



HAL
open science

Structures magnétiques de nouveaux stannures ternaires à base d'uranium ou de terres rares T_2M_2Sn ($T = RE$, U et $M = Ni, Pd$)

Denis Laffargue

► **To cite this version:**

Denis Laffargue. Structures magnétiques de nouveaux stannures ternaires à base d'uranium ou de terres rares T_2M_2Sn ($T = RE$, U et $M = Ni, Pd$). Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1997. Français. NNT: . tel-00156008

HAL Id: tel-00156008

<https://theses.hal.science/tel-00156008>

Submitted on 19 Jun 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 1734

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par M. Denis LAFFARGUE
Ingénieur INPG

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

**Structures magnétiques de nouveaux stannures
ternaires à base d'uranium ou de terres rares
 T_2M_2Sn (T = U, RE et M = Ni, Pd)**

Soutenue le 11 Juillet 1997

Après avis de : M. J.M. FOURNIER
M. R. MADAR

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de

M. J. ETOURNEAU
Mme F. BOUREE
M. B. CHEVALIER
M. J.M. FOURNIER
M. R. MADAR
M. C.H. de NOVION

*Président
Rapporteur
Examineurs*

REMERCIEMENTS

Ce travail a fait l'objet d'une collaboration entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et le Laboratoire Léon Brillouin du CEA de Saclay. Je remercie également le Conseil Régional d'Aquitaine pour avoir contribué à son financement.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. Etourneau, Directeur de l'ICMCB, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir présidé ce jury, ainsi que Monsieur C. H. de Novion, Directeur du LLB, pour m'avoir accepté en thèse dans son unité et avoir jugé ce travail en tant qu'examineur.

Je remercie chaleureusement Monsieur R. Madar, Directeur du Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de Grenoble, qui a bien voulu être rapporteur de ce travail.

Monsieur J. M. Fournier, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, a lui aussi accepté la charge de rapporteur. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Madame F. Bourée, Ingénieur CEA, et Monsieur B. Chevalier, Directeur de Recherche au CNRS, ont encadré cette thèse durant trois années, mais surtout m'ont communiqué leur intérêt et leur enthousiasme pour la recherche. Le travail présenté dans ce mémoire a largement bénéficié de leur rigueur scientifique et intellectuelle. J'ai pu apprécier leurs qualités humaines, ainsi que leur disponibilité quotidienne malgré la distance séparant les deux laboratoires. Je tiens à les en remercier sincèrement.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur P. Gravereau, Maître de Conférence à l'Université Bordeaux I, qui a largement contribué à la résolution des problèmes cristallographiques rencontrés lors de notre étude. Pour ses grandes qualités pédagogiques, je lui exprime toute ma reconnaissance et ma sincère amitié.

Madame S. Bordère et Monsieur S. Matar m'ont initié aux joies de la théorie. Je les remercie pour leur entière collaboration, sans laquelle l'application des modèles présentés dans ce travail n'aurait pu être réalisée.

Je ne saurais oublier tous ceux qui, par leurs compétences, ont contribué à l'avancement de ce travail, en particulier J. P. Cazorla, M. Dupeyron, P. Durand, L. Fournès, M. Lahaye, B. Lestienne, E. Marquestaut, L. Trut, J. Villot et F. Weill à l'ICMCB, ainsi que G. André, J. M. Kiat, J. Rodriguez-Carvajal et bien sûr T. Roisnel du LLB.

Un grand merci à l'ensemble des étudiants qui se sont succédés dans les deux laboratoires et ont su y faire régner une ambiance sympathique : Anne, Cathy, Christian, David, Erika, Fabien, Fabrice, François, Gigi, Jean, Jobo, Jorge, Mirvat, Oli, Sandrine, Stan, Z.

Pour finir, je remercie mes parents, mes soeurs, famille et amis pour leur soutien affectif et moral.

SOMMAIRE

Introduction	1
<u>Chapitre I</u> : Propriétés et structures magnétiques des stannures à base d'uranium U_2Ni_2Sn, $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$, $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ et $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$	
I-1- Les stannures U_2M_2Sn	4
I-1-a- Propriétés structurales	4
I-1-b- Propriétés magnétiques	7
I-1-c- Structures magnétiques	8
I-2- Dilatation thermique à basse température des antiferromagnétiques U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn	10
I-2-a- Dans le domaine paramagnétique	12
I-2-b- Dans le domaine antiferromagnétique	13
I-3- Structures électroniques des stannures U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn	15
I-3-a- Etat non magnétique	16
I-3-b- Etat magnétique	19
I-4- Propriétés structurales, électriques et magnétiques de la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$	21
I-4-a- Cas de U_2Ni_2Sn et U_2Co_2Sn	23
I-4-b- Cas des compositions $0,05 \leq x \leq 0,95$	26
I-5- Structures magnétiques des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ ($x = 0 ; 0,25$ et $0,35$)	29
I-5-a- Synthèse et propriétés structurales	29
I-5-a- α - Diffraction des rayons X sur monocristal	30
I-5-a- β - Diffraction des neutrons sur poudre	33
I-5-b- Propriétés magnétiques	36
I-5-c- Structures magnétiques	38

I-5-c- α -	Diffraction des neutrons sur poudre	38
I-5-c- β -	Théorie de Bertaut relative au groupe d'espace P4/mbm et aux vecteurs de propagation $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 0)$ et $\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$	44
I-5-c- γ -	Discussion sur les structures magnétiques de $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$, U_2Ni_2X ($X = In, Sn$) et U_2Rh_2Sn	48
I-6-	Propriétés magnétiques de la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$	54
I-6-a-	Propriétés structurales	54
I-6-b-	Propriétés électriques	55
I-6-c-	Structures magnétiques	56
I-6-d-	Application du modèle d'interactions magnétiques de type RKKY	59
I-6-e-	Structure magnétique de $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$	66
I-7-	Conclusions	77

**Chapitre II : Structures magnétiques des stannures RE_2Ni_2Sn ($RE = Ce, Tb$),
 $RE_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ ($RE = Ce, Tb, Dy, Ho, Er$) et $(U_{1-x}Ce_x)_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$**

II-1-	Les stannures antiferromagnétiques RE_2Ni_2Sn ($RE = Ce, Tb$)	81
II-1-a-	Ce_2Ni_2Sn	82
II-1-b-	Tb_2Ni_2Sn	88
II-1-b- α -	Structure cristallographique	89
II-1-b- β -	Structure magnétique	91
II-2-	Les stannures $RE_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ ($RE = Ce, Tb, Dy, Ho, Er$)	101
II-2-a-	Transition antiferromagnétique \rightarrow ferromagnétique dans $Ce_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ ($x = 0,04$ et $0,15$)	101
II-2-a- α -	Structures cristallographiques	101
II-2-a- β -	Propriétés magnétiques	105
II-2-a- γ -	Structures magnétiques	106

II-2-b- Transitions antiferromagnétiques multiples dans les stannures $RE_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ (RE = Tb, Dy, Ho, Er)	119
II-2-b- α Propriétés magnétiques	119
II-2-b- β Structures magnétiques	123
II-3- Propriétés magnétiques de la solution solide $(U_{1-x}Ce_x)_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$	139
II-3-a- Propriétés structurales	139
II-3-b- Propriétés magnétiques	140
II-3-c- Structure magnétique $(U_{0,15}Ce_{0,85})_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$	144
II-4- Conclusions	148
Conclusions générales	150
ANNEXES	152
Annexe I : Techniques expérimentales	153
Annexe II : Etude des structures électroniques	166
Annexe III : Tableau des représentations irréductibles	169
Annexe IV : Réflexions magnétiques de Tb_2Ni_2Sn	170
Légendes des figures	171
Légendes des tableaux	178
Références bibliographiques	182

Introduction

Les propriétés des systèmes intermétalliques à base de cérium et d'uranium sont essentiellement gouvernées par les électrons des couches 4f(Ce) et 5f(U). A basse température, leur interaction avec les électrons de la bande de conduction devient dans certains cas très importante. Ces composés, dits fortement corrélés, présentent alors une grande variété de propriétés physiques, comme par exemple la coexistence de l'antiferromagnétisme et de la supraconductivité dans URu_2Si_2 .

Leur comportement est lié à l'existence d'une compétition entre l'interaction de type RKKY (Rudermann, Kittel, Kasuya, Yoshida) et l'effet Kondo. Le premier phénomène correspond à un mécanisme d'interaction d'échange indirect entre les ions magnétiques, qui tend à établir un ordre à longue distance. Le second type de couplage résulte de la compensation antiferromagnétique du spin de l'ion magnétique par ceux des électrons de conduction.

De nombreux chimistes et physiciens du solide s'efforcent de mettre en évidence de nouveaux composés intermétalliques présentant des comportements similaires. Ces matériaux, de par leurs propriétés particulières, sont très sensibles au désordre cristallographique. Leur étude doit donc commencer par la connaissance et l'amélioration de la qualité cristallographique des échantillons. Les caractéristiques physiques peuvent alors être investiguées. Pour la compréhension de leurs propriétés magnétiques, la diffraction de neutrons est un outil indispensable puisqu'elle permet de déterminer leurs structures magnétiques.

La nouvelle famille de composés U_2M_2Sn ($M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt$), découverte dans notre laboratoire, a mis en évidence des propriétés physiques intéressantes, pouvant varier d'un comportement non-magnétique à un comportement magnétique suivant la nature de l'élément de transition M . Nous avons voulu préciser dans ces stannures l'influence de l'hybridation 5f(U) - nd(M) sur l'état électronique de l'uranium. Ce travail fait l'objet du premier chapitre. Une étude antérieure a montré la présence d'un moment magnétique réduit sur l'uranium dans U_2Ni_2Sn , ainsi que l'existence d'un domaine d'homogénéité du côté riche en palladium dans $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$. Nous avons donc concentré nos efforts sur ces deux stannures. Par le biais de solutions solides, notre objectif est de modifier la force de l'hybridation pour comprendre son rôle sur les propriétés magnétiques.

Plus récemment, cette étude a été étendue aux composés homologues à base de terre rare RE_2M_2Sn ($M = Ni, Pd$) qui présentent des propriétés magnétiques originales. Nous présentons dans le second chapitre la détermination de leurs structures magnétiques, le but étant de les corrélérer à celles des stannures U_2M_2Sn . Dans ces alliages intermétalliques à base de terre rare, l'ordre magnétique est dû à l'échange indirect de type RKKY, qui est responsable de l'existence de structures magnétiques complexes, notamment sinusoidales. Au début de notre travail, aucune étude neutronique n'avait été faite sur ces composés.

Certains résultats exposés dans ce mémoire ont fait l'objet de publications dont la liste, donnée ci-dessous, permettra au lecteur de s'y référer :

- 1. Transport and magneto-transport properties of U_2Ni_2Sn**
R. P. Pinto, M. M. Amado, M. E. Braga, M. A. Salgueiro, J. B. Sousa, B. Chevalier, D. Laffargue and J. Etourneau,
J. Magn. Magn. Mat., 157 (1996) 698.
- 2. The antiferromagnetic-ferromagnetic transition of $Ce_2Pd_{2.04}Sn_{0.96}$ stannide**
D. Laffargue, F. Fourgeot, F. Bourée, B. Chevalier, T. Roisnel and J. Etourneau,
Solid State Comm., Vol. 100, 8 (1996) 575.
- 3. Temperature dependence of the electrical resistivity and thermopower of U_2Ni_2In and Nd_2Ni_2Sn**
R. P. Pinto, M. M. Amado, M. E. Braga, J. B. Sousa, B. Chevalier, D. Laffargue and J. Etourneau,
J. Appl. Physics, 79 (1996) 6355.

4. **Magnetic phase transitions in the ternary stannides Ce_2T_2Sn with $T = Ni, Pd, Pt$**
B. Chevalier, F. Fourgeot, D. Laffargue J. Etourneau, F. Bourée and T. Roisnel,
Physica B, 230 (1997) 195.

5. **Crystal and magnetic structures of the ternary stannides $U_2Pd_{2+y}Sn_{1-y}$**
D. Laffargue, F. Bourée, B. Chevalier, T. Roisnel, P. Gravereau and J. Etourneau,
J. Magn. Magn. Mat., 170 (1997) 155.

6. **Application of the anisotropic RKKY model on the composition dependence of the Néel temperature for $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$ system**
S. Bordère, S. Buzdin, B. Chevalier, D. Laffargue and J. Etourneau,
J. Magn. Magn. Mat., *accepted*.

7. **Neutron powder diffraction study of the antiferromagnetic compound $Tb_2Pd_{2.05}Sn_{0.95}$**
D. Laffargue, T. Roisnel, B. Chevalier and F. Bourée,
J. Alloys Compd., *accepted*.

Chapitre I

**Propriétés et structures magnétiques
des stannures à base d'uranium**

U_2Ni_2Sn , $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$, $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$

et $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$

Une première partie de ce chapitre sera consacrée à des rappels concernant les propriétés structurales et magnétiques des stannures ternaires U_2M_2Sn où M est un élément de transition 3d (Fe, Co, Ni) ou 4d (Ru, Rh, Pd). Ceux-ci nous permettront de mettre en évidence le comportement original de U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn dont l'étude exposée dans ce chapitre tend à mieux caractériser les propriétés physiques.

I-1- Les stannures U_2M_2Sn

I-1-a Propriétés structurales

Ces composés, mis en évidence récemment [1, 2], cristallisent lorsque M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd dans une structure quadratique dérivant de celle de U_3Si_2 , groupe d'espace $P4/mbm$ (Figure I-1). L'uranium occupe le site 4h ($x_U \ 1/2+x_U \ 1/2$), l'élément M le site 4g ($x_M \ 1/2+x_M \ 0$) et l'étain le site 2a (0 0 0). Cette structure peut donc être décrite par l'empilement suivant l'axe \bar{c} de plans atomiques selon la séquence - U - (M, Sn) - U - (M, Sn). Le réseau tridimensionnel constitué par les atomes d'uranium forme deux types de prismes $[U_8]$ et $[U_6]$ entourant respectivement l'étain et l'élément de transition.

Les travaux de F. Mirambet et al. [3] ont montré que la distance interatomique moyenne d_{U-M} diminue pour la séquence $U_2Ni_2Sn \rightarrow U_2Co_2Sn \rightarrow U_2Fe_2Sn$. Ce résultat est original dans la mesure où l'évolution du rayon métallique de M ($r_{Ni} = 1,246 \text{ \AA} < r_{Co} = 1,252 \text{ \AA} < r_{Fe} = 1,274 \text{ \AA}$) doit entraîner une augmentation de d_{U-M} . En d'autres termes, la valeur de cette distance permet d'apprécier la force de l'hybridation $5f(U) - nd(M)$ influençant les propriétés physiques de ces stannures.

Il est aussi intéressant de noter que le système $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ est le seul à présenter un domaine d'homogénéité, qui s'étend de $x = 0$ à $x = 0,44(2)$ [4].

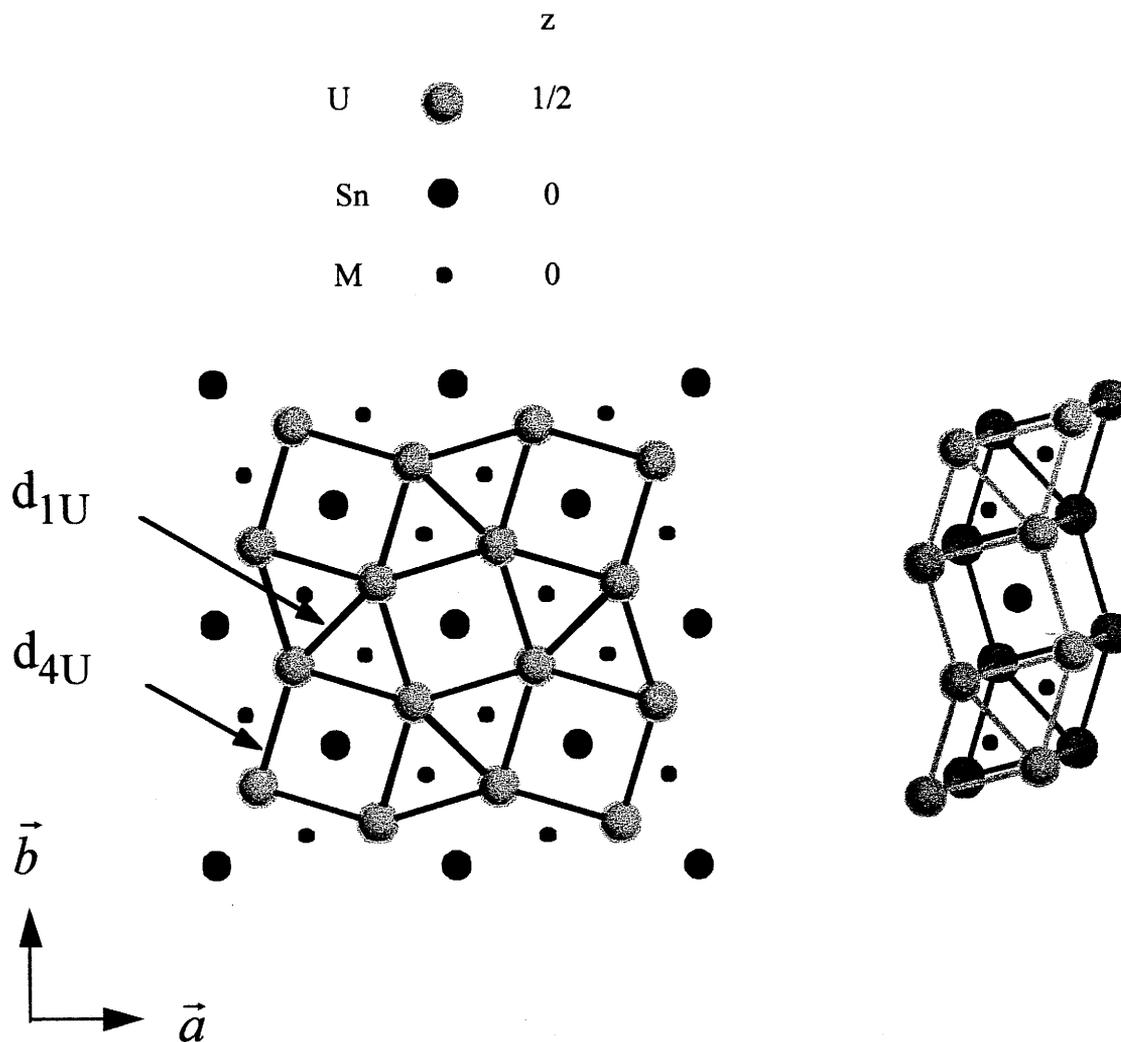


Figure I-1 : Structure cristallographique des stannures U_2M_2Sn ($M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd$) et vue en perspective des prismes $[U_8-Sn]$ et $[U_6-M]$.

Dans ces stannures, l'uranium a sept premiers voisins uranium : deux le long de l'axe \vec{c} (2 distances d_{2U}) et cinq dans le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) (1 distance d_{1U} et 4 distances d_{4U}). Ces trois distances essentielles ont pour expression :

$$\begin{aligned} \cdot d_{1U} &= a \cdot 2\sqrt{2} \cdot x_U \\ \cdot d_{2U} &= c \\ \cdot d_{4U} &= a \cdot \sqrt{(1/2)^2 + (1/2 - 2x_U)^2} \end{aligned}$$

L'examen des données cristallographiques relatives à ces stannures (Tableau I-1) permet de faire les remarques suivantes :

- les distances interatomiques d_{U-U} les plus courtes sont inférieures ou voisines de 3,5 Å pour U_2Fe_2Sn et U_2Co_2Sn , ce qui permettrait un recouvrement direct $5f(U)-5f(U)$ selon le critère de Hill [5] ;
- dans U_2Pd_2Sn , les distances d_{1U} perpendiculaires à \vec{c} et d_{2U} parallèles à \vec{c} sont à peu près équivalentes ;
- les distances interatomiques d_{U-U} les plus courtes sont toujours parallèles à \vec{c} (d_{2U}) sauf dans le cas de U_2Ni_2Sn . Dans cette série de stannures, U_2Ni_2Sn semble être un cas particulier car l'une de ses distances d_{1U} dans le plan (\vec{a} , \vec{b}) est très inférieure à toutes les autres.

Stannure	a (Å)	c (Å)	x_U	d_{U-U} (Å)		Réf.
				$\perp \vec{c}$ $d_{1U} - d_{4U}$	$\parallel \vec{c}$ d_{2U}	
U_2Fe_2Sn	7,296(1)	3,446(1)	0,1696	3,500 - 3,832	3,446	[1]
U_2Co_2Sn	7,289(1)	3,505(1)	0,1713	3,531 - 3,821	3,505	[6]
U_2Ni_2Sn	7,263(1)	3,691(1)	0,1743	3,581 - 3,794	3,691	[6]
	7,2689(2)	3,6929(1)	0,1739	3,575 - 3,799	3,693	[7]
U_2Ru_2Sn	7,486(2)	3,557(1)		3,652 - 3,919	3,557	[3]
U_2Rh_2Sn	7,525(1)	3,624(2)	0,1725	3,671 - 3,939	3,624	[1]
	7,524(1)	3,630(1)	0,1740	3,703 - 3,932	3,630	[6]
	7,548(6)	3,632(5)	0,1724	3,681 - 3,952	3,632	[8]
U_2Pd_2Sn	7,610(1)	3,782(1)	0,1765	3,801 - 3,966	3,782	[9]

Tableau I-1 : Données cristallographiques à T = 300 K relatives aux stannures U_2M_2Sn (M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd).

I-1-b Propriétés magnétiques

Le tableau I-2 résume les propriétés magnétiques des stannures U_2M_2Sn déduites de mesures de susceptibilité magnétique [10]. Il apparaît clairement que ces propriétés évoluent avec la nature de l'élément M :

<p>U_2Fe_2Sn Paramagnétique de Pauli</p>	<p>U_2Co_2Sn Fluctuations de spins</p>	<p>U_2Ni_2Sn Antiferromagnétique $T_N = 25(1)$ K</p>
<p>U_2Ru_2Sn Paramagnétique de Pauli</p>	<p>U_2Rh_2Sn Antiferromagnétique $T_N = 25(1)$ K</p>	<p>U_2Pd_2Sn Antiferromagnétique $T_N = 42(1)$ K</p>

Tableau I-2 : Propriétés magnétiques des stannures U_2M_2Sn [10]
(M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd).

- l'augmentation du nombre d'électrons d caractérisant M entraîne que les états 5f(U) passent d'un comportement purement itinérant (U_2Fe_2Sn , U_2Ru_2Sn) à celui de magnétiquement ordonné (U_2Ni_2Sn , U_2Pd_2Sn). Ceci est directement relié à la diminution de l'hybridation 5f(U)-nd(M) puisque pour une même couche nd (n = 3, 4) ces états d seront d'autant plus stabilisés que le numéro atomique de M est élevé. En conséquence, l'élargissement des états 5f(U) dû à cette hybridation va être réduit. Un résultat identique a été observé dans la série des siliciures ternaires UFe_2Si_2 (Paramagnétique de Pauli) \rightarrow UCo_2Si_2 (Antiferromagnétique, $T_N = 115$ K) \rightarrow UNi_2Si_2 (Antiferromagnétique, $T_N = 124$ K) [11] ;

- il est intéressant de noter aussi que les stannures U_2Fe_2Sn et U_2Ru_2Sn qui sont des paramagnétiques de Pauli possèdent les plus courtes distances d_{U-M} lorsque M est issu de la même série 3d ou 4d [10]. Ceci montre que l'hybridation 5f(U)-nd(M) joue un rôle prépondérant sur les propriétés magnétiques de ces composés ;

- signalons enfin le cas de U_2Co_2Sn qui présente un comportement de fluctuations de spins à basse température. Ce stannure se situe près de la transition non-magnétique \rightarrow magnétique illustrée par la séquence $U_2Fe_2Sn \rightarrow U_2Ni_2Sn$.

I-1-c Structures magnétiques

Au début de nos travaux, seule la structure magnétique de U_2Ni_2Sn avait été déterminée, par une étude de diffraction de neutrons sur poudre [7]. Dans cette structure ayant pour vecteur de propagation $\vec{k} = (0\ 0\ 1/2)$, seuls les atomes d'uranium sont magnétiquement ordonnés (Figure I-2) : leurs moments forment un arrangement colinéaire antiferromagnétique, perpendiculairement à l'axe \vec{c} . Aucune orientation particulière de ces moments dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) ne peut être obtenue à l'aide de cette étude par diffraction de neutrons sur poudre.

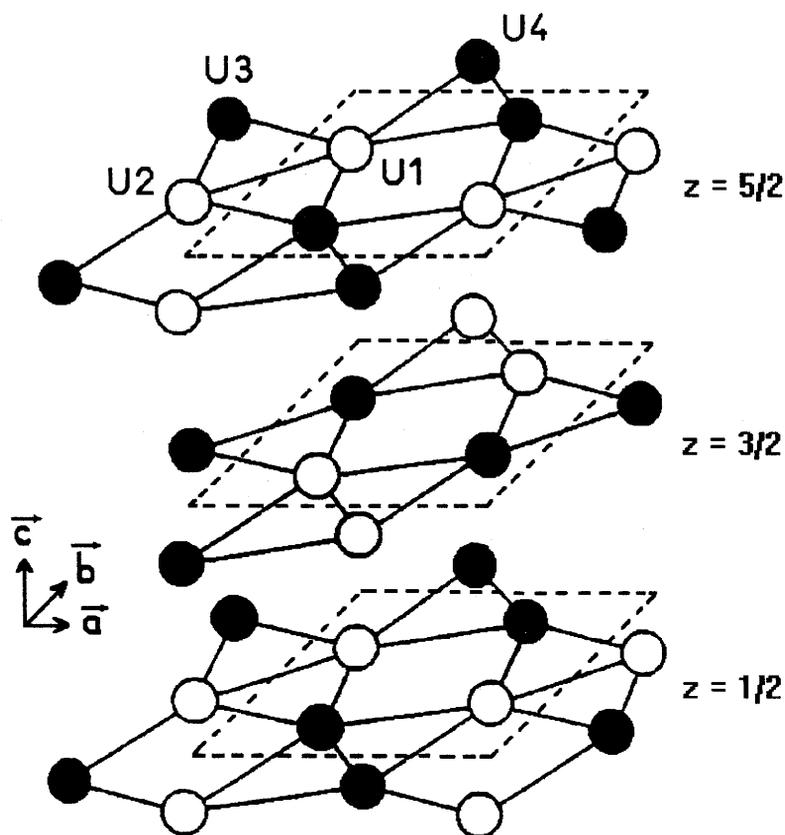


Figure I-2 : Structure magnétique colinéaire de U_2Ni_2Sn
 (les moments magnétiques, perpendiculaires à \vec{c} , représentés par le symbole \bullet
 sont antiparallèles à ceux représentés par le symbole O ;
 les côtes $z = 1/2, 3/2$ et $5/2$ sont données dans la maille $a \times a \times c$).

Dans ce stannure, l'uranium est porteur d'un moment magnétique réduit ($1.05(2) \mu_B$ à 1,5 K). Cette valeur plus faible que celle observée par exemple dans le stannure UNiSn ($1,55(10) \mu_B$) [12] est une conséquence de l'hybridation $5f(U)$ - $3d(Ni)$.

L'examen de ces rappels suggère le comportement original de U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn parmi cette famille de stannures. Les travaux que nous présentons par la suite tendent à mieux caractériser l'influence de l'hybridation $5f(U)$ - $nd(Ni, Pd)$ sur leurs propriétés magnétiques.

Nous présentons maintenant notre étude relative à la dilatation thermique des paramètres cristallins de U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn afin de déterminer l'évolution de leurs distances interatomiques, responsables en grande partie de l'hybridation $5f(U)$ - $nd(Ni, Pd)$.

A partir de ces résultats obtenus par diffraction des rayons X et des neutrons, nous calculerons la structure électronique de ces deux stannures (§ I-3) en utilisant la méthode dite d'ASW (Augmented Spherical Wave).

Le remplacement du nickel par le cobalt dans $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$ (§ I-4) puis par le palladium dans $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$ (§ I-6) a pour but de faire varier cette hybridation ; nous observerons son influence sur les propriétés physiques par des mesures d'aimantation et de résistivité électrique. Dans le même esprit, nous avons substitué le palladium à l'étain dans $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ (§ I-5) dont les structures magnétiques ont été déterminées par diffraction de neutrons.

**I-2- Dilatation thermique à basse température
des antiferromagnétiques U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn**

Afin d'obtenir la variation thermique des distances interatomiques d_{U-U} mentionnées au tableau I-1, nous avons enregistré les diffractogrammes de neutrons ($3T2$; $\lambda = 1,227 \text{ \AA}$) de U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn entre $T = 2 \text{ K}$ et 300 K . Les données cristallographiques, rassemblées au tableau I-3, montrent que les positions atomiques de l'uranium ($x_U \ 1/2+x_U \ 1/2$), comme de l'élément de transition ($x_M \ 1/2+x_M \ 0$), sont pratiquement indépendantes de la température. En conséquence, les distances d_{U-U} sont principalement influencées par la dilatation thermique des paramètres de maille.

Stannure	T (K)	a (Å)	c (Å)	x_U	x_M	d_{1U} (Å)	d_{2U} (Å)	d_{4U} (Å)
U_2Ni_2Sn	300	7,2689(2)	3,693(1)	0,1740(2)	0,3752(1)	3,577(1)	3,693(1)	3,799(1)
	36	7,2124(2)	3,711(2)	0,1741(2)	0,3750(1)	3,552(1)	3,711(2)	3,769(1)
	2	7,2056(2)	3,718(2)	0,1743(2)	0,3745(1)	3,552(1)	3,718(2)	3,764(1)
U_2Pd_2Sn	300	7,6125(4)	3,783(2)	0,1759(2)	0,3727(3)	3,787(2)	3,783(2)	3,970(2)
	38	7,5951(4)	3,773(2)	0,1765(2)	0,3728(3)	3,792(2)	3,773(2)	3,958(2)
	2	7,5958(4)	3,772(2)	0,1765(2)	0,3730(3)	3,792(2)	3,772(2)	3,959(2)

Tableau I-3 : Paramètres cristallins, positions atomiques et distances d_{U-U} relatives aux stannures U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn .

La variation thermique des paramètres cristallins de U_2Ni_2Sn (Figure I-3) et U_2Pd_2Sn (Figure I-4) a été déterminée par diffraction des rayons X entre 300 K et 2 K , à l'aide du dispositif de haute résolution de l'Ecole Centrale de Paris. Nous avons sélectionné respectivement treize et dix réflexions d_{hkl} pour déterminer ces paramètres ; la précision obtenue est de l'ordre de 10^{-4} \AA (U_2Ni_2Sn) et 10^{-3} \AA (U_2Pd_2Sn). Nous discutons dans les

paragaphes suivants les résultats obtenus dans les domaines paramagnétique (I-2-a) et antiferromagnétique (I-2-b).

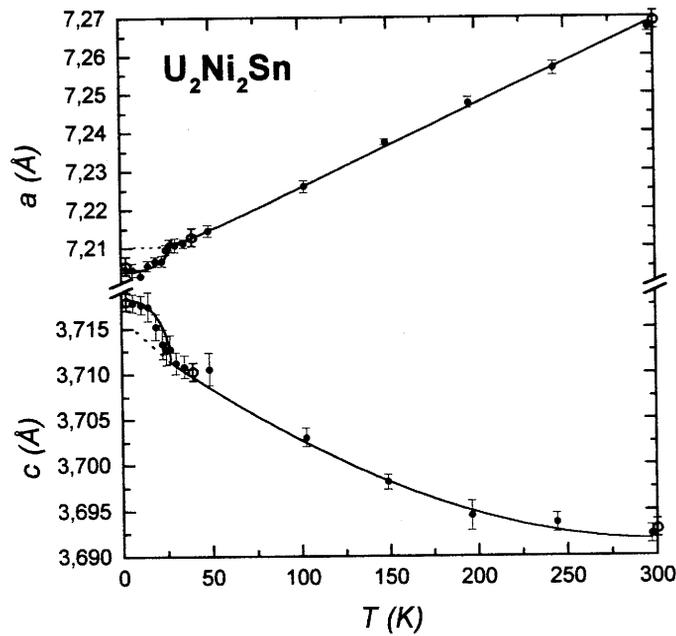


Figure I-3 : Variation thermique des paramètres cristallins de U_2Ni_2Sn .

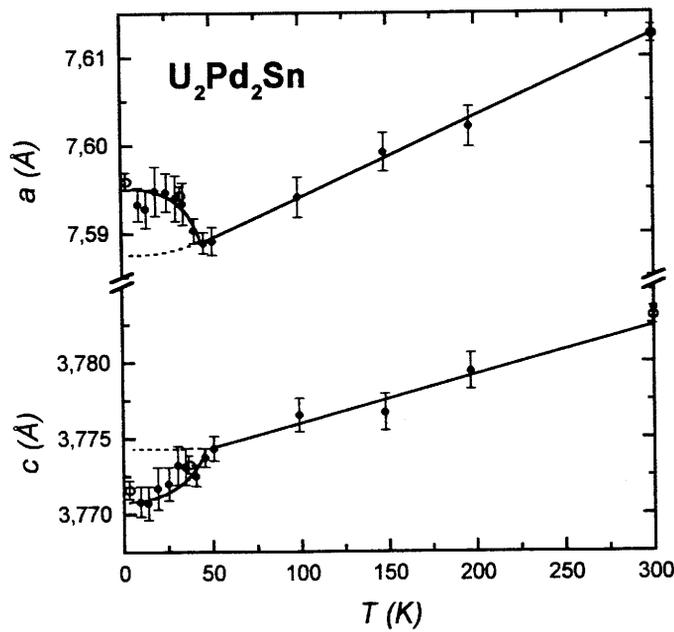


Figure I-4 : Variation thermique des paramètres cristallins de U_2Pd_2Sn .

I-2-a- Dans le domaine paramagnétique

Dans ce domaine, le paramètre a de U_2Ni_2Sn (Figure I-3) diminue de manière quasi-linéaire avec la température ; au contraire, le paramètre c augmente quand la température décroît, confirmant ainsi le caractère original de ce composé. En revanche, les paramètres de maille de U_2Pd_2Sn présentent des variations classiques liées à la contraction thermique du réseau cristallin (Figure I-4).

Stannure	T (K)	a (Å)	c (Å)	$\frac{a_T - a_{300\text{ K}}}{a_{300\text{ K}}}$	$\frac{c_T - c_{300\text{ K}}}{c_{300\text{ K}}}$	d_{1U} (Å)	d_{2U} (Å)	d_{4U} (Å)
U_2Ni_2Sn	300	7,269(1)	3,693(1)			3,575(1)	3,693(1)	3,799(1)
	80	7,223(1)	3,705(1)	-0,63(1)%	+0,32(1)%	3,561(1)	3,705(1)	3,774(1)
U_2Pd_2Sn	300	7,612(1)	3,783(1)			3,787(1)	3,783(1)	3,970(1)
	80	7,594(1)	3,776(1)	-0,24(1)%	-0,18(1)%	3,788(1)	3,776(1)	3,960(1)
U_2Co_2Sn	300	7,292(1)	3,510(1)			3,533(1)	3,510(1)	3,528(1)
	80	7,282(1)	3,501(1)	-0,14(3)%	-0,26(5)%	3,528(1)	3,501(1)	3,517(1)

Tableau I-4 : Valeurs des paramètres cristallins de U_2Ni_2Sn , U_2Pd_2Sn et U_2Co_2Sn à T = 300 K et 80 K.

Le tableau I-4 permet de comparer les variations relatives des paramètres cristallins des stannures U_2M_2Sn (M = Ni, Pd) entre 300 K et 80 K. Nous y avons ajouté celles de U_2Co_2Sn à titre de référence ; pour ce dernier stannure, nous observons une compression du paramètre c (- 0,26 %) plus importante que celle du paramètre a (- 0,14 %). Ces grandeurs

sont à peu près équivalentes pour U_2Pd_2Sn . Le comportement du stannure U_2Ni_2Sn est tout à fait particulier puisque d'une part le taux de compression du paramètre a est très élevé ($\Delta a/a = -0,63\%$), et d'autre part celui du paramètre c est positif ($\Delta c/c = +0,32\%$) quand la température diminue.

Ces résultats peuvent être analysés en considérant les distances interatomiques d_{U-U} présentes dans ces trois stannures ternaires (Tableau I-4). On remarque que la diminution de température entraîne toujours un raccourcissement de la plus petite distance d_{U-U} :

. si $d_{1U} > d_{2U}$ (cas de U_2Co_2Sn), la courte distance d_{2U} le long de l'axe \bar{c} est proche de la distance critique de Hill. Il en résulte une hybridation entre électrons $5f(U)$ dans cette direction, ce qui explique que la compression thermique du paramètre c soit supérieure à celle du paramètre a ;

. si $d_{1U} \sim d_{2U}$ (cas de U_2Pd_2Sn), les taux de compression thermique sont dans ce cas comparables. En effet, l'importance des effets d'hybridation $5f(U) - 5f(U)$ devrait être la même dans le plan (\bar{a}, \bar{b}) et le long de l'axe \bar{c} puisque les deux types de distance d_{1U} et d_{2U} sont voisins ;

. si $d_{1U} < d_{2U}$ (cas de U_2Ni_2Sn), la contraction du paramètre a est très élevée tandis qu'une dilatation du paramètre c est observée. Ce comportement tout à fait particulier peut être corrélé à la courte distance d_{1U} , très inférieure aux autres dans ce composé. Ceci suggère que dans U_2Ni_2Sn l'hybridation entre les électrons $5f(U)$ de l'uranium se développe principalement dans le plan de base (\bar{a}, \bar{b}) .

I - 2 - b - Dans le domaine antiferromagnétique :

La variation thermique des paramètres cristallins de U_2Ni_2Sn (Figure I-3) montre des anomalies à la température de transition $T_N = 25(1)$ K. La contraction du paramètre a s'accroît ; au contraire, on observe une augmentation du paramètre c en-dessous de T_N . Ces effets résultent de la mise en ordre des moments magnétiques, qui entraîne des changements dans la distribution électronique : les directions des moments étant corrélées, les déplacements cohérents des charges électroniques modifient les paramètres cristallographiques.

L'interaction d'échange entre atomes d'uranium proches voisins dépend de la distance qui les sépare et de l'orientation de leurs moments. Ainsi, le long des distances courtes $d_{\text{IU}} // (\bar{a}, \bar{b})$ (Figure I-2), les interactions ferromagnétiques induisent une contraction du paramètre a au-dessous de T_N (magnétostriction positive) ; au contraire, les couplages antiferromagnétiques existant entre deux plans (001) successifs augmentent le paramètre c (magnétostriction négative).

Afin de connaître l'ordre de grandeur de ces effets magnétostrictifs dans $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$, nous avons calculé les taux de déformation dans les deux directions cristallographiques :

- . déformation longitudinale : $\lambda_{//} = \Delta c/c = -1,3 \cdot 10^{-3}$
- . déformation transversale : $\lambda_{\perp} = \Delta a/a = +1,1 \cdot 10^{-3}$

Stannure	Type structural	T_N (K)	$\mu_{\text{ord.}}$ (μ_B)	Structure magnétique	$\lambda_{//}$	λ_{\perp}	Réf.
$\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$	U_3Si_2 (quad.)	25	1,05	Colinéaire $\bar{k} = (0\ 0\ 1/2)$	$-1,3 \cdot 10^{-3}$	$+1,1 \cdot 10^{-3}$	[7]
UNiSn	MgAgAs (cub.)	43	1,55	Colinéaire $\bar{k} = (0\ 0\ 1)$	$-1,6 \cdot 10^{-3}$	$+0,8 \cdot 10^{-3}$	[12]

Tableau I-5 : Propriétés magnétiques et effets magnétostrictifs des stannures $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ et UNiSn .

