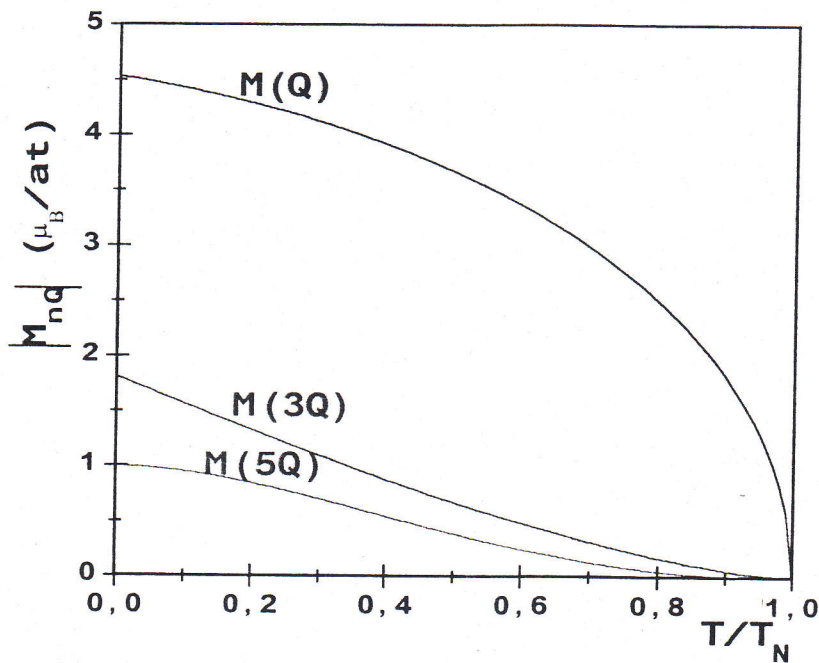


Figure 5-1: Jeux -a-

5-1 Variation des harmoniques de Fourier du moment magnétique en fonction de la température réduite $\frac{T}{T_N}$.

A partir des équations (4-7) et (4-8) du chapitre précédent on trace les graphes $M(Q)$, $M(3Q)$ et $M(5Q)$ en fonction de la température réduite pour trois jeux de paramètres d'intégrale d'échange [1] représentés ci dessous par :

Jeux -a- : $J(Q)=10$,

Jeux -b- : $J(Q)=10$, $J(3Q)=-8$,

Jeux -c- : $J(Q)=10$, $J(3Q)=5.67$, $J(5Q)=8$

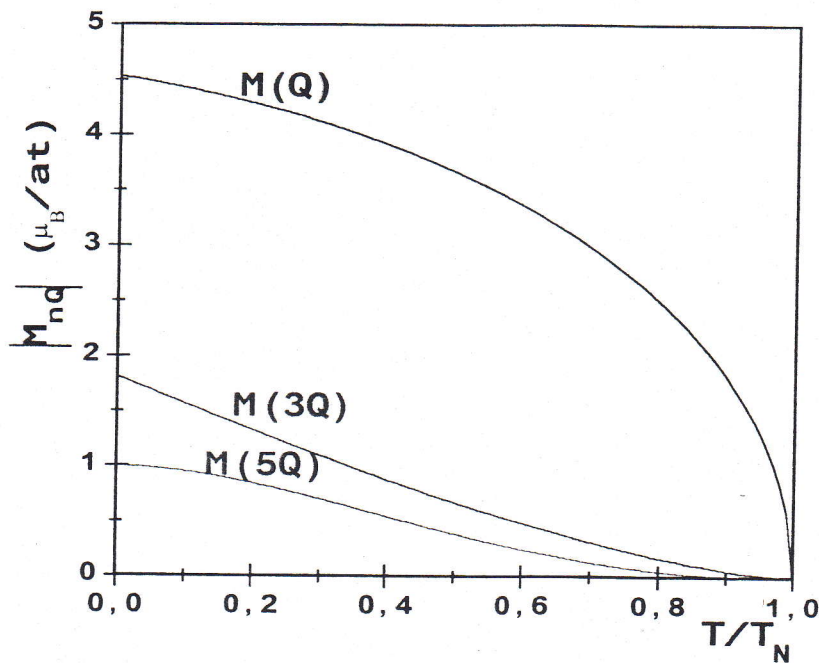


Figure 5-1: Jeux -a-

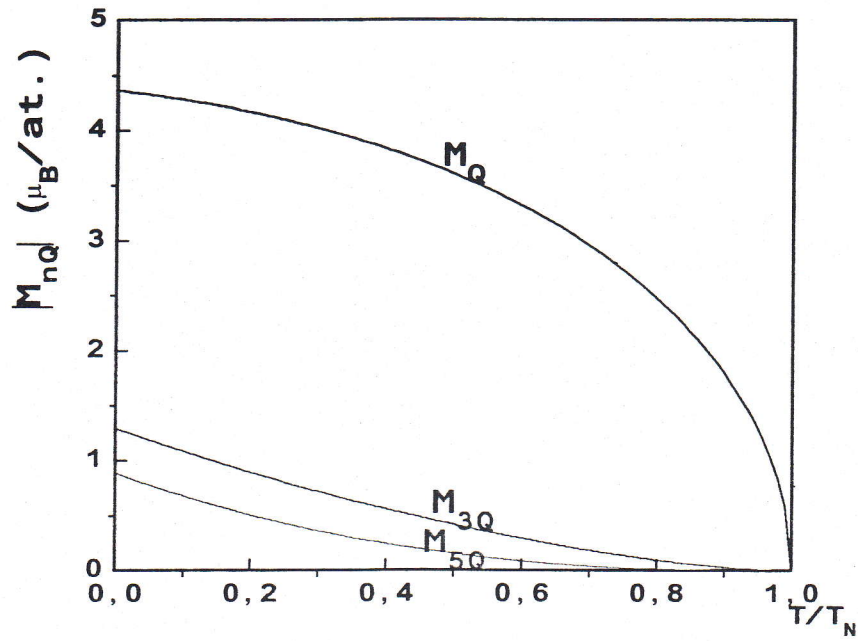


Figure 5-2: Jeux -b-

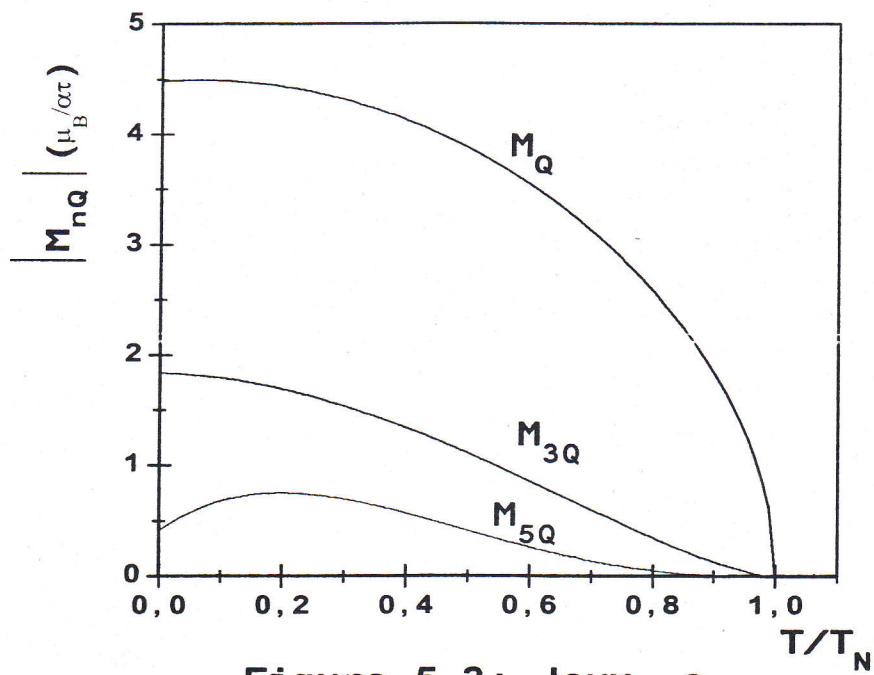


Figure 5-3: Jeux -c-

On remarque que le premier harmonique du moment magnétique est de module nettement plus important que les autres harmoniques M_{3Q} et M_{5Q} . Tous les harmoniques à $T=0$ ont une valeur maximale puis décroissent jusqu'à ce qu'ils s'annulent à la température d'ordre T_N où on a une transition de phase. Juste au dessous de la température T_N le principal terme est le premier harmonique M_Q et la modulation est sinusoidal . Pour les températures plus basses les autres harmoniques ($n=3,5,\dots$) apparaissent; et finalement à 0K la structure du type antiphase est atteinte et les harmoniques sont corrélés d'après l'équation(4-2).ce qui est en accord avec l'expérimental.

5-2) Variation spatial du moment magnétique et du champ d'échange en fonction de la position de l'atome le long du vecteur de propagation pour les différentes températures réduites.