Le tableau I-5 permet de comparer l'amplitude de la magnétostriction dans les stannures antiferromagnétiques $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ et UNiSn . La mesure des déformations causées par les interactions magnétiques est comparable dans les deux composés. Les moments magnétiques de l'uranium étant respectivement égaux à $1,05 \mu_B$ et $1,55 \mu_B$ / atome, l'amplitude du moment semble peu influencer la magnétostriction. Seules leur direction et la distance qui les sépare sont donc à considérer.

Ces effets magnétostrictifs peuvent être à l'origine de propriétés intéressantes. Dans le stannure équiatomique UNiSn , l'apparition d'un ordre antiferromagnétique à $T_N = 43\text{ K}$ s'accompagne d'une transition structurale du premier ordre d'une phase cubique vers une

phase quadratique. Cette distorsion est responsable de la transition semiconducteur \rightarrow métal observée à la même température [13, 14].

Dans U_2Pd_2Sn , le paramètre a augmente brutalement en-dessous de $T_N = 42$ K tandis que le paramètre c diminue (Figure I-4). Les déformations cristallographiques résultant de l'apparition de l'ordre magnétique sont donc opposées à celles de U_2Ni_2Sn . Ceci doit sûrement s'expliquer par une structure antiferromagnétique différente. De plus, si nous admettons les relations entre le type de couplage et le signe de la déformation observés dans U_2Ni_2Sn , nous pouvons prévoir que dans U_2Pd_2Sn les interactions d'échange dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) sont principalement antiferromagnétiques, et que les couplages ferromagnétiques sont prépondérants le long de l'axe \vec{c} .

I-3- Structures électroniques des stannures U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn

L'étude structurale présentée au paragraphe précédent nous a fourni des données cristallographiques précises qui permettent de calculer maintenant les structures électroniques des stannures U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn . Ces calculs autocohérents doivent nous apporter des informations sur le magnétisme et la liaison chimique dans le but de déterminer :

- i. l'influence des paramètres cristallins sur les niveaux des états 5f de l'uranium et nd de l'élément de transition ;
- ii. comment la variation des densités d'états avec la température peut expliquer la force des effets d'hybridation, et ainsi l'amplitude du moment magnétique porté par l'uranium.

Les calculs effectués afin de modéliser le comportement de U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn font appel à la méthode ASW (Augmented Spherical Wave) détaillée en Annexe, en utilisant les paramètres de maille expérimentaux. Ces calculs sont de deux types : ils se rapportent d'abord à un état non magnétique puis à un état magnétique [15].

I-3-a- Etat non-magnétique

Dans un premier temps, les calculs NSP (Non Spin Polarized) relatifs à un état non-magnétique ont été entrepris pour les composés U_2Ni_2Sn en utilisant les paramètres à $T = 300$ K et 80 K, et U_2Pd_2Sn avec les paramètres à $T = 300$ K. Ils permettent de comprendre le type de liaisons chimiques présentes dans ces deux stannures, en identifiant les différents états liés entre eux.

La projection des densités d'états (DOS) de chaque site est représentée aux figures I-5 ($U_2Ni_2Sn - T = 300$ K), I-6 ($U_2Ni_2Sn - T = 80$ K) et I-7 ($U_2Pd_2Sn - T = 300$ K). L'échelle des énergies est portée en abscisse par référence au niveau de Fermi E_F qui est de 9,028 eV et 8,724 eV respectivement pour U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn .

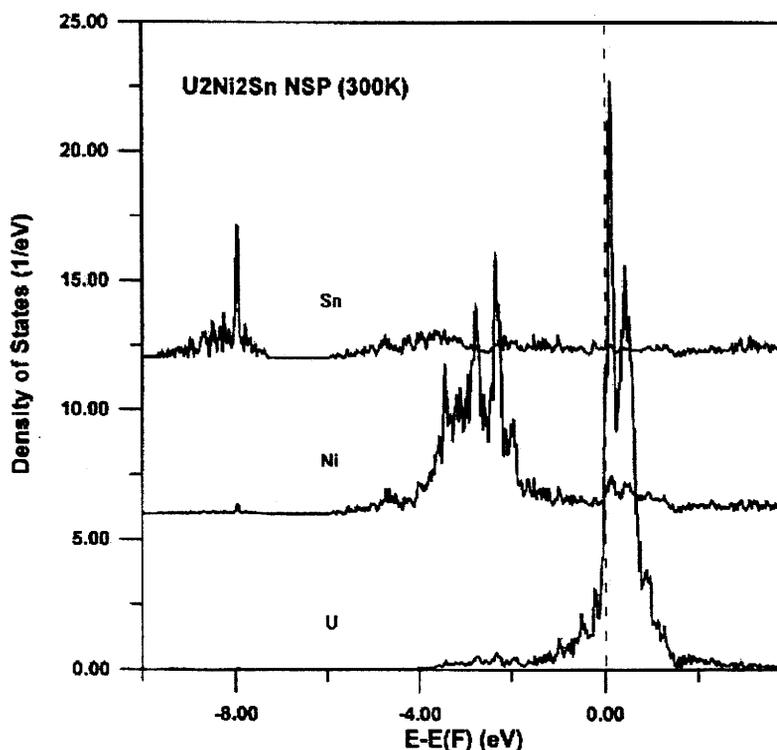


Figure I-5 : Projection des DOS dans l'état non magnétique (NSP) pour U_2Ni_2Sn (paramètres à $T = 300$ K).

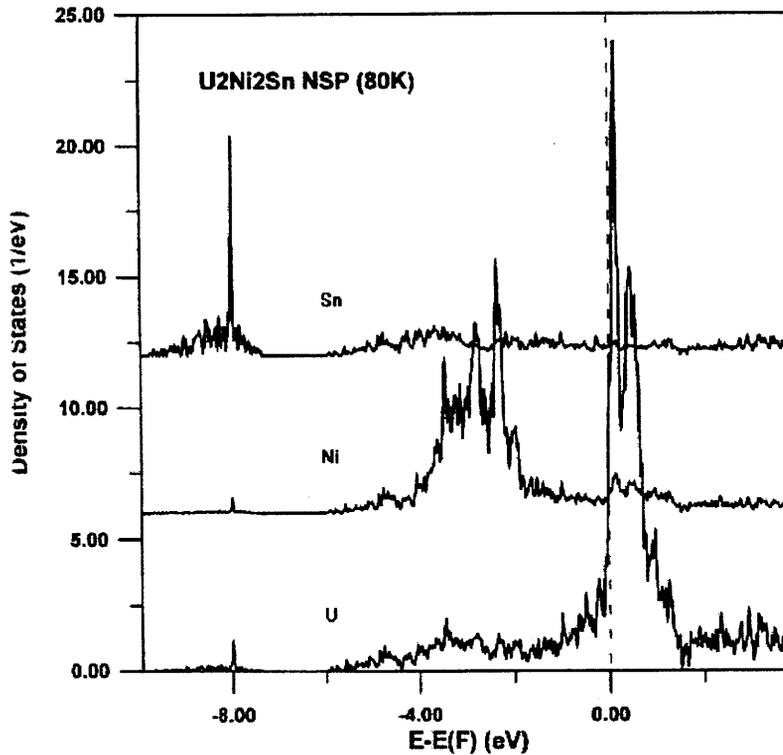


Figure I-6 : Projection des DOS dans l'état non magnétique (NSP) pour U₂Ni₂Sn (paramètres à T = 80 K).

En prenant en compte le milieu de chacune des bandes pour déterminer leur position énergétique, l'observation des densité d'états de U₂Ni₂Sn à partir des paramètres déterminés à 300 K et 80 K met en évidence deux différences essentielles :

- i- l'écart énergétique 5f (U)-3d (Ni) se trouve réduit à 80 K. La diminution du volume de la maille quadratique avec la température explique cette hybridation croissante. De plus, l'énergie des états 5f est supérieure à - 4 eV à 300 K ; en revanche, ils s'étendent jusqu'à - 6 eV à 80 K. A basse température, la bande 5f(U) s'élargit car son interaction avec la bande 3d (Ni) est accentuée ;
- ii- le nombre d'états 5f(U) au niveau de Fermi diminue avec la température. Les électrons 5f ont donc tendance à se délocaliser dans la bande de conduction, ce qui pourrait expliquer le moment magnétique réduit sur l'uranium. Cette hypothèse est à confirmer par le calcul des densités d'états dans l'état magnétiquement ordonné.

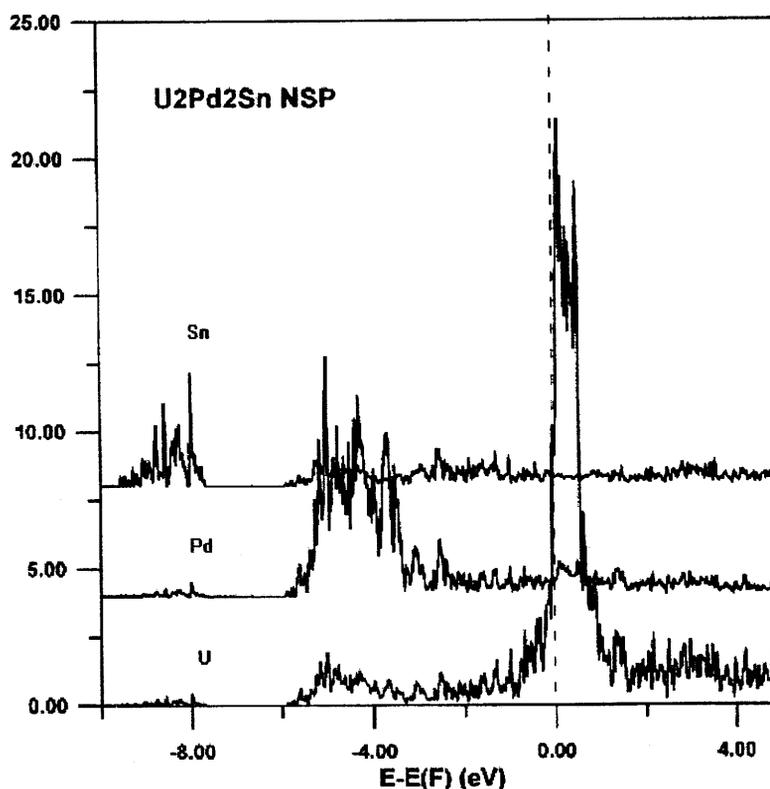


Figure I-7 : Projection des DOS dans l'état non magnétique (NSP) pour U_2Pd_2Sn (paramètres à $T = 300$ K).

La comparaison des densités d'états de U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn en prenant les paramètres déterminés à $T = 300$ K montre que dans les deux cas les orbitales $5f(U)$ se stabilisent à $+0,3$ eV par rapport au niveau de Fermi. Ce sont les positions énergétiques relatives des DOS des bandes $3d(Ni)$ et $4d(Pd)$ qui caractérisent les différences entre les deux composés. En effet, les états $3d(Ni)$ sont situés à $-2,4$ eV par rapport au niveau de Fermi (Figure I-5), tandis que les états $4d(Pd)$ se situent plus bas, à $-4,0$ eV (Figure I-7). Cette plus grande stabilisation de la bande $4d(Pd)$ prouve que l'hybridation $5f(U)$ - $nd(M)$ est moins importante dans U_2Pd_2Sn que dans U_2Ni_2Sn . Cette plus forte hybridation dans U_2Ni_2Sn se traduit par un élargissement de sa bande $5f(U)$.

Ces calculs non-magnétiques pour U_2Ni_2Sn en considérant les paramètres à 300 K et 80 K suggèrent que la position et la largeur de la bande $5f(U)$ sont liées aux phénomènes d'hybridation.

I-3-b- Etat magnétique

Nous avons effectué les calculs SP (Spin Polarized) relatifs à un état magnétique pour U_2Ni_2Sn . et U_2Pd_2Sn . Dans un premier temps, le calcul du moment de spin SO (Spin Only) ignore le couplage spin-orbite (LS) et le type de structure antiferromagnétique.

Le tableau I-6 présente les charges portées par les différents états l de chaque atome pour les deux stannures, d'une part pour chaque orientation de spin (up et down), d'autre part pour les moments de spin résultants donnés en magnétons de Bohr.

U_2Ni_2Sn			n(s)	n(p)	n(d)	n(f)	μ
		(T=300 K)					
U	↑		0.292	0.278	1.060	2.157	1.687
	↓		0.283	0.261	0.962	0.596	
Ni	↑		0.385	0.338	4.247	0.015	-0.054
	↓		0.387	0.300	4.341	0.010	
Sn	↑		0.748	1.086	0.160	0.029	-0.004
	↓		0.755	1.102	0.148	0.023	
U_2Ni_2Sn			n(s)	n(p)	n(d)	n(f)	μ
		(T=80 K)					
U	↑		0.291	0.276	1.065	2.125	1.627
	↓		0.282	0.260	0.968	0.622	
Ni	↑		0.383	0.340	4.246	0.015	-0.051
	↓		0.386	0.303	4.337	0.010	
Sn	↑		0.744	1.086	0.161	0.029	-0.009
	↓		0.751	1.105	0.150	0.023	
U_2Pd_2Sn			n(s)	n(p)	n(d)	n(f)	μ
		(T=300 K)					
U	↑		0.269	0.232	0.906	2.436	2.198
	↓		0.257	0.213	0.786	0.390	
Pd	↑		0.430	0.376	4.311	0.048	0.042
	↓		0.430	0.310	4.360	0.027	
Sn	↑		0.013	0.948	0.130	0.025	0.002
	↓		0.012	0.971	0.113	0.026	

Tableau I-6 : Calculs Spin Only (SO) relatifs aux stannures U_2Ni_2Sn (paramètres à T = 300 K et 80 K) et U_2Pd_2Sn (paramètres à T = 300 K).

Il apparaît tout d'abord de ce tableau que le moment magnétique porté par l'uranium provient principalement de la polarisation de la bande 5f. Dans U_2Ni_2Sn , le moment porté par le nickel est négligeable malgré une polarisation significative de la bande 3d. L'hybridation 5f(U)-3d(Ni) permet d'expliquer ce résultat car elle peut être attribuée au transfert de charges entre atomes d'uranium et de nickel, leurs moments de spin étant de signes opposés.

La comparaison des résultats relatifs à U_2Ni_2Sn pour les paramètres à $T = 300$ K et 80 K montre que le moment ordonné se réduit lorsque l'on utilise les paramètres cristallins de basse température. Ceci est en accord avec la diminution des densités d'états au niveau de Fermi dans l'état non-magnétique.

En ce qui concerne U_2Pd_2Sn , le moment de l'uranium est plus élevé (2,198 μ_B).

Toutefois, ces calculs de moments de spin présentent une contradiction importante avec l'expérience. En effet, le moment de l'uranium calculé dans U_2Ni_2Sn est beaucoup plus élevé que la valeur déduite de la diffraction des neutrons sur poudre (1,05(2) μ_B / U). Ce calcul, où seule la contribution de spin est prise en compte, ne permet donc pas de connaître l'amplitude du moment magnétique dans U_2Ni_2Sn . Il nous faut considérer une interaction supplémentaire.

Les effets du couplage spin / orbite (LS) étant particulièrement importants dans les composés intermétalliques d'uranium, leur prise en compte engendre des différences notables avec le calcul Spin Only dans U_2Ni_2Sn .

Tout d'abord, la valeur du moment de spin diminue à 1,5 μ_B / U en raison d'une densité plus faible des états 5f up au niveau de Fermi. Le moment orbital de l'uranium est de -2,4 μ_B / U , de signe opposé au moment de spin car il faut considérer la troisième règle de Hund : la configuration de l'ion U^{3+} est $4f^3$, donc le bon nombre quantique est $J = |L - S|$. L'amplitude du moment résultant est alors $2,4 - 1,5 = 0,9 \mu_B / U$, en bon accord avec la valeur expérimentale.

En conclusion, les calculs relatifs au stannure U_2Pd_2Sn montrent que la faible hybridation 5f(U)-4d(Pd) permet à l'uranium de porter un moment magnétique relativement important de 2,198 μ_B / U . Les expériences de diffraction de neutrons nous diront si cette valeur est en accord avec l'expérience.

Notre étude de U_2Ni_2Sn en utilisant les données cristallographiques à 300 K et 80 K suggère que la forte hybridation 5f(U)-3d(Ni) est responsable du faible moment magnétique de l'uranium à basse température.

**I-4- Propriétés structurales, électriques et magnétiques
de la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$**

Le but de cette substitution est de diminuer les distances interatomiques d_{U-Ni} afin d'accentuer l'hybridation $5f(U)-3d(Ni)$.

x	a (Å)	c (Å)	d_{1U} (Å)	d_{2U} (Å)	d_{4U} (Å)	d_{U-M} (Å)	d_{U-Sn} (Å)	d_{M-M} (Å)	d_{M-Sn} (Å)
0	7,269(1)	3,693(1)	3,577	3,693	3,799	2,756	3,259	2,611	2,864
0,05	7,268(1)	3,683(1)	3,575	3,683	3,798	2,753	3,257	2,611	2,864
0,15	7,272(1)	3,665(1)	3,573	3,665	3,802	2,749	3,253	2,612	2,865
0,25	7,275(1)	3,643(1)	3,570	3,643	3,804	2,744	3,248	2,613	2,867
0,50	7,297(1)	3,591(1)	3,570	3,591	3,818	2,736	3,242	2,621	2,875
0,75	7,290(1)	3,541(1)	3,557	3,541	3,816	2,722	3,227	2,619	2,873
0,95	7,291(1)	3,511(1)	3,549	3,511	3,818	2,715	3,220	2,621	2,873
1	7,297(1)	3,506(1)	3,550	3,506	3,822	2,716	3,221	2,622	2,875

Tableau I-7 : Données cristallographiques à T = 300 K relatives à la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$ (seules les plus courtes distances sont mentionnées).

Cette solution solide conserve la même structure cristalline, quadratique de type U_3Si_2 , dans tout le domaine de composition $0 \leq x \leq 1$. Le paramètre a augmente avec x pour $0 < x < 0,50$ puis reste pratiquement constant pour $0,50 \leq x \leq 1$; en revanche, le paramètre c décroît en fonction de x (Tableau I-7 et figure I-8).

Comme nous l'avons signalé précédemment, la valeur du paramètre a des stannures U_2M_2Sn est principalement gouvernée par le sous-réseau $[M, Sn]$. Dans ces conditions, il est logique que a augmente avec x dans cette solution solide puisque le cobalt ($r_{Co} = 1,252 \text{ \AA}$) est plus volumineux que le nickel ($r_{Ni} = 1,246 \text{ \AA}$). Notons que les distances interatomiques $d_{(Ni, Co)-Sn}$ sont pratiquement égales à la somme des rayons métalliques $r_{Sn} + r_{Ni} = 2,869 \text{ \AA}$ et $r_{Sn} + r_{Co} = 2,875 \text{ \AA}$ (Tableau I-7).

La diminution du paramètre c lorsque x augmente ne peut en revanche s'expliquer par des considérations stériques. L'évolution de ce paramètre est fortement corrélée à celle des distances $d_{U-(Ni, Co)}$ qui décroissent avec le taux de nickel (Tableau I-7). Ces distances sont bien inférieures à la somme des rayons métalliques $r_U + r_{Ni} = 2,806 \text{ \AA}$ et $r_U + r_{Co} = 2,812 \text{ \AA}$, et ce d'autant plus que x est grand. Ceci suggère que l'hybridation $5f(U) - 3d(Ni, Co)$ va augmenter avec x .

Remarquons enfin que les distances d_{U-Sn} sont toujours supérieures à la somme des rayons $r_U + r_{Sn} = 3,183 \text{ \AA}$.

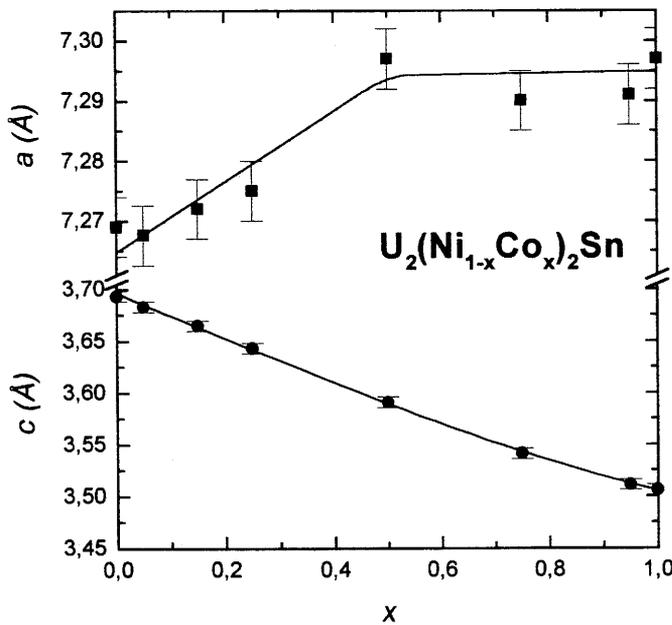


Figure I-8 : Variation en fonction de la composition des paramètres cristallins de $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$.

Afin d'observer l'évolution des propriétés physiques en fonction de la composition dans $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$, nous présentons maintenant les propriétés électriques et magnétiques des composés extrêmes U_2Ni_2Sn et U_2Co_2Sn , puis celles des compositions intermédiaires $0,05 \leq x \leq 0,95$.

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de ces deux stannures est donnée à la figure I-9.

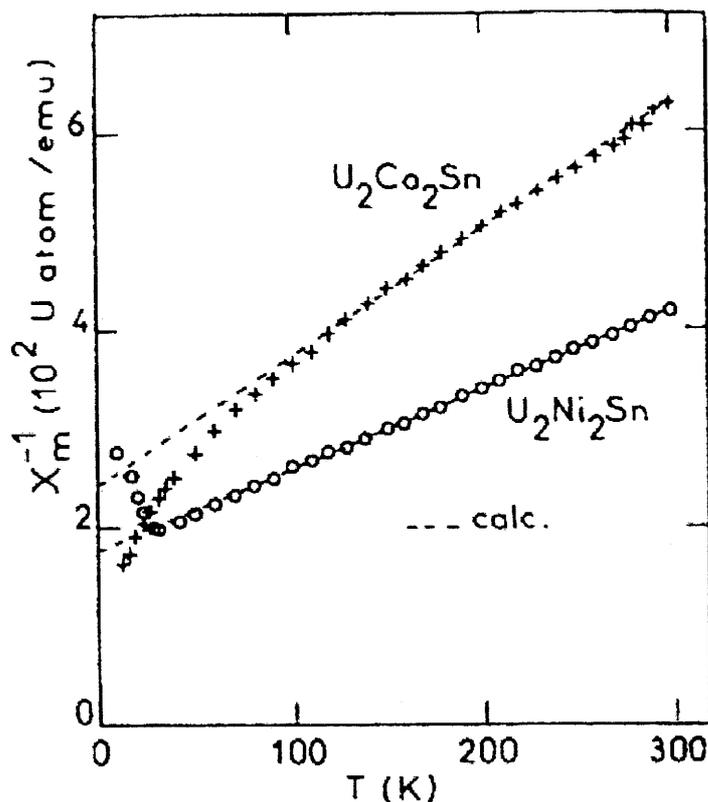


Fig. I-9 : Dependence thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de U_2Ni_2Sn et U_2Co_2Sn .

La susceptibilité magnétique de U_2Ni_2Sn suit une loi de Curie-Weiss au-dessus de 40 K conduisant à un moment effectif de l'uranium $\mu_{eff} = 3,15 \mu_B$. Un minimum prononcé observé à $T_N = 25$ K sur cette courbe $\chi_m^{-1} = f(T)$ caractérise l'existence d'un ordre antiferromagnétique.

La susceptibilité de U_2Co_2Sn peut également être paramétrée par une loi de Curie-Weiss au-dessus de 150 K, le moment magnétique effectif étant $\mu_{eff} = 2,50 \mu_B$ / atome d'uranium, et la température de Curie paramagnétique $\theta_p = -208$ K. A plus basse température, la courbe $\chi_m^{-1} = f(T)$ présente un écart négatif à la loi de Curie-Weiss, témoignant de la présence des effets de champ cristallin [16]. L'existence d'une température θ_p fortement négative pour ce stannure, corrélée à l'absence d'ordre magnétique à longue distance, suggère un comportement de type fluctuations de spins.

La résistivité électrique de ces deux stannures (Figure I-10) a été mesurée dans le domaine de température $4 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$.

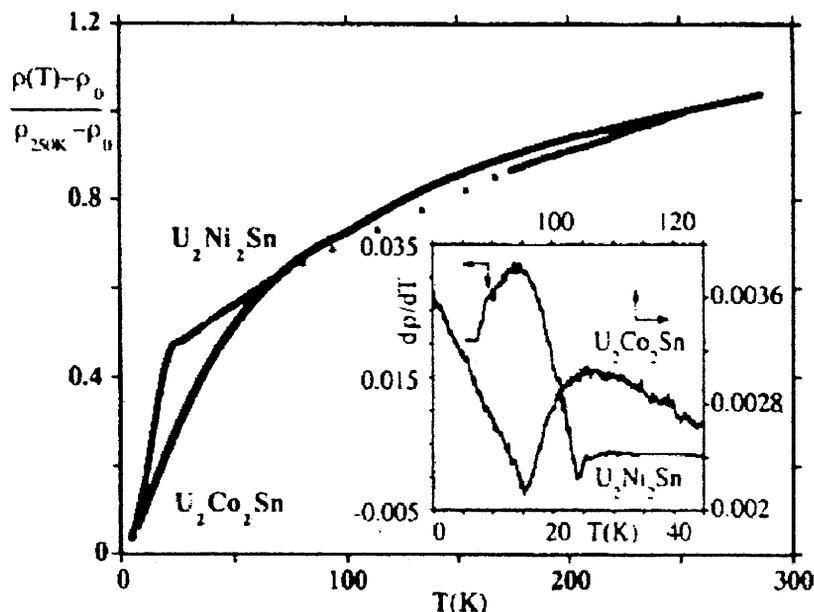


Figure I-10 : Résistivité réduite de $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ et $\text{U}_2\text{Co}_2\text{Sn}$ en fonction de la température (la dérivée $d\rho/dT$ est tracée en insert).

Pour $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$, la chute brutale de ρ en-dessous de T_N est due à la diffusion cohérente des électrons de conduction lorsqu'apparaît l'ordre antiferromagnétique. Le minimum de la dérivée $d\rho/dT$ (insert de la figure I-10) confirme la température de transition $T_N = 25 \text{ K}$.

La variation thermique de la résistivité de $\text{U}_2\text{Co}_2\text{Sn}$ croît rapidement avec la température puis tend vers une saturation au-dessus de 200 K. Ce type de comportement est attribuable à des effets de fluctuations de spins dues aux interactions Kondo, comme par exemple pour UPt_3 [17]. Cette classe de composés ayant un terme γ de chaleur spécifique élevé (420 mJ / mole. K^2 pour UPt_3 [18] et 250 mJ / mole. K^2 pour $\text{U}_2\text{Co}_2\text{Sn}$ [19]) est proche d'une instabilité magnétique [20]. La courbe dérivée $d\rho/dT = f(T)$ relative à $\text{U}_2\text{Co}_2\text{Sn}$ présente un minimum prononcé autour de $T^* = 95 \text{ K}$ (insert de la figure I-10). Cette anomalie est certainement liée aux effets du champ cristallin, détectés également par mesure de susceptibilité magnétique.

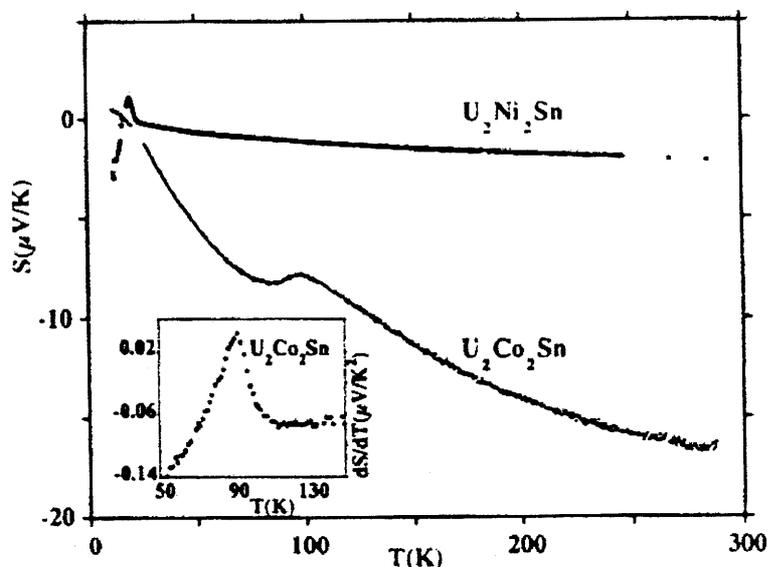


Figure I-11 : Pouvoir thermoélectrique en fonction de la température ($0 < T \leq 300$ K) de U_2Ni_2Sn et U_2Co_2Sn (la dérivée dS/dT de U_2Co_2Sn est tracée en insert).

La dépendance thermique du pouvoir thermoélectrique de U_2Ni_2Sn , présentée à la figure I-11, se caractérise par de faibles valeurs négatives dans tout le domaine de température. Dans la phase paramagnétique, S varie linéairement avec la température ; en-dessous de T_N , l'ordre antiferromagnétique entraîne une chute identique à celle observée dans la courbe de résistivité. Au voisinage de T_N (Figure I-12), on remarque une nette remontée du pouvoir thermoélectrique : cette anomalie s'explique par l'apparition de l'ordre antiferromagnétique, qui crée l'ouverture d'un gap d'énergie entre les deux populations de spins polarisés up (\uparrow) et down (\downarrow) dans la bande de conduction.

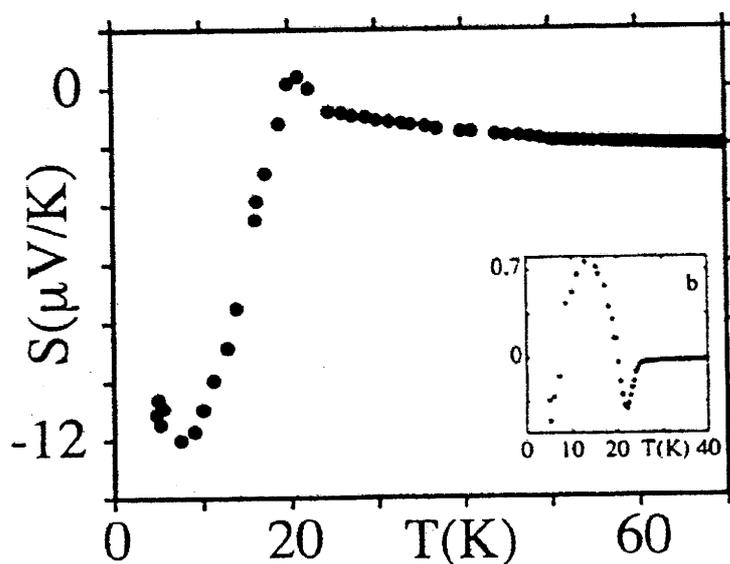


Figure I-12 : Pouvoir thermoélectrique en fonction de la température ($0 < T \leq 70$ K) de U_2Ni_2Sn (la dérivée dS/dT est tracée en insert).

Le pouvoir thermoélectrique de U_2Co_2Sn présente d'importantes valeurs négatives et une courbure positive prononcée. L'anomalie à T^* est confirmée par le maximum de la dérivée dS/dT (insert de la figure I-11). Celle-ci est probablement due à des effets de champ cristallin agissant sur la diffusion Kondo incohérente à haute température. Dans ce stannure, les pentes opposées que nous observons de part et d'autre de T^* , autant pour dp/dT que pour dS/dT , suggèrent d'importants changements des propriétés de transport électronique à cette température [21].

I-4-b Cas des compositions $0,05 \leq x \leq 0,95$

La figure I-13 présente la variation thermique de la résistivité électrique réduite de la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$ ($0,05 \leq x \leq 0,95$). Plusieurs observations peuvent être faites en considérant ces courbes $\rho(T) / \rho(300 K) = f(T)$:

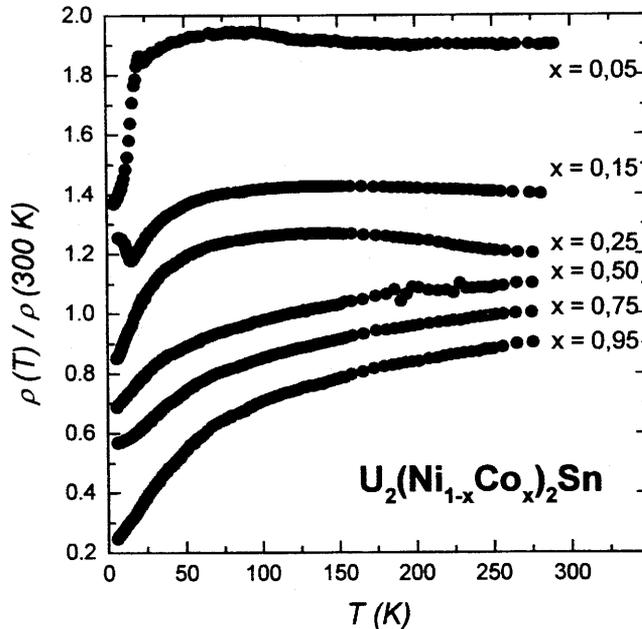


Figure I-13 : Variation thermique de la résistivité électrique réduite de $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$ ($0,05 \leq x \leq 0,95$).

- pour $x = 0,05$, la chute de résistivité à basse température est précédée, à $T \sim 23 K$, d'une remontée due à l'ouverture du gap créée par l'apparition de l'ordre antiferromagnétique ;

- pour $x = 0,15$, ρ décroît en-dessous de 50 K pour atteindre un minimum vers 15 K, caractéristique de fortes interactions de type Kondo. Aux basses températures, les électrons de conduction sont piégés autour des sites magnétiques et polarisés antiparallèlement aux moments de l'uranium [22]. Leur mobilité étant réduite, la résistivité augmente à basse température ;

- pour $x \geq 0,25$, aucune anomalie attribuable à l'apparition d'un ordre magnétique n'est détectée.

La figure I-14 montre la dépendance thermique de l'aimantation des compositions $x = 0,05 ; 0,15 ; 0,25$ et $0,50$ mesurée sous un champ $H = 0,01$ T.

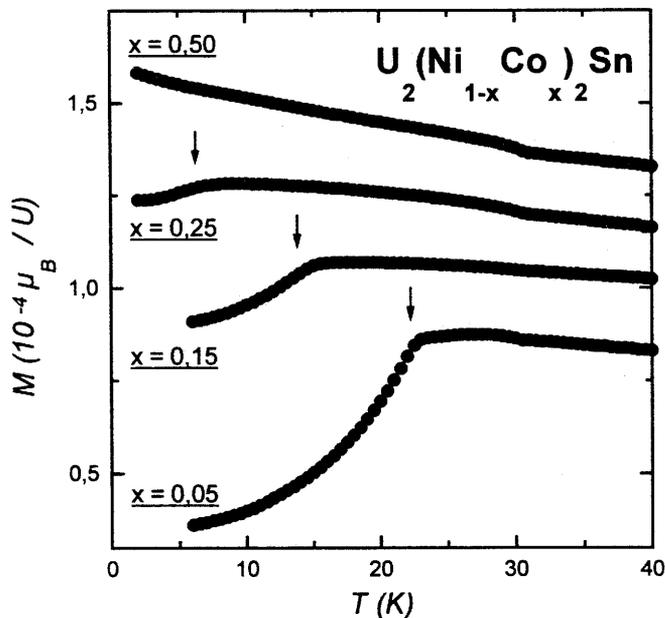


Figure I-14 : Dépendance thermique de l'aimantation de $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$ ($x = 0,05 ; 0,15 ; 0,25$ et $0,50$).

- pour $x = 0,05$ et $x = 0,15$, le maximum prononcé est caractéristique de l'établissement d'un ordre antiferromagnétique. Le point d'inflexion permet de déterminer la température de Néel, respectivement $22,0(1)$ K et $14,0(1)$ K.

- pour $x = 0,25$, la courbe d'aimantation présente un maximum plus large et un point d'inflexion à $T_N = 5,75(5)$ K ;

- pour $x = 0,50$, aucune transition magnétique n'est détectée. L'aimantation augmente d'une manière continue vers les basses températures.

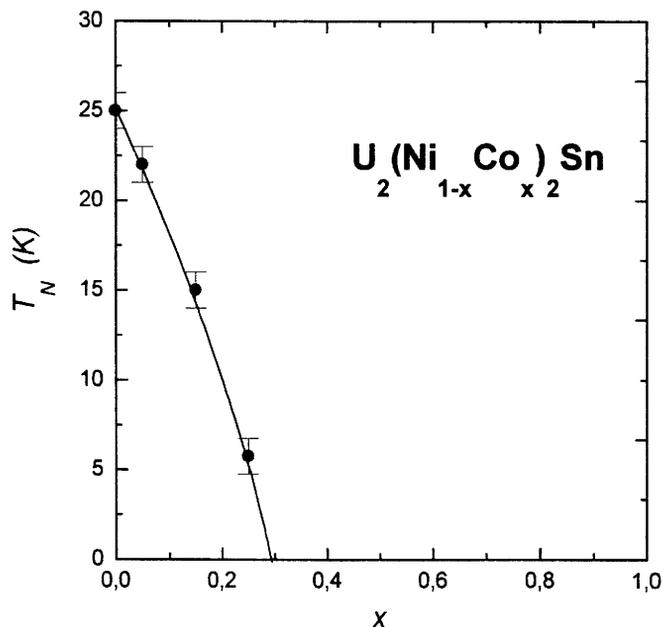


Fig. 15 : Variation en fonction de la composition de la température de Néel de $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$.

L'évolution de T_N en fonction de x est donnée à la figure I-15. Nous constatons la perte de l'antiferromagnétisme autour de $x = 0,30$. Ceci est une conséquence de l'augmentation de l'hybridation $5f(U)$ - $3d(Ni, Co)$ dans cette solution solide.

Comme nous l'avons vu précédemment, les états $5f(U)$ et $3d(Ni)$ sont relativement hybridés à basse température dans U_2Ni_2Sn (§ I-3). La faible valeur du moment magnétique de l'uranium ($M = 1,05(2) \mu_B$) résulte de cette hybridation. Dans ces conditions, la substitution du cobalt au nickel dans ce stannure ternaire entraîne l'augmentation de l'hybridation $5f(U)$ - $3d(Ni, Co)$ puisque les distances interatomiques $d_{U-Ni, Co}$ diminuent (Tableau I-7). L'étude des propriétés magnétiques de la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$ permet d'observer la perte rapide du magnétisme autour de la composition $x = 0,30$, ce qui montre bien l'instabilité des états électroniques de l'uranium dans U_2Ni_2Sn .

I-5- Structures magnétiques des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ ($x = 0 ; 0,25$ et $0,35$)

La solution solide $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ existe pour $0 \leq x \leq 0,44(2)$ [4]. Nous avons étudié les propriétés structurales et magnétiques des composés U_2Pd_2Sn et $U_2Pd_{2,35}Sn_{0,65}$, puis celles d'une composition intermédiaire $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$. Les résultats seront discutés en tenant compte de l'évolution des effets d'hybridation avec la composition.

I-5-a- Synthèse et propriétés structurales

Composition nominale	% atomique			Formule	Phase parasite
	U (%)	Pd (%)	Sn (%)		
2U + 2Pd + 1Sn (recuit)	40,4(5)	40,5(5)	19,1(2)	U_2Pd_2Sn	
2U + 2,25Pd + 0,75Sn (fondu et trempé)	40,1(5)	43,0(5)	16,9(5)	$U_2Pd_{2,12}Sn_{0,88}$	
	37,6(5)	45,7(5)	13,7(5)	$U_2Pd_{2,40}Sn_{0,60}$	
2U + 2,25Pd + 0,75Sn (recuit)	39,9(5)	44,5(5)	15,6(5)	$U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$	
2U + 2,35Pd + 0,65Sn (recuit)	39,2(5)	47,0(5)	13,8(5)	$U_2Pd_{2,35}Sn_{0,65}$	UPd ₃

Tableau I-8 : Analyse chimique des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ ($x = 0 ; 0,25$ et $0,35$).