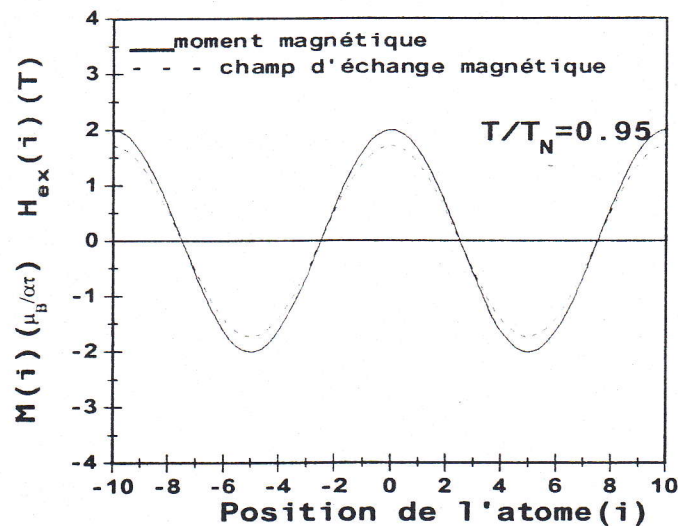


Figure 5-4 : Jeux -a-

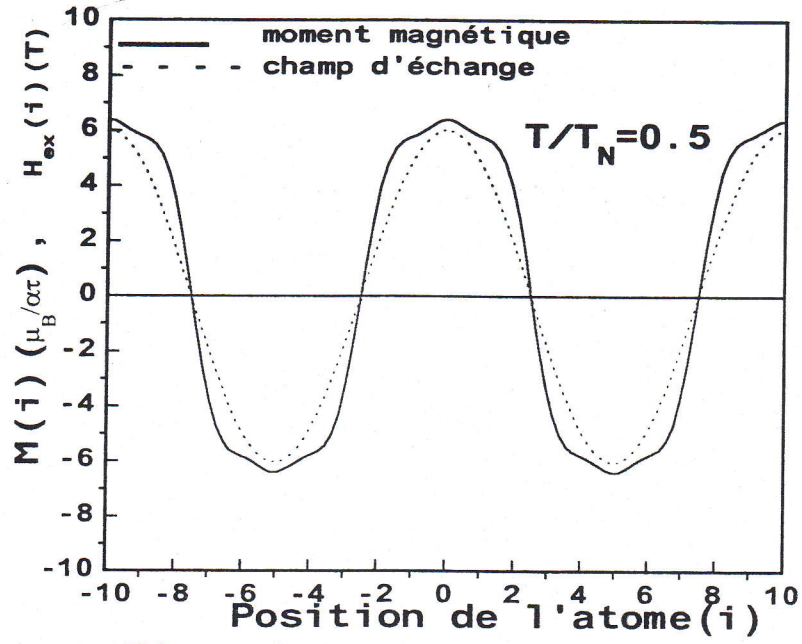


Figure 5-5: -jeux-a-

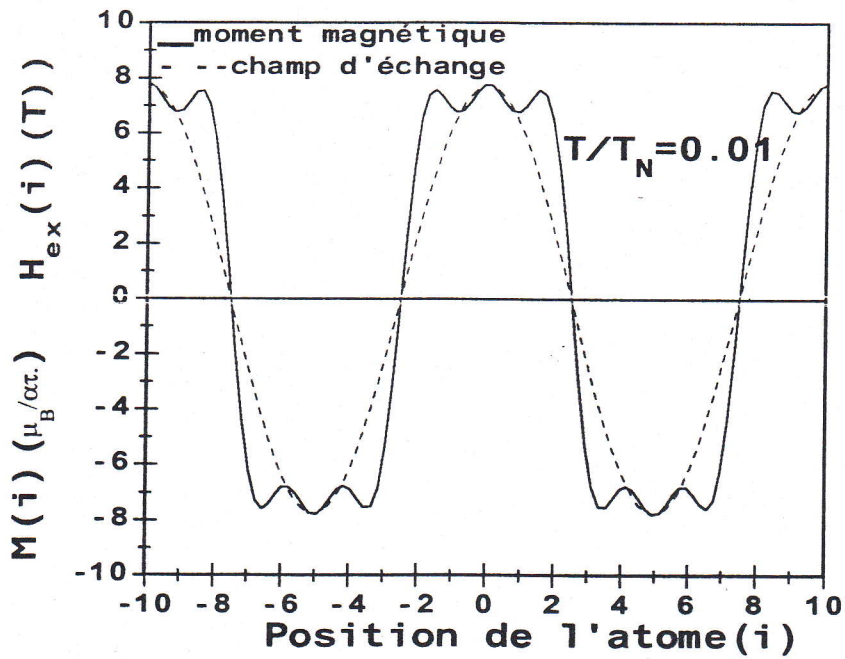


Figure 5-6: Jeux -a-

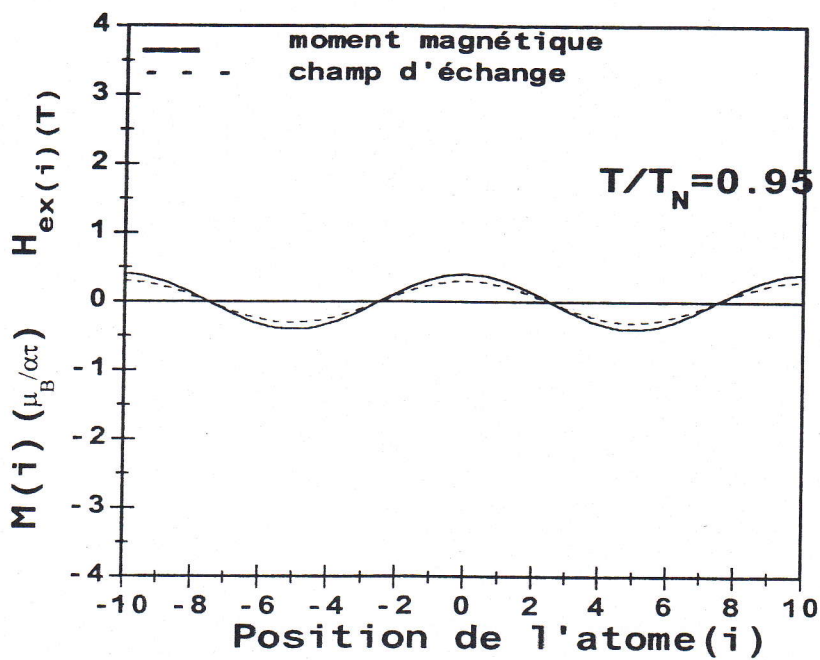


Figure 5-7: Jeux -b-

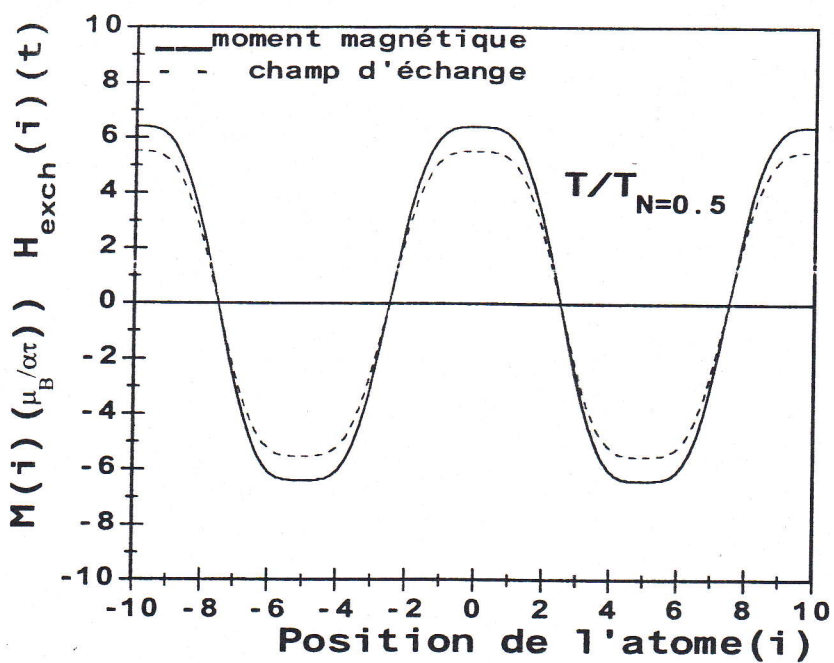


Figure 5-8: -Jeux-b-

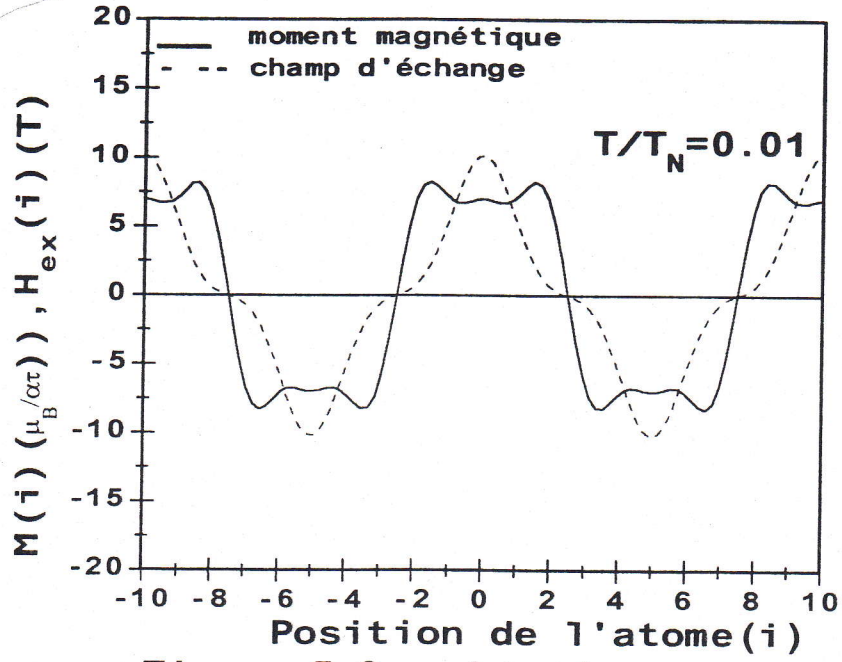


Figure 5-9: -Jeux-b-

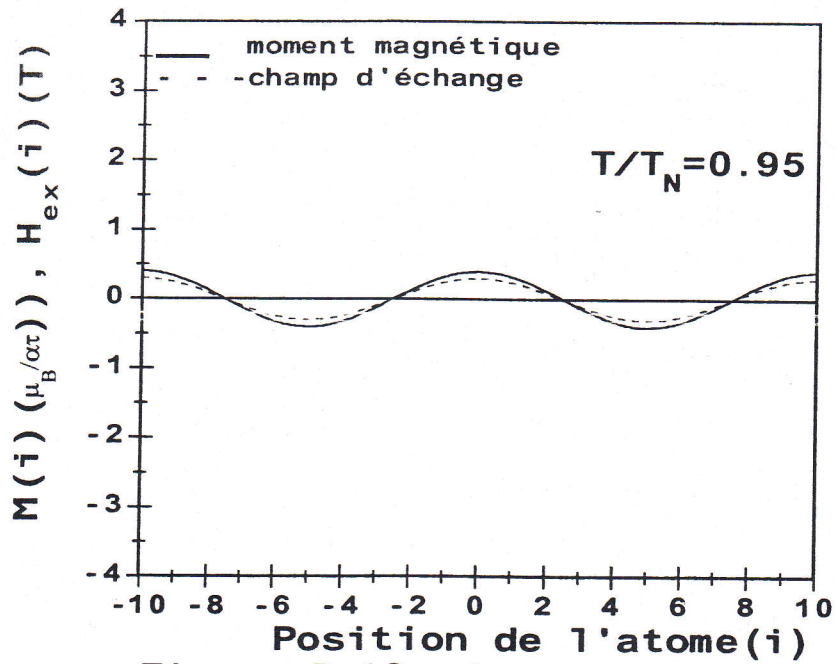


Figure 5-10: Jeux-c-

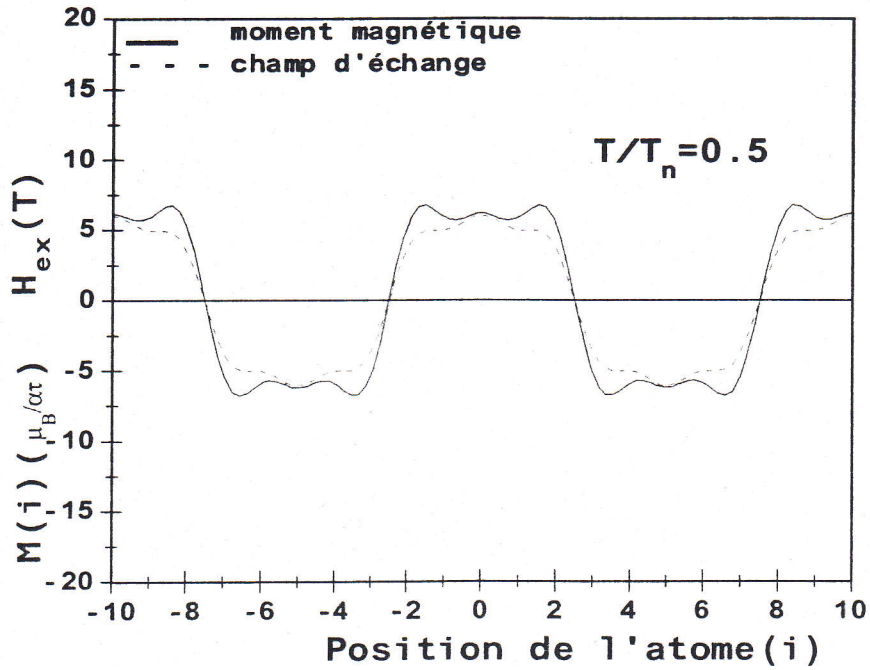


Figure 5-11: Jeux-c-

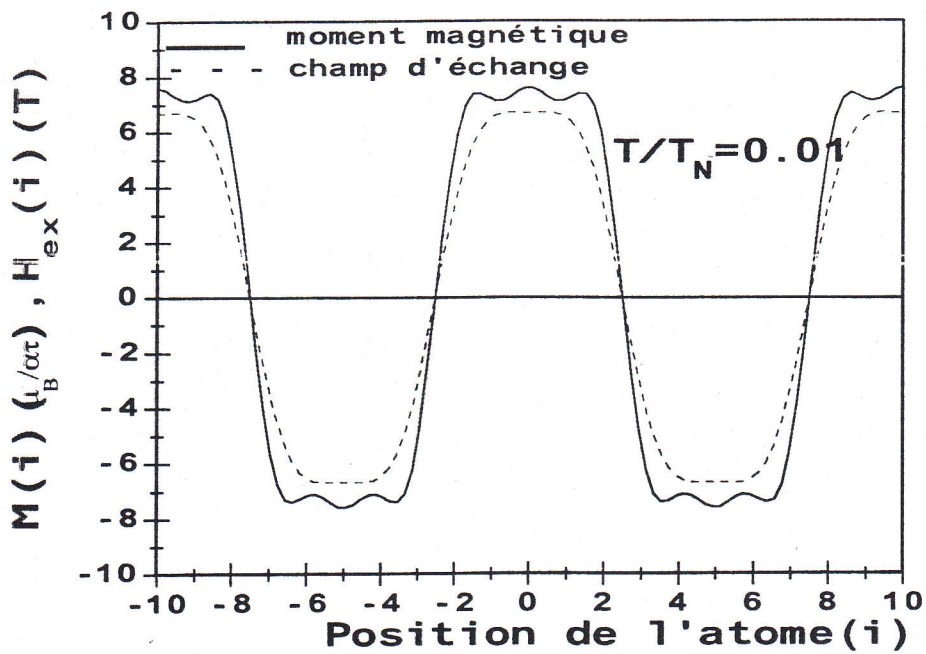


Figure 5-12 : Jeux-c-

Les calculs ont été faits pour trois jeux de paramètres $J(nQ)$, qui sont les valeurs aux points nQ du réseau réciproque de la transformée de Fourier des interactions d'échanges J_{ij} .

En analysant les graphes tracés ci-dessus on remarque que les moments magnétiques et les champs d'échanges sont caractérisés par une modulation spatiale de leur module. Cette modulation suivant les coefficients de Fourier M_{nQ} et les paramètres d'échanges $J(nQ)$ varie de l'antiphase (E.M) à la sinusoïde (M.A). Ainsi certaines valeurs et signes de ces paramètres d'échanges $J(nQ)$ peuvent modifier le comportement magnétique de manière spectaculaire d'où l'importance de l'exactitude des calculs pour ces derniers. On a remarqué lors du traçage de nos courbes, qu'une toute petite variation de la valeur de $J(nQ)$ nous donne une forme de structure magnétique complètement différente de la première.

Par ailleurs on remarque aussi que la forme du champ d'échange ne suit pas celle du moment magnétique à cause de l'amplitude relative des différents $J(nQ)$. En effet on voit que pour le jeu de paramètre a) où $J(Q) \neq 0$ et $J(3Q) = J(5Q) = 0$ le champ d'échange est sinusoidal à toute température et en particulier à 0K où les moments forment une structure antiphase.

5-3 Capacité calorifique magnétique:

A partir des équations (4-16) et (4-19) on remarque que la discontinuité de la capacité calorifique à la température d'ordre d'un système à moments magnétiques modulés est réduite d'un tiers par rapport à celle d'un système à moments magnétiques égaux. Ce résultat, prouve qu'il est en principe possible de distinguer en champ nul entre une structure héli-magnétique et une structure à

entre une structure hélimagnétique et une structure à moment modulé en amplitude de même vecteur de propagation. Cette réduction de $C(T)$ dans le cas d'une structure à moments modulés en amplitude peut s'expliquer par le fait qu'un nombre important de moment sur l'ensemble du cristal ont une amplitude très faible au voisinage de T_N ; car le champ d'échange sur le site en question est pratiquement nul.

La mesure de la chaleur spécifique peut donc être un test utile dans la détermination des structures magnétiques. En effet il est parfois difficile pratiquement de déterminer par diffraction neutronique, entre une structure modulée en amplitude et une structure hélicoidale ;car il y a une ambiguïté entre les deux structures à cause de la diffraction neutronique qui nous donne le même spectre[1].

5-4) Résultats dégagés par le modèle théorique:

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

--- La structure magnétique des composés intermétalliques de Gadolinium ($GdCu_2Si_2, GdNi_2Si_2, GdCu_5$) proche de la température d'ordre est modulée en amplitude et vers les très basses températures $T=0K$ on a une structure anti phase. Ce qui est conforme à l'expérience.

--- Le champ d'échange magnétique est périodique et de même période que la structure magnétique .Les $J(nQ)$ apparaissent comme des filtres qui peuvent renforcer ou affaiblir les effets des différents harmoniques de $\langle M(i) \rangle$ sur le champ d'échange.

--- La discontinuité de la capacité calorifique à la température d'ordre d'un système à moments magnétiques modulés est réduite d'un tiers par rapport à celle d'un système à moments magnétiques égaux.

--- Dans le cas d'une structure magnétique modulée en amplitude la pente de la capacité calorifique juste au dessous de la température d'ordre T_N dépend du rapport $J(3Q) / J(Q)$.

--- La mesure de la chaleur spécifique, constitue un outil usuel d'investigation des propriétés magnétiques des composés et alliages de terre rare.