Les échantillons polycristallins de U_2Pd_2Sn et $U_2Pd_{2,35}Sn_{0,65}$ obtenus par fusion des éléments constitutifs ont été recuits sous vide à 800 °C pendant 15 jours. Leur caractérisation par analyse à l'aide de la microsonde électronique révèle une parfaite homogénéité chimique pour U_2Pd_2Sn , mais des traces de UPd₃ coexistent avec $U_2Pd_{2,35}Sn_{0,65}$ (Tableau I-8).

Notre étude concernant $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$ a été réalisée d'une part sur un échantillon fondu et trempé, et d'autre part sur un produit recuit à 800 °C pendant un mois. L'homogénéité chimique des deux échantillons a été également déterminée par analyse à l'aide de la microsonde électronique (Tableau I-8). L'échantillon fondu montre d'importantes dispersions dans la distribution des atomes de palladium et d'étain, puisque certaines parties présentent la composition $U_2Pd_{2,12}Sn_{0,88}$ et d'autres correspondent à $U_2Pd_{2,40}Sn_{0,60}$. En revanche, l'homogénéité du composé recuit est sensiblement améliorée ; un petit monocristal a été extrait de cet échantillon par fragmentation mécanique.

I-5-a- α - Diffraction des rayons X sur monocristal

L'examen des films Buerger et Weissenberg de ce monocristal confirme que le stannure $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$ cristallise dans une maille quadratique de mode primitif et de classe de Laue 4/mmm. Les seules extinctions systématiques relevées correspondent à $k \neq 2n$ pour les raies $[0kl]$, ce qui est compatible avec les trois groupes d'espace $P4bm$, $P\bar{4}b2$ et $P4/mbm$.

L'enregistrement des intensités des réflexions de diffraction X a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre 4-cercles (CAD 4 Enraf Nonius), en utilisant le rayonnement monochromatique $K\alpha_1$ du molybdène. 3917 réflexions ont été mesurées dans l'espace réciproque correspondant à $-14 \leq h \leq 14$, $-14 \leq k \leq 14$ et $0 \leq l \leq 7$. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation, les réflexions équivalentes ont ensuite été moyennées en accord avec le groupe ponctuel 4/mmm. Ces procédures ont permis d'extraire 375 réflexions indépendantes telles que $F_o > 3\sigma(F_o^2)$ (F_o est le facteur de structure observé). Le facteur de cohérence interne, qui mesure la différence relative entre le facteur de structure de chaque réflexion équivalente avec le facteur de structure moyen de cette série de réflexions, est :

$$R_{int.} = \sum_j \sum_i |F_{o,i,j} - F_{o,j}| / \sum_j F_o = 8,8 \%$$

- où F_o = facteur de structure moyen de chaque réflexion indépendante mesurée.
 $F_{o,j}$ = facteur de structure de la réflexion indépendante observée j.
 $F_{o,i,j}$ = facteur de structure de la réflexion i équivalente à la série de réflexions j.

A partir des positions atomiques publiées pour U_2Pd_2Sn (groupe d'espace $P4/mbm$) [26], la structure cristallographique de $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$ a été affinée à l'aide du programme SHELX 76 [23].

Les atomes U et Pd1 ont été placés respectivement en position 4h et 4g, tandis que l'excès de palladium (atomes Pd2) et les atomes d'étain sont distribués statistiquement sur le site 2a. A ce stade, l'affinement structural révèle alors l'existence d'une densité électronique résiduelle importante ($48,5 \cdot 10^{-6} e^- \cdot pm^{-3}$) localisée au site 4e (0 ; 0 ; ~0,32).

Un résultat similaire a été récemment observé lors de l'étude des propriétés structurales du système $Ce_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ [24] : dans ces stannures, les atomes Pd2 occupent une position "shiftée" 4e, proche de la position normale des atomes d'étain (site 2a).

Les positions atomiques obtenues pour l'échantillon prototype $Ce_2Pd_{2,14}Sn_{0,86}$ ont été utilisées comme paramètres de départ pour l'affinement structural du stannure ternaire à base d'uranium.

Atome	Site	Positions atomiques			Occ.(%)	Agitations thermiques (Å^2)			
		x	y	z		$B_{11}=B_{22}$	B_{33}	B_{12}	$B_{\text{éq.}}$
U	4h	0,1746(1)	0,6746(1)	1/2	100	0,43(1)	0,59(2)	-0,03(2)	0,49(2)
Pd1	4g	0,3707(1)	0,8707(1)	0	100	0,59(2)	0,85(6)	-0,19(3)	0,68(3)
Pd2	4e	0	0	0,318(2)	12,4(4)	0,04(9)*			
Sn	2a	0	0	0	75,2(8)	0,26(3)	0,65(6)		0,39(3)
R = 2,4 % ; R_w = 3,8 %									

* Déplacement isotrope

Tableau I-9 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique de $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$.

Les paramètres structuraux déduits de cet affinement sont rassemblés au tableau I-9. On remarque que le paramètre de déplacement B_{33} de l'étain le long de l'axe \bar{c} est relativement important par rapport aux paramètres B_{11} et B_{22} ; de plus, une densité électronique résiduelle de $3,9 \cdot 10^{-6} \text{ e}^- \cdot \text{pm}^{-3}$ est observée près de cet atome, en $(0 ; 0 ; 0,082)$ très précisément. Ces résultats, semblables à ceux obtenus pour le stannure $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,14}\text{Sn}_{0,86}$ [24], indiquent des écarts considérables dans la position de l'étain. Ces défauts sont directement corrélés à la présence des atomes Pd2 dans ces stannures ternaires. Dans tous les cas, notre étude démontre que les composés $\text{U}_2\text{Pd}_{2+x}\text{Sn}_{1-x}$ et $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2+x}\text{Sn}_{1-x}$ sont isostructuraux.

La structure des stannures $\text{U}_2\text{Pd}_{2+x}\text{Sn}_{1-x}$ est caractérisée par l'existence de deux types de prismes quadratiques $\text{Sn}[\text{U}_8]$ et $\text{Pd2}[\text{U}_8]$ quelque peu différents (Figure I-16 : seule une position possible de l'atome Pd2 est représentée) : l'étain est situé au centre du prisme, mais l'atome Pd2 se décale le long de l'axe \bar{c} pour se positionner près d'une face carrée du prisme.

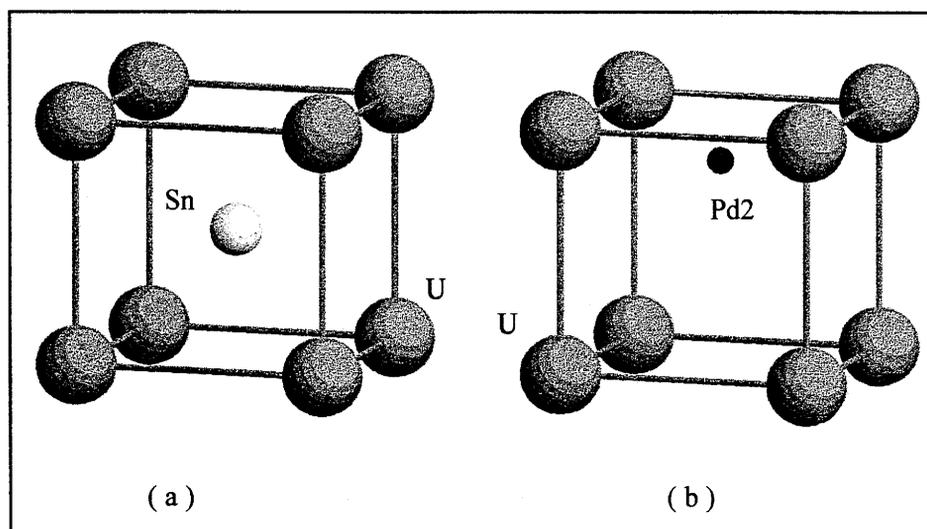


Figure I-16 : Vue en perspective du prisme quadratique $[\text{U}_8]$ occupé par l'atome (a) Sn, et (b) Pd2.

Il est intéressant de noter que dans $\text{U}_2\text{Pd}_{2,25}\text{Sn}_{0,75}$ les plus courtes distances entre les atomes U et Pd1 d'une part, U et Pd2 d'autre part, sont à peu près identiques, à savoir $2,85 \text{ \AA}$ et $2,86 \text{ \AA}$ respectivement (Tableau I-11).

Un exemple similaire de déplacement de l'atome de palladium à l'intérieur du prisme d'uranium a été récemment annoncé dans le composé équiatomique UPdSn [25] cristallisant dans la structure hexagonale de type GaGeLi. Le palladium et l'étain se placent dans un prisme trigonal [U₆], mais les atomes de palladium se décalent par rapport au centre du prisme pour se positionner près d'une de ses faces triangulaires. Les plus courtes distances entre atomes d'uranium et de palladium sont $d_{U-Pd} = 2,94 \text{ \AA}$.

I-5-a-β- Diffraction des neutrons sur poudre de U₂Pd_{2+x}Sn_{1-x}

Les propriétés structurales des stannures recuits ont été étudiées à T = 300 K et T = 1,5 K (3T2 ; λ = 1,227 Å). Les données cristallographiques affinées (paramètres de maille et positions atomiques) et les distances interatomiques sont données aux tableaux I-10 et I-11 respectivement.

Composition (x)		T (K)	Paramètres (Å)		Positions atomiques			Réf.
A	B		a	c	x _U	x _{Pd1}	z _{Pd2}	
0	0	300 ^a	7,603(1)	3,785(1)	0,1757	0,3726		[26]
	0	300	7,610(1)	3,782(1)	0,1766	0,3730		[*]
	0	50	7,588(1)	3,771(1)	0,1766	0,3732		[26]
	0	1,5	7,592(1)	3,770(1)	0,1758	0,3727		[*]
0,25	0,25	300 ^a	7,507(1)	3,884(1)	0,1746	0,3707	0,318	[*]
	0,23	300	7,513(1)	3,895(1)	0,1754	0,3709	0,315	[*]
	0,23	1,5	7,480(1)	3,898(1)	0,1751	0,3710	0,332	[*]
0,35	0,34	300	7,483(1)	3,937(1)	0,1740	0,3708	0,317	[*]
	0,34	1,5	7,452(1)	3,939(1)	0,1739	0,3701	0,317	[*]

[*] Ce travail ; ^a Etude sur monocristal

Tableau I-10 : Paramètres cristallins et positions atomiques des stannures U₂Pd_{2+x}Sn_{1-x} (A et B indiquent respectivement les compositions nominales et affinées).

Ces résultats confirment que U_2Pd_2Sn cristallise dans la version ordonnée de la structure quadratique de type U_3Si_2 . Nos affinements à ces deux températures conduisent au même facteur de confiance $R_{Bragg} = 9,1\%$. Les paramètres de maille diminuent avec la température (Tableau I-10) et la plus courte distance entre deux atomes d'uranium reste orientée suivant l'axe \bar{c} (d_{2U} - Tableau I-11). Cependant, à $T = 1,5\text{ K}$, les plus courtes distances suivant l'axe \bar{c} et dans le plan (\bar{a}, \bar{b}) sont peu différentes ($d_{2U} = 3,770\text{ \AA}$ et $d_{1U} = 3,775\text{ \AA}$).

x	T (K)	Distances interatomiques (Å)						Réf.	
		d_{U-U}			d_{U-Sn}	d_{U-Pd1}			d_{U-Pd2}
		d_{1U}	d_{2U}	d_{4U}	(4)	(2)	(4)		
0	300	3,781	3,785	3,966	3,383	2,840	3,004	[26]	
	300	3,801	3,782	3,966	3,382	2,836	3,009	[*]	
	50	3,790	3,771	3,954	3,372	2,829	3,000	[26]	
	1,5	3,775	3,770	3,960	3,375	2,832	2,997	[*]	
0,25	300 ^a	3,707	3,884	3,920	3,385	2,847	3,015	2,861	[*]
	300	3,727	3,895	3,920	3,388	2,847	3,024	2,864	[*]
	1,5	3,705	3,898	3,904	3,379	2,845	3,015	2,837	[*]
0,35	300	3,683	3,937	3,911	3,394	2,866	3,022	2,858	[*]
	1,5	3,665	3,939	3,895	3,386	2,856	3,038	2,847	[*]

[*] Ce travail ; ^a Etude sur monocristal

Tableau I-11 : Distances interatomiques des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$.

Pour les compositions $x = 0,25$ et $0,35$, nos affinements structuraux ont été réalisés en partant du modèle déterminé auparavant pour le stannure $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$. Les facteurs de confiance obtenus à 300 K et 1,5 K sont de 9,9 % et 8,2 % pour $x = 0,25$; 9,5 % et 8,9 % pour $x = 0,35$.

Quand le taux de palladium augmente, le paramètre a diminue tandis que le paramètre c augmente (Tableau I-10). Ce comportement est directement corrélé à la structure cristalline de ces stannures, décrite comme l'empilement de plans atomiques perpendiculaires à l'axe \bar{c} , avec la séquence - (Pd, Sn) - U - (Pd, Sn) - U - ... (§ I-1-b). Le paramètre a est gouverné par la taille du sous-réseau (Pd, Sn) : le remplacement de l'atome d'étain par l'atome de palladium plus petit entraîne une diminution du paramètre a dans le système $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$. Les distances d_{U-Pd1} contenues dans les prismes trigonaux $[U_6]$ induisent la variation du paramètre c .

Si l'on suit les variations des distances entre atomes d'uranium en fonction de la composition chimique (Tableau I-11), on remarque que la distance d_{2U} située suivant \bar{c} augmente avec x ; au contraire, les distances d_{1U} et d_{4U} dans le plan (\bar{a}, \bar{b}) diminuent quand les atomes Sn sont remplacés par les atomes Pd. Ces changements influencent très certainement la direction de l'hybridation entre atomes d'uranium, et peuvent donc jouer un rôle important dans l'évolution de la structure magnétique de ces composés.

Les distances qui séparent l'uranium des atomes d'étain ou de palladium ne varient que très peu avec la composition (Tableau I-11). Les distances d_{U-Sn} relevées dans le système $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ sont supérieures à celles des autres stannures UPdSn ($d_{U-Sn} = 3,15 \text{ \AA}$) [25] ou USn_3 ($d_{U-Sn} = 3,27 \text{ \AA}$) [27].

En ce qui concerne les distances d_{U-Pd} , elles sont plus courtes que celles observées dans UPdSn et UPd_3 , respectivement $2,94 \text{ \AA}$ et $2,88 \text{ \AA}$. Nous devons donc considérer les effets de l'hybridation $5f(U) - 4d(Pd)$ pour expliquer les propriétés physiques des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$.

I-5-b- Propriétés magnétiques

La variation thermique de l'aimantation mesurée sous un champ appliqué de 0,2 T est présentée aux figures I-17 ($x = 0$ et 0,35) et I-18 ($x = 0,25$).

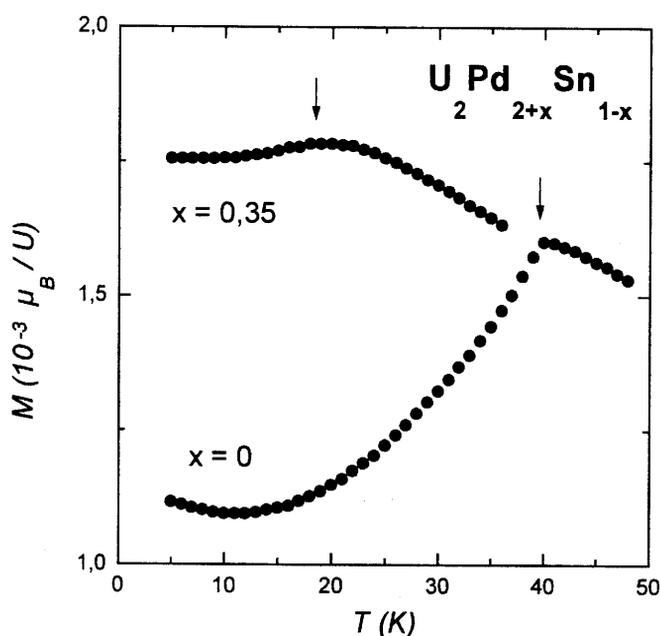


Figure I-17 : Variation thermique de l'aimantation de U₂Pd₂Sn et U₂Pd_{2,35}Sn_{0,65} recuits.

Pour U₂Pd₂Sn, la courbe $M = f(T)$ montre un maximum à 40(1) K caractéristique de l'apparition d'un ordre antiferromagnétique. La température de Néel est en accord avec les valeurs annoncées précédemment [3, 26]. La variation $M = f(T)$ relative à U₂Pd_{2,35}Sn_{0,65} présente autour de $T_N = 18(1)$ K un maximum beaucoup moins bien défini que celui observé pour U₂Pd₂Sn. Cette différence peut être due soit à la présence de défauts atomiques induits par la substitution de l'étain par les atomes Pd₂, soit à l'influence de l'effet Kondo qui augmente avec x comme l'ont suggéré F. Mirambet et al. [4].

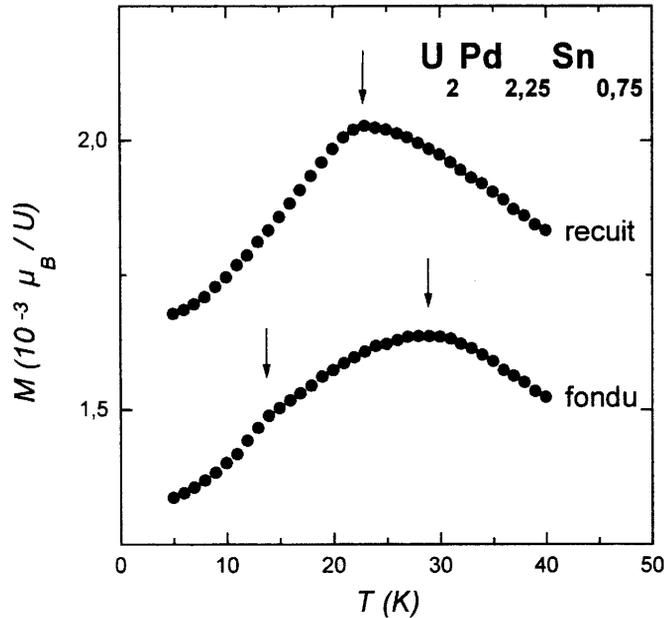


Figure I-18 : Variation thermique de l'aimantation de $\text{U}_2\text{Pd}_{2,25}\text{Sn}_{0,75}$.

La courbe $M = f(T)$ relative à l'échantillon fondu de $\text{U}_2\text{Pd}_{2,25}\text{Sn}_{0,75}$ présente deux anomalies (Figure I-18) : un maximum très large centré autour de 29(1) K et une décroissance plus rapide de l'aimantation vers 13(1) K. Ceci peut s'expliquer par la présence dans cet échantillon des deux compositions $\text{U}_2\text{Pd}_{2,12}\text{Sn}_{0,88}$ et $\text{U}_2\text{Pd}_{2,40}\text{Sn}_{0,60}$ détectées par analyse chimique (Tableau I-8). Dans cet échantillon fondu, la plus basse des deux températures de Néel observées correspond à la valeur obtenue auparavant pour la composition la plus riche en palladium $\text{U}_2\text{Pd}_{2,40}\text{Sn}_{0,60}$ ($T_N = 13$ K) [4].

En revanche, un maximum unique à $T_N = 23(1)$ K est détecté dans le cas de l'échantillon recuit, ce qui montre que ce traitement thermique a permis d'améliorer son homogénéité chimique.

Ces mesures d'aimantation ont confirmé que la température de Néel diminue quand x augmente dans le système $\text{U}_2\text{Pd}_{2+x}\text{Sn}_{1-x}$ [4].

I-5-c- Structures magnétiques

I-5-c- α - Diffraction de neutrons sur poudre

Avant d'essayer de résoudre la structure magnétique, le premier problème est de déterminer le ou les vecteur(s) de propagation, c'est-à-dire trouver sa périodicité. Il faut pour cela indexer les raies magnétiques, ce qui peut être délicat en l'absence de monocristal car une poudre ne donne accès qu'au module des vecteurs réciproques. On utilise alors des méthodes soit graphiques, soit numériques.

▷ U_2Pd_2Sn : la figure I-19 montre les diffractogrammes concernant U_2Pd_2Sn dans les domaines paramagnétique et antiferromagnétique. A $T = 1.5$ K, quatre contributions magnétiques apparaissent, elles peuvent s'indexer dans la maille nucléaire (a, a, c) avec le vecteur de propagation $\vec{k} = (0\ 0\ 0)$ comme étant les réflexions (200), (210), (101) et (111). La paramètre $a = 7,592$ Å étant environ double du paramètre $c = 3,770$ Å, ceci explique la superposition des raies (210) et (101) magnétiques.

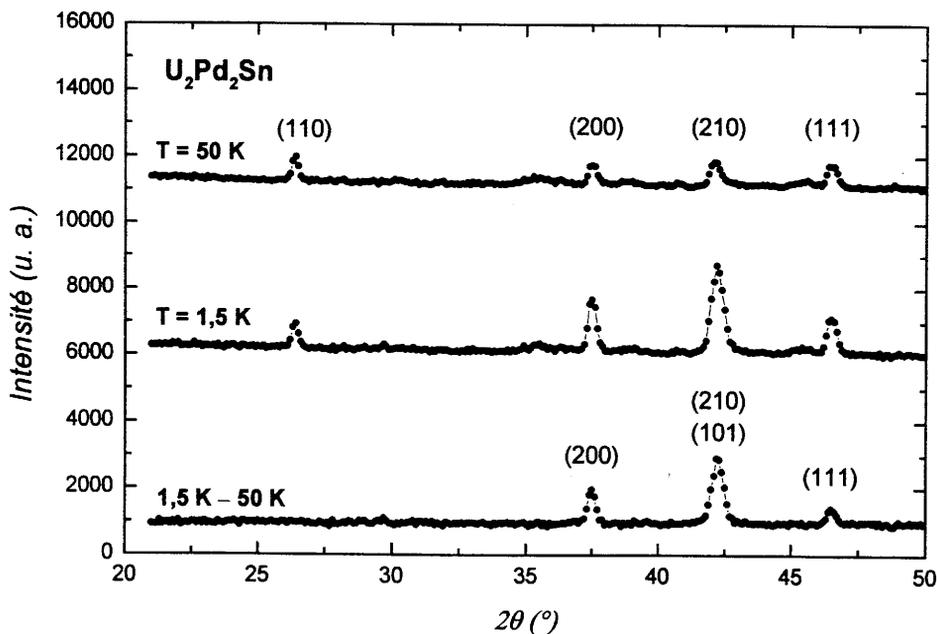


Figure I-19 : Diffractogrammes de neutrons de U_2Pd_2Sn ($T = 50$ K, $T = 1,5$ K et différence).

La figure I-20 montre la variation thermique des intensités intégrées des contributions magnétiques observées en-dessous de T_N , et confirme une température de Néel voisine de 38(1) K.

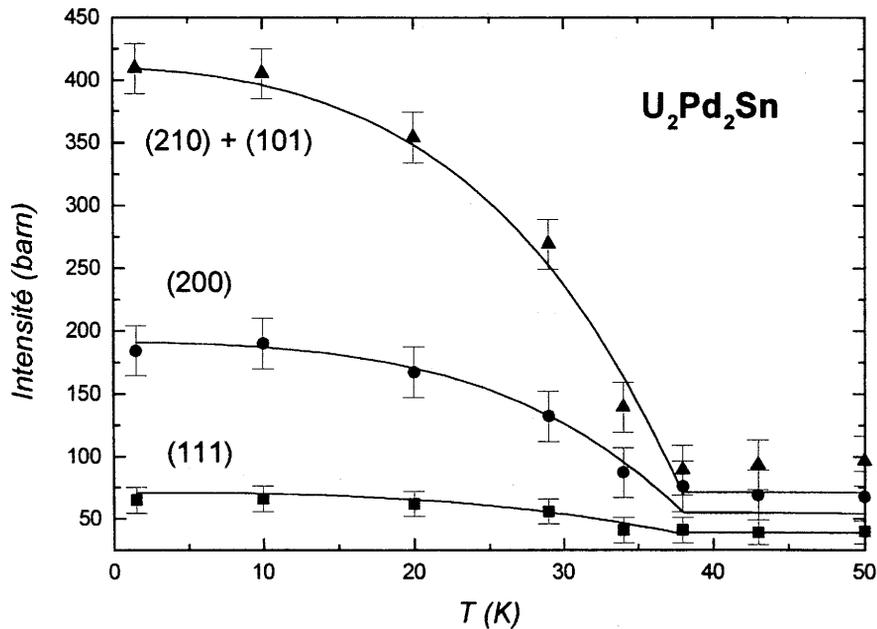


Figure I-20 : Variation thermique des intensités intégrées relatives à U_2Pd_2Sn .

▷ $U_2Pd_{2,35}Sn_{0,65}$: les données brutes relatives à la composition $x = 0,35$ sont reportées à la figure I-21. Elles ont été enregistrées à $T = 25$ K (phase paramagnétique) et $T = 1,5$ K (phase antiferromagnétique). Comme prévu, nous observons la présence de la raie (103) de UPd_3 , composé binaire détecté par notre analyse chimique (Tableau I-8). Le spectre différence (1,5 K - 25 K) montre l'apparition de trois contributions magnétiques, indexées $(1\ 1\ 1/2)$, $(2\ 0\ 1/2)$ et $(2\ 1\ 1/2)$ dans la maille (a, a, c) . La structure magnétique de ce stannure peut donc être décrite à partir du vecteur de propagation $\vec{k} = (0\ 0\ 1/2)$.

La variation thermique de l'intensité intégrée de la réflexion $(2\ 1\ 1/2)$ indique une température de Néel $T_N = 17(1)$ K (Figure I-22), en accord avec la valeur déduite de nos mesures d'aimantation (Figure I-17).

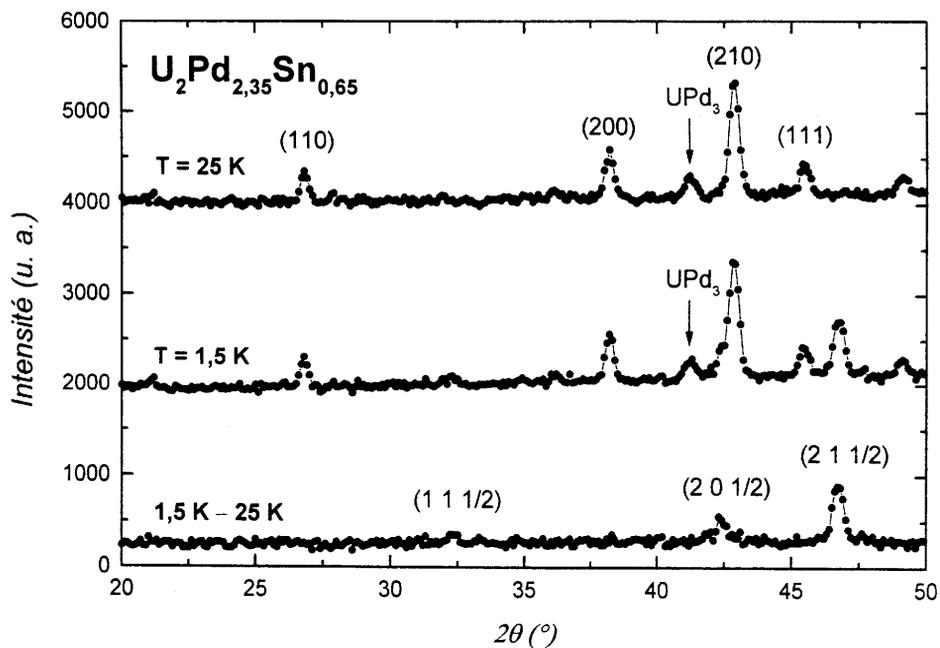


Figure I-21 : Diffractogrammes de neutrons de $U_2Pd_{2.35}Sn_{0.65}$.
($T = 25\text{ K}$, $T = 1,5\text{ K}$ et différence).

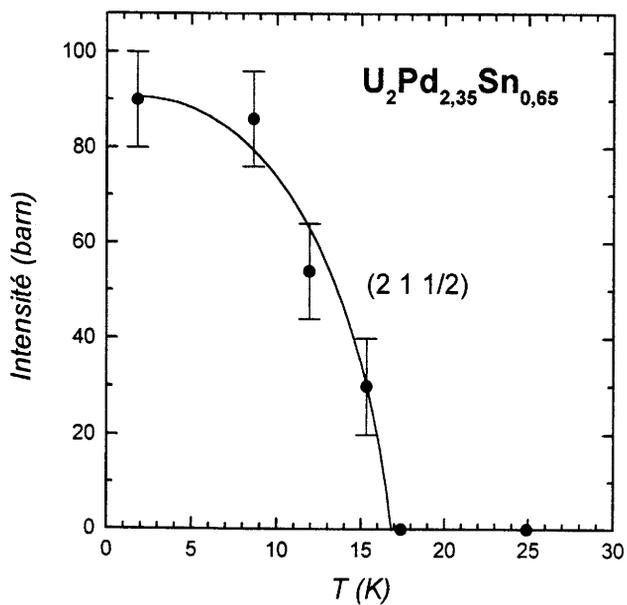


Figure I-22 : Variation thermique de l'intensité intégrée de la réflexion $(2\ 1\ 1/2)$
relative à $U_2Pd_{2.35}Sn_{0.65}$.

▷ $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$: les figures I-23 et I-24 montrent respectivement les diffractogrammes relatifs aux échantillons fondu et recuit.

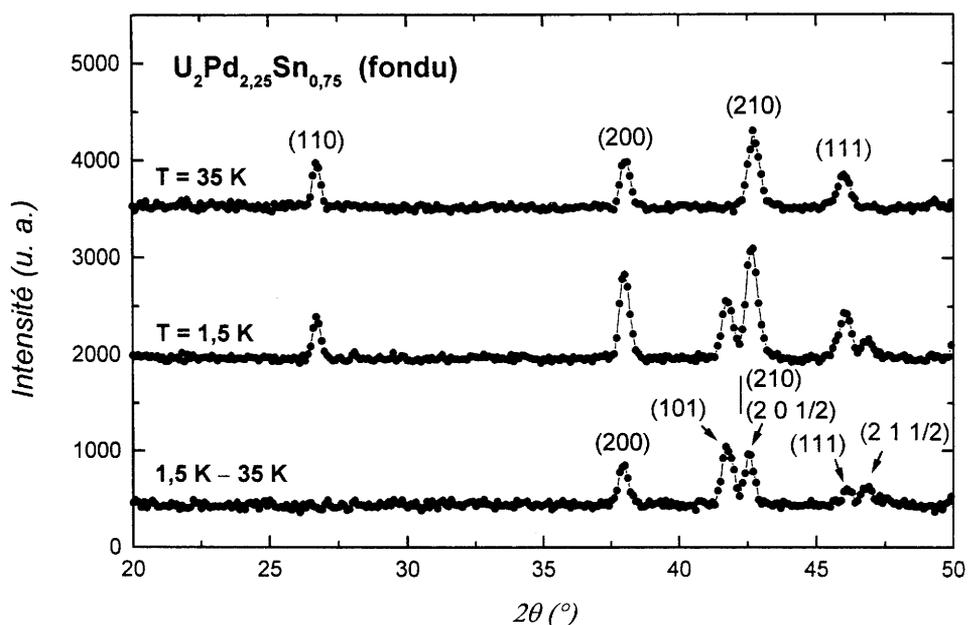


Figure I-23 : Diffractogrammes de neutrons de $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$ fondu ($T = 35$ K, $T = 1,5$ K et différence).

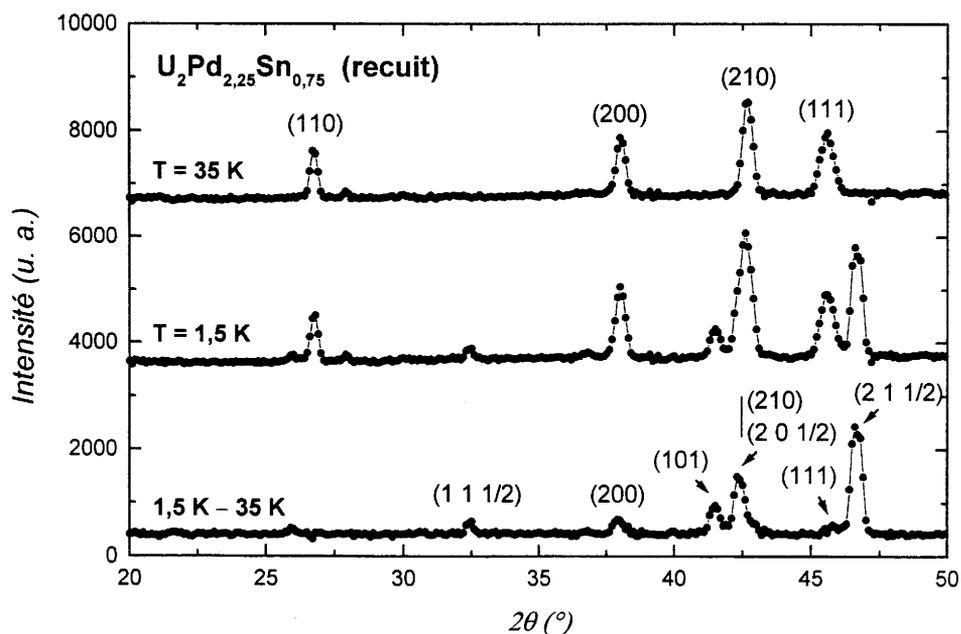


Figure I-24 : Diffractogrammes de neutrons de $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$ recuit ($T = 35$ K, $T = 1,5$ K et différence).

Le spectre différence de l'échantillon fondu présente des contributions magnétiques qu'on ne peut indexer avec un vecteur de propagation unique (Figure I-23). Les réflexions indexées (2 0 0), (1 0 1), (2 1 0) et (1 1 1) sont associées au vecteur $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 0)$ tandis que celles indexées (2 0 1/2) et (2 1 1/2) sont générées par le vecteur $\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$.

Si nous traçons l'évolution thermique de deux réflexions caractéristiques de chaque vecteur \vec{k} (Figure I-25), on observe que le pic magnétique (2 1 1/2) apparaît en-dessous de 14(1) K, alors que celui indexé (1 0 1) se forme vers 28(1) K, sans présenter d'anomalie à 14 K. Etant donné les températures de Néel des compositions $U_2Pd_{2,40}Sn_{0,60}$ ($T_N = 13(1)$ K) et $U_2Pd_{2,12}Sn_{0,88}$ ($T_N = 29(1)$ K) présentes dans cet échantillon (Figure I-18), il est logique de leur attribuer respectivement les vecteurs de propagation \vec{k}_1 et \vec{k}_2 . Ces deux modes magnétiques sont donc indépendants et confirment que l'échantillon fondu est très hétérogène.

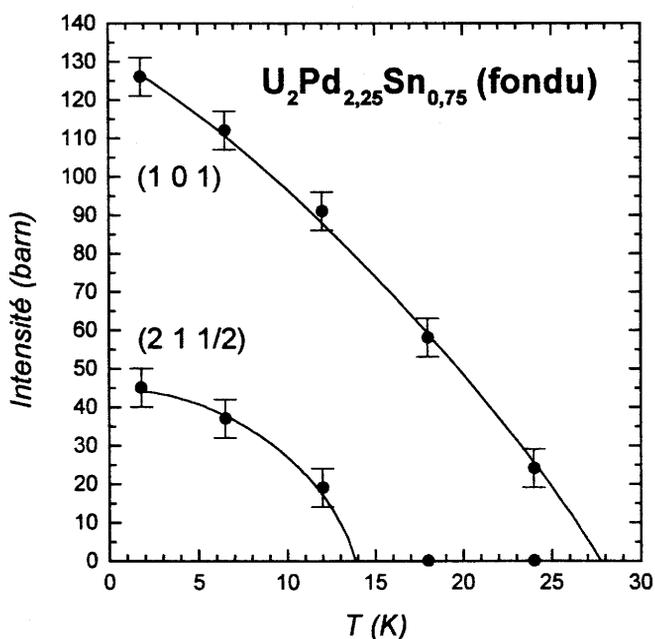


Figure I-25 : Evolution thermique des réflexions (1 0 1) et (2 1 1/2) de $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$ fondu.

L'échantillon $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$ recuit présente également à basse température des contributions magnétiques indexées en considérant la coexistence des deux vecteurs \vec{k}_1 et \vec{k}_2 (Figure I-24).

Si l'on compare son spectre différence avec celui du composé fondu, on constate que d'une manière générale toutes les raies attribuées au vecteur $\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$ sont exaltées par rapport à celles associées au vecteur $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 0)$. Cet effet est clairement illustré par la comparaison des figures I-25 et I-26, donnant l'évolution thermique des réflexions $(1\ 0\ 1)$ et $(2\ 1\ 1/2)$.

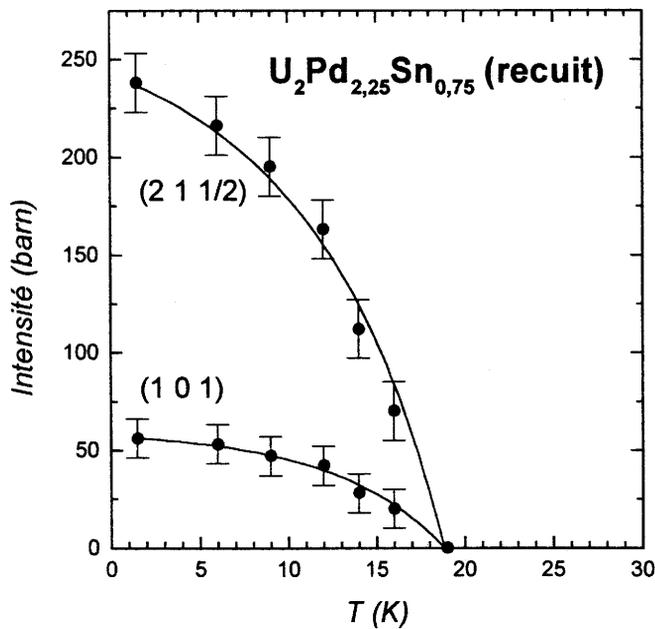


Figure I-26 : Evolution thermique des réflexions $(1\ 0\ 1)$ et $(2\ 1\ 1/2)$ de $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$ recuit.

Il semble donc que l'échantillon recuit de $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$ adopte préférentiellement la structure magnétique de vecteur de propagation $\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$. Cette tendance à présenter un mode unique peut être corrélée à une homogénéité améliorée lors du traitement thermique ; en effet, les deux pics magnétiques $(1\ 0\ 1)$ et $(2\ 1\ 1/2)$ apparaissent maintenant à une même température proche de 19(1) K (Figure I-26). C'est pourquoi nous pensons qu'avec une parfaite homogénéité seules les réflexions associées au vecteur \vec{k}_2 seraient présentes.

Nous avons déterminé les deux vecteurs de propagation $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 0)$ et $\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$ qui permettent d'indexer les raies magnétiques respectives des compositions $x = 0$ et $x = 0,35$. La théorie des groupes peut maintenant nous fournir un ensemble de relations entre les moments portés par les différents atomes d'uranium.

Pour des vecteurs de propagation situés sur des points particuliers de la zone de Brillouin, cette analyse de symétrie peut être effectuée selon deux procédures :

- la première est basée sur la classification des structures magnétiques dans les groupes de Shubnikov [28] ;
- la seconde repose sur l'analyse des représentations irréductibles du groupe du vecteur de propagation et des fonctions de base associées [29]. Nous avons utilisé cette méthode afin de classer systématiquement les différents types de structure possibles, en accord avec le groupe d'espace cristallographique.