5-5. Les dihydrures de terre rares lourdes:

Nous présenterons ci-dessous les résultats publiés sur les systèmes lourds GdH_{2+x} , TbH_{2+x} , DyH_{2+x} , HoH_{2+x} puis nous évaluerons globalement les propriétés magnétiques rapprochant ou distinguant les dihydrures de terres rares lourdes magnétiques dans la phase β .

a) GdH_{2+x}

Des mesures pratiques de susceptibilité et de diffraction neutronique indiquent que le système $GdH_{1.95}$ ($x=0$) s'ordonne antiferromagnétiquement à $\sim 20K$ dans une structure colinéaire de type MnO (oxyde de manganese); Où les

L'addition d'une faible concentration x d'hydrogène conduit à une diminution de la température de mise en ordre magnétique car l'hydridation du Gadolinium diminue la densité des électrons de Conduction et par voie de conséquence réduit le couplage d'échange magnétique à travers l'interaction R.K.K.Y [20]. La structure magnétique devient hélicoidale et incommensurable le long de l'axe [111] car l'angle entre les spins de deux plans (111) voisins passe de 180° pour $x=0$ à $\sim 164^\circ$ pour $x=0.05$ [19]. Par contre si on ajoute d'avantage d'atome d'hydrogène on remarque que la température d'ordre augmente au lieu de diminuer [21]. Phénomène qu'on arrive pas à lui donner une explication exacte Mais qu'il est lié sans doute à la nouvelle structure cristalline; et à la nouvelle mise en ordre des atomes d'hydrogènes.

De même que pour le dihydruure de Gadolinium qui transite à $T_N = 20K$ en une structure incommensurable hélicoidale; La question qui se pose c'est de savoir s'il transite vers les très basses températures en structure commensurable ou pas par analogie avec les autres dihydrures de terres rares lourdes qui évoluent vers une structure commensurable aux basses températures.

Autant de questions restent encore posées

Notre modèle théorique semble convenir le mieux pour traiter ces systèmes dans l'approximation du champ moyen. Des études expérimentales (diffraction neutronique, mesure de susceptibilité et de résistivité) sont également requises et utiles pour compléter l'élucidation de ces structures magnétiques, d'autant plus que les hydrures de composés intermétalliques n'avaient pas fait l'objet jusqu'à ce jour d'études théoriques, en raison notamment de la complexité de leurs structures cristallographiques.

b) TbH_{2+x}

Parmi les dihydrures de terres rares, $\beta - TbH_{2+x}$ est indubitablement celui qui a attiré le plus d'attention. Avec la diminution de la température, le composé pur ($x=0$) s'ordonne à $\sim 19K$ dans une structure antiferromagnétique incommensurable. Cette phase incommensurable donne un plateau de susceptibilité entre 15.8 et 18.5K [24]. Au dessous de $\sim 16K$, une phase antiferromagnétique commensurable plus stable apparaît [25]

c) DyH_{2+x}

Les propriétés magnétiques du dihydrure "pur" de dysprosium ($x=0$) ont été étudiées par chaleur spécifique, par diffraction neutronique et par résistivité électrique. Seuls les spécimens avec un x faible ou nul exhibent un point d'inflexion à $T_N(x=0)=3.4K$ et $T_N(x=0.024)=3.5K$, qui s'accordent bien avec la transition antiferromagnétique commensurable-incommensurable déduite par diffraction neutronique. (voir Tableau 5-2 en annexe)

d) HoH_{2+x}

Le dihydrure pur d'holmium ($x=0$) a été étudié par chaleur spécifique, par diffraction neutronique, et par résistivité électrique. Des mesures de susceptibilité furent déjà menées entre 4 et 300K [22] qui montrèrent l'existence d'une mise en ordre antiferromagnétique à 8-9K. Les spécimens avec $x=0$ et $x=0.035$ exhibent une cassure de la susceptibilité à 6.9K. (voir Tableau 5-3 en annexe)

e) Conclusion sur les $\beta - RH_{2+x}$

Toutes les terres rares lourdes R comprises entre le gadolinium et l'erbium forment des dihydrures cubiques $\beta - RH_{2+x}$ qui s'ordonnent magnétiquement à basse température dans des structures aussi riches et variées que celles observées dans les métaux purs correspondants. Ces effets magnétiques coopératifs sont fondamentalement le résultat des interactions d'échanges indirect du type RKKY transmises par les électrons de conduction entre les moments magnétiques localisés des atomes R. Une diminution de la densité de ces électrons par l'addition d'une faible concentration x d'atomes H sur les sites octaédriques au dihydruire pur réduit invariablement la température T_M de transition paramagnétique-antiferromagnétique par suite de la réduction du couplage d'échange.

Dans les dihydrures purs RH_2 où l'échange indirect RKKY prédomine, T_M décroît le long de la série $R=Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ en suivant la loi de Gennes $T_M \approx (g_J - 1)^2 J(J + 1)$, où J est le moment angulaire totale et g_J le facteur de Landé.[7]

Les structures magnétiques formées juste au -dessous de T_M sont généralement incommensurables avec la périodicité du réseau ou commensurables mais avec une longue période indiquant la présence de systèmes magnétiques frustrés. ces structures sont précédées par des fluctuations magnétiques dues à un ordre à courte distance. La structure incommensurable résulte de la compétition entre l'échange indirect qui est périodique et à longue portée et le champ cristallin qui force les moments magnétiques dans une direction ou un plan déterminé. C'est l'anisotropie magnétocristalline par le biais du champ cristallin qui l'emporte à basse température à travers une transition, qui donne lieu à une structure commensurable. La superposition éventuelle des phases commensurables et incommensurable dans un intervalle

réduit de température indiquerait un transfert progressif de l'aimantation d'une phase à une autre. Dans tous les cas le vecteur de propagation Q est celui qui donne le maximum de la transformée de Fourier $J(q)$ du couplage d'échange.

Les interactions d'échanges et les niveaux du champ cristallin dans RH_{2+x} sont fortement affectées par le nombre et la configuration des atomes x en excès. Les valeurs intermédiaires de x qui n'induisent pas d'ordre structurel à grande distance provoquent une distribution aléatoire des champs cristallins vus par les ions de terres rares et produisent en général des structures magnétiques incommensurables ou un ordre magnétique à courte distance. Quant aux concentrations élevées de x qui s'ordonnent en sous-réseau d'hydrogène, elles produisent des champs cristallins qui, suivant x , sont plus ou moins périodiques. Le magnétisme apparaît toujours à une température supérieure à celle du dihydruure pur en dépit de la réduction appréciable en électrons de conduction. Des changements plus profonds avec x de la structure électronique de bande via la surface de Fermi par exemple pourraient aussi influencer le magnétisme.

L'insertion davantage d'atomes d'hydrogènes dans le composé crée un sous-réseau x ordonné; les ions magnétiques voient un nouveau environnement de moindre symétrie que dans le dihydruure RH_2 qui donneraient à priori une autre configuration énergétique pour les niveaux du champ cristallin. Ceci pourrait alors expliquer la différence de comportement magnétique existant entre les dihydruures purs et ceux riches en x . De plus, le champ cristallin ne peut décrire à lui seul le magnétisme des RH_{2+x} . On sait en effet que d'intenses champs magnétiques internes associés aux interactions d'échanges existant dans les composés antiferromagnétiques ont tendance à superposer l'état fondamental dû au champ cristallin avec d'autres états excités et/ou à le décomposer s'il est dégénérer. La faiblesse des effets du champ cristallin dans GdH_{2+x} ($L=0$ pour

Gd^{+3}) ne semble pas perturber son comportement magnétique car ses transitions ressemblent beaucoup à celles du TbH_{2+x} ce qui démontre l'importance des interactions d'échanges dans ces systèmes.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

Le modèle utilisé, basé sur l'approximation du champ moyen périodique (periodic mean field ou PMF), est une bonne approche théorique pour simuler les structures magnétiques des composés de terres rares.

En effet, ce modèle nous a permis d'analyser quantitativement les propriétés magnétiques de quelques composés à base de gadolinium (GdCu_2Si_2 , GdNi_2Si_2 , GdGa_2) en nous montrant que leur structure magnétique en champ nul est à moments colinéaires égaux à très basse température (structure antiphase) et modulée sinusoïdalement en amplitude près de la température d'ordre T_N . Ces résultats sont en accord avec les données expérimentales disponibles pour ces systèmes.

L'insertion d'hydrogène dans les terres rares perturbe considérablement la structure magnétique. On a observé que le gadolinium est le seul parmi les lanthanides de forte aimantation qui ne devient jamais antiferromagnétique [22] car il passe directement de la phase paramagnétique à la phase ferromagnétique à la température de Curie $T_C \sim 293\text{K}$.

L'ajout d'atomes d'hydrogène en concentration $(2+x)$ au gadolinium (pour obtenir la phase dihydrure $\beta\text{-GdH}_{2+x}$) réduit considérablement la température de mise en ordre magnétique de 293 K à ~ 20 K pour donner une nouvelle structure magnétique qui est, pour $x = 0$, antiferromagnétique du type MnO où les moments dans un plan (111) sont couplés ferromagnétiquement et pointent dans une même direction; les spins du plan (111) suivant font un angle de 180° avec le plan initial, et ainsi de suite.

L'addition d'un faible x diminue T_N et la structure magnétique devient hélicoïdale et incommensurable ($T_N \sim 11,5$ K pour $x = 0,14$). Pour x suffisamment large, on obtient des mises en ordre (à $T_N \sim 65$ K pour $x = 0,305$) dans des structures incommensurables.

Le modèle utilisé ici pour le composé de gadolinium sans effet du champ cristallin peut être développé et étendu sans difficulté aux autres composés de terres rares avec effet du champ cristallin. En effet, lors du traçage des graphes du moment magnétique et du champ d'échange en fonction de la position (i) des atomes de gadolinium dans le réseau, on a remarqué l'influence de la transformée de Fourier des interactions d'échanges pour les vecteurs du réseau réciproque multiple de Q , $J(nQ)$; ainsi certaines valeurs et signes de ces paramètres d'échange $J(nQ)$ peuvent modifier le comportement magnétique de manière spectaculaire; d'ou l'importance de ces coefficients d'interactions qu'il faut bien maîtriser et pouvoir les déterminer avec des valeurs exactes.

Il serait toutefois souhaitable d'avoir des données complémentaires sur les propriétés fondamentales de ces hydrures par le biais par exemple de la diffraction neutronique, chaleur spécifique, etc. Ceci permettrait d'établir des liens plus étroits entre la description théorique microscopique de ces matériaux et les propriétés macroscopiques souhaités pour les applications.

ANNEXE

R	$T_M(K)$ pour $x=0$	Autres transitions(K) Pour $x=0$	$T_M(K)$ pour $x \leq x_{\beta}^{\max}$ et ordonné
Gd	20 [18]	?	65($x=0.305$) [23]
Tb	18.5 [24]	15.8	42($x=0.245$) [25]
Dy	5.5 [21]	3.4	15.3($x=0.23$) [21]
Ho	6.9 [21]	3.5 5.2	7.2($x=0.23$) [21]
Er	2.3 [21]	?	2.54($x=0.088$) [21]
Tm	0	-	?

Tableau 5-1: Températures des transitions magnétiques dans $\beta - RH_{2+x}$ pour $x=0$ et pour x ordonné et proche de la limite des phases $\beta / \beta + \gamma$

X	T _M (K)	T _N (K)	θ_p (K)	$\mu_p^{\text{eff}} (\mu_B)$
0	5.5	3.4	-9.4	7.6
0.024	4.9	3.5	-16.3	9.8
0.047	5.4		-11.2	8.6
0.095	8.2		-16.2	11.3
0.14	10.1		-18.6	11.8
0.175	11.2		-13.6	11.1
0.19	11.5		-13.8	10.9
0.205	13.4		-16.9	11.4
0.22	13.4		-11.5	10.4
0.23	15.3		-14.3	11.5

Tableau 5-2: Paramètres magnétiques caractérisant le système $\beta - DyH_{2+x}$.