*I-5-c-β Théorie de Bertaut relative au groupe d'espace P4/mbm
et aux vecteurs de propagation $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 0)$ et $\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$*

Les deux vecteurs de propagation $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 0)$ et $\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$ sont tous deux invariants suivant les opérations de rotation des seize éléments de symétrie du groupe d'espace P4/mbm. En utilisant les notations de Kovalev [30], nous reportons ces éléments de symétrie ainsi que les représentations irréductibles associées dans le Tableau des Représentations Irréductibles donné en Annexe.

Parmi ces représentations irréductibles, huit d'entre elles sont des représentations à une dimension (Γ_1 à Γ_8), les deux autres sont des représentations à deux dimensions (Γ_9 et Γ_{10}).

La représentation Γ , qui décrit les propriétés de transformation des $4 \times 3 = 12$ composantes des moments magnétiques portés par les quatre atomes d'uranium de la maille unité, est une représentation réductible. En considérant ces moments magnétiques comme des vecteurs axiaux [31], la trace de la matrice de transformation des moments nous donne les caractères de la représentation Γ , qui se réduit de la façon suivante :

. pour $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 0)$: $\Gamma = \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6 + \Gamma_8 + 2 \times \Gamma_9 + \Gamma_{10}$
 . pour $\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$: $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_5 + \Gamma_7 + \Gamma_8 + \Gamma_9 + 2 \times \Gamma_{10}$

La méthode des opérateurs de projection est appliquée aux quatre atomes d'uranium en site 4h :

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
U1	x_U	$1/2 + x_U$	$1/2$
U2	$1 - x_U$	$1/2 - x_U$	$1/2$
U3	$1/2 + x_U$	$1 - x_U$	$1/2$
U4	$1/2 - x_U$	x_U	$1/2$

Elle permet d'obtenir les vecteurs propres de chacune des dix représentations irréductibles Γ_i (Figure I-28) :

. pour $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 0)$:

$$\begin{aligned} \Gamma_3 &= (M_{1x} + M_{1y}) - (M_{2x} + M_{2y}) + (M_{3x} - M_{3y}) - (M_{4x} - M_{4y}) &&= \text{NC}_2 \\ \Gamma_2 &= (M_{1z} + M_{2z} + M_{3z} + M_{4z}) &&= \text{FC} \\ \Gamma_1 &= (M_{1x} - M_{1y}) - (M_{2x} - M_{2y}) - (M_{3x} - M_{3y}) + (M_{4x} + M_{4y}) &&= \text{NC}_3 \\ \Gamma_8 &= (M_{1z} + M_{2z} - M_{3z} - M_{4z}) &&= \text{C}_2 \\ \Gamma_7 &= (M_{1x} + M_{1y}) - (M_{2x} - M_{2y}) + (M_{3x} + M_{3y}) - (M_{4x} + M_{4y}) &&= \text{NC}_4 \\ \Gamma_5 &= (M_{1x} + M_{1y}) - (M_{2x} + M_{2y}) - (M_{3x} - M_{3y}) + (M_{4x} - M_{4y}) &&= \text{NC}_1 \\ \Gamma_{10} &= (M_{1x} + M_{2x}) \pm i (M_{3y} + M_{4y}) \text{ et } (M_{1y} + M_{2y}) \pm i (M_{3x} + M_{4x}) &&= \text{C}_3 \\ \Gamma_9 &= (M_{1z} - M_{2z}) + (M_{3z} - M_{4z}) \text{ et } (M_{1z} - M_{2z}) - (M_{3z} - M_{4z}) &&= \text{C}_1 \end{aligned}$$

Afin de différencier les représentations associées aux deux vecteurs de propagation, nous utiliserons pour le vecteur \vec{k}_1 les notations de A. Purwanto et al. [26] notées ci-dessus en caractères gras (les notations C, FC et NC correspondent respectivement à des représentations Colinéaire, Ferromagnétique Colinéaire et Non Colinéaire).

. pour $\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$ - notations de F. Bourée et al. [7] :

$$\Gamma_1 = (M_{1x} - M_{1y}) - (M_{2x} - M_{2y}) - (M_{3x} - M_{3y}) + (M_{4x} + M_{4y})$$

$$\Gamma_2 = (M_{1z} + M_{2z} + M_{3z} + M_{4z})$$

$$\Gamma_3 = (M_{1x} + M_{1y}) - (M_{2x} + M_{2y}) + (M_{3x} - M_{3y}) - (M_{4x} - M_{4y})$$

$$\Gamma_5 = (M_{1x} + M_{1y}) - (M_{2x} + M_{2y}) - (M_{3x} - M_{3y}) + (M_{4x} - M_{4y})$$

$$\Gamma_7 = (M_{1x} + M_{1y}) - (M_{2x} - M_{2y}) + (M_{3x} + M_{3y}) - (M_{4x} + M_{4y})$$

$$\Gamma_8 = (M_{1z} + M_{2z} - M_{3z} - M_{4z})$$

$$\Gamma_9 = (M_{1z} - M_{2z}) + (M_{3z} - M_{4z}) \text{ et } (M_{1z} - M_{2z}) - (M_{3z} - M_{4z})$$

$$\Gamma_{10} = (M_{1x} + M_{2x}) \pm i(M_{3y} + M_{4y}) \text{ et } (M_{1y} + M_{2y}) \pm i(M_{3x} + M_{4x})$$

Dans le cas de ce vecteur de propagation $\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$, la différence de phase $\varphi = 2\pi \vec{k} \cdot \vec{c}$ entre les moments magnétiques de deux atomes séparés du paramètre c induit que ces moments sont opposés suivant l'axe \vec{c} . En conséquence, toutes les structures magnétiques associées au vecteur $\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$ présentent une séquence alternée $+ - + -$ des moments magnétiques le long de l'axe \vec{c} .

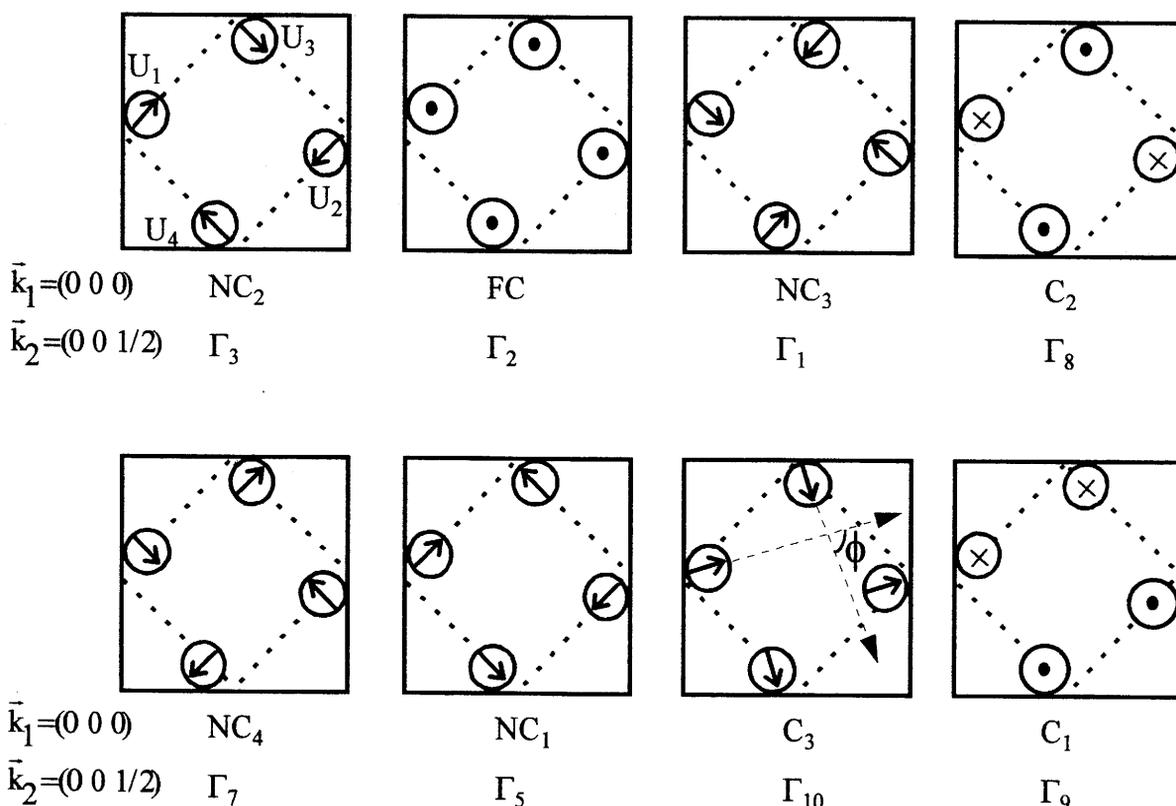


Figure I-28 : Structures magnétiques issues de l'analyse de symétrie (groupe d'espace P4/mbm-site (4h)) pour les vecteurs de propagation $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 0)$ et $\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$.

Dans les deux modèles C_3 (\vec{k}_1) et Γ_{10} (\vec{k}_2), toute solution dans le plan de base (\vec{a}, \vec{b}) qui respecte les deux conditions $\vec{M}_1 = \vec{M}_2$ et $\vec{M}_3 = \vec{M}_4$ est acceptable par la théorie des groupes ; l'angle ϕ de la figure I-28 ne peut être déterminé que par l'expérience.

Le tableau I-12 montre la correspondance entre les représentations irréductibles associées aux deux vecteurs \vec{k}_1 et \vec{k}_2 :

$\vec{k}_1 = (0\ 0\ 0)$	$\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$
NC ₂	Γ_3
FC	Γ_2
NC ₃	Γ_1
C ₂	Γ_8
NC ₄	Γ_7
NC ₁	Γ_5
C ₃	Γ_{10}
C ₁	Γ_9

Tableau I-12 : Représentations irréductibles pour les vecteurs de propagation $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 0)$ et $\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$.

Le résultat de cette analyse est un ensemble de modèles possibles que l'on peut tester successivement, dans le but de sélectionner celui qui offre le meilleur accord entre les spectres de diffraction observés et calculés. Cette méthode s'est avérée efficace pour résoudre les structures magnétiques présentées ci-dessous.

I-5-c-γ Discussion sur les structures magnétiques de $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$,
 U_2Ni_2X ($X = In, Sn$) et U_2Rh_2Sn

▷ **U_2Pd_2Sn** Les réflexions magnétiques observées à $T = 1,5$ K (Figure I-19) s'indexent en utilisant un vecteur de propagation $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 0)$. Nous avons calculé leurs intensités dans toutes les représentations Γ_i possibles (Tableau I-13). La comparaison des intensités observées et calculées fait ressortir deux modèles équiprobables NC_1 et NC_2 , qui conduisent à des facteurs de confiance R_M voisins (8,3 % et 9,5 % respectivement). Ces deux représentations décrivent des structures magnétiques dont les moments portés par l'uranium sont dirigés dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) (Figure I-29).

h k l	$I_{obs.}$ (barn)	$I_{calc.}$ (barn)							
		NC_2	FC	NC_3	C_2	NC_4	NC_1	C_3 ($\phi=\pi$)	C_1
2 0 0	184(14)	0	69,1	141,7	0	0	182,7	0	147,3
2 1 0	157(12)	119,7	120,5	28,6	1,5	1,8	145,6	5,5	119,2
1 0 1	253(16)	285,9	0	165,3	0,8	226,4	212,3	25,8	55,5
1 1 1	65(8)	62,0	11,9	66,7	3,4	73,3	57,4	62,8	23,1
M (μ_B/U)		2,4(1)	1,8(2)	2,0(1)	0,4(3)	2,1(1)	2,20(5)	1,1(2)	2,0(2)
R_M (%)		9,5	26,9	39,3	46,6	42,6	8,3	59,3	46,4

Tableau I-13 : Intensités magnétiques observées et calculées ($T = 1,5$ K) pour toutes les représentations Γ_i relatives à U_2Pd_2Sn .

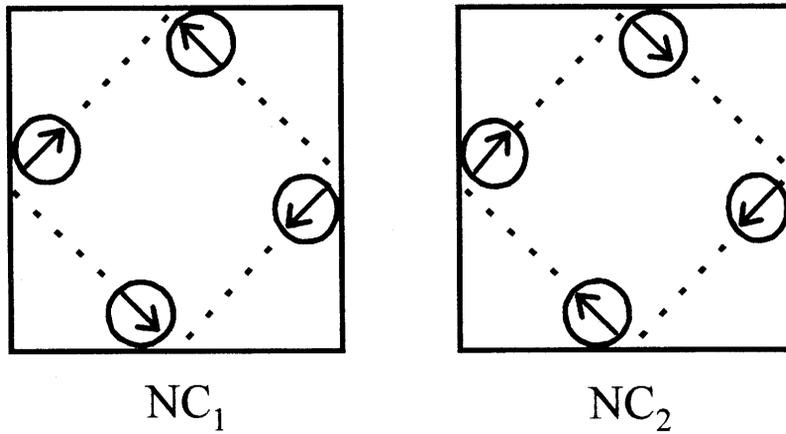


Figure I-29 : Structures magnétiques NC_1 et NC_2 associées au vecteur $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 0)$ et représentées dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

La présence de la raie magnétique (200) dans le diffractogramme de U_2Pd_2Sn (Figure I-19) nous permet de choisir entre ces deux modèles : le modèle NC_2 , qui ne génère pas cette réflexion (Tableau I-13), est à éliminer [9, 26].

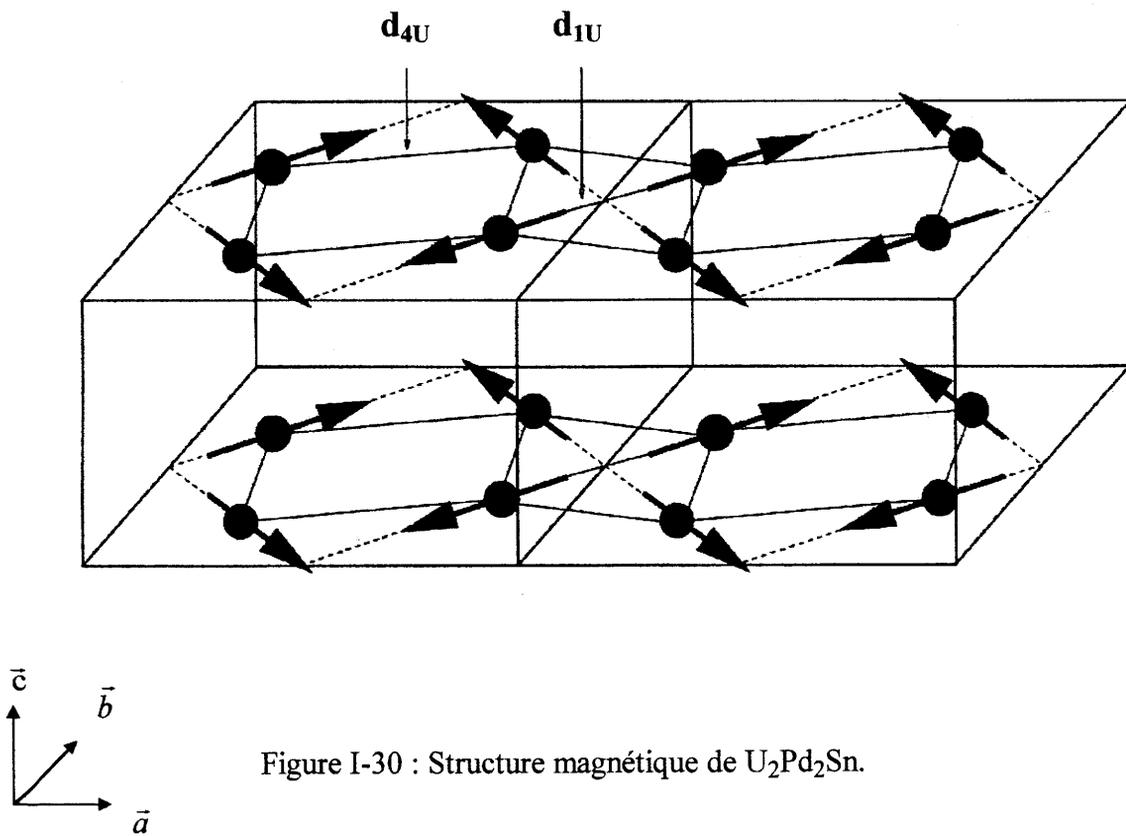


Figure I-30 : Structure magnétique de U_2Pd_2Sn .

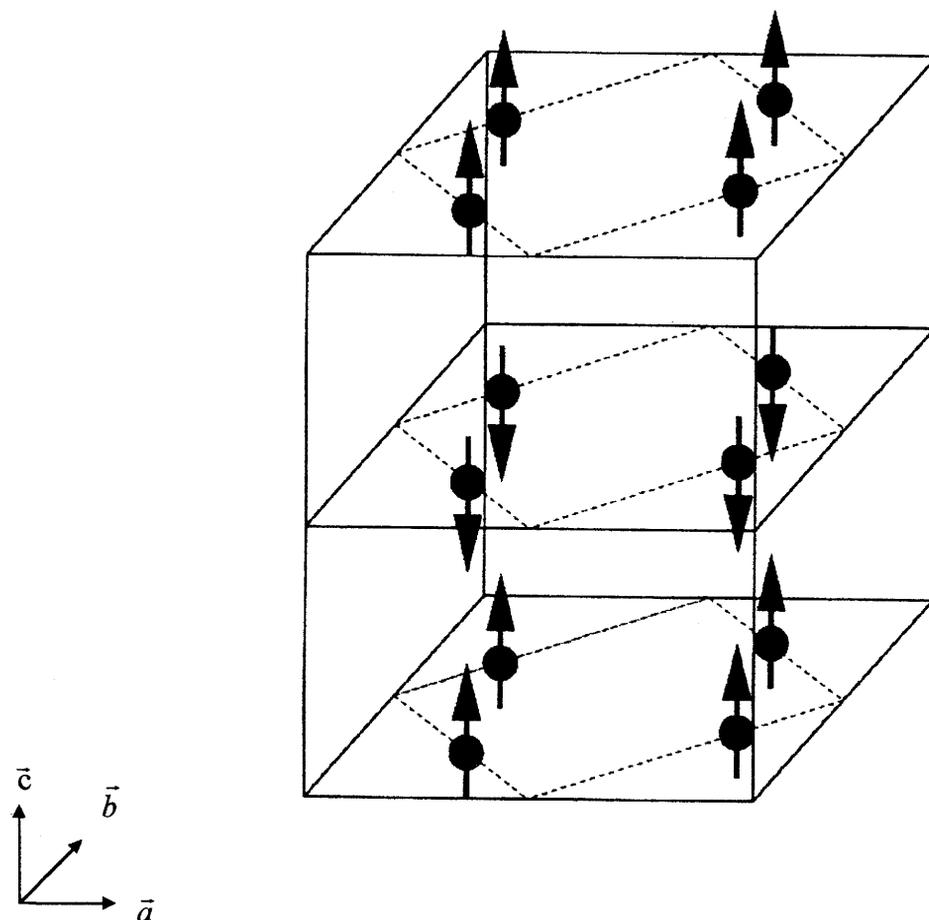
Dans cette structure antiferromagnétique (Figure I-30), les moments de l'uranium forment un arrangement canté le long des directions $[1\ 1\ 0]$ et $[1\ \bar{1}\ 0]$. Comme le laissent prévoir les effets de magnétostriction observés (§ I-2), les interactions sont antiferromagnétiques dans le plan (\bar{a}, \bar{b}) suivant les distances courtes d_{1U} , et purement ferromagnétiques le long de l'axe \bar{c} (distance d_{2U}).

Le moment magnétique de l'uranium ($2,20(5)\ \mu_B$ à 1,5 K) est comparable à celui déterminé dans le composé antiferromagnétique UPdSn ($2,05(13)\ \mu_B$ à 13 K) [25]. Cette valeur suggère un caractère relativement localisé des états 5f de l'uranium dans U_2Pd_2Sn [32], comme le prévoit le calcul de la structure électronique de ce stannure (§ I-3).

▷ $U_2Pd_{2,35}Sn_{0,65}$ Trois contributions magnétiques sont observées à basse température ; elles sont relatives au vecteur $\bar{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$. Le tableau I-14 donne leurs intensités calculées dans toutes les représentations Γ_i autorisées par la théorie des groupes. La comparaison avec les intensités observées indique sans ambiguïté que $U_2Pd_{2,35}Sn_{0,65}$ adopte le modèle magnétique Γ_2 . Le facteur de confiance obtenu avec l'affinement à $T = 1,5\ K$ vaut $R_M = 8,2\ \%$. Dans cette structure, représentée à la figure I-31, les moments magnétiques de l'uranium sont dirigés le long de l'axe \bar{c} et forment un empilement de plans (001) ferromagnétiques suivant la séquence $+ - + - + -$.

h k l	$I_{obs.}$ (barn)	$I_{calc.}$ (barn)							
		Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_5	Γ_7	Γ_8	Γ_9	$\Gamma_{10}(\phi=\pi)$
1 1 1/2	6(2)	5,6	8,2	0,5	2,7	1,2	6,9	4,4	8,3
2 0 1/2	40(6)	8,8	45,2	0,5	13,3	0,4	0	8,1	0
2 1 1/2	90(9)	1,5	87,4	1,3	7,3	0,2	0,2	5,8	0,7
M (μ_B/U)		0,8(3)	0,90(2)	0,4(3)	1,0(2)	0,3(3)	0,5(4)	0,8(2)	0,5(4)
R_M (%)		92,1	8,2	97,8	93,0	95,5	92,3	93,6	96,6

Tableau I-14 : Intensités magnétiques observées et calculées ($T = 1,5\ K$) pour toutes les représentations Γ_j relatives à $U_2Pd_{2,35}Sn_{0,65}$.

Figure I-31 : Structure magnétique de $U_2Pd_{2,35}Sn_{0,65}$.

A $T = 1,5$ K, les moments portés par l'uranium ($0,90(2) \mu_B$) sont faibles par rapport à ceux observés dans U_2Pd_2Sn ($2,20(5) \mu_B / U$). Cette réduction brutale du moment avec le taux de substitution doit être reliée à la force de l'hybridation $5f(U)-4d(Pd)$. En effet, le remplacement des atomes d'étain par ceux de palladium dans $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ entraîne l'apparition de distances courtes d_{U-Pd2} , du même ordre de grandeur que les distances d_{U-Pd1} (Tableau I-11); le nombre d'atomes de palladium entourant l'uranium passe de 6 (6 atomes Pd1) pour $x=0$ à 6,7 (6 atomes Pd1 + 0,7 atome Pd2) pour $x=0,35$. Cette augmentation du nombre de voisins accentue l'hybridation $5f(U)-4d(Pd)$ et explique la diminution du moment porté par l'uranium dans $U_2Pd_{2,35}Sn_{0,65}$.

▷ $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$ la comparaison des diffractogrammes de neutrons des composés fondu (Figure I-23) et recuit (Figure I-24) a montré que le traitement thermique favorise l'apparition des réflexions relatives à $\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$. Dans le cas d'un échantillon parfaitement homogène, le stannure $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$ adopte la même structure magnétique axiale que $U_2Pd_{2,35}Sn_{0,65}$ (Figure I-31). Ceci signifie que les moments portés par l'uranium dans $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$ s'orientent perpendiculairement aux distances courtes d_{1U} (Tableau I-11).

X = Sn	<p>U_2Co_2Sn</p> <p>Fluctuations de spins [19]</p>	<p>U_2Ni_2Sn $T_N = 25$ K [7]</p> <p>$M_{ord.} = 1,05(2) \mu_B / U$ $\vec{k} = (0\ 0\ 1/2)$ Structure Γ_{10}</p>	M = 3d
	<p>U_2Rh_2Sn $T_N = 28$ K [8]</p> <p>$M_{ord.} = 0,53(2) \mu_B / U$ $\vec{k} = (0\ 0\ 1/2)$ Structure Γ_8</p>	<p>U_2Pd_2Sn $T_N = 40$ K [9]</p> <p>$M_{ord.} = 2,20(5) \mu_B / U$ $\vec{k} = (0\ 0\ 0)$ Structure NC_1</p>	M = 4d
X = In	<p>U_2Co_2In</p> <p>Paramagnétique de Pauli [19]</p>	<p>U_2Ni_2In $T_N = 15$ K [33]</p> <p>$M_{ord.} = 0,85(5) \mu_B / U$ $\vec{k} = (0\ 0\ 1/2)$ Structure Γ_3</p>	M = 3d
	<p>U_2Rh_2In</p> <p>Fluctuations de spins [19]</p>	<p>U_2Pd_2In $T_N = 31$ K [33]</p> <p>$M_{ord.} = 1,55(5) \mu_B / U$ $\vec{k} = (0\ 0\ 0)$ Structure NC_1</p>	M = 4d

Tableau I-15 : Structures magnétiques des composés U_2M_2X (X = In, Sn).

Le tableau I-15, qui regroupe les structures magnétiques connues des composés U_2M_2X ($X = In, Sn$), confirme que dans les séries 3d ($Co \rightarrow Ni$) et 4d ($Rh \rightarrow Pd$) l'augmentation du nombre d'électrons d de l'élément M permet une diminution de l'hybridation $5f(U) - nd(M)$ responsable de l'amplitude du moment magnétique de l'uranium.

Les propriétés magnétiques des composés à base de cobalt (Tableau I-15) s'expliquent d'une part par l'existence de courtes distances d_{2U} , proches de la distance critique de Hill ; d'autre part, les modèles de bandes calculés pour U_2Co_2Sn [15] et U_2Co_2In [34] montrent une hybridation importante $5f(U) - 3d(Co)$ responsable de l'absence de moment sur l'uranium.

Dans U_2Ni_2Sn et U_2Ni_2In , les distances d_{U-Ni} sont peu compressées [35] et permettent à un ordre magnétique de s'établir. Cependant, les propriétés structurales à basse température de U_2Ni_2Sn montrent que ce stannure a un comportement très particulier : l'hybridation $5f(U) - 3d(Ni)$ s'accroît quand la température diminue, ce qui explique le faible moment porté par l'uranium (§ I-3).

L'étude de $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ ($x = 0 ; 0,25$ et $0,35$) montre que, dans cette solution solide, les moments de l'uranium se dirigent perpendiculairement aux distances d_{U-U} les plus courtes, conformément à la règle empirique établie à partir des composés équiatomiques UMX [36]. Il est cependant impossible de généraliser cette règle à la famille U_2M_2X puisque les stannures U_2Ni_2Sn [7] et U_2Rh_2Sn [8] ne la respectent pas. Quand la composition augmente dans $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$, les atomes de palladium entourant l'uranium sont plus nombreux, ce qui a pour effet de réduire l'amplitude du moment magnétique via l'hybridation $5f(U) - 4d(Pd)$. Dans d'autres composés intermétalliques, cette hybridation induit également des échanges électroniques entre l'uranium et le métal de transition, comme le montre l'étude du composé équiatomique $URhAl$ [37, 38] dans lequel l'uranium et le rhodium sont tous deux porteurs d'un moment magnétique. Il est à noter que nous n'avons pas détecté de moment significatif sur l'élément de transition dans les stannures U_2M_2Sn .

I-6- Propriétés magnétiques de la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$

Comme nous l'avons vu précédemment, le remplacement du nickel par le cobalt dans $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$ permet d'augmenter l'hybridation $5f(U)-3d(Ni, Co)$ et donc de supprimer l'ordre magnétique à longue distance. Au contraire, dans le système $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$, la substitution du palladium au nickel doit permettre d'augmenter les distances d_{U-M} et ainsi diminuer l'hybridation $5f(U)-nd(Ni, Pd)$. Nous pourrions aussi étudier le passage d'une structure magnétique colinéaire de vecteur de propagation $\vec{k} = (0\ 0\ 1/2)$ dans le cas de U_2Ni_2Sn à un arrangement non-colinéaire des moments magnétiques dans U_2Pd_2Sn [$\vec{k} = (0\ 0\ 0)$].

I-6-a- Propriétés structurales

x	a (Å)	c (Å)	d_{1U} (Å)	d_{2U} (Å)	d_{4U} (Å)	d_{U-M}	T_N (K)
0	7,2690(2)	3,6929(1)	3,577(1)	3,6929(1)	3,799(1)	2,756(1)	25(1)
0,05	7,287(1)	3,697(1)	3,588(1)	3,697(1)	3,808(1)	2,760(1)	22(1)
0,15	7,330(1)	3,706(1)	3,614(1)	3,706(1)	3,829(1)	2,771(1)	17(1)
0,25	7,360(1)	3,715(1)	3,633(1)	3,715(1)	3,844(1)	2,778(1)	13(1)
0,30	7,379(1)	3,718(1)	3,644(1)	3,718(1)	3,854(1)	2,782(1)	11,5(5)
0,35	7,398(1)	3,722(1)	3,656(1)	3,722(1)	3,863(1)	2,787(1)	12(1)
0,42	7,418(1)	3,726(1)	3,668(1)	3,726(1)	3,873(1)	2,792(1)	17(1)
0,50	7,451(1)	3,736(1)	3,688(1)	3,736(1)	3,890(1)	2,800(1)	24(1)
0,75	7,535(1)	3,757(1)	3,740(1)	3,757(1)	3,931(1)	2,821(1)	37,5(5)
1	7,6125(3)	3,7835(2)	3,790(1)	3,7835(2)	3,970(1)	2,842(1)	42(1)

Tableau I-16 : Données cristallographiques et magnétiques ($T = 300$ K) relatives à la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$ (seules les plus courtes distances d_{U-M} sont mentionnées).

Le tableau I-16 présente les données cristallographiques et magnétiques des stannures $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$ ($0 \leq x \leq 1$). Nous constatons que les deux paramètres cristallins a et c augmentent continûment avec la composition. Le remplacement des atomes de nickel ($r = 1,246 \text{ \AA}$) par des atomes plus gros de palladium ($r = 1,376 \text{ \AA}$) explique cette évolution.

I-6-b- Propriétés électriques

La variation thermique de la résistivité électrique réduite des stannures $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$ est présentée aux figures I-32-a ($x = 0,05 ; 0,15$ et $0,25$) et I-32-b ($x = 0,30 ; 0,42$ et $0,75$).

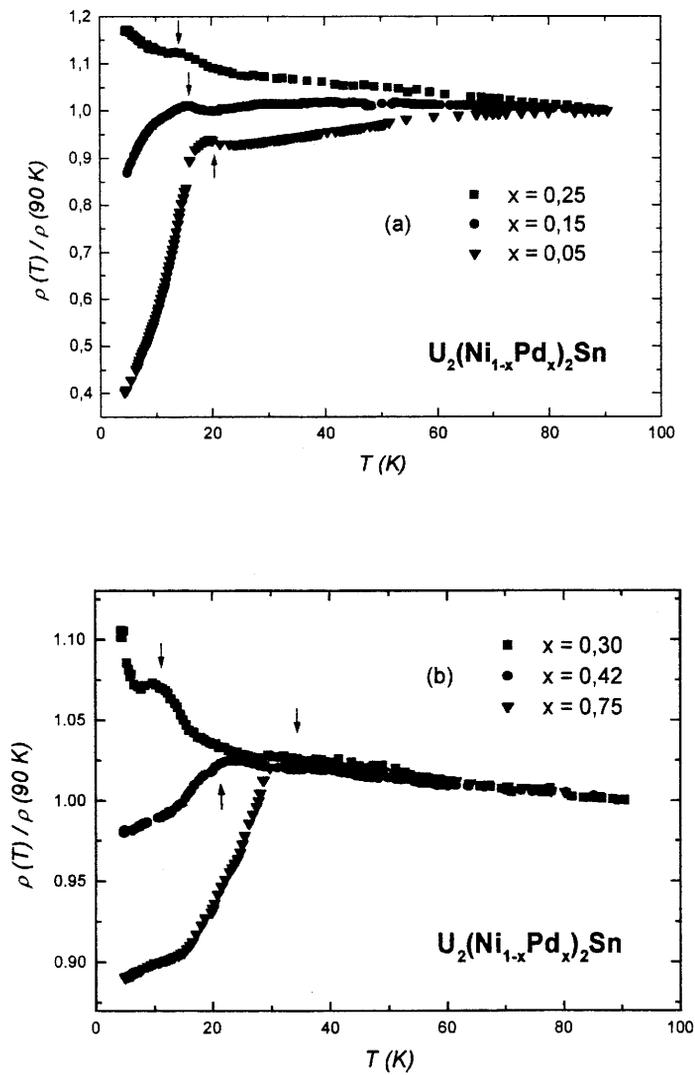


Figure I-32 : Variation thermique de la résistivité électrique réduite $\rho(T) / \rho(90 \text{ K})$ de la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$.

Ces variations présentent des changements intéressants en fonction de la composition. Une chute brutale de la résistivité suggérant l'apparition d'un ordre magnétique apparaît respectivement au-dessous de 22 K et 17 K pour $x = 0,05$ et $0,15$. Pour la composition $x = 0,25$ (Figure I-32-a), la courbe présente un faible épaulement à $T = 13$ K, suivi à plus basse température d'une remontée de la résistivité. La courbe de la composition $x = 0,30$ montre autour de 12 K un épaulement beaucoup plus prononcé. En revanche, la résistivité des compositions $x = 0,42$ et $0,75$ diminue brutalement, respectivement au-dessous de 20 K et 35 K.

I - 6 - c - Propriétés magnétiques

La dépendance de l'aimantation de $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$ en fonction de la température, mesurée sous un champ de 0,1 T, est présentée aux figures I-33-a ($x = 0,05 ; 0,15$ et $0,25$) et I-33-b ($x = 0,30 ; 0,42$ et $0,75$).

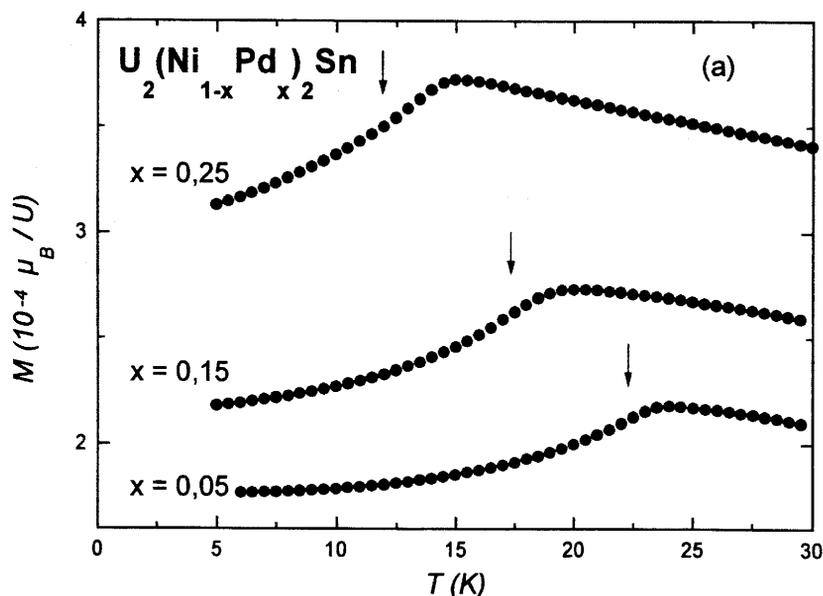


Figure I-33-a : Dépendance thermique de l'aimantation de la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$ ($x = 0,05 ; 0,15$ et $0,25$).

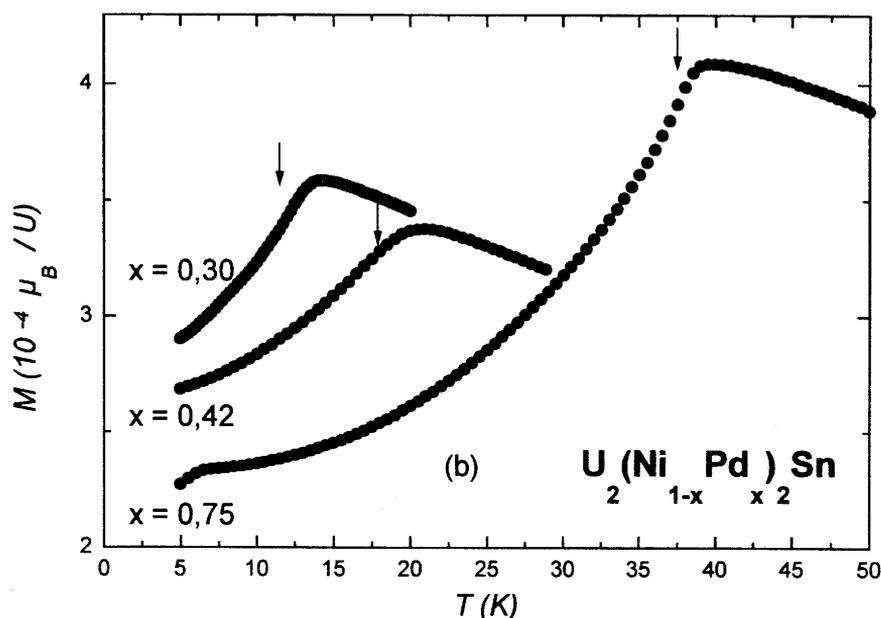


Figure I-33-b : Dépendance thermique de l'aimantation de la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$ ($x = 0,30 ; 0,42$ et $0,75$).

Pour toutes les compositions étudiées, la courbe $M = f(T)$ montre un maximum caractéristique de l'établissement d'un ordre antiferromagnétique. La température à laquelle celui-ci apparaît permet de distinguer deux domaines de composition :

- pour $0 \leq x \leq 0,30$, le maximum se déplace vers les basses températures lorsque x augmente ;
- pour $0,30 < x \leq 1$, la température à laquelle ce maximum apparaît augmente avec x .

Les températures de Néel, déterminées à partir du point d'inflexion des courbes $M = f(T)$, sont reportées au tableau I-16. La variation de T_N en fonction de la composition, présentée à la figure I-34, révèle que celle-ci passe par un minimum pour $x \sim 0,30$.

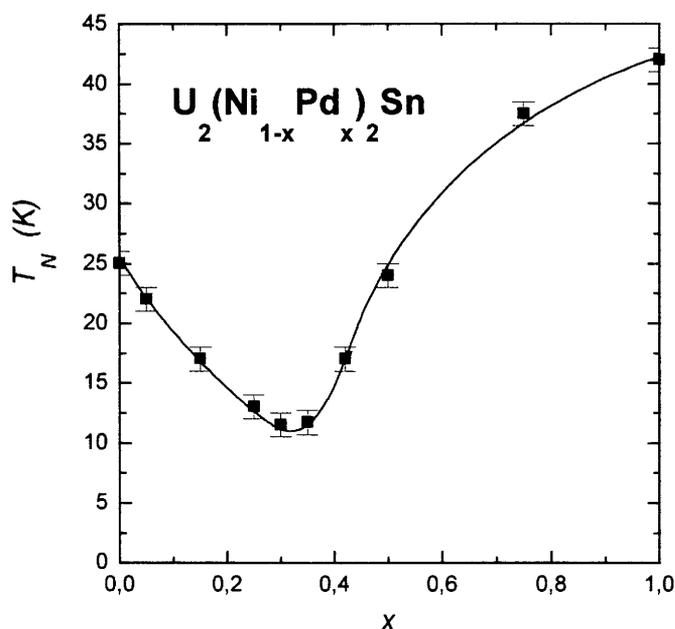


Figure I-34 : Variation de T_N en fonction de la composition pour $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$.

Pour conclure, nous avons pu constater que contrairement aux mesures d'aimantation, l'ordre antiferromagnétique des compositions voisines de $x = 0,30$ n'est pas clairement montré par les variations de résistivité électrique (Figure I-32). Nous savons que l'homogénéité des échantillons a une influence importante sur les propriétés électriques des solutions solides étudiées ; en conséquence, une distribution inhomogène des atomes de nickel et de palladium pourrait expliquer qu'aucune chute brutale ne soit observée en-dessous de T_N dans les courbes $\rho = f(T)$ des compositions $x = 0,25$ et $0,30$.

Cette étude des propriétés magnétiques du système $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$ a donc mis en évidence une anomalie dans la courbe $T_N = f(x)$.

Dans le paragraphe suivant (§ I-6-d), nous calculerons l'évolution des intégrales d'échange en fonction de x , pour tenter d'expliquer cette anomalie à l'aide d'un modèle d'interactions de type RKKY.

De plus, étant donné que le stannure $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$ possède la température de Néel la plus basse dans ce système, nous l'avons étudié par diffraction de neutrons.

I-6-d- Application du modèle d'interactions magnétiques de type RKKY

Le but de cette étude théorique est d'interpréter le minimum de la courbe $T_N = f(x)$ sur la base de la théorie RKKY [39-41], étendue au cas anisotrope en considérant une surface de Fermi non-sphérique.

L'intégrale d'échange RKKY entre atomes d'uranium peut se calculer en fonction du vecteur d'onde de Fermi \vec{k}_F . Pour chaque modèle Γ_i prévu par la théorie des groupes relative aux vecteurs de propagation $\vec{k} = (0\ 0\ 0)$ pour U_2Pd_2Sn [9, 26] et $\vec{k} = (0\ 0\ 1/2)$ pour U_2Ni_2Sn [7], nous pouvons donc calculer l'énergie du système en fonction de \vec{k}_F .

Dans la structure cristalline, les moments magnétiques dus aux électrons non-appariés des atomes d'uranium sont en interaction. L'énergie totale d'échange E dépend de l'orientation mutuelle de ces moments. Elle peut s'écrire sous la forme d'un potentiel chimique d'Heisenberg :

$$E = -\sum_{i,j} J_{ij} \vec{M}_i \cdot \vec{M}_j \quad (1)$$

où J_{ij} est l'intégrale d'échange entre les moments magnétiques \vec{M}_i et \vec{M}_j des atomes d'uranium i et j .

Les intégrales d'échange sont calculées en considérant les électrons de conduction parfaitement libres. Ils sont donc représentés par l'Hamiltonien :

$$H = \frac{\hat{p}_x^2}{2m_x} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m_y} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m_z} \quad (2)$$

qui prend en compte l'anisotropie de la masse de l'électron dans la bande de conduction.

En accord avec la structure quadratique adoptée par les deux stannures U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn , nous considérons une anisotropie uniaxiale. Celle-ci est introduite au niveau de la masse de l'électron et nous admettons que $m_x = m_y = m \neq m_z$, où la direction z est celle de l'axe quadratique.

Le changement de variable $z = z' \sqrt{m/m_z}$ transforme l'équation (2) en un Hamiltonien isotrope :

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m}$$

à partir duquel l'intégrale d'échange RKKY isotrope est déduite.

Dans ces conditions, l'intégrale d'échange correspondant à l'interaction RKKY anisotrope telle que nous l'avons introduite est définie par l'équation classique :

$$J_{ij} = J(k_F, R'_{ij}) = \frac{9\pi}{4} \frac{n_0^2}{E_F} j_{sf}^2 \left(\frac{\sin(2k_F R'_{ij}) - (2k_F R'_{ij}) \cos(2k_F R'_{ij})}{(2k_F R'_{ij})^4} \right) \quad (3)$$

$$\text{où } R'_{ij} = \sqrt{R_{ijx}^2 + R_{ijy}^2 + \frac{m_z}{m} R_{ijz}^2}$$

- . R_{ijx} , R_{ijy} et R_{ijz} : projections des distances interatomiques R_{ij} entre les atomes U_i et U_j suivant les axes a , b et c respectivement.
- . \vec{k}_F : vecteur d'onde de Fermi.
- . E_F : énergie de Fermi.
- . n_0 : nombre d'électrons de conduction par maille cristallographique.
- . j_{sf} : transformée de Fourier de l'intégrale d'échange entre le moment magnétique localisé et le spin de l'électron de conduction.

Si V_0 est le volume de la maille cristallographique, E_F et n_0 se définissent comme :

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_{Fz}^2}{2m_z} \quad \text{et} \quad n_0 = \frac{k_F^2 k_{Fz}}{3\pi^2} V_0$$

k_{Fz} étant la composante du vecteur d'onde de Fermi suivant l'axe \vec{c} . Si on note n_c le nombre d'atomes d'uranium dans la maille cristallographique ($n_c = 4$), l'énergie totale du système (1) s'écrit :

$$E = - \frac{N}{n_c} M^2 \sum_{i=1}^{n_c} \sum_j^N J(\vec{k}_F, R'_{ij}) \frac{\vec{M}_i \cdot \vec{M}_j}{M^2} = - \frac{N}{n_c} M^2 J_s \quad (4)$$

avec $\|\vec{M}_i\| = \|\vec{M}_j\| = M$, M étant la valeur du moment de l'uranium.

Pour calculer la valeur de J_s , nous prenons en compte tous les atomes d'uranium dans une sphère de rayon 15 Å. Ceci revient à considérer 300 atomes environ, ce qui est suffisant pour approcher la convergence dans les calculs. Le calcul de J_s permet de déterminer les stabilités relatives de chaque représentation irréductible Γ_i à $T = 0$ K. De plus, il fournit une valeur approchée de T_N par l'intermédiaire de la théorie du champ moyen :

$$T_N = \frac{2S(S+1)J_s}{3k_B} \quad (5) \quad \text{où } S = \frac{(g-1)}{g} M$$

(M est le moment magnétique déterminé expérimentalement [7, 26]).

La figure I-28 donnée au paragraphe I-5-c- β rassemble toutes les représentations irréductibles proposées par la théorie des groupes relative aux vecteurs de propagation $\vec{k} = (0 \ 0 \ 0)$ et $\vec{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$. Notre modèle d'interactions RKKY anisotrope ne permet pas de distinguer toutes ces représentations. Ainsi, le calcul de leurs énergies respectives à partir du potentiel d'échange (3) révèle que certaines d'entre elles sont dégénérées :

- les configurations non-colinéaires NC_1, NC_2, NC_3, NC_4 ($\vec{k} = (0 \ 0 \ 0)$) et $\Gamma_5, \Gamma_3, \Gamma_1, \Gamma_7$ ($\vec{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$) sont dégénérées avec les configurations C_1 et Γ_9 respectivement ;
 - les configurations colinéaires C_3 ($\vec{k} = (0 \ 0 \ 0)$) et Γ_{10} ($\vec{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$) sont dégénérées avec les configurations FC et Γ_2 quand $\phi = 0$, ou avec les configurations C_2 et Γ_8 quand $\phi = \pi$.
- Les structures magnétiques avec d'autres valeurs de ϕ ne sont jamais des états de base.

En résumé, les six configurations FC, C_1 , C_2 , Γ_2 , Γ_8 et Γ_9 sont définies comme des états de base possibles (Tableau I-17). La structure magnétique NC_1 de U_2Pd_2Sn sera donc décrite par l'énergie de la configuration C_1 , et celle de U_2Ni_2Sn (Γ_{10}) par l'énergie de la configuration Γ_8 .

$\vec{k}_1 = (0 \ 0 \ 0)$	$\vec{k}_2 = (0 \ 0 \ 1/2)$
FC	Γ_2
C_1	Γ_9
C_2	Γ_8

Tableau I-17 : Représentations irréductibles définies comme états de base pour $\vec{k}_1 = (0 \ 0 \ 0)$ et $\vec{k}_2 = (0 \ 0 \ 1/2)$.

La figure I-35 représente la carte des états de base Γ_{10} et Γ_{10} en fonction des vecteurs d'onde k_F et k_{Fz} . Cette carte est obtenue en introduisant les distances interatomiques à $T = 1,5$ K de U_2Pd_2Sn et de U_2Ni_2Sn pour les configurations Γ_{10} et Γ_{10} respectivement. La ligne médiane, caractérisant les vecteurs d'onde $k_F = k_{Fz}$, suggère que la configuration Γ_{10} de U_2Ni_2Sn peut être stabilisée dans le cas d'un modèle d'interactions isotrope.

En revanche, cette ligne ne coupe aucun des états de base Γ_{10} relatifs à U_2Pd_2Sn . Une contribution anisotrope au modèle d'interactions RKKY est donc indispensable pour stabiliser la configuration Γ_{10} . De même, des études antérieures ont montré que le modèle simple d'interactions RKKY ne suffisait pas pour rendre compte des résultats expérimentaux [42-45].

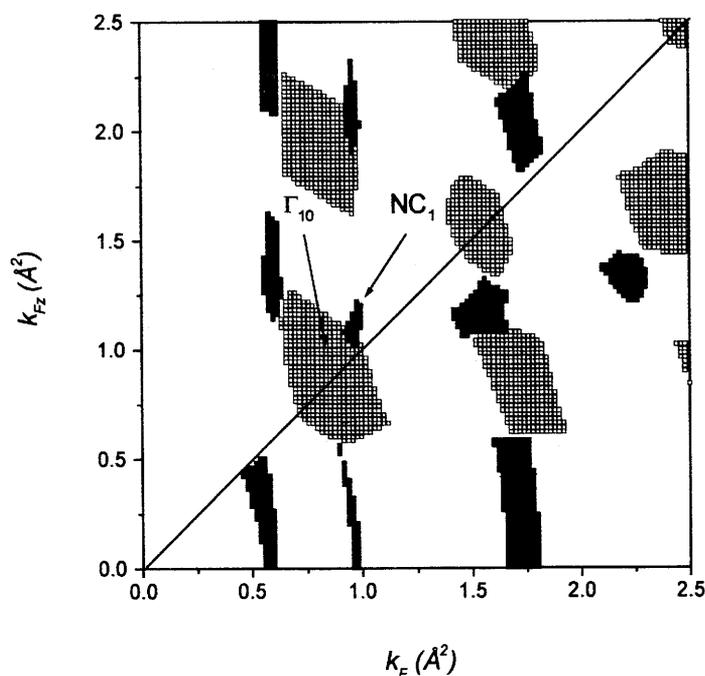


Figure I-35 : Carte des états de base de Γ_{10} (\square : U_2Ni_2Sn) et Γ_{10} (\blacksquare : U_2Pd_2Sn).

La difficulté à ce stade est de choisir deux domaines de stabilité de NC_1 et Γ_{10} suffisamment proches pour permettre une transition directe entre les deux configurations, comme c'est le cas pour le passage de la structure NC_1 de $\text{U}_2\text{Pd}_2\text{Sn}$ à la structure Γ_{10} de $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ dans $\text{U}_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Sn}$. Nous avons donc choisi les domaines de stabilité de NC_1 et Γ_{10} situés autour de $k_F (1,0 ; 1,0 ; 1,0)$ (figure I-36). Ces domaines sont confinés à l'intérieur de la première zone de Brillouin.

Connaissant les valeurs expérimentales des moments magnétiques de l'uranium et des températures de Néel de $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ et $\text{U}_2\text{Pd}_2\text{Sn}$, la relation (5) nous permet de sélectionner deux points présentant des rapports de T_N convenables. Ces deux points, représentés à la figure I-36, caractérisent la position des composés $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ (\blacktriangle) et $\text{U}_2\text{Pd}_2\text{Sn}$ (∇).

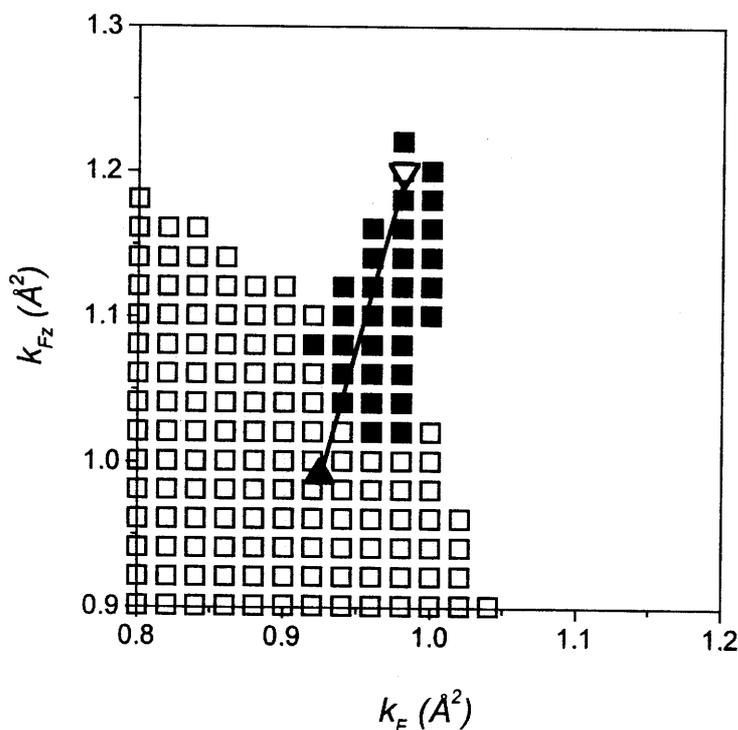


Figure I-36 : Domaines de stabilité de Γ_{10} (\square : $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$) et NC_1 (\blacksquare : $\text{U}_2\text{Pd}_2\text{Sn}$) sélectionnés.

Il est maintenant possible de déduire la variation $T_N = f(x)$ de $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$ en considérant :

- une dépendance linéaire du vecteur \vec{k}_F en fonction de x ;
- une dépendance, également linéaire en fonction de x , des paramètres a et c et de la position atomique x_U de l'uranium (en accord avec les données expérimentales) ;
- deux évolutions différentes du moment magnétique de l'uranium en fonction de x , à savoir une évolution linéaire et une autre discontinue avec $M = 1,05 \mu_B$ pour $0 \leq x \leq 0,4$ et $M = 2,0 \mu_B$ pour $0,4 \leq x \leq 1$.

La variation en fonction de x du rapport $T_N (U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn) / T_N (U_2Ni_2Sn)$ ainsi calculé est représentée à la figure I-37. Les triangles et les cercles correspondent respectivement à la variation linéaire et discontinue du moment de l'uranium.

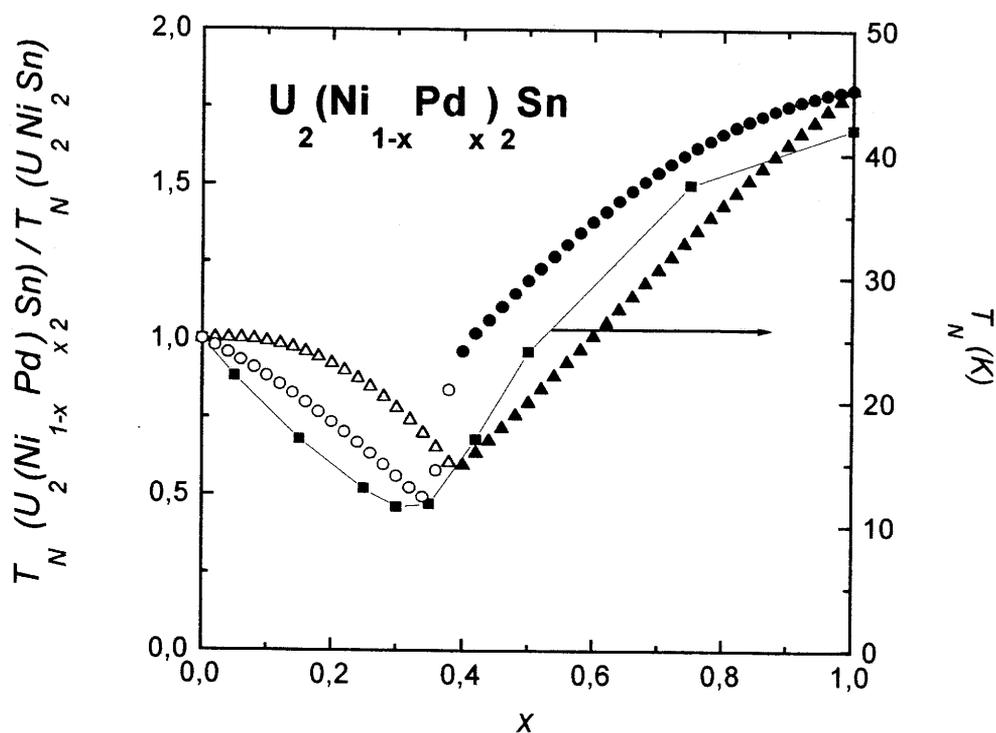


Figure I-37 : Variation de la température de Néel en fonction de la composition (Valeurs expérimentales (■) ; Valeurs calculées : voir texte).

L'accord avec les points expérimentaux est tout à fait convenable, et le minimum de T_N obtenu pour $x = 0,40$ est relativement proche de la valeur $x = 0,30$ déduite de nos mesures d'aimantation. De plus, la transition observée entre les configurations Γ_{10} (U_2Ni_2Sn) et NC_1 (U_2Pd_2Sn) apparaît autour de la composition correspondant au minimum de T_N , ce qui prouve la validité du modèle utilisé (cette transition est schématisée à la figure I-37 par le passage des symboles vides aux symboles pleins).

Comme nous l'avons déjà mentionné, le choix des domaines de stabilité appropriés est délicat. En effet, une variation comparable de $T_N = f(x)$ pourrait être obtenue en sélectionnant des domaines de stabilité différents. Il reste donc à déterminer d'autres critères de sélection rigoureux reposant sur des propriétés physiques parfaitement connues pour identifier les caractéristiques des vecteurs d'onde de Fermi.

En conclusion, le modèle d'interactions RKKY anisotrope que nous avons considéré permet de reproduire avec succès la courbe $T_N = f(x)$ de $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$. Il est nécessaire pour cela de considérer une surface de Fermi non-sphérique pour stabiliser la structure magnétique NC_1 de U_2Pd_2Sn .

L'expérience de diffraction de neutrons que nous présentons maintenant a pour but de confirmer que le minimum de la courbe $T_N = f(x)$ est lié à la transition entre les structures magnétiques Γ_{10} de U_2Ni_2Sn et NC_1 de U_2Pd_2Sn .

I-6-e- Structure magnétique de $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$

L'échantillon de $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$ préparé pour la diffraction de neutrons sur poudre a été étudié par mesures d'aimantation sous un champ appliqué $H = 0,1$ T. La courbe $M = f(T)$ relative à ce stannure (Figure I-38) passe par un maximum caractéristique de l'établissement d'un ordre antiferromagnétique. La dérivée dM/dT donnée en insert révèle une température de Néel $T_N = 12(1)$ K ; à plus basse température, une nouvelle chute de la courbe dM/dT est observée, suggérant l'existence d'une seconde transition antiferromagnétique en-dessous de $T_N' = 8(1)$ K.

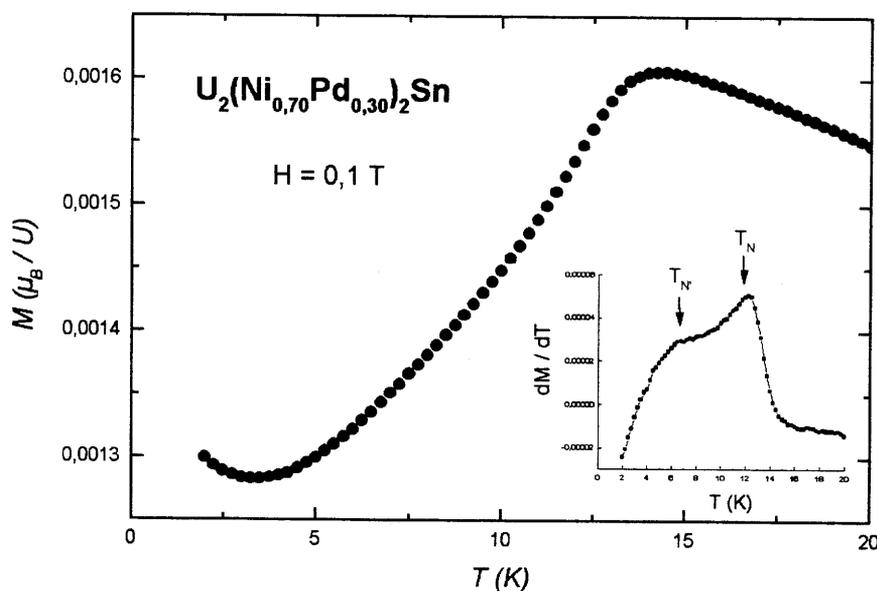


Figure I-38 : Variation thermique de l'aimantation de $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$ ($H = 0,1$ T)
(la dérivée dM/dT est tracée en insert).

Sur la figure I-39 sont reportés les diffractogrammes obtenus dans les domaines paramagnétique ($T = 16$ K) et antiferromagnétique ($T = 1,5$ K), ainsi que celui relatif à la différence (1,5 K - 16 K). Il est à noter que des traces d'oxyde UO_2 sont détectées.

A $T = 16$ K, le diagramme nucléaire s'indexe sur la base d'une structure quadratique de groupe d'espace $P4/mbm$ ayant pour paramètres de maille $a = 7,3614(5)$ Å et $c = 3,7306(3)$ Å. L'affinement cristallographique a été réalisé en considérant le modèle structural adopté par le

stannure U_2Ni_2Sn . La comparaison des intensités observées et calculées confirme cette hypothèse structurale et conduit à un facteur de confiance $R_{\text{Bragg}} = 5,9 \%$.

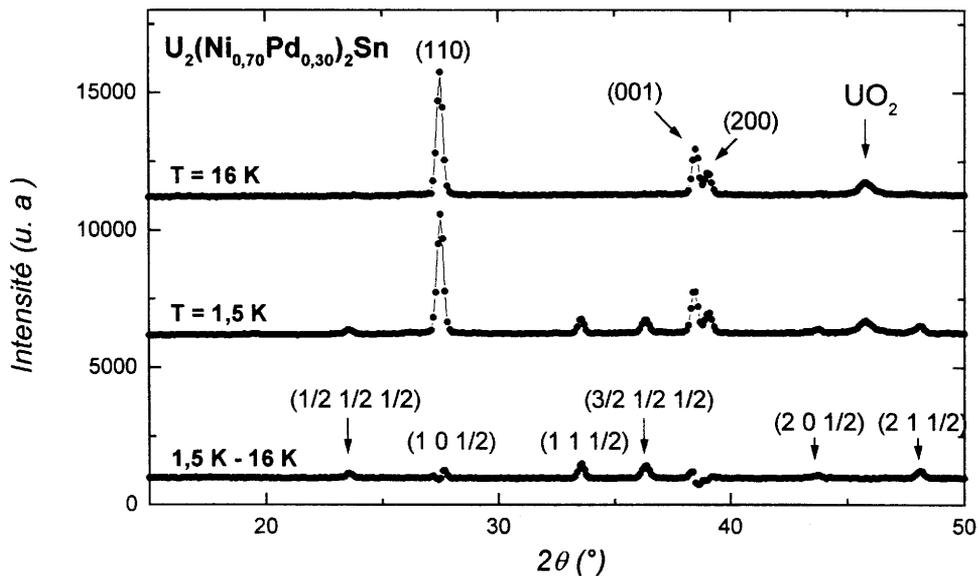


Figure I-39 : Diffractogrammes de neutrons ($\lambda = 2,425 \text{ \AA}$) relatifs au stannure $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$ ($T = 16 \text{ K}$, $T = 1,5 \text{ K}$ et différence).

A $T = 1,5 \text{ K}$, le diagramme montre six réflexions supplémentaires dont l'indexation nécessite l'utilisation de deux vecteurs de propagation $\vec{k}_1 = (0 \ 0 \ 1/2)$ et $\vec{k}_2 = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$. Ces raies sont caractéristiques d'un ordre antiferromagnétique, et s'indexent $(1 \ 0 \ 1/2)$, $(1 \ 1 \ 1/2)$, $(2 \ 0 \ 1/2)$ et $(2 \ 1 \ 1/2)$ correspondant à $\vec{k}_1 = (0 \ 0 \ 1/2)$ d'une part, $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ et $(3/2 \ 1/2 \ 1/2)$ correspondant à $\vec{k}_2 = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ d'autre part (Figure I-39).

La variation thermique des principales contributions magnétiques est donnée aux figures I-40 et I-41, et montre que les réflexions relatives à $\vec{k}_1 = (0 \ 0 \ 1/2)$ apparaissent à la température $T_N = 11,5(5) \text{ K}$ (Figure I-40) en accord avec la température de Néel déterminée par mesure d'aimantation. A plus basse température, la variation de leur intensité est perturbée par l'apparition à $T_N = 8,0(5) \text{ K}$ des pics relatifs à $\vec{k}_2 = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ (Figure I-41).

En-dessous de T_N , l'augmentation de l'intensité de la réflexion $(2 \ 1 \ 1/2)$ (Figure I-40) et l'apparition de la raie $(2 \ 0 \ 1/2)$ (Figure I-39) suggèrent que la structure associée au vecteur \vec{k}_1 est modifiée lors de la seconde transition magnétique.

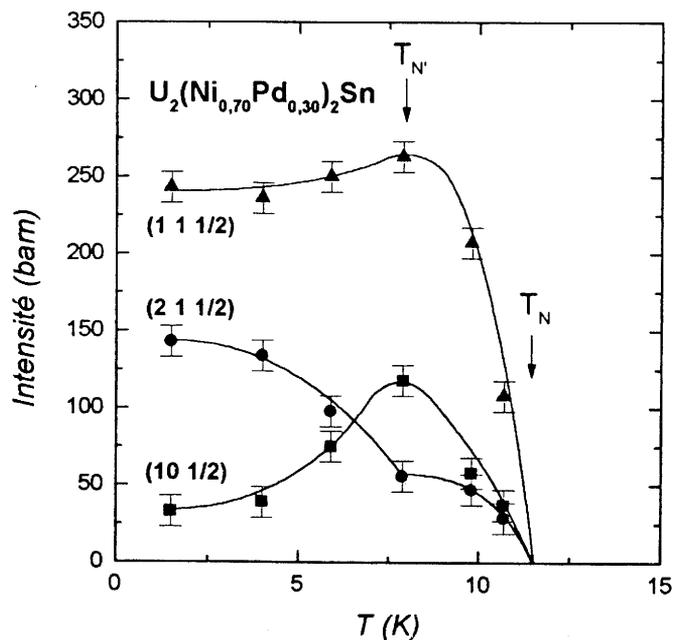


Figure I-40 : Variation thermique de l'intensité intégrée des réflexions magnétiques relatives à $\bar{k}_1 = (0\ 0\ 1/2)$.

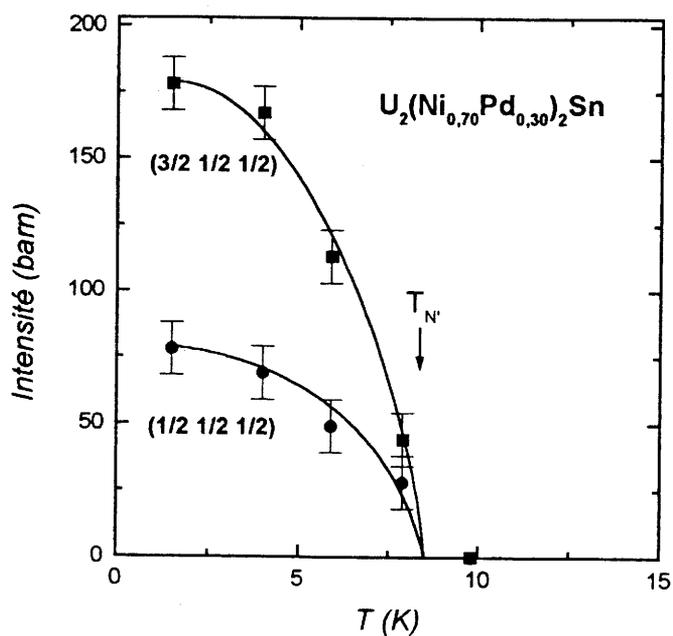


Figure I-41 : Variation thermique de l'intensité intégrée des réflexions magnétiques relatives à $\bar{k}_2 = (1/2\ 1/2\ 1/2)$.

En résumé, nous distinguons trois domaines de température :

- . $T > 11,5(5)$ K Domaine paramagnétique
- . $8,0(5)$ K $< T \leq 11,5(5)$ K Mode magnétique $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 1/2)$
(phase antiferromagnétique AF1)
- . $T \leq 8,0(5)$ K Coexistence des deux vecteurs de propagation $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 1/2)$
et $\vec{k}_2 = (1/2\ 1/2\ 1/2)$
(phase antiferromagnétique AF2)

. 8,0(5) K < T ≤ 11,5(5) K :

L'affinement de la structure magnétique dans la phase AF1 a été réalisé à $T = 9,8$ K en utilisant les résultats issus de la théorie des groupes appliquée au vecteur de propagation $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 1/2)$ (§ I-5-c-β). Le meilleur accord entre intensités observées et calculées (Tableau I-18) indique qu'à cette température $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$ adopte le modèle Γ_8 (Figure I-42), conduisant à un facteur de confiance $R_M = 8,9$ %. Dans cette structure axiale, les atomes d'uranium portent des moments magnétiques d'amplitude $M = 0,54(4)$ μ_B .

h k l	I _{obs.} (barn)	I _{calc.} (barn)							
		Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_5	Γ_7	Γ_8	Γ_9	$\Gamma_{10}(\phi=\pi)$
1 0 1/2	53(7)	88,8	0	64,3	58,1	88,8	54	80,8	77,7
1 1 1/2	211(14)	63,3	3,8	7,6	13,5	31,3	188	37,9	179,9
2 0 1/2	0	21,2	6,2	1,4	14,0	2,0	0	15,2	0
2 1 1/2	40(6)	68,0	140	56,0	124,0	16,0	65	144,0	65
M (μ_B / U)		0,51(6)	0,3(1)	0,30(8)	0,41(8)	0,36(5)	0,54(4)	0,48(6)	0,54(4)
R _M (%)		58,1	95,1	64,4	72,7	57,4	8,9	64,3	12,5

Tableau I-18 : Intensités magnétiques observées et calculées ($T = 9,8$ K) pour les représentations Γ_j ($\vec{k}_1 = (0\ 0\ 1/2)$) relatives à $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$.

On peut cependant hésiter entre les modèles Γ_8 et Γ_{10} , la seule différence entre ces deux structures étant la direction des moments magnétiques, respectivement parallèles et perpendiculaires à l'axe \bar{c} . Rappelons que ces deux représentations sont dégénérées dans notre modèle d'interactions RKKY anisotrope (§ I-6-d).

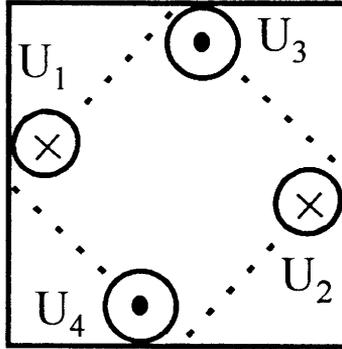


Figure I-42 : Structure magnétique Γ_8 ($\bar{k}_1 = (0\ 0\ 1/2)$)
de $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$ à $T = 9,8\ K$.

$T \leq 8,0(5)\ K$:

Dans la phase AF2 de basse température, le diffractogramme de $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$ montre la présence des deux modes $\bar{k}_1 = (0\ 0\ 1/2)$ et $\bar{k}_2 = (1/2\ 1/2\ 1/2)$ simultanément.

Pour traiter le cas du second mode magnétique, nous avons appliqué la théorie des groupes au vecteur de propagation $\bar{k}_2 = (1/2\ 1/2\ 1/2)$ pour le groupe d'espace $P4/mbm$ et le site cristallographique (4h). Les résultats de cette analyse de symétrie sont donnés à la figure I-43. Seuls les atomes d'uranium situés dans la maille cristalline sont représentés. Leurs moments magnétiques sont renversés suivant les trois directions cristallographiques par les translations élémentaires \bar{a} , \bar{b} et \bar{c} .

Les intensités calculées pour le modèle τ_{10} offrent un bon accord avec celles observées à $T = 1,5\ K$ (Tableau I-19) pour les réflexions $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ et $(3/2\ 1/2\ 1/2)$. Dans ce cas, les moments de l'uranium associés au vecteur de propagation $\bar{k}_2 = (1/2\ 1/2\ 1/2)$ sont colinéaires à l'axe \bar{c} et respectent les deux relations $\bar{M}_{1z} = \bar{M}_{2z}$ et $\bar{M}_{3z} = \bar{M}_{4z}$ (Figure I-43).

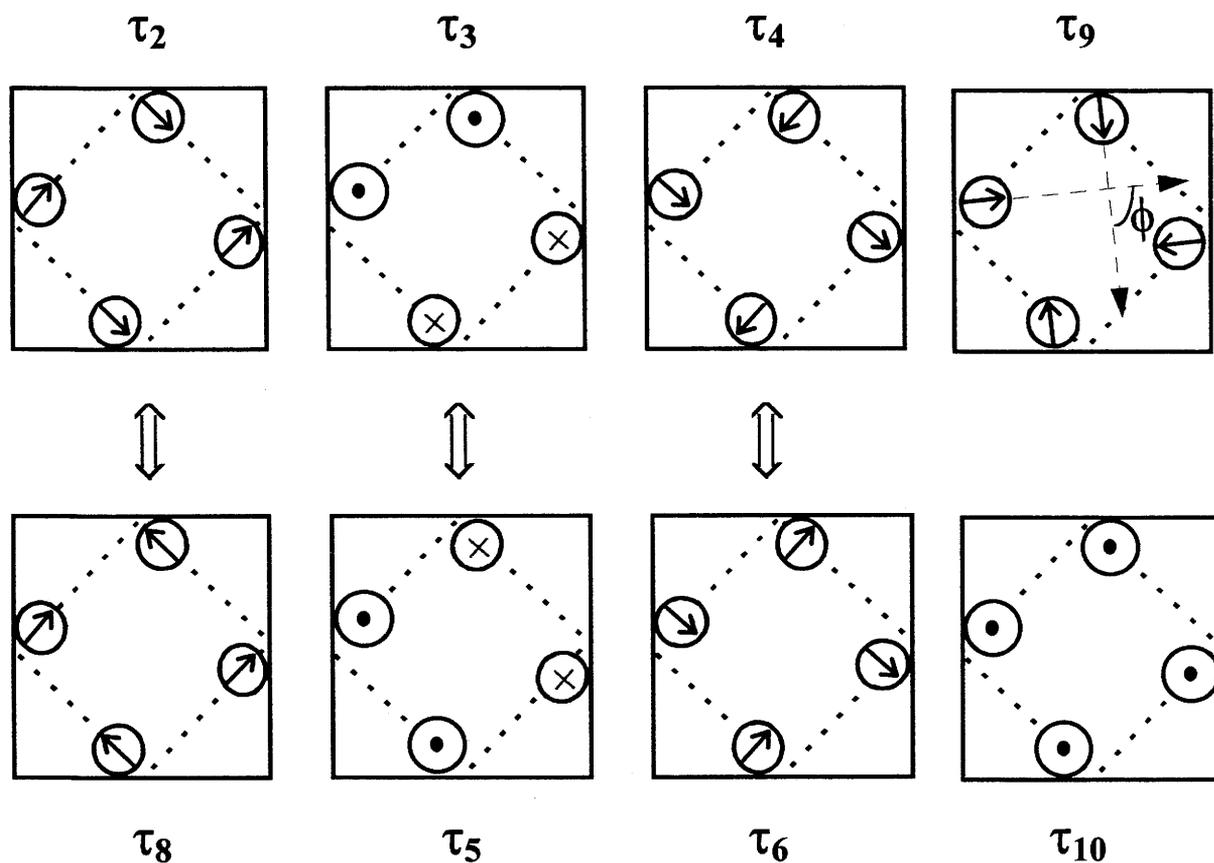


Figure I-43 : Structures magnétiques issues de l'analyse de symétrie (P4/mbm) pour le vecteur de propagation $\bar{k}_2 = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$.

h k l	I _{obs.} (barn)	I _{calc.} (barn)				
		τ_2, τ_8	τ_3, τ_5	τ_4, τ_6	$\tau_9 (\phi=\pi)$	τ_{10}
1/2 1/2 1/2	78(9)	94	98	100	76	78
3/2 1/2 1/2	178(13)	130	72	85	24	180
M _U (μ_B / U)		0,63 (3)	0,72 (4)	0,52 (4)	0,39(6)	0,71(2)
R _M (%)		20,4	31,6	36,5	41,8	8,1

Tableau I-19: Intensités magnétiques observées et calculées (T = 1,5 K) pour les représentations τ_i ($\bar{k}_2 = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$) relatives à $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$.

Pour le vecteur de propagation $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 1/2)$, la théorie des groupes propose huit représentations irréductibles possibles (§ I-5-c, Figure I-28). Le tableau I-20 montre qu'aucune d'entre elles ne permet de calculer des intensités en bon accord avec celles des réflexions magnétiques $(1\ 0\ 1/2)$, $(1\ 1\ 1/2)$, $(2\ 0\ 1/2)$ et $(2\ 1\ 1/2)$ observées à $T = 1,5\text{ K}$. L'association de deux d'entre elles, Γ_2 et Γ_8 , semble proposer une solution satisfaisante (Tableau I-20).

h k l	I _{obs.} (barn)	I _{calc.} (barn)							
		Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_5	Γ_7	Γ_8	Γ_9	$\Gamma_{10} (\phi=\pi)$
1 0 1/2	33(6)	77,0	0	67,1	68,9	77,0	36,7	72,2	51,3
1 1 1/2	243(16)	109,6	15,7	15,1	31,9	109,6	252,7	162,8	237,3
2 0 1/2	24(5)	39,2	27,5	3,2	35,2	39,2	0	35,0	0
2 1 1/2	143(12)	31,2	151,8	30,2	38,5	31,2	22,9	129,5	15,1
M (μ_B / U)		0,67(6)	0,60(6)	0,44(6)	0,63(6)	0,67(6)	0,70(4)	0,80(4)	0,70(4)
R _M (%)		43,8	51,8	59,1	48,2	43,8	20,8	20,9	17,7

Tableau I-20 : Intensités magnétiques observées et calculées ($T = 1,5\text{ K}$) pour les représentations Γ_j ($\vec{k}_1 = (0\ 0\ 1/2)$) relatives à $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$.

La diffraction de neutrons ne nous permet cependant pas de résoudre le problème de la structure magnétique de $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$ à basse température. Deux hypothèses extrêmes peuvent être envisagées :

① Les structures magnétiques [$\vec{k}_1 = (0\ 0\ 1/2), \Gamma_8$], [$\vec{k}_1 = (0\ 0\ 1/2), \Gamma_2$] et [$\vec{k}_2 = (1/2\ 1/2\ 1/2), \tau_{10}$] correspondent à des parties différentes de l'échantillon. En supposant que l'amplitude du moment magnétique de l'uranium ne varie pas d'une structure à l'autre, il est possible de déterminer la valeur de ce moment, ainsi que les pourcentages volumiques de l'échantillon correspondant aux différentes structures magnétiques. Les résultats obtenus avec cette hypothèse sont regroupés dans le tableau I-21.

La présence de structures magnétiques distinctes en différentes parties de l'échantillon peut être reliée à des variations de composition dues à une distribution inhomogène des atomes de nickel et de palladium.

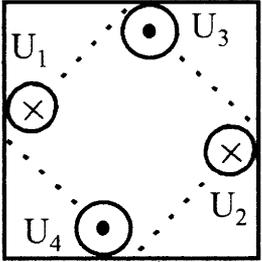
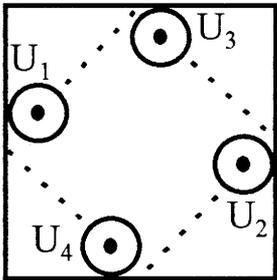
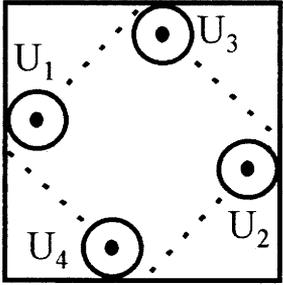
Volume	Vecteur \vec{k}		M (μ_B / U)	R _M (%)
30 ± 7 %	$\vec{k}_1 = (0 \ 0 \ 1/2)$	 <p style="text-align: center;">Γ₈</p>	1,05(10)	6,3
25 ± 6 %	$\vec{k}_1 = (0 \ 0 \ 1/2)$	 <p style="text-align: center;">Γ₂</p>	1,05(10)	6,3
45 ± 10 %	$\vec{k}_2 = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$	 <p style="text-align: center;">τ₁₀</p>	1,05(10)	8,1

Tableau I-21 : Structures magnétiques associées aux vecteurs $\vec{k}_1 = (0 \ 0 \ 1/2)$ et $\vec{k}_2 = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ dans $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$ ($T \leq T_N$).

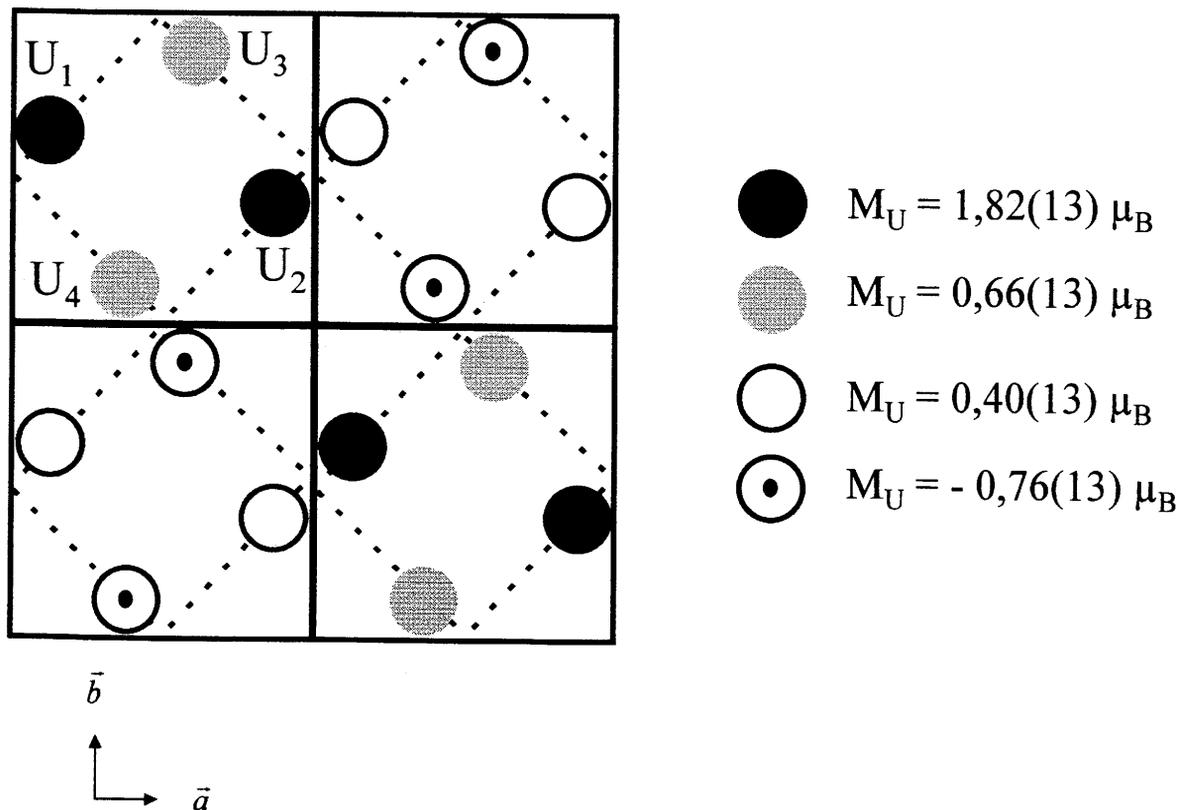
De plus, cette solution correspond à une frustration magnétique dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . En effet, si le signe du couplage magnétique entre deux atomes d'uranium séparés d'un paramètre c est négatif (interaction antiferromagnétique) quelque soit le vecteur de propagation considéré

\bar{k}_1 ou \bar{k}_2 , en revanche le signe de ce couplage entre atomes d'uranium premiers voisins dans le plan (\bar{a}, \bar{b}) est soit positif (interaction ferromagnétique) pour $\bar{k}_1 = (0 \ 0 \ 1/2)$, soit négatif pour $\bar{k}_2 = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$. Ces deux types de couplages sont à l'image des composés extrêmes de la solution solide puisque dans U_2Ni_2Sn les interactions entre atomes d'uranium premiers voisins dans le plan (\bar{a}, \bar{b}) sont ferromagnétiques, tandis qu'elles sont antiferromagnétiques dans U_2Pd_2Sn (distances d_{1U} ; § I-2).

② Les différentes structures magnétiques correspondent au même volume de l'échantillon. La maille magnétique est alors $(2a, 2a, 2c)$, et les atomes d'uranium portent des moments magnétiques d'amplitude distincte :

$[\bar{k}_1 = (0 \ 0 \ 1/2), \Gamma_8]$	$M_1 = 0,58(6) \mu_B$
$[\bar{k}_1 = (0 \ 0 \ 1/2), \Gamma_2]$	$M'_1 = 0,53(5) \mu_B$
$[\bar{k}_2 = (1/2 \ 1/2 \ 1/2), \tau_{10}]$	$M_2 = 0,71(2) \mu_B$

Dans ce cas, les structures de vecteurs \bar{k}_1 et \bar{k}_2 représentées au tableau I-21 se superposent. Le couplage entre atomes d'uranium est antiferromagnétique suivant l'axe \bar{c} . Dans le plan (\bar{a}, \bar{b}) , cette solution se traduit sous la forme suivante :



Il en résulte une structure magnétique modulée dans le plan (\bar{a}, \bar{b}) , dont les couplages magnétiques entre atomes d'uranium plus proches voisins sont alternativement ferromagnétiques (●---○) et antiferromagnétiques (●---⊙).

Comme pour le modèle précédent, un désordre dans la distribution des atomes de nickel et de palladium est peut-être responsable de ce comportement : si l'environnement des atomes d'uranium est différent, il est probable que l'amplitude de leur moment le soit également.

Notons que ce type de structure modulée commensurable résultant de la superposition de plusieurs modes magnétiques a déjà été mentionné dans CeRh_2Si_2 [46].

La figure I-44 présente les variations thermiques des paramètres cristallins de $\text{U}_2(\text{Ni}_{0,70}\text{Pd}_{0,30})_2\text{Sn}$ entre 1,5 K et 16 K. Aucune anomalie n'est détectée dans l'évolution du paramètre a , qui cependant ne présente pas de saturation à basse température. En revanche, le paramètre c remonte brutalement en-dessous de $T_N = 8,0(5)$ K ; ce changement de pente suggère la présence d'effets magnétostrictifs dus à de fortes interactions antiferromagnétiques le long de l'axe \bar{c} , comme dans le cas de $\text{U}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ (§ I-2).

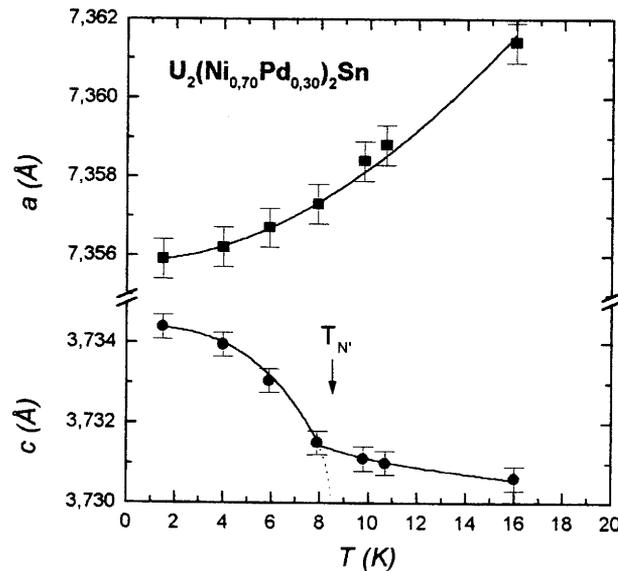


Figure I-44 : Variation thermique des paramètres cristallins de $\text{U}_2(\text{Ni}_{0,70}\text{Pd}_{0,30})_2\text{Sn}$ ($1,5 \text{ K} \leq T \leq 16 \text{ K}$).

Notre étude de la magnétostriction dans U_2Ni_2Sn a montré que l'apparition de l'ordre magnétique crée des déformations dans la structure de type U_3Si_2 . Dans le stannure $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$, le manque de données au-dessus de 10 K ne nous permet pas de dire si de tels effets existent dès la température de Néel $T_N = 11,5(5)$ K. Mais la variation du paramètre c pour $T \leq 8,0(5)$ K (Figure I-44) peut s'expliquer car, comme nous l'avons déjà mentionné, les deux vecteurs de propagation $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 1/2)$ et $\vec{k}_2 = (1/2\ 1/2\ 1/2)$ induisent des couplages antiferromagnétiques le long des distances courtes $d_{2U} // \vec{c}$, et ce quelque soit le modèle magnétique considéré.

En conclusion, la structure antiferromagnétique adoptée en-dessous de T_N par $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$ est associée au même vecteur de propagation $(0\ 0\ 1/2)$ que le stannure U_2Ni_2Sn . Cette structure se modifie en-dessous de T_N puisqu'à basse température elle est caractérisée par la coexistence de deux vecteurs de propagation $(0\ 0\ 1/2)$ et $(1/2\ 1/2\ 1/2)$. Nous avons proposé deux modèles possibles. Le premier est composé de plusieurs domaines magnétiques, tandis que le second décrit une modulation commensurable des moments magnétiques dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .

Dans les deux cas, la solution proposée est une réponse au problème de frustration magnétique entre atomes d'uranium plus proches voisins dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) ; le comportement observé doit également être lié aux problèmes d'inhomogénéité chimique au sein de notre échantillon.

L'application du modèle d'interactions RKKY anisotrope a permis d'interpréter quantitativement l'existence du minimum de la courbe $T_N = f(x)$ observé autour de la composition $x = 0,30$.

Il est intéressant de comparer le comportement magnétique du stannure $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$ à celui de la composition $x = 0,30$ du système $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$. Cette solution solide, qui cristallise dans une structure quadratique centrée ($I4/mmm$) de type $ThCr_2Si_2$, est l'objet d'un nombre considérable de travaux en raison de la compétition antiferromagnétisme / supraconductivité dans le siliciure URu_2Si_2 découvert en 1984 [47].

Autour de la composition $U(Ru_{0,70}Rh_{0,30})_2Si_2$, la température de Néel chute brusquement de 101 K à 43 K. Cette anomalie correspond au passage d'une structure antiferromagnétique de type I [$\vec{k} = (0\ 0\ 1)$] à une structure antiferromagnétique de vecteur de propagation $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ [48].

I - 7 - Conclusions

L'existence d'un moment réduit de l'uranium dans U_2Ni_2Sn ($1,05(2) \mu_B / U$) et d'un domaine d'homogénéité dans $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ [$0 \leq x \leq 0,44(2)$] ont motivé notre étude.

A partir des paramètres cristallins déterminés par diffraction X et diffraction de neutrons, nous avons calculé les structures électroniques de U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn , et montré que le premier de ces composés est caractérisé par une hybridation importante $5f(U) - 3d(Ni)$.

L'étude des propriétés magnétiques de la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$ avait pour but d'accentuer cette hybridation, et nous avons observé rapidement la perte du magnétisme, pour une composition proche de $x = 0,30$.

Au contraire, la substitution du nickel par le palladium dans $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$ a permis de diminuer l'hybridation $5f(U) - nd(M)$. Cette solution solide présente un minimum de la température de Néel autour de $x = 0,30$. Cette propriété est liée à la transition entre les structures magnétiques de U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn , qui sont associées respectivement aux vecteurs de propagation $(0\ 0\ 1/2)$ et $(0\ 0\ 0)$.

A partir des résultats de la théorie des groupes adaptée à ces deux vecteurs de propagation, nous avons pu alors rendre compte de ce minimum de la courbe $T_N = f(x)$ sur la base d'un modèle d'interactions RKKY anisotrope.

Par une étude de diffraction de neutrons sur le composé $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$, nous avons montré que la structure magnétique de ce composé était associée à l'existence de deux vecteurs de propagation $(0\ 0\ 1/2)$ et $(1/2\ 1/2\ 1/2)$, traduisant ainsi les problèmes de frustration magnétique dans la solution solide (modification du signe des interactions d'un extrême à l'autre).

Enfin, la détermination des propriétés structurales et magnétiques des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ ($x = 0 ; 0,25$ et $0,35$) a mis en évidence le rôle primordial que jouent les distances interatomiques U-U et le nombre de voisins (U-Pd) sur les propriétés physiques. Dans ce cas précis, les moments de l'uranium s'orientent perpendiculairement aux distances d_{U-U} les plus courtes, passant d'une structure planaire dans U_2Pd_2Sn à une structure axiale dans $U_2Pd_{2,35}Sn_{0,65}$; de plus, l'augmentation avec la composition du nombre de distances d_{U-Pd} accentue l'hybridation $5f(U)-4d(Pd)$ et entraîne de ce fait une réduction du moment magnétique.

Chapitre II

Structures magnétiques des stannures

$\text{RE}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ (RE = Ce, Tb),

$\text{RE}_2\text{Pd}_{2+x}\text{Sn}_{1-x}$ (RE = Ce, Tb, Dy, Ho, Er)

et $(\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Pd}_{2,05}\text{Sn}_{0,95}$

Le travail que nous avons présenté sur les stannures ternaires d'uranium U_2M_2Sn ($M = \text{élément de transition } 3d, 4d$) a été récemment étendu au sein de notre laboratoire aux composés homologues à base de terre rare RE_2M_2Sn ($M = Ni, Pd$) [49].

La détermination de leurs propriétés structurales a montré que les nouveaux stannures RE_2Ni_2Sn ($RE = Ce, Tb$) cristallisent dans la structure orthorhombique de type W_2CoB_2 (groupe d'espace $Immm$). En ce qui concerne leurs propriétés magnétiques, Ce_2Ni_2Sn est un composé antiferromagnétique ($T_N = 4,7$ K) présentant de fortes interactions de type Kondo [50], tandis que Tb_2Ni_2Sn s'ordonne antiferromagnétiquement en-dessous de $T_N = 65(1)$ K. Nous avons déterminé leur structure magnétique par diffraction de neutrons, d'une part pour mettre en évidence l'existence d'un moment magnétique du cérium suggéré faible dans Ce_2Ni_2Sn , et d'autre part pour confirmer la température de Néel de Tb_2Ni_2Sn qu'il n'a jamais été possible d'obtenir pur.

Les stannures $RE_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ ($RE = Ce, Tb, Dy, Ho, Er$) présentent comme les composés à base d'uranium un domaine d'homogénéité du côté riche en palladium. De même, ils cristallisent dans une version ordonnée de la structure quadratique de type U_3Si_2 (groupe d'espace $P4/mbm$). A l'exception de $Ce_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ qui révèle une transition antiferromagnétique \rightarrow ferromagnétique [51], tous les stannures $RE_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ s'ordonnent antiferromagnétiquement à basse température [52]. Nous présentons ici l'étude de leurs structures magnétiques afin de les comparer avec celles des composés U_2M_2Sn .

II-1- Les stannures antiferromagnétiques RE₂Ni₂Sn (RE = Ce, Tb)

La structure orthorhombique de type W₂CoB₂ adoptée par les stannures ternaires Ce₂Ni₂Sn et Tb₂Ni₂Sn est présentée à la figure II-1. Celle-ci se décrit comme l'empilement de plans RE - (Ni, Sn) - RE le long de l'axe \bar{c} . Les atomes de nickel et d'étain se trouvent dans le même plan en côte $z = 0$ tandis que les atomes de terre rare, situés successivement en côte $z = \pm 0,2$ et $z = \pm 0,3$, forment des plans ondulés perpendiculaires à l'axe \bar{c} .

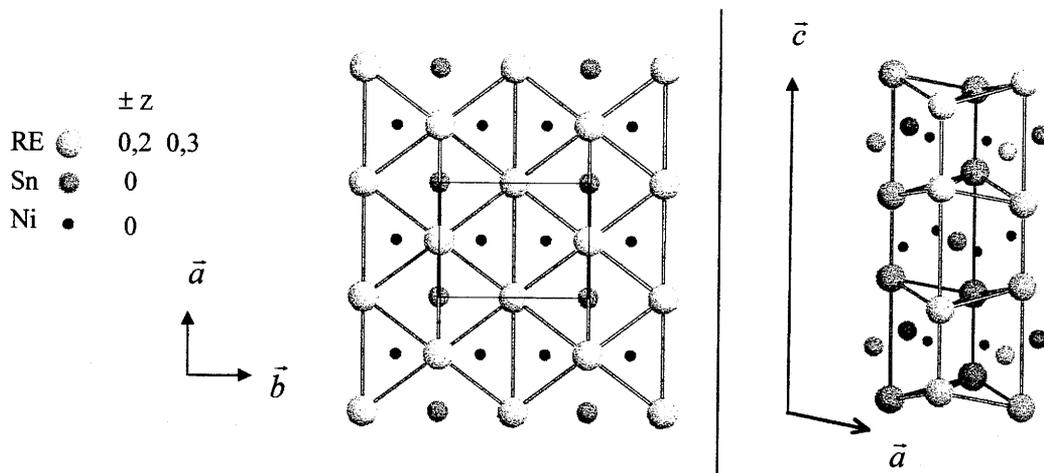


Figure II-1 : Projection dans le plan (\bar{a}, \bar{b}) et empilement des prismes suivant l'axe \bar{c} de la structure orthorhombique de type W₂CoB₂.

La synthèse des autres stannures à base de terre rare normale a révélé que la structure de type W₂CoB₂ est principalement gouvernée par le sous-réseau (Ni, Sn) [49]. En effet, la longueur des liaisons $d_{\text{Ni-Sn}}$ étant très inférieure à la somme des rayons atomiques, cette compression s'accroît quand la taille de la terre rare diminue. Ainsi, en raison de la contraction lanthanidique, seuls les stannures RE₂Ni₂Sn avec RE = Ce, Nd, Gd, Tb et Dy ont pu être synthétisés. Les composés Ho₂Ni₂Sn et Er₂Ni₂Sn n'existent pas.

De plus, la pureté chimique des échantillons préparés est loin d'être parfaite, le composé Tb₂Ni₂Sn coexistant notamment avec les phases TbNiSn et TbNi₂.

II-1-a- $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$

Les mesures magnétiques relatives à $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ont montré qu'il existe dans ce stannure une forte compétition entre les interactions de type RKKY ($T_N = 4,7 \text{ K}$) et l'effet Kondo ($T_K = 8 \text{ K}$) [50]. Il est donc intéressant de noter que sur le diagramme de Doniach ce composé se situe dans la région d'instabilité magnétique, où se trouvent plus généralement les systèmes de fermions lourds. Le moment effectif du cérium $\mu_{\text{eff}} = 2,42 \mu_B$, proche de celui de l'ion libre Ce^{3+} ($2,54 \mu_B$), témoigne que dans $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ seul l'atome de cérium est porteur d'un moment magnétique.

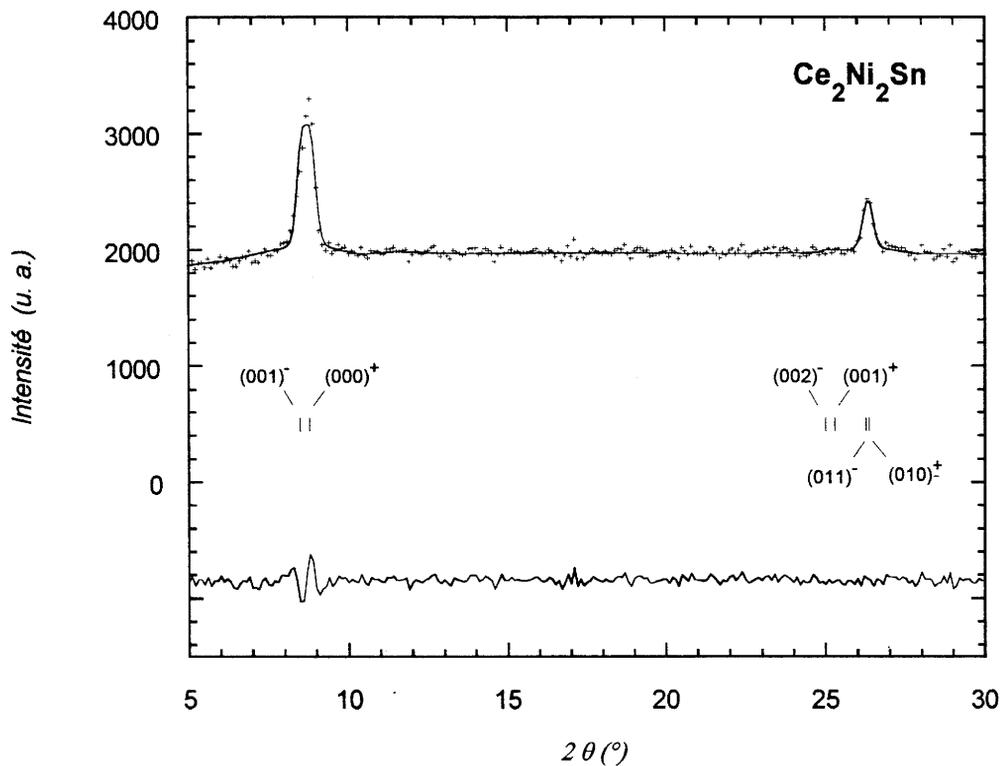


Figure II-2 : Spectre-différence (1,5 K - 10 K) relatif à $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ($\lambda = 2,425 \text{ \AA}$) (les réflexions magnétiques sont indexées avec le vecteur de propagation $\vec{k} = (0 \ 0 \ 0,514)$).

Les diffractogrammes de neutrons sur poudre (G4.1 ; $\lambda = 2,425 \text{ \AA}$) de $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ont été enregistrés à $T = 1,5 \text{ K}$ et $T = 10 \text{ K}$. Le spectre-différence (1,5 K - 10 K) (Figure II-2) révèle l'existence de deux contributions magnétiques de très faible intensité, qui laissent présager un moment réduit sur le cérium. Celles-ci ne peuvent pas s'indexer dans une maille commensurable à la maille nucléaire orthorhombique, dont les paramètres à $T = 1,5 \text{ K}$ sont $a = 4,4036(4) \text{ \AA}$, $b = 5,7124(6) \text{ \AA}$ et $c = 8,5004(8) \text{ \AA}$. Seul un vecteur de propagation incommensurable permet de rendre compte de ces raies satellites.

Dans l'hypothèse où la réflexion présente à $2\theta = 8,41^\circ$ serait générée à partir de l'origine (0 0 0), la distance réticulaire s'écrit :

$$d_{(0\ 0\ 0)}^*{}^2 = k_x^2 \cdot a^2 + k_y^2 \cdot b^2 + k_z^2 \cdot c^2$$

où k_x, k_y, k_z sont les composantes du vecteur de propagation suivant les axes $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ respectivement. Trois solutions simples sont ainsi obtenues :

- si $\vec{k} = (k_x, 0, 0)$: $k_x = a / d_{(0\ 0\ 0)}^* = 4,4036 / 16,54 = 0,266$.
- si $\vec{k} = (0, k_y, 0)$: $k_y = b / d_{(0\ 0\ 0)}^* = 5,7124 / 16,54 = 0,345$.
- si $\vec{k} = (0, 0, k_z)$: $k_z = c / d_{(0\ 0\ 0)}^* = 8,5004 / 16,54 = 0,514$.

Toutes les réflexions générées dans le domaine angulaire $0 < 2\theta \leq 30^\circ$ à partir de chacun de ces trois vecteurs sont données au tableau II-1 ; nous avons pour cela considéré le groupe d'espace le moins symétrique P222 dans la maille orthorhombique ($a \times b \times c$).

Le vecteur de propagation $\vec{k} = (0\ 0,345\ 0)$ ne permet pas d'indexer la contribution magnétique observée à $2\theta = 25,81^\circ$. Cette solution est donc à exclure.

D'autre part, les deux réflexions observées ont des largeurs de raie à mi-hauteur ($\Delta_{\text{obs}} \sim 0,5^\circ$) bien supérieures à la résolution expérimentale ($\Delta_{\text{exp}} \sim 0,3^\circ$) dans le domaine angulaire considéré. Leur indexation à partir du vecteur $\vec{k} = (0,266\ 0\ 0)$ génère une réflexion unique (notée * dans le tableau II-1) pour chaque contribution magnétique. En revanche, l'utilisation du vecteur $\vec{k} = (0\ 0\ 0,514)$ entraîne le calcul de deux réflexions non-équivalentes

pour chacune des deux contributions observées (Figure II-2), ce qui nous permet de les prendre en compte tout en respectant la résolution expérimentale du diffractomètre G4.1.

\vec{k}	h k l	$2\theta_{\text{obs.}} (^{\circ})$	$2\theta_{\text{calc.}} (^{\circ})$
(0,266 0 0)	$(0\ 0\ 0)^{\pm}$	8,41	8,40*
	$(0\ 0\ 1)^{\pm}$		18,44
	$(1\ 0\ 0)^{-}$		23,28
	$(0\ 1\ 0)^{\pm}$	25,81	25,92*
	$(1\ 0\ 1)^{-}$		28,60
(0 0,345 0)	$(0\ 0\ 0)^{\pm}$	8,41	8,40*
	$(0\ 1\ 0)^{-}$		15,95
	$(0\ 0\ 1)^{\pm}$		18,44
	$(0\ 1\ 1)^{-}$		22,94
(0 0 0,514)	$(0\ 0\ 1)^{-}$		7,93*
	$(0\ 0\ 0)^{\pm}$	8,41	8,41*
	$(0\ 0\ 2)^{-}$		24,43
	$(0\ 0\ 1)^{+}$		24,92
	$(0\ 1\ 1)^{-}$		25,77*
	$(0\ 1\ 0)^{\pm}$	25,81	25,92*

* réflexions calculées à la même position que les réflexions observées.

Tableau II-1 : Indexation des réflexions magnétiques de $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ avec un vecteur de propagation de composante k_x , k_y ou k_z . ($\lambda = 2,425 \text{ \AA}$).

Les réflexions magnétiques de $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ s'indexent donc avec un vecteur de propagation $\vec{k} = (0\ 0\ 0,514(3))$ [52]. Le meilleur accord entre intensités calculées et observées est donné au tableau II-2 ; il est obtenu en considérant la structure magnétique colinéaire

représentée à la figure II-3, avec un facteur de confiance $R_{Mag} = 3,7 \%$. Les moments portés par le cérium sont dirigés dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) ; à $T = 1,5$ K, ils forment un angle $\phi = 55 \pm 3^\circ$ avec l'axe \vec{c} .

h	k	l	2θ (°)	I_{obs.} (barn)	I_{calc.} (barn)
0	0	1 ⁻	7,93	2,2	2,3
0	0	0 [±]	8,41	4,7	4,6
0	0	2 ⁻	24,43	0,2	0,4
0	0	1 ⁺	24,92	0,2	0,4
0	1	1 ⁻	25,77	12,8	12,0
0	1	0 [±]	25,92	13,1	12,1

Tableau II-2 : Intensités magnétiques de Ce_2Ni_2Sn observées et calculées pour $\vec{k} = (0\ 0\ 0,514(3))$ ($T = 1,5$ K).

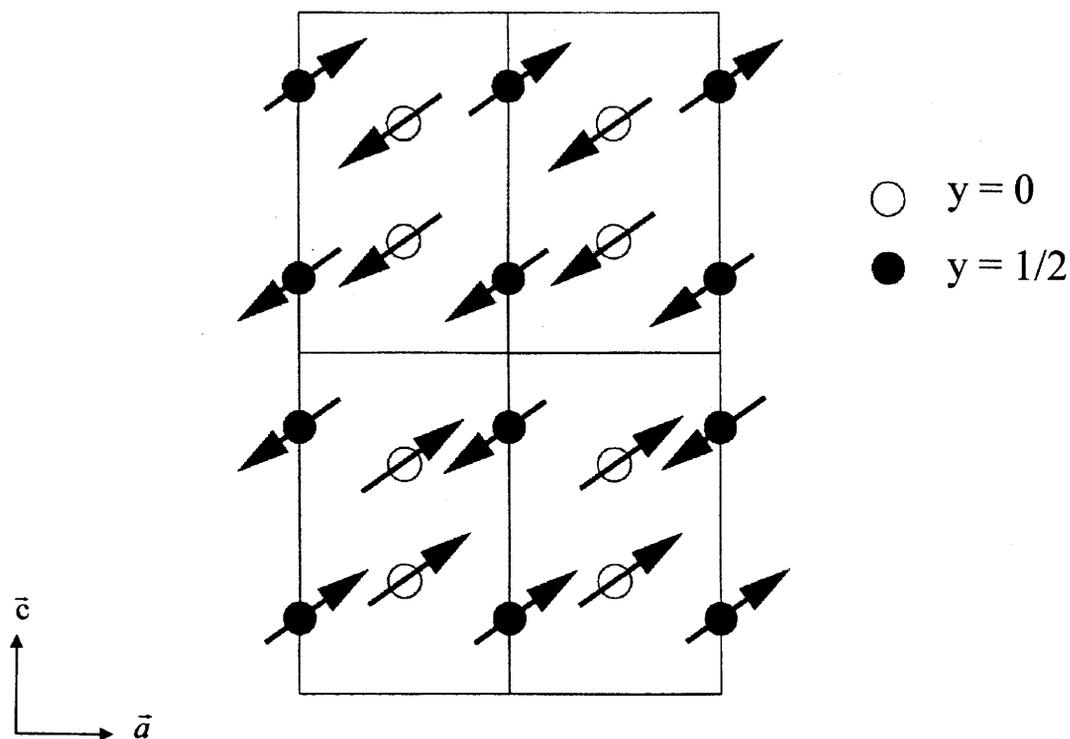


Figure II-3 : Structure magnétique de Ce_2Ni_2Sn .

Le vecteur de propagation incommensurable $\vec{k} = (0\ 0\ 0,514(3))$ induit une modulation sinusoïdale le long de l'axe \vec{c} . Des acquisitions à des températures inférieures à 1,5 K permettraient de montrer si ce vecteur tend à se bloquer en la valeur commensurable $(0\ 0\ 1/2)$.

A $T = 1,5$ K, la faible amplitude du moment porté par le cérium ($M = 0,76(3) \mu_B$) conduit à une valeur efficace $M = 0,76 / \sqrt{2} = 0,54(3) \mu_B / \text{Ce}$, plus faible que celles observées dans les structures modulées de CePdSn ($M = 0,82(8) \mu_B / \text{Ce}$ à $T = 1,5$ K) [53] ou CePtSn ($0,84(8) \mu_B / \text{Ce}$ à $T = 2$ K) [54]. Comparé à la valeur à saturation de l'ion Ce^{3+} ($g_J J = 2,14 \mu_B$), ce moment magnétique réduit du cérium est certainement lié à l'hybridation des états $4f(\text{Ce})$. A ce titre, il est intéressant de comparer les plus courtes distances interatomiques présentes d'une part dans $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$, et d'autre part dans le stannure CeNiSn, qui ne présente pas d'ordre magnétique à longue distance (Tableau II-3).

	$\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$		CeNiSn	
	d (Å)	Taux de Compression	d (Å)	Taux de Compression
Ce - 1Ce	3,491	- 4,5%	3,791	+ 3,9%
Ce - 4Ce	3,703	+ 1,4%	3,856	+ 5,6%
Ce - Ni	3,027	- 1,4%	3,064	- 0,2%
	3,069	- 0,1%	3,121	+ 1,6%
Ce - Sn	3,359	- 2,6%	3,183	- 7,7%
	3,368	- 2,3%	3,227	- 6,4%
Ni - Sn	2,734	- 4,7%	2,615	- 8,8%

Tableau II-3 : Distances interatomiques dans $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ et CeNiSn ($T = 300$ K) et taux de compression [(distance interatomique - Σ des rayons atomiques) / Σ des rayons atomiques].

Comme l'ont montré les travaux de F. Fourgeot [49], la structure orthorhombique W_2CoB_2 de Ce_2Ni_2Sn présente des similitudes avec le type ϵ - $TiNiSi$ [55] adopté par l'équiatomique $CeNiSn$. En effet, les atomes de nickel et d'étain occupent des prismes $[Ce_6]$ déformés dans ces deux composés. Le changement de stœchiométrie $1:1:1 \rightarrow 2:2:1$ diminue la proportion d'étain ; ceci entraîne une réduction des effets de compression dans les liaisons mettant en jeu les atomes d'étain, comme le montre clairement le tableau II-3.

Nous remarquons que les distances d_{Ce-Ce} sont supérieures dans le composé équiatomique, tandis que les distances d_{Ce-Ni} restent comparables. Au contraire, les liaisons d_{Ce-Sn} sont plus longues dans Ce_2Ni_2Sn , conduisant à une hybridation $4f(Ce)-5p(Sn)$ moins importante que dans $CeNiSn$. Ceci semble confirmer que dans $CeNiSn$ les effets d'hybridation prépondérants mettent en jeu les orbitales $4f(Ce)$ et $5p(Sn)$, comme l'ont suggéré S. Nohara et al. [56].

En résumé, le but de cette expérience de diffraction de neutrons était de vérifier qu'un ordre antiferromagnétique s'établit dans Ce_2Ni_2Sn . Nous avons montré que ce stannure présente à $T = 1,5$ K une modulation sinusoïdale le long de l'axe \bar{c} , dont la faible amplitude des moments portés par les atomes de cérium avait été suggérée par la force de l'hybridation $4f(Ce)$ - ligands.

II-1-b- Tb_2Ni_2Sn

L'analyse chimique réalisée à l'aide de la microsonde électronique révèle que notre échantillon de Tb_2Ni_2Sn contient $TbNiSn$ et $TbNi_2$ comme phases parasites (Tableau II-4).

Composition nominale	% atomique				Phases parasites
	Tb (%)	Ni (%)	Sn (%)	Formule	
2Tb + 2Ni + 1Sn	39,8(5)	40,4(5)	19,9(8)	$Tb_2Ni_{2,03(2)}Sn_{0,97(2)}$	$TbNiSn + TbNi_2$

Tableau II-4 : Analyse chimique de Tb_2Ni_2Sn .

L'étude des propriétés magnétiques de cet échantillon confirme la coexistence des trois composés (Figure II-4) :

- le maximum clairement visible vers $T = 65(1)$ K peut être associé à l'apparition d'un ordre antiferromagnétique intrinsèque à Tb_2Ni_2Sn ;
- l'augmentation brutale de l'aimantation vers $T = 45(1)$ K est due à la présence de $TbNi_2$ qui s'ordonne ferromagnétiquement au-dessous de cette température [57].
- enfin, le maximum de cette courbe $M = f(T)$ observé vers 6,5 K est attribué à $TbNiSn$ qui présente une transition magnétique à cette température [58].

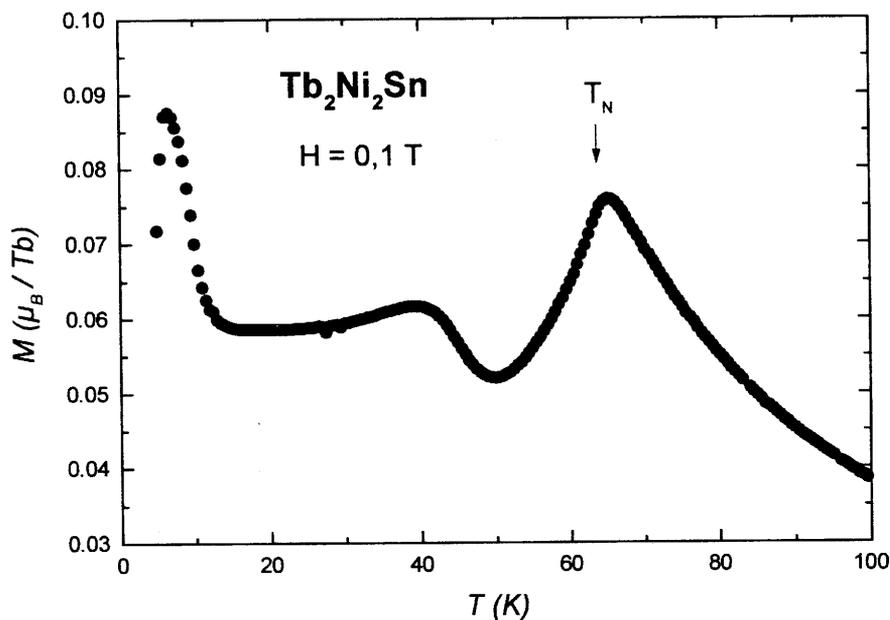


Figure II-4 : Variation thermique de l'aimantation de Tb_2Ni_2Sn ($H = 0,1 T$).

II-1-b- α - Structure cristallographique

La structure cristallographique de Tb_2Ni_2Sn a été déterminée à partir des données relatives à la diffraction de neutrons sur poudre ($3T2$; $\lambda = 1,227 \text{ \AA}$). Nous avons utilisé pour paramètres de départ les résultats de l'affinement structural de Ce_2Ni_2Sn [50]. La figure II-5 présente l'affinement de la structure cristallographique de Tb_2Ni_2Sn réalisé à la température ambiante. Celui-ci conduit à un facteur de confiance $R_{Bragg} = 2,9 \%$.

Les paramètres de maille sont $a = 4,2750(1) \text{ \AA}$, $b = 5,6094(1) \text{ \AA}$ et $c = 8,3225(2) \text{ \AA}$; les données cristallographiques affinées sont rassemblées au Tableau II-5.

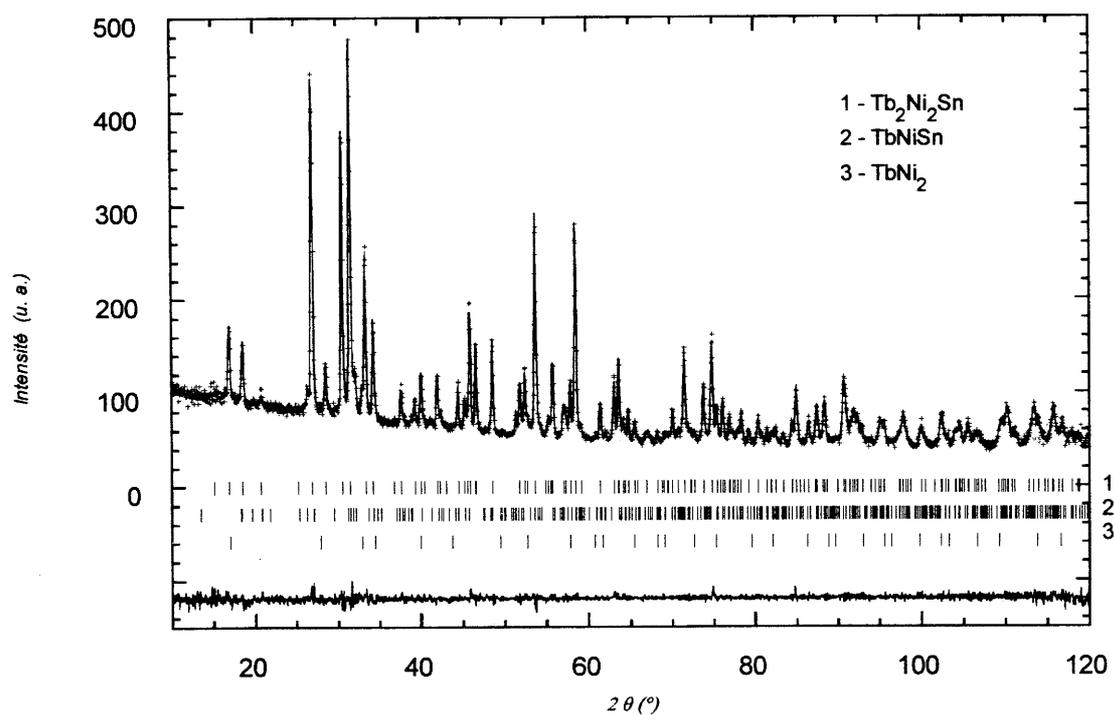


Figure II-5 : Affinement du diagramme de diffraction de neutrons sur poudre ($\lambda=1,227 \text{ \AA}$) de $\text{Tb}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ($T = 300 \text{ K}$).

Atome	Site	x	y	z	$B_{\text{eq.}} (\text{\AA}^2)$
Tb	4j	1/2	0	0,2967(2)	1,03(3)
Ni	4h	0	0,2162(2)	1/2	1,51(3)
Sn	2a	0	0	0	1,00(4)

Tableau II-5 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique de $\text{Tb}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ($T=300 \text{ K}$).

II-1-b- β - Structure magnétique

La figure II-6 présente l'évolution du diffractogramme de neutrons (G4.1 ; $\lambda = 2,425 \text{ \AA}$) entre $T = 80 \text{ K}$ et $1,5 \text{ K}$.

En-dessous de $62(1) \text{ K}$ apparaissent des réflexions d'origine magnétique qui peuvent être attribuées aux différents constituants de notre échantillon de $\text{Tb}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$:

. $T < 62 \text{ K}$: l'apparition des raies magnétiques attribuables à $\text{Tb}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ confirme la température de Néel déterminée par nos mesures d'aimantation ($T_N = 65(1) \text{ K}$). Elles s'indexent dans la maille orthorhombique en considérant un vecteur de propagation $\vec{k} = (1/2 \ 0 \ 1/2)$; elles sont alors notées $(1/2 \ 0 \ 1/2)$, $(1/2 \ 0 \ 3/2)$, $(1/2 \ 1 \ 1/2)$ et $(1/2 \ 1 \ 3/2)$.

. $T < 45 \text{ K}$: la contribution ferromagnétique de la réflexion (111) de TbNi_2 apparaît à la position $2\theta = 34,1^\circ$.

. $7 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$: la transition antiferromagnétique de TbNi_2Sn explique la présence des réflexions satellites indexées avec un vecteur de propagation $\vec{k} = (k_x \ k_y \ 0)$; elles décrivent une structure modulée sinusoïdale, les composantes k_x et k_y augmentant quand la température diminue. L'affinement de leur position angulaire à $T = 14 \text{ K}$ nous conduit à des valeurs $k_x = 0,310(3)$ et $k_y = 0,324(3)$, en parfait accord avec la littérature : $k_x = 0,311$ et $k_y = 0,325$ à cette même température [58].

. $T < 7 \text{ K}$: le vecteur de propagation relatif à TbNi_2Sn se bloque en $\vec{k} = (0,398(3) \ 0,350(3) \ 0)$ pour former une structure magnétique en créneaux carrés, stable jusqu'aux plus basses températures ([58] : $\vec{k} = (0,399 \ 0,344 \ 0)$ à $T = 2 \text{ K}$).

La structure magnétique de $\text{Tb}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ est donc caractérisée par un vecteur de propagation $\vec{k} = (1/2 \ 0 \ 1/2)$. Ceci permet de prévoir que les moments magnétiques portés par deux atomes de terbium distants d'un paramètre a ou d'un paramètre c sont antiparallèles.

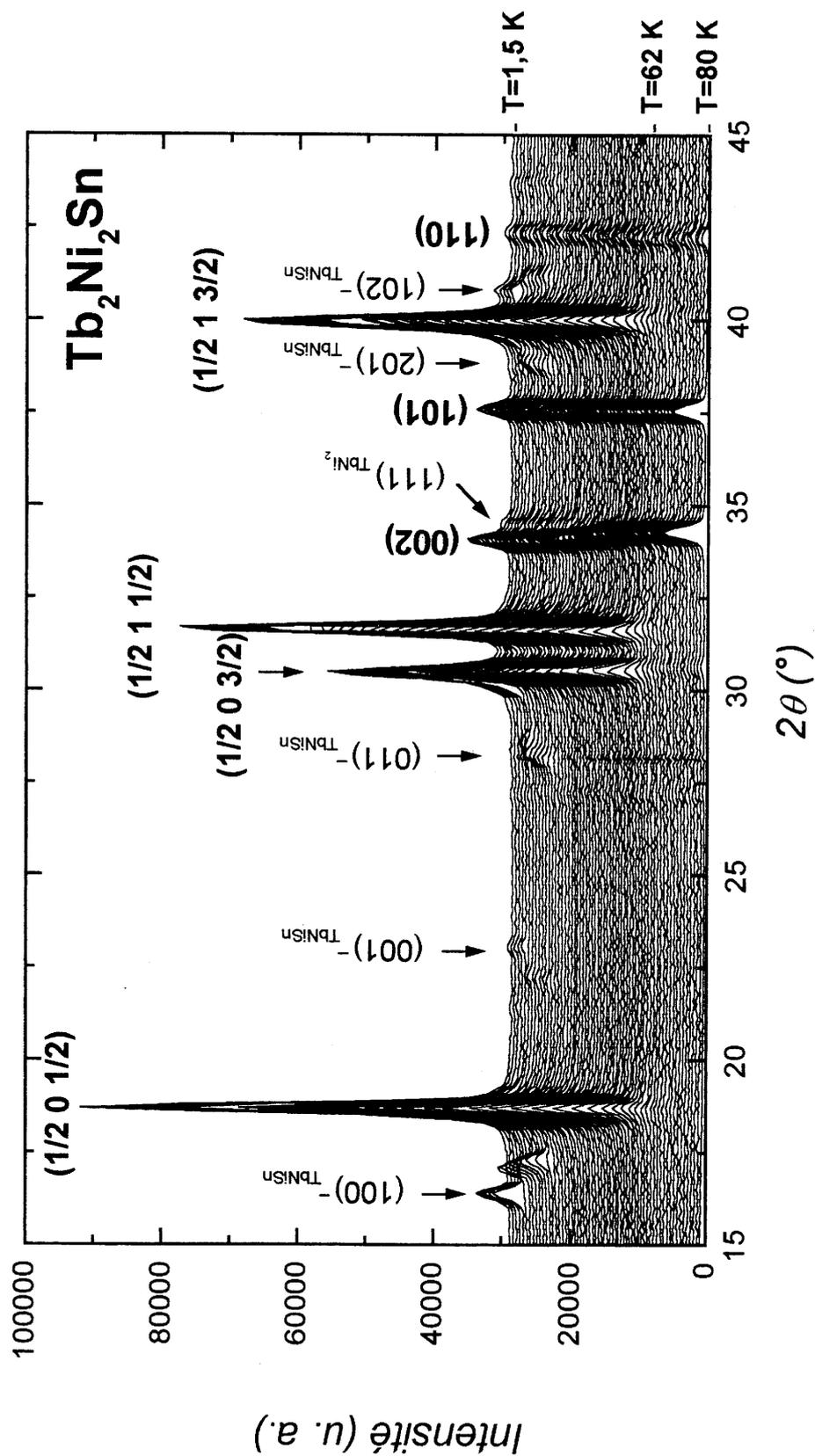


Figure II-6 : Diffractogrammes de neutrons ($\lambda = 2,425 \text{ \AA}$) de $\text{Tb}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ($1,5 \text{ K} \leq T \leq 80 \text{ K}$) (les réflexions relatives à $\text{Tb}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ sont indexées en caractères gras).

① si $\vec{M}_1 = \vec{M}_3$ et $\vec{M}_2 = -\vec{M}_4$: $\vec{F}_M(\vec{Q}) \propto 2i \sin(5\pi z) = 2i \sin(1,5\pi) = -2i$.

② si $\vec{M}_1 = -\vec{M}_3$ et $\vec{M}_2 = \vec{M}_4$: $\vec{F}_M(\vec{Q}) \propto 2 \cos(5\pi z) = 2 \cos(1,5\pi) = 0$.

Les raies d'indice (h k 5/2) sont donc calculées nulles avec la double condition

$$\vec{M}_1 = -\vec{M}_3 \quad \text{et} \quad \vec{M}_2 = \vec{M}_4$$

Calculons maintenant l'intensité des réflexions magnétiques (1/2 0 1/2) et (1/2 0 3/2) (on ne tiendra pas compte des facteurs de Debye-Waller, supposés identiques dans les deux cas) :

$$I_M(\vec{Q}) \propto m(\vec{Q}) \cdot L(\theta) \cdot |\vec{F}_M(\vec{Q})|^2$$

où $m(\vec{Q}) =$ multiplicité de la réflexion

$L(\theta) =$ facteur de Lorentz = $1 / \sin\theta \cdot \sin 2\theta$

$\vec{F}_M(\vec{Q}) = i(\vec{M}_1 + \vec{M}_2) [2\cos(2\pi lz)]$ déduit de l'hypothèse ②

$$\Rightarrow I_M(1/2 \ 0 \ 1/2) \propto 4 \times 19,9 \times (\vec{M}_1 + \vec{M}_2)^2 [2\cos(0,3\pi)]^2 = 110 (\vec{M}_1 + \vec{M}_2)^2$$

$$\text{et } I_M(1/2 \ 0 \ 3/2) \propto 4 \times 7,7 \times (\vec{M}_1 + \vec{M}_2)^2 [2\cos(0,9\pi)]^2 = 111 (\vec{M}_1 + \vec{M}_2)^2.$$

Les intensités observées (Annexe) sont : $I_M(1/2 \ 0 \ 1/2) = 17100$ u.a.

et $I_M(1/2 \ 0 \ 3/2) = 8700$ u.a.

Ce rapport $I_M(1/2 \ 0 \ 1/2) / I_M(1/2 \ 0 \ 3/2)$ proche de 2 provient donc des termes directionnels $\sin(\vec{M}, \vec{Q})$ entre le moment magnétique \vec{M} et le vecteur de diffusion \vec{Q} . Or, le vecteur de propagation $\vec{k} = (1/2 \ 0 \ 1/2)$ impose que le moment soit dirigé soit parallèlement, soit perpendiculairement à l'axe \vec{b} . Si $\vec{M} // \vec{b}$, les termes directionnels des facteurs de structure $\vec{F}_M(1/2 \ 0 \ 1/2)$ et $\vec{F}_M(1/2 \ 0 \ 3/2)$ sont identiques. Le moment magnétique du terbium est donc localisé dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) (Figure II-7).

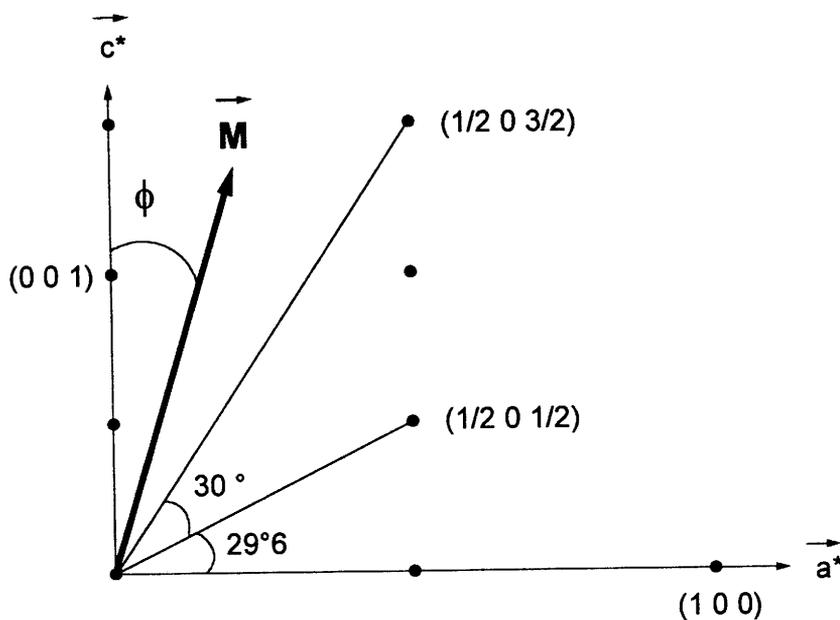


Figure II-7 : Orientation du moment du terbium dans Tb_2Ni_2Sn estimée par rapport aux directions $[1/2 0 1/2]$ et $[1/2 0 3/2]$.

Pour déterminer l'angle entre le moment magnétique et l'axe \bar{c} , il faut trouver ϕ tel que :

$$\sin(\bar{M}, [1/2 0 1/2]) / \sin(\bar{M}, [1/2 0 3/2]) = 17100 / 8700 \sim 2$$

ce qui conduit à la solution : $\phi = 6^\circ \Rightarrow \sin 54^\circ / \sin 24^\circ = 0,81 / 0,41 = 1,98$.

L'affinement de la structure magnétique réalisé à l'aide du programme Fullprof est présenté à la figure II-8. Il confirme cette valeur angulaire puisque nous obtenons $\phi = 6,2(8)^\circ$ à $T = 1,5$ K (Tableau II-6). A cette température, l'arrangement colinéaire que forment les moments du terbium est décrit à la figure II-9. La valeur de ce moment $M(Tb) = 8,7(3) \mu_B / \text{atome}$ est proche de celle calculée pour l'ion libre Tb^{3+} ($g_J J = 9 \mu_B / Tb^{3+}$). Nous donnons à la figure II-10 la variation thermique du moment magnétique entre $T_N = 65$ K et $T = 1,5$ K.

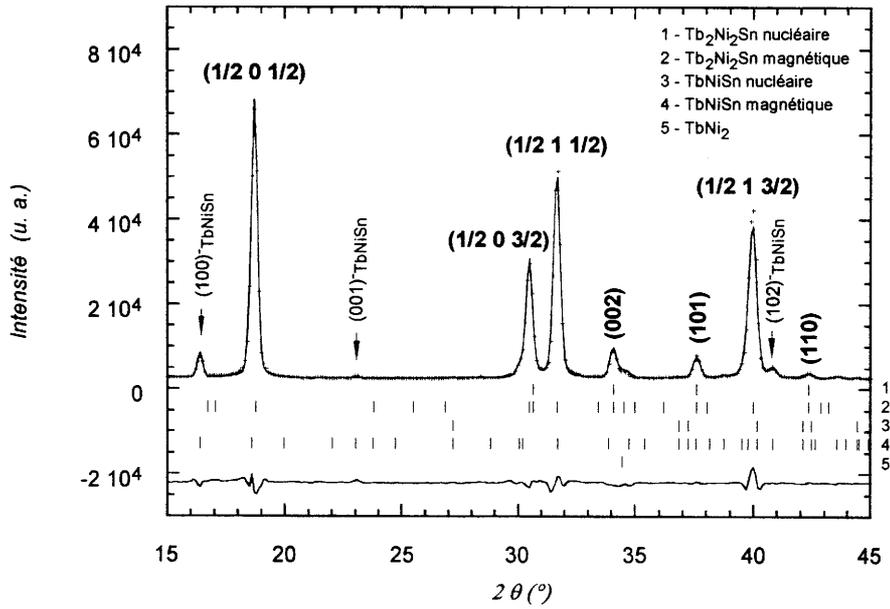


Figure II-8: Affinement du diagramme de diffraction de neutrons ($\lambda = 2,425 \text{ \AA}$) de $\text{Tb}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ à $T = 1,5 \text{ K}$ (les réflexions relatives à $\text{Tb}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ sont indexées en caractères gras).

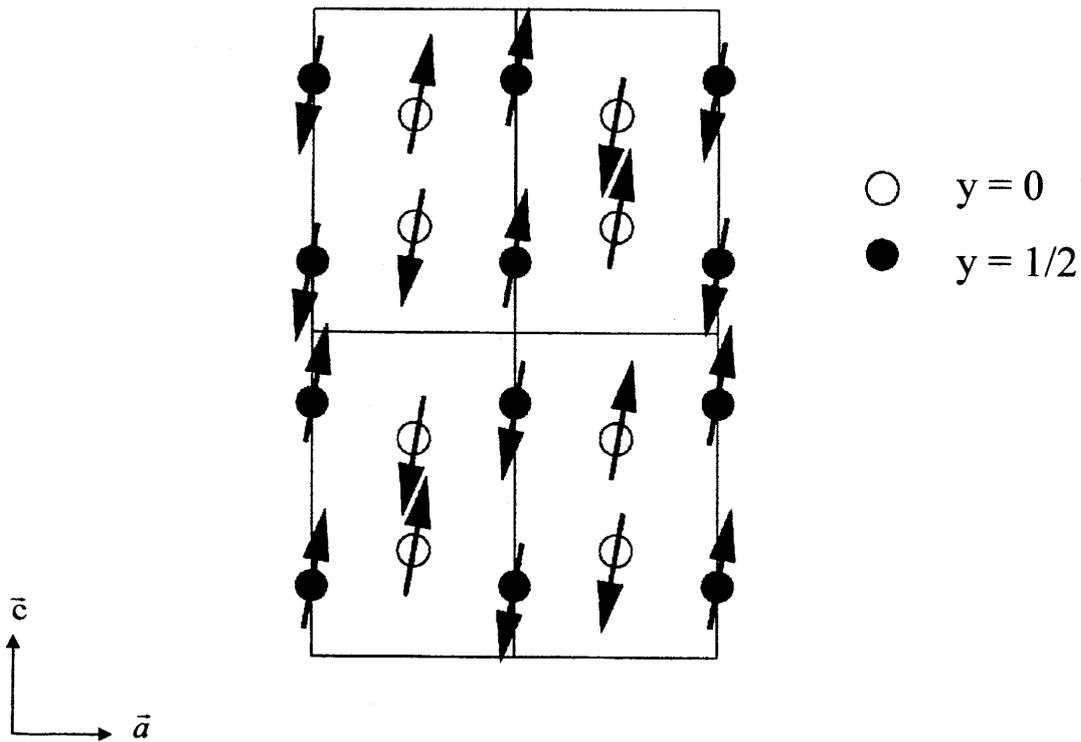


Figure II-9 : Structure magnétique de $\text{Tb}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$.

T(K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ϕ (°)	M_{Tb} (μ_B)	R_M (%)
1,5	4,2629(1)	5,5755(3)	8,3630(2)	6,2(8)	8,7(3)	2,4
10	4,2641(2)	5,5751(5)	8,3611(4)	6,3(3)	8,6(4)	3,8
20	4,2648(1)	5,5743(4)	8,3604(3)	5,5(4)	8,5(4)	4,8
30	4,2665(1)	5,5768(4)	8,3535(3)	6,3(4)	8,1(3)	5,0
40	4,2676(1)	5,5793(4)	8,3465(3)	8,7(5)	7,4(3)	5,2
50	4,2717(2)	5,5746(3)	8,3338(3)	17,4(4)	5,6(3)	8,2
60	4,2755(4)	5,5909(5)	8,3193(7)	24(2)	1,6(5)	13,0
70	4,2756(3)	5,5931(4)	8,3160(6)			
80	4,2760(5)	5,5943(6)	8,3160(5)			

Tableau II-6 : Données relatives à l'affinement de la structure magnétique de Tb_2Ni_2Sn .

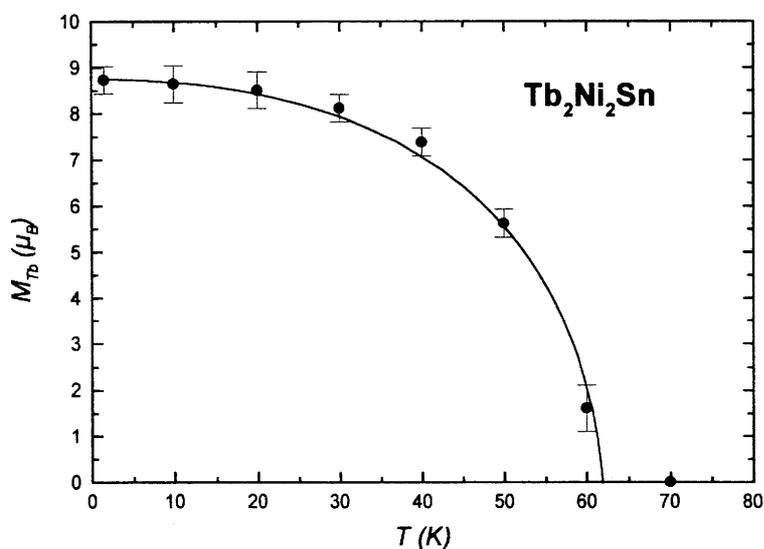


Figure II-10 : Variation thermique du moment magnétique du terbium dans Tb_2Ni_2Sn .

Au tableau II-6 sont reportées les données relatives à la structure magnétique de Tb_2Ni_2Sn entre 80 K et 1,5 K. Nous pouvons remarquer que l'angle ϕ diminue avec la température dans le domaine $30\text{ K} < T \leq T_N$, puis reste constant jusqu'à $T = 1,5\text{ K}$ (Figure II-11). Ceci signifie que les moments portés par le terbium ont tendance à s'aligner avec l'axe \bar{c} quand la température diminue, mais conservent jusqu'aux plus basses températures une petite composante suivant l'axe \bar{a} .

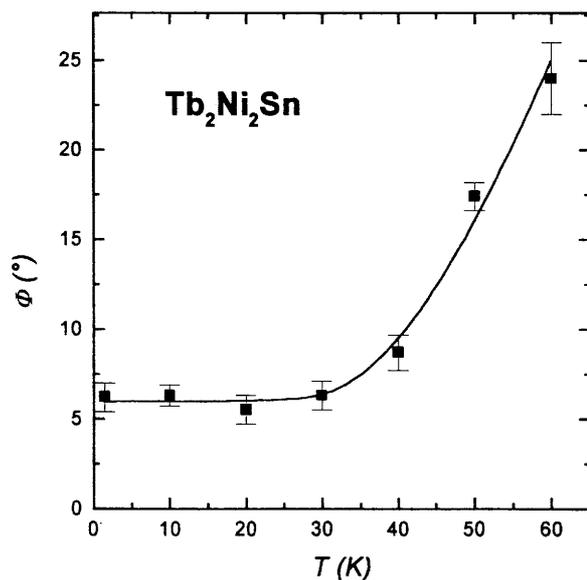


Figure II-11 : Variation thermique de l'angle ϕ entre $T = 60\text{ K}$ et 1,5 K.

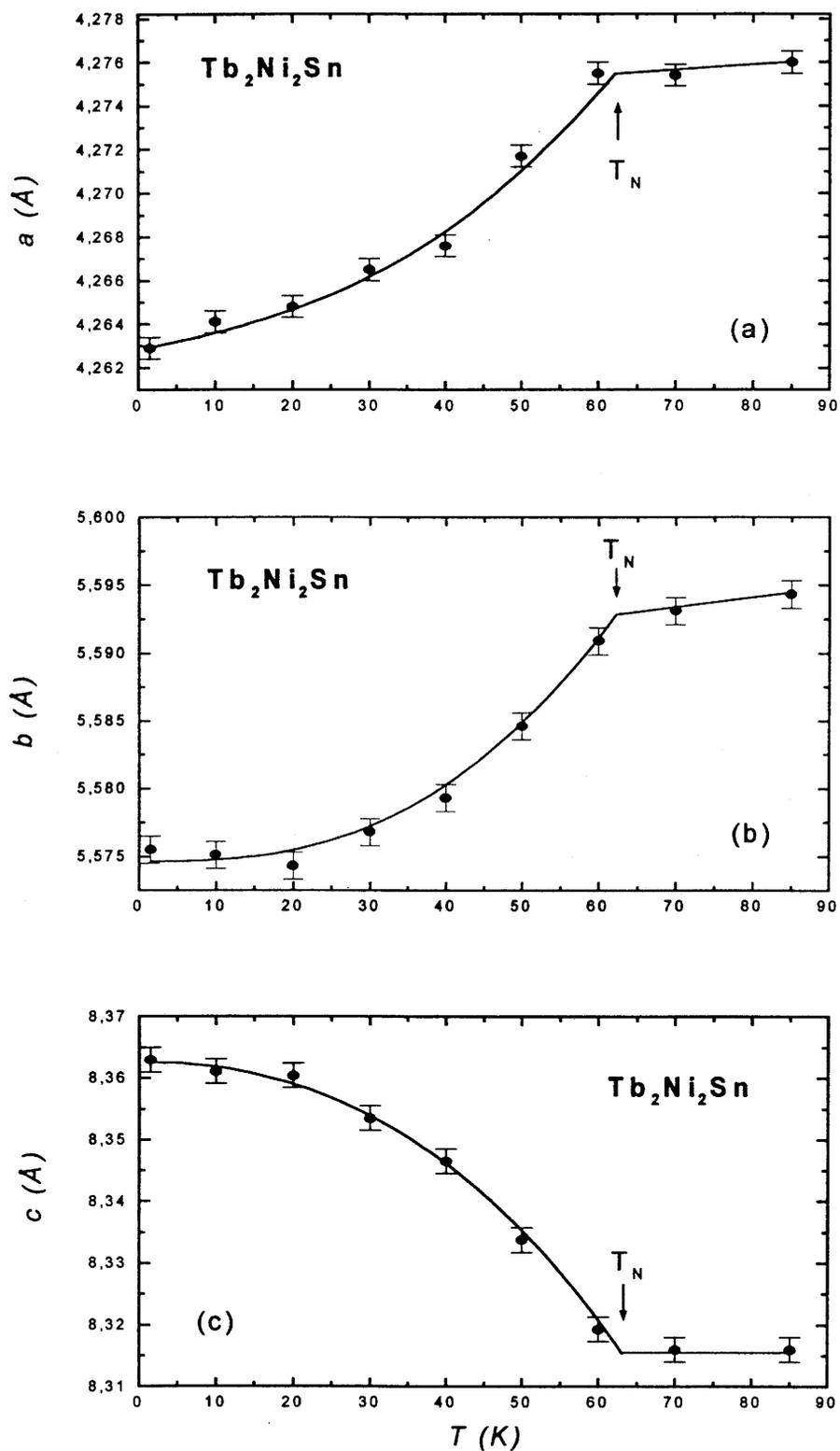


Figure II-12 : Variation thermique des paramètres cristallins de Tb_2Ni_2Sn .

Les variations thermiques des paramètres cristallins de Tb_2Ni_2Sn sont tracées à la figure II-12. Elles montrent que le paramètre c augmente au-dessous de T_N tandis que les paramètres a et b diminuent avec la température.

Le long de l'axe \bar{c} , les couplages entre les moments portés par le terbium sont purement antiferromagnétiques suivant les courtes distances d_{Tb-Tb} (Figure II-9). Ceci pourrait expliquer l'augmentation du paramètre c à basse température. Dans certains composés à base d'uranium, nous avons déjà observé, au-dessous de la température de Néel, une augmentation des distances interatomiques lorsque l'interaction est de type antiferromagnétique (§ I-2).

En conclusion, cette étude de diffraction de neutrons a confirmé la présence des phases parasites $TbNiSn$ et $TbNi_2$ dans notre échantillon. Nous avons également montré que la structure magnétique de Tb_2Ni_2Sn est colinéaire et caractérisée par le vecteur de propagation $\bar{k} = (1/2 \ 0 \ 1/2)$. Les moments portés par les atomes de terbium sont orientés dans le plan (\bar{a}, \bar{c}) ; ils présentent une légère déviation par rapport à l'axe \bar{c} , égale à 6° au-dessous de $T = 30$ K. L'existence de ce vecteur de propagation a été mentionnée dans d'autres composés intermétalliques à base de terre rare, comme par exemple le germaniure $DyCu_2Ge_2$ [59], dont les moments portés par le dysprosium sont également dirigés dans le plan (\bar{a}, \bar{c}) , ou encore $HoRhSi$ [60] dont la structure cristallographique de type $TiNiSi$ présente des analogies avec la structure W_2CoB_2 .

II-2- Les stannures $RE_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ ($RE = Ce, Tb, Dy, Ho, Er$)

Contrairement aux stannures RE_2Ni_2Sn , les composés à base de palladium $RE_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ présentent un domaine d'homogénéité. Celui-ci s'étend du côté riche en palladium. Nous présentons dans cette partie l'étude de leurs structures magnétiques.

Nous étudierons d'abord les stannures $Ce_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$, puis nous exposerons notre travail concernant les solutions solides $RE_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ ($RE = Tb, Dy, Ho, Er$).

II-2-a- Transition antiferromagnétique → ferromagnétique

dans $Ce_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ ($x = 0,04$ et $0,15$)

L'étude du système $Ce_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ a été entreprise pour mettre en évidence le rôle de l'hybridation 4f (Ce) - 4d (Pd) sur les propriétés magnétiques du cérium.

Des analyses par microsonde électronique ont permis de déterminer les limites du domaine d'existence $0,04(3) \leq x \leq 0,21(4)$ [24]. Nous avons alors choisi de synthétiser les deux compositions $x = 0,04$ riche en étain, et $x = 0,15$ riche en palladium, pour en étudier les propriétés magnétiques par mesures d'aimantation et diffraction de neutrons sur poudre.

II-2-a- α Structures cristallographiques

La structure cristallographique des stannures $Ce_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ et $Ce_2Pd_{2,15}Sn_{0,85}$ a été examinée par diffraction de neutrons ($3T2$; $\lambda = 1,227 \text{ \AA}$) à $T = 300 \text{ K}$. Les positions

atomiques de départ ont été proposées par Fourgeot et al. [49] ; elles ont été obtenues par l'étude radiocristallographique de monocristaux de composition $x = 0,06$ et $x = 0,14$. Les résultats de nos affinements sont présentés aux figures II-13 ($x = 0,04$) et II-14 ($x = 0,15$), et conduisent à des facteurs de confiance $R_{\text{Bragg}} = 5,95 \%$ et $6,51 \%$ respectivement. Les données cristallographiques issues de cette étude sont rassemblées au tableau II-7.

x	Atome	Site	x	y	z	Occ. (%)	$B_{\text{éq.}}$ (\AA^2)	Paramètres cristallins
0,04	Ce	4h	0,1779(1)	0,6779(1)	1/2	100	0,78(2)	a = 7,7637(2) c = 3,9335(1)
	Pd1	4g	0,3738(1)	0,8738(1)	0	100	0,90(2)	
	Pd2	4e	0	0	0,38(2)	1,4(5)	0,90(2)	
	Sn	2a	0	0	0	97,2(5)	0,98(4)	
0,15	Ce	4h	0,1782(1)	0,6782(1)	1/2	100	0,86(3)	a = 7,7330(3) c = 3,9703(2)
	Pd1	4g	0,3730(1)	0,8730(1)	0	100	1,10(3)	
	Pd2	4e	0	0	0,333(5)	6,0(5)	1,10(3)	
	Sn	2a	0	0	0	88,0(5)	0,90(5)	

Tableau II-7 : Données cristallographiques de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ et $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,15}\text{Sn}_{0,85}$ à $T = 300 \text{ K}$.

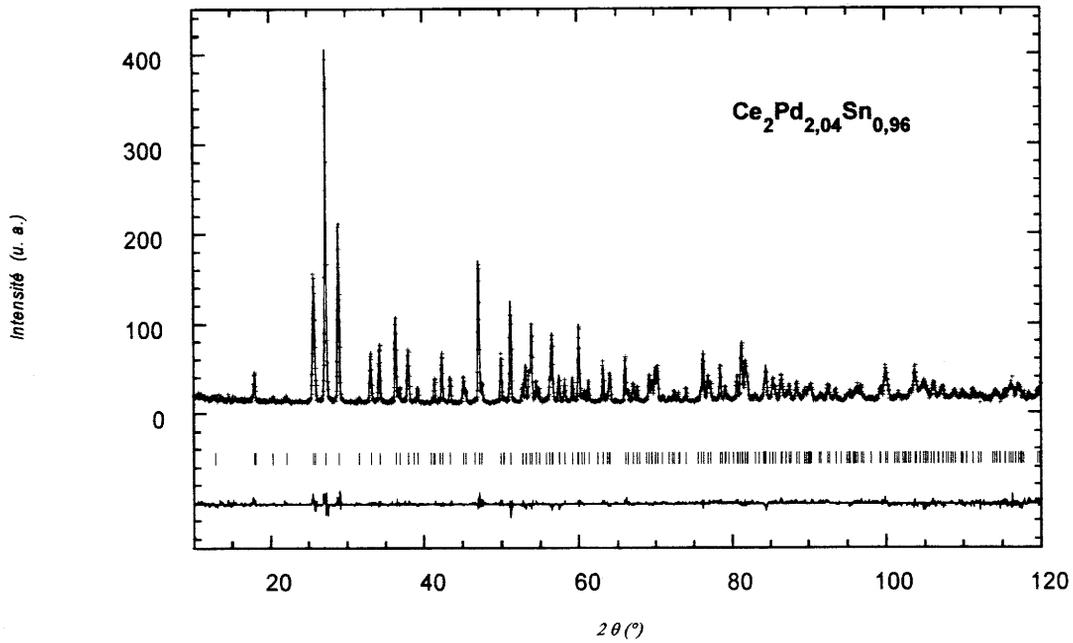


Figure II-13 : Affinement du diffractogramme de neutrons sur poudre ($\lambda = 1,227 \text{ \AA}$) de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ à $T = 300 \text{ K}$.

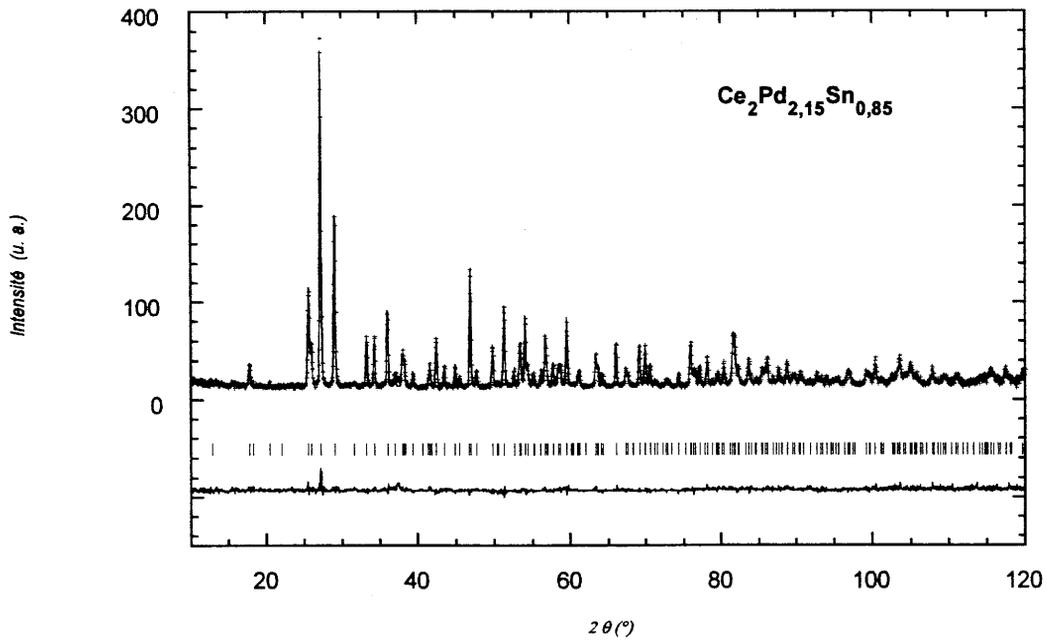


Figure II-14 : Affinement du diffractogramme de neutrons sur poudre ($\lambda = 1,227 \text{ \AA}$) de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,15}\text{Sn}_{0,85}$ à $T = 300 \text{ K}$.

Nos résultats confirment la structure affinée sur monocristal, l'atome Pd2 se positionnant sur le nouveau site cristallographique 4e du groupe d'espace P4/mbm (Figure II-15). Un comportement similaire a été établi au chapitre I-5-a- pour $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$. Le déplacement suivant l'axe \bar{c} de l'atome Pd2 dans $Ce_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ permet de présenter des distances $d_{Ce - Pd2}$ comparables aux distances $d_{Ce - Pd1}$ (Tableau II-8). Celles-ci représentent un critère de stabilité du composé car, contrairement aux autres distances interatomiques, elles restent indépendantes vis-à-vis de la composition.

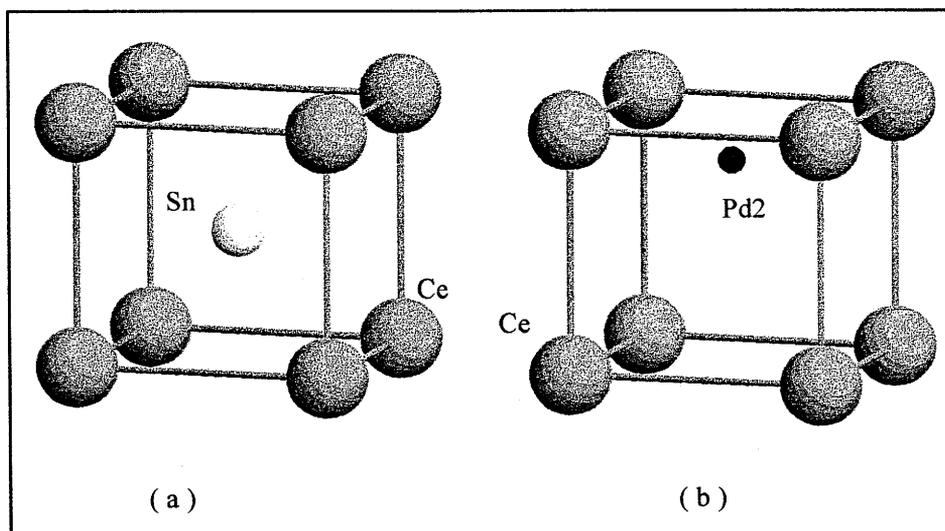


Figure II-15 : Vue en perspective du prisme quadratique $[Ce_8]$ occupé par un atome (a) Sn ou (b) Pd2 (seule une position possible est représentée).

$d(\text{Å})$	$x = 0,04$	$x = 0,15$
Ce - 1Ce	3,906(1)	3,898(1)
Ce - 2Ce	3,933(1)	3,970(1)
Ce - 4Ce	4,040(1)	4,023(1)
Ce - 2 Pd1	2,914(1)	2,912(1)
Ce - Pd2	3,009(1)	3,019(1)

Tableau II-8 : Distances interatomiques dans $Ce_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ et $Ce_2Pd_{2,15}Sn_{0,85}$ à $T = 300$ K.

L'évolution des paramètres de maille en fonction de x est similaire à celle qui a été observée dans $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$. Au cours de la substitution, la diminution du paramètre a s'accompagne d'une augmentation du paramètre c . Ce comportement est directement lié à la structure cristalline, décrite comme l'empilement le long de l'axe \bar{c} de plans atomiques (Pd, Sn) - Ce - (Pd, Sn) - Ce -.

Le remplacement de l'atome d'étain par un atome de palladium plus petit au sein du réseau (Pd, Sn) entraîne une diminution du paramètre a . Les liaisons Ce-Pd mentionnées au tableau II-8 sont légèrement compressées ($r_{Ce} + r_{Pd} = 1,825 + 1,376 = 3,201 \text{ \AA}$) et insensibles aux variations de composition. Elles sont liées à la fois aux deux paramètres a et c ; pour des raisons stériques, la diminution du paramètre a entraîne une augmentation du paramètre c avec la composition.

D'autre part, l'atome de cérium occupe la même position atomique dans les deux compositions. C'est donc l'évolution des paramètres cristallins qui gouverne la variation des distances interatomiques d_{Ce-Ce} (Tableau II-8). Ainsi, d_{Ce-1Ce} diminue tandis que $d_{Ce-2Ce} = c$ augmente avec x , induisant une anisotropie magnétocristalline qui pourrait influencer les propriétés magnétiques du cérium à basse température.

II-2-a- β - Propriétés magnétiques

A la figure II-16 est présentée la dépendance thermique de l'aimantation de $Ce_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ et $Ce_2Pd_{2,15}Sn_{0,85}$. La courbe $M = f(T)$ relative à la composition $x = 0,04$ montre un maximum dû à un ordre antiferromagnétique en-dessous de $T_N = 4,8(1) \text{ K}$. A plus basse température, l'aimantation augmente brusquement puis tend vers une saturation, ce qui suggère l'apparition d'un ordre ferromagnétique. Le point d'inflexion, permettant de déterminer la température de Curie, se situe à $T_C = 3,0(1) \text{ K}$. Le composé $Ce_2Pd_{2,15}Sn_{0,85}$ présente une transition antiferromagnétique très prononcée ($T_N = 4,6(1) \text{ K}$) puis une remontée de l'aimantation en-dessous de $3,3(1) \text{ K}$.

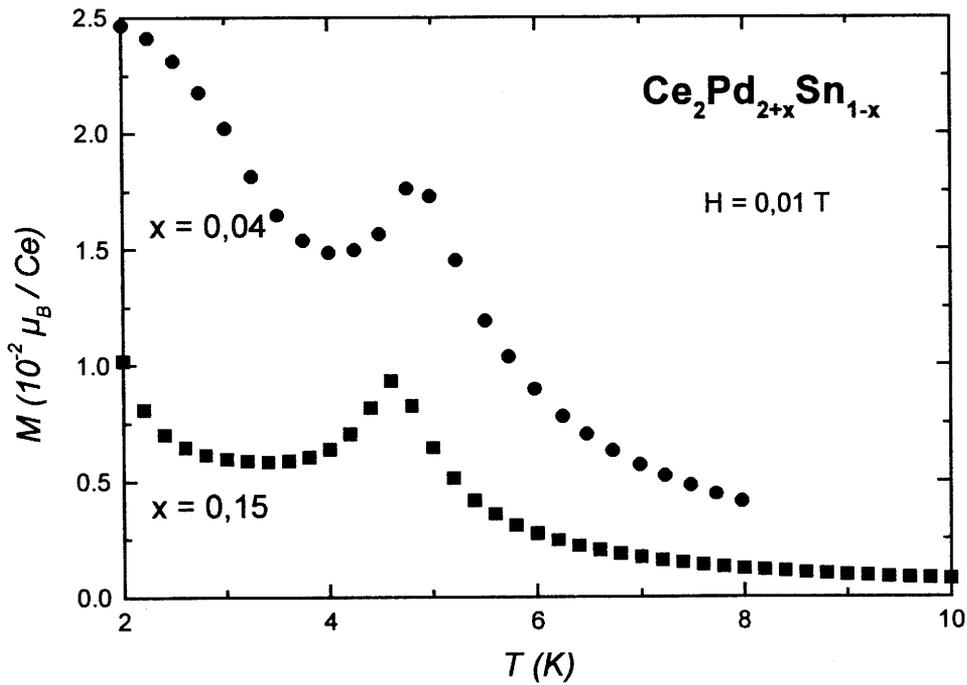


Figure II-16 : Dépendance thermique de l'aimantation de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ et $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,15}\text{Sn}_{0,85}$.

II-2-a- γ - Structures magnétiques

Pour déterminer les structures magnétiques de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ et de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,15}\text{Sn}_{0,85}$, nous avons enregistré leurs diffractogrammes de neutrons sur poudre ($G4.1 / \lambda = 2.425 \text{ \AA}$) entre $T = 10 \text{ K}$ et $T = 1,5 \text{ K}$. Ceux-ci sont donnés aux figures II-17 ($x = 0,04$) et II-18 ($x = 0,15$).

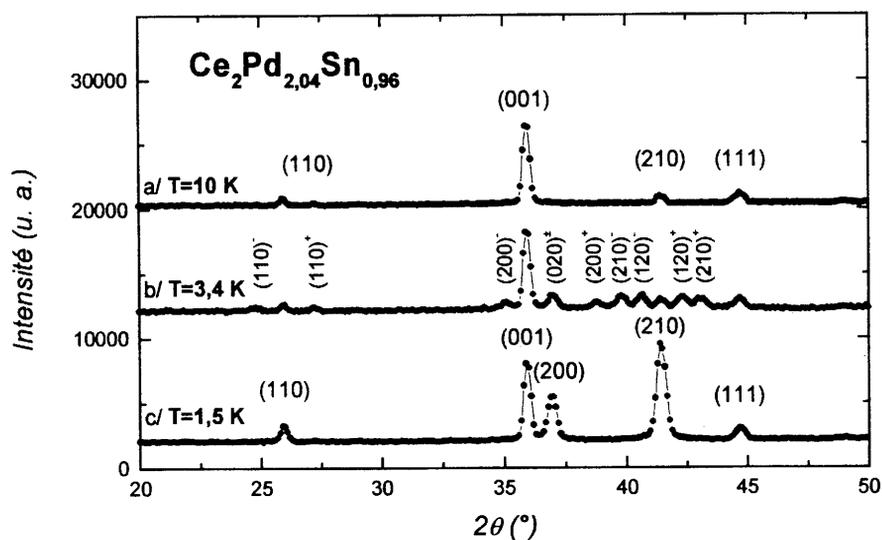


Figure II-17 : Diffractogrammes de neutrons relatifs à $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$
(a/ T = 10 K - b/ T = 3,4 K - c/ T = 1,5 K).

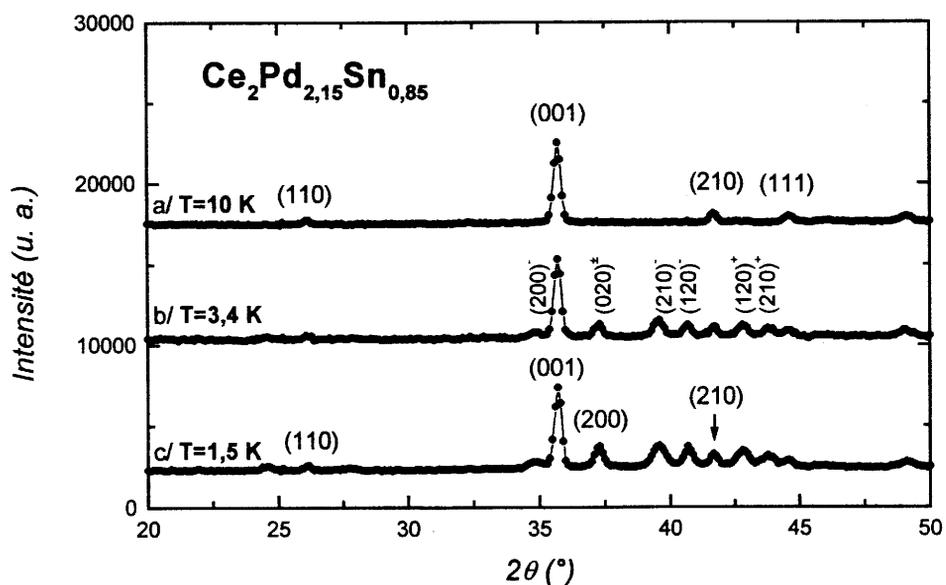


Figure II-18 : Diffractogrammes de neutrons relatifs à $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,15}\text{Sn}_{0,85}$
(a/ T = 10 K - b/ T = 3,4 K - c/ T = 1,5 K).

Les acquisitions effectuées à $T = 10$ K pour ces deux stannures montrent uniquement des réflexions d'origine nucléaire. Celles-ci peuvent être indexées dans une maille quadratique, sous la condition $k = 2n$ pour $(0kl)$, en accord avec le groupe d'espace $P4/mbm$. Les intensités nucléaires ont été calculées en considérant le modèle structural mentionné plus haut. La comparaison avec les intensités observées conduit à des facteurs de confiance $R_{\text{Bragg}} = 4,9\%$ et $4,6\%$ pour $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ et $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,15}\text{Sn}_{0,85}$ respectivement (Tableaux II-9 et II-10).

h	k	l	$2\theta(^{\circ})$	$I_{\text{calc.}}$ (barn)	$I_{\text{obs.}}$ (barn)
1	1	0	25.67	8	7
0	0	1	35.63	76	80
2	0	0	36.63	0	0
2	1	0	41.13	13	13
1	1	1	44.44	13	17
2	0	1	52.03	653	679
2	2	0	52.76	232	243
2	1	1	55.53	2391	2391
3	1	0	59.58	1306	1339
2	2	1	65.30	17	22
3	2	0	69.01	484	484
3	1	1	71.39	566	601
0	0	2	75.46	930	948
4	0	0	77.87	175	166
3	2	1	80.15	429	429
4	1	0	80.74	338	338
1	1	2	81.24	24	19
3	3	0	83.60	240	230
2	0	2	86.93	3	1
4	0	1	88.69	82	73
4	2	0	89.27	285	301

Tableau II-9 : Intensités calculées et observées des réflexions de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ à $T = 10$ K ($20^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$).

h	k	l	2 θ ($^{\circ}$)	I _{calc.} (barn)	I _{obs.} (barn)
1	1	0	25.81	23	10
0	0	1	35.34	157	175
2	0	0	36.82	0	1
2	1	0	41.35	24	21
1	1	1	44.27	11	17
2	0	1	51.95	712	696
2	2	0	53.05	290	309
2	1	1	55.50	2596	2676
3	1	0	59.91	1316	1343
2	2	1	65.37	8	15
3	2	0	69.40	371	353
3	1	1	71.51	374	382
0	0	2	74.76	591	572
4	0	0	78.33	108	103
3	2	1	80.36	276	263
4	1	0	80.61	43	40
1	1	2	81.24	213	189
3	3	0	84.12	142	123
2	0	2	86.36	16	2
4	0	1	88.97	57	95
2	1	2	89.22	14	30

Tableau II-10 : Intensités calculées et observées des réflexions de Ce₂Pd_{2,15}Sn_{0,85} à T = 10 K (20 ° ≤ 2 θ ≤ 90 °).



A T = 3,4 K, le diffractogramme du stannure Ce₂Pd_{2,04}Sn_{0,96} présente des réflexions supplémentaires, caractéristiques d'un ordre antiferromagnétique. Ces raies satellites sont générées à partir des réflexions nucléaires en considérant un vecteur de propagation $\vec{k} = (0,098(3) \ 0 \ 0)$ (Tableau II-11).

T (K)	Phase Antiferro.			Phase Ferro.	R _M (%)
	k _x	A _q	μ _{AF}	μ _F	
4.5	0.112(3)	1.13(8)	0.80(8)		9.1
4.0	0.106(3)	1.70(3)	1.20(3)		8.7
3.4	0.098(3)	2.12(5)	1.50(5)		9.7
3.1	0.089(3)				
2.9	0.082(3)				
2.8	0.075(3)				
2.6				1.7(1)	3.1
2.3				1.8(1)	6.9
2.0				1.8(1)	3.4
1.7				1.82(8)	4.2
1.5				1.86(3)	5.2

Tableau II-11 : Données magnétiques affinées de la structure magnétique de Ce₂Pd_{2,04}Sn_{0,96}
(les moments sont données en μ_B / Ce).

En considérant que seul le cérium est porteur d'un moment magnétique, le meilleur affinement $I_{\text{obs.}} / I_{\text{calc.}}$ (Tableau II-12) est obtenu dans le cas d'une modulation sinusoïdale de moments dirigés le long de l'axe \bar{c} (Figure II-21). La valeur du moment $M(r)$ en position r est donnée par l'expression :

$$M(r) = A_q \cos(2\pi \bar{k} \cdot \bar{r})$$

où A_q est l'amplitude de la modulation.

A $T = 3,4$ K, aucune contribution ferromagnétique ne s'additionne aux intensités nucléaires ; l'affinement conduit à la valeur de l'amplitude : $A_q = 2,12(5) \mu_B / \text{Ce}$.

h	k	l	$2\theta(^{\circ})$	$I_{\text{calc.}}$ (barn)	$I_{\text{obs.}}$ (barn)
1	1	0^-	24.46	4	6
1	1	0^+	26.96	5	5
2	0	0^-	34.82	26	28
0	0	1^{\pm}	35.68	1	1
0	2	0^{\pm}	36.68	47	52
2	0	0^+	38.46	20	36
2	1	0^-	39.43	27	32
1	0	1^-	39.51	1	2
1	2	0^-	40.28	28	32
1	0	1^+	41.11	2	1
1	2	0^+	42.00	30	31
2	1	0^+	42.80	28	31
1	1	1^-	43.72	6	1
1	1	1^+	45.25	14	1

Tableau II-12: Intensités calculées et observées des réflexions relatives à la structure antiferromagnétique de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ à $T = 3,4$ K.

Sur le diffractogramme de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ enregistré à $T = 1,5$ K (Figure II-17), toutes les raies satellites ont disparu. On observe par contre que les intensités des réflexions nucléaires (110), (220), (210) et (111) ont augmenté, signe de l'établissement d'une structure ferromagnétique. De plus, l'absence de contribution magnétique sur le pic (001) indique que dans cette structure les moments portés par le cérium restent dirigés le long de l'axe \bar{c} . Au tableau II-13 sont reportées les intensités calculées et observées de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ à $T = 1,5$ K. Le moment magnétique du cérium est de $1,86(3) \mu_B$ à cette température.

h	k	l	$2\theta(^{\circ})$	$I_{\text{calc.}}$ (barn)	$I_{\text{obs.}}$ (barn)
1	1	0	25.68	23	35
0	0	1	35.64	0	0
2	0	0	36.63	628	663
2	1	0	41.14	1672	1722
1	1	1	44.43	74	75

Tableau II-13: Intensités calculées et observées des réflexions magnétiques de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ à $T = 1,5 \text{ K}$.

Pour suivre plus en détail la transition antiferromagnétique \rightarrow ferromagnétique de cette composition, nous présentons à la figure II-19 la variation thermique ($2,6 \text{ K} \leq T \leq 4,75 \text{ K}$) de la réflexion (210) et de ses quatre raies satellites $(210)^-$, $(120)^-$, $(120)^+$ et $(210)^+$.

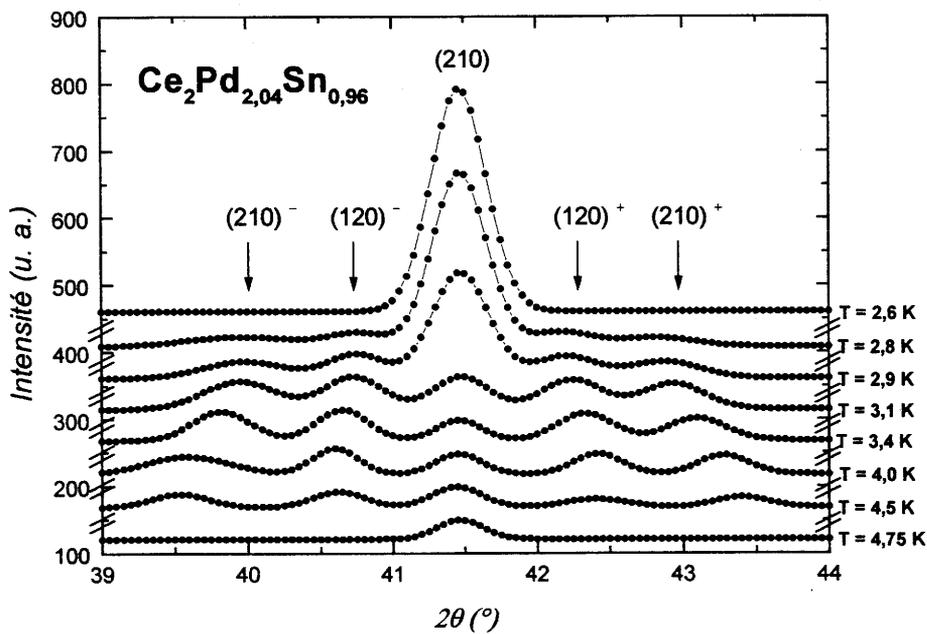


Figure II-19 : Variation thermique de la réflexion (210) de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ et de ses raies satellites ($2,6 \text{ K} \leq T \leq 4,75 \text{ K}$).

Nous observons tout d'abord que ces réflexions satellites apparaissent en-dessous de 4,75 K, confirmant ainsi la température de Néel $T_N = 4,8(1)$ K déterminée par nos mesures d'aimantation (Figure II-16). Leur position angulaire évolue en se rapprochant du pic central (210) à basse température : la composante k_x du vecteur de propagation décroît de 0,112(3) à $T = 4,5$ K à 0,075(3) à $T = 2,8$ K (Tableau II-11 et figure II-20). Quant à leur intensité, elle augmente progressivement lorsque la température passe de 4,75 K à 3,1 K, puis se réduit en-dessous de 3,1 K pour ensuite s'annuler à $T = 2,6$ K.

Entre 3,1 K et 2,6 K, la diminution d'intensité des satellites s'accompagne d'un accroissement de la contribution (210) ferromagnétique. Dans ce domaine de température, la coexistence des deux structures ferro- et antiferromagnétique est sans aucun doute liée à la présence d'inhomogénéités au sein de l'échantillon pulvérulent. En effet, la substitution imparfaite des atomes Sn par les atomes Pd2 entraîne une distribution autour de la composition moyenne $x = 0,04$. Sur le diffractogramme, cette répartition Sn / Pd2 inhomogène se traduit par une forte composante lorentzienne des réflexions satellites [61, 62]. Une distribution de vecteurs de propagation est alors observée autour de la valeur moyenne k_x (zone hachurée de la figure II-20).

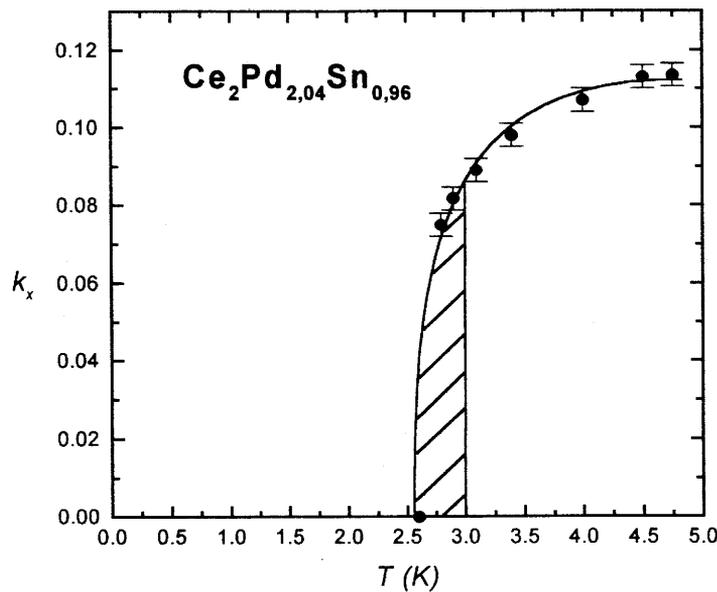


Figure II-20 : Variation thermique de la composante k_x du vecteur de propagation $\vec{k} = (k_x \ 0 \ 0)$ de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.



Comme pour Ce₂Pd_{2,04}Sn_{0,96}, les réflexions satellites présentes à T = 3,4 K sur le diffractogramme de neutrons caractérisent un ordre antiferromagnétique (Figure II-18). Elles s'indexent à l'aide d'un vecteur de propagation $\bar{k} = (0,123(3) \ 0 \ 0)$.

h	k	l	2θ(°)	I_{calc.} (barn)	I_{obs.} (barn)
1	1	0 ⁻	24.24	3	4
1	1	0 ⁺	27.49	5	7
2	0	0 ⁻	34.47	19	19
0	0	1 [±]	35.43	1	1
0	2	0 [±]	36.90	35	34
2	0	0 ⁺	38.98	14	15
2	1	0 ⁻	39.20	39	43
1	0	1 ⁻	39.24	1	0
1	2	0 ⁻	40.10	46	41
0	1	1 [±]	40.35	1	1
1	0	1 ⁺	41.18	1	1
1	2	0 ⁺	42.49	40	46
2	1	0 ⁺	43.33	45	37
1	1	1 ⁻	43.53	4	4
1	1	1 ⁺	45.36	6	4

Tableau II-14 : Intensités calculées et observées des réflexions relatives à la structure antiferromagnétique de Ce₂Pd_{2,15}Sn_{0,85} à T = 3,4 K.

Le tableau II-14 permet de comparer les intensités calculées et observées pour une modulation sinusoïdale de moments dirigés le long de l'axe \bar{c} (Figure II-21). La valeur du moment est réduite par rapport à $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ puisqu'à $T = 3,4$ K, l'amplitude de la modulation devient $Aq = 1,71(8) \mu_B / \text{Ce}$.

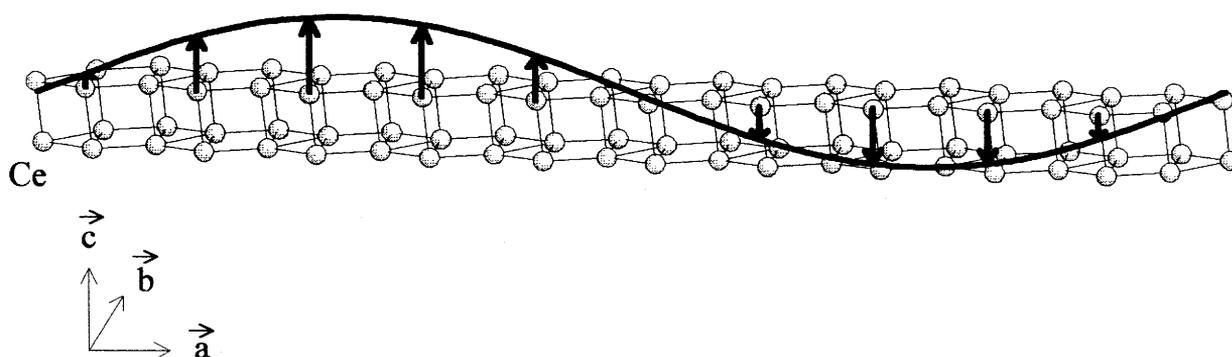


Figure II-21 : Représentation schématique de la structure modulée des stannures $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ et $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,15}\text{Sn}_{0,85}$.

Ces deux stannures présentent donc des structures antiferromagnétiques comparables en-dessous de T_N , seules se distinguent les amplitudes du vecteur de propagation et du moment porté par le cérium.

Contrairement au cas de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$, les raies satellites liées à la modulation sinusoïdale de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,15}\text{Sn}_{0,85}$ demeurent jusqu'à $T = 1,5$ K (Figure II-18). Elles sont alors indexées avec une composante $\bar{k}_x = 0,1204(5)$ du vecteur de propagation $\bar{k} = (k_x \ 0 \ 0)$. Deux contributions supplémentaires sont également observées sur les réflexions nucléaires (200) et (210), indiquant la présence d'une composante ferromagnétique.

La figure II-22 présente l'évolution thermique de la réflexion (210) et de ses quatre satellites $(210)^-$, $(120)^-$, $(120)^+$ et $(210)^+$, entre 4,5 K et 1,5 K. Celles-ci apparaissent à 4,4(1) K, température en bon accord avec la température de Néel déterminée par nos mesures magnétiques : $T_N = 4,6(1)$ K (Figure II-16).

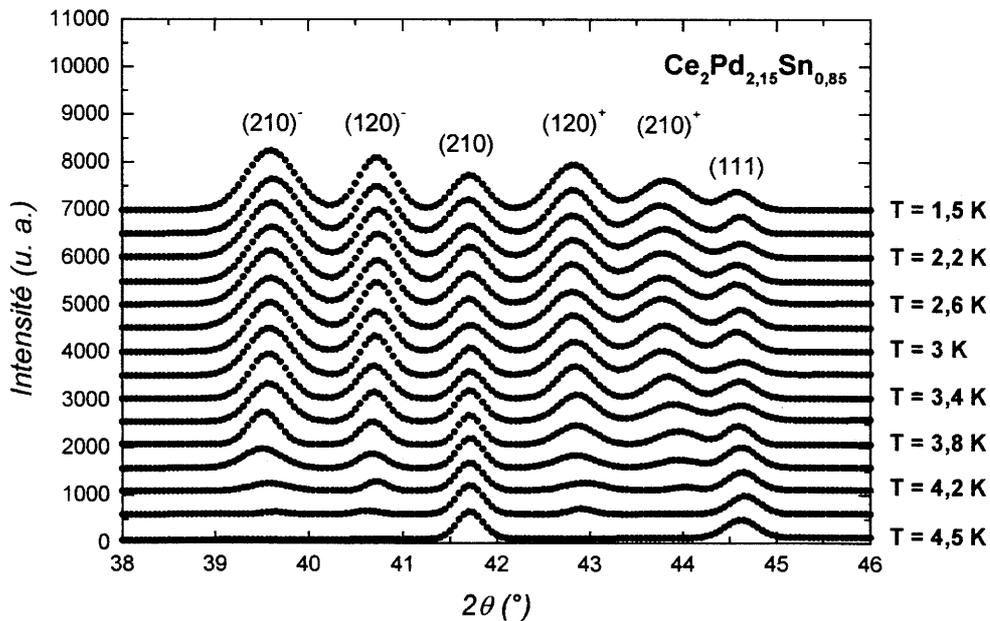


Figure II-22 : Variation thermique de la réflexion (210) de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,15}\text{Sn}_{0,85}$ et de ses raies satellites ($1,5 \text{ K} \leq T \leq 4,5 \text{ K}$).

Les pics satellites ne se rapprochent pas clairement du pic central (210) comme pour $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$. La figure II-23, présentant la variation thermique de la composante k_x dans $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,15}\text{Sn}_{0,85}$, montre en effet que le vecteur de propagation diminue linéairement entre 4,2 K ($k_x = 0,131(1)$) et 3 K ($k_x = 0,123(1)$), puis se bloque en une composante $k_x = 0,120$ en-dessous de $T = 3$ K. A cette température apparaît alors la contribution ferromagnétique de la réflexion (210) ; celle-ci augmente progressivement jusqu'à $T = 2$ K pour ensuite saturer aux plus basses températures ($\mu_F = 0,4(2) \mu_B / \text{Ce}$ à 1,5 K).

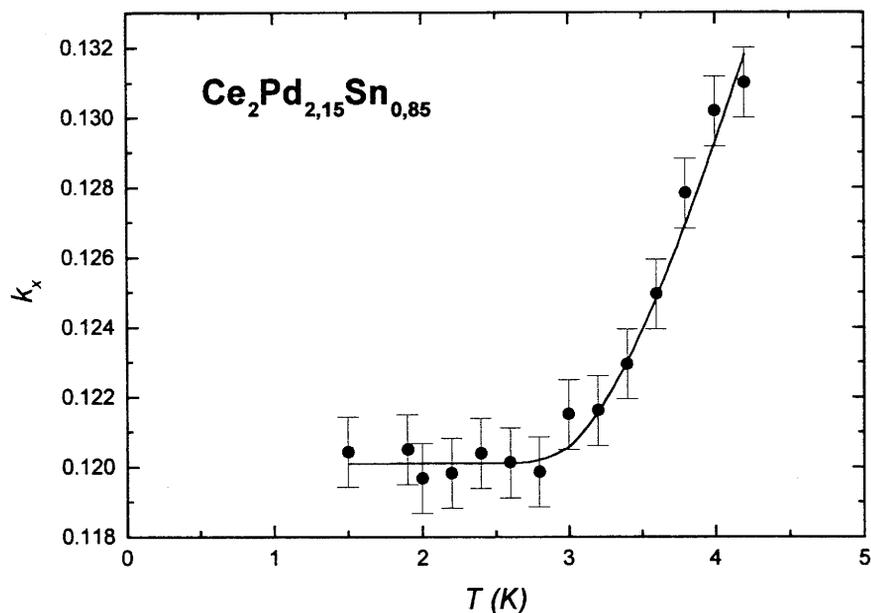


Figure II-23 : Variation thermique de la composante k_x du vecteur de propagation de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,15}\text{Sn}_{0,85}$.

En conclusion, ces expériences de diffraction de neutrons ont confirmé que le stannure $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ présente une transition antiferromagnétique ($T_N = 4,8(1)$ K) \rightarrow ferromagnétique ($T_C = 3,0(1)$ K). En-dessous de T_N , sa structure antiferromagnétique est décrite par une modulation sinusoïdale des moments dirigés le long de l'axe \vec{c} . Autour de T_C , celle-ci est progressivement remplacée par un arrangement ferromagnétique. Un comportement similaire a été observé dans d'autres composés intermétalliques comme NdRu_2Si_2 [63] et NdRu_2Ge_2 [64].

Les modulations sinusoïdales laissent généralement place, à basse température, à une structure dont tous les moments magnétiques sont d'amplitude égale. C'est le cas pour $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ puisque le vecteur de propagation $\vec{k} = (k_x \ 0 \ 0)$ se bloque à basse température en la valeur $(0 \ 0 \ 0)$ correspondant à une structure ferromagnétique.

Il est intéressant de noter que l'atome de cérium dans $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ porte un moment magnétique de $1,86(3) \mu_B$ à $T = 1,5 \text{ K}$, proche de la valeur calculée pour l'ion Ce^{3+} ($2,14\mu_B$). Les orbitales 4f sont donc relativement localisées, ce qui montre que les interactions de type Kondo jouent un rôle minime dans les propriétés magnétiques de ce stannure.

En revanche, la structure modulée de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,15}\text{Sn}_{0,85}$ reste stable jusqu'à $1,5 \text{ K}$, ce qui témoigne que les interactions antiferromagnétiques sont plus importantes pour la composition $x = 0,15$ que $x = 0,04$. Ce comportement original aux plus basses températures a déjà été observé dans CeAl_2 [65], qui s'ordonne antiferromagnétiquement à $3,8 \text{ K}$ et présente en-dessous de cette température une modulation sinusoïdale associée au vecteur de propagation $(0,612 \ 0,388 \ 1/2)$, une structure expliquée par la force du couplage entre les électrons 4f du cérium et les électrons de conduction.

L'origine de la faible composante ferromagnétique observée pour ce dernier stannure reste actuellement inexplicée. Nous aurions pu penser qu'elle était due à la présence de traces de stannure $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2+x}\text{Sn}_{1-x}$ plus riche en étain, comme par exemple la composition $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$. Cette hypothèse semble exclue dans la mesure où cette contribution ferromagnétique aurait dû apparaître dans ce cas à des angles de diffraction différents, en relation avec les paramètres cristallins de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,15}\text{Sn}_{0,85}$ et $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$. Cette composante pourrait provenir de l'existence d'une structure magnétique non compensée.

II-2-b- Transitions antiferromagnétiques multiples

dans les stannures $RE_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ ($RE = Tb, Dy, Ho, Er$)

Les propriétés physiques des systèmes $RE_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$, cristallisant dans le type quadratique U_3Si_2 , dépendent fortement de la composition [49]. Comme pour $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ (§ I-5) et $Ce_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ (§ II-2-a), le paramètre a diminue lors de la substitution des atomes d'étain par les atomes de palladium de taille plus petite. Ceci entraîne une augmentation du paramètre c avec x , les distances d_{RE-Pd} contenues dans les prismes trigonaux $[RE_6]$ étant indépendantes de la composition. En ce qui concerne les propriétés magnétiques, on observe également une diminution de la température de Néel des stannures $RE_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ lorsque l'étain est remplacé par le palladium.

Les limites du domaine d'homogénéité de ces solutions solides ne sont pas encore déterminées. Nous avons donc choisi d'étudier les propriétés des compositions riches en étain $RE_2Pd_{2,04(2)}Sn_{0,96(2)}$ ($RE = Tb, Dy, Ho, Er$).

II-2-b- α - Propriétés magnétiques

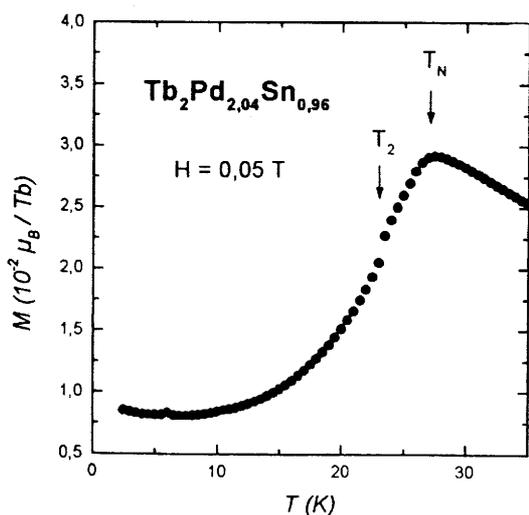


Figure II-24 : Variation thermique de l'aimantation de $Tb_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$.

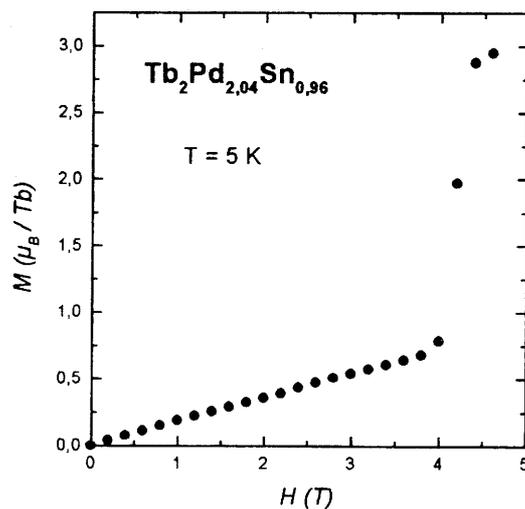


Figure II-25 : Variation de l'aimantation de $Tb_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ en fonction du champ.

L'évolution thermique de l'aimantation de $\text{Tb}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ mesurée sous un champ $H = 0,05 \text{ T}$ est tracée à la figure II-24. Le maximum de la courbe $M = f(T)$ indique que ce stannure s'ordonne antiferromagnétiquement en-dessous de $T_N = 27,5(5) \text{ K}$. A plus basse température, nous observons un saut dans la variation de l'aimantation, traduisant l'existence d'une seconde transition magnétique en-dessous de $T_2 = 23,5(5) \text{ K}$.

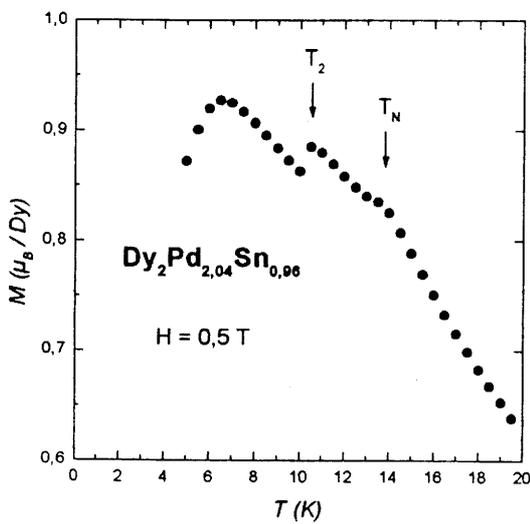


Figure II-26 : Variation thermique de l'aimantation de $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.

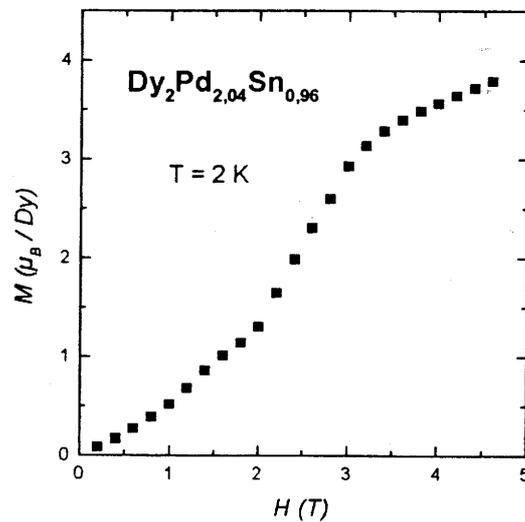


Figure II-27 : Variation de l'aimantation de $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ en fonction du champ.

La variation $M = f(T)$ relative au stannure $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ présente un épaulement vers $T = 13,5(5) \text{ K}$ (Figure II-26) suggérant l'établissement d'un ordre antiferromagnétique. A $T = 10,5(5) \text{ K}$, une chute brutale de l'aimantation indique l'apparition d'une seconde transition magnétique. A plus basse température, nous observons un large maximum centré autour de $6,5(5) \text{ K}$.

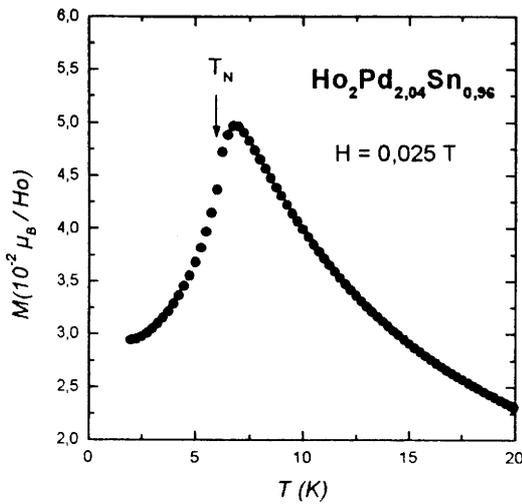


Figure II-28 : Variation thermique de l'aimantation de $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.

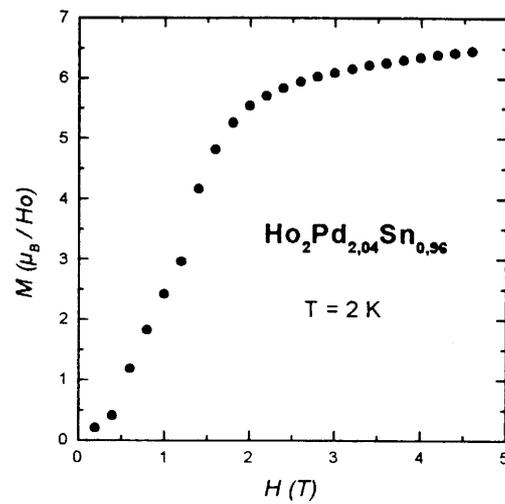


Figure II-29 : Variation de l'aimantation de $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ en fonction du champ.

Enfin, l'évolution thermique de l'aimantation de $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ (Figure II-28) et $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ (Figure II-30) indique que ces stannures s'ordonnent antiferromagnétiquement en-dessous de $T_N = 6,0(5) \text{ K}$ et $T_N = 7,0(5) \text{ K}$ respectivement. A plus basse température, un saut dans la variation de l'aimantation de $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ est observé, traduisant l'existence d'une seconde transition magnétique en-dessous de $T_2 = 5,2(5) \text{ K}$.

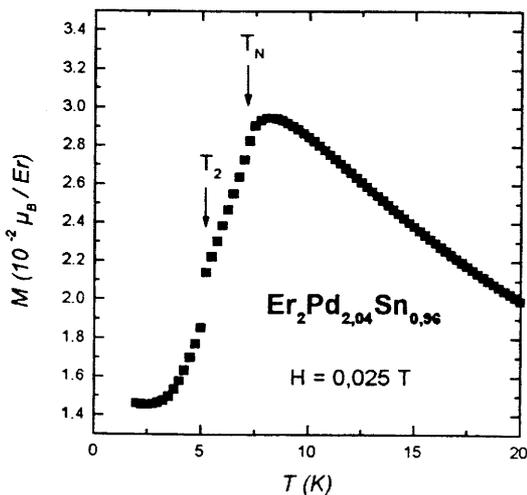


Figure II-30 : Variation thermique de l'aimantation de $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.

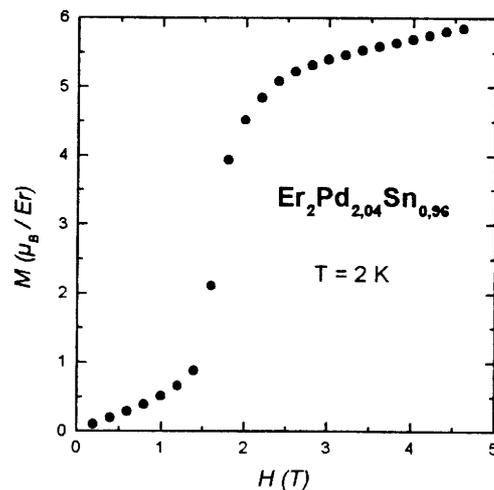


Figure II-31 : Variation de l'aimantation de $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ en fonction du champ.

Chapitre II

Les courbes $M = f(H)$ relatives à $Tb