X	T _M (K)	T _B (K)	T _N (K)	θ_p (K)	μ_p^{eff} (μ_B)
0	6.9	5.2	3.5	-8.75	10.16
0.035	5.9	4.2	3	-7.55	10.13
0.06	6.1			-6.5	10.01
0.07	6.3			-6.3	9.97
0.08	6.3			-6.85	9.99
0.133	6.7			-5.8	10.17
0.16	7.2			-7.2	10.93
0.19	6.6			-7.9	11.09

Tableau.5-3: Paramètres magnétiques caractérisant le système $\beta - HoH_{2+x}$

REFERENCES

-
- [1] J.A.Blanco, D.Gignoux and D.Schmitt, Phys. Rev. B, **43** (1991) 13145
- [2] D.Gignoux and D.Schmitt, Phys. Rev. B, **48** (1993) 12682
- [3] M.Bouvier, P Lethuillier and D.Schmitt, Phys. Rev. B, **43** (1991) 13137
- [4] C.Kittel, *Physique des Solides*, Dunod Universitaire (Dunod, Paris, 1972)
- [5] W.E.Wallace, Takeshita, S.G.Sankar and D.M.Gualtieri, J. Appl. Phys. **49** (1978) 1486
- [6] P.G. De Gennes, J. Phys. Radium **23** (1962) 510
- [7] B.Coqblin *The Electronic Structure of Rare Earth Metals and Alloys: The Magnetic Heavy Rare Earths.*(Academic Press, 1977)
- [8] Z.Bieganski, Ber. Bunsen-Ges. Phy. Chem **76**. (1972) 1183
- [9] J.N.Daou et P.Vajda, Ann. Chim. Fr. **13** (1988) 567
- [10] J.N.Daou, P.Vajda and J.P.Burger, Phys. Rev. B **37** (1988) 5236
- [11] P.Dantzer : Metal Hydride Technology in Topics in Applied Physics, volume **73** Wipf (Ed.) (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1997)
- [12] W.M.Mueller, G.G.Libowitz (Eds.) : *Metal Hydrides* (Academic Press, New York 1968)
- [13] G.Alefeld, J.Völkl (Eds.) : Hydrogen in Metals I et II Topics in Applied Physics, volume **28** et **29** (Springer, Berlin, Heidelberg 1978)
- [14] L.Schlapbach (Ed.) : Hydrogen in Intermetallic Compounds I et II, Topics in Applied Physics, volume **63** et **67**
- [15] K.H.J.Buschow : In Handbook on the Physics and Properties of Rare Earths, Eds. : K.A.Gschneidner Jr. and L.Eyring (North Holland, Amsterdam 1984) Volume **6** , Chapitre 47
- [16] R.R.Arons : In Landolt-Börnstein New series III / 19d1 (Springer, Berlin, Heidelberg 1991) page 280

- [17] P.Vajda : In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths , Eds. : K.A.Gschneider Jr. And L.Éyring (Elsevier Science, Amsterdam 1995) volume 20, Chapitre 137, page 207
- [18] R.R. Arons : In Landolt-Bornstein, Group III, Vol.12C
Magnetic and other Properties of Oxides and related Compounds,Chap6.3
Page 372 Springer Verlag,1982a
- [19] R.R. Arons and Schweizer J 1982C J.Appl.Phys. 532645
- [20] P.Vajda Hydrogene in rare earth including RH_{2+x} phase page 267
- [21] A.Boukraa *Propriétés magnétiques des dihydrures non-stoechiométriques de terres rares lourdes*, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, France, 1994
- [22] W.E.Wallace, Yoshio Kubota, and L.Zanowick in Nonstoichiometric Compounds, Advances in Chemistry Serie N°39 (Americain Chemical Society, Washington, 1963) Page 122-130
- [23] P.Vajda and Daou JN 1993c Z.Phys.Chem.179 403
- [24] R. Arons, J1982b J.Applied.Phys.53 2631
- [25] P.Vajda, Daou JN 1993b Phys.Rev.B48 6116
- [26] JP Burger, Daou JN et P Vajda P1986Phys.Rev.B34 4782

RESUME

L'insertion des atomes d'hydrogènes dans les terres rares engendre une perturbation de la structure électronique et magnétique et apparition de différentes phases magnétiques .

Le but de ce travail, c'est de faire une approche théorique pour simuler les différentes phases magnétiques commensurables et incommensurables des systèmes à moments magnétiques localisés en utilisant l'approximation du champ moyen . L'analyse des grandeurs thermodynamiques en utilisant cette méthode, nous donne des résultats originaux et intéressants en particulier pour la chaleur spécifique où on observe une discontinuité au voisinage de la température d'ordre pour les structures magnétiques à modulation d'amplitude qui est de $2/3$ par rapport aux structures magnétiques à moments égaux. De même que la chaleur spécifique peut être utilisé comme moyen d'investigation de la structure magnétique à l'instar d'autres méthodes comme la diffraction neutronique, la susceptibilité électrique,etc.

ABSTRACT

The insertion of hydrogen atom in rare earth induces a strong variation in magnetic and electronic structure and appear different magnetic phases .

The aim of this work is to do the theoretic approach to simulate the different commensurate and incommensurate magnetic phases in localised magnetic systems within a mean field theory. The thermodynamical analysis by this method give us interesting and original results ; particularly the specific heat discontinuity of amplitude modulated magnetic structures at the ordering temperature is reduced by a factor of $2/3$ with regard to that expected in equal moments structures. Also specific heat is the useful tool investigation of structure magnetic like neutron diffraction pattern, electric susceptibility.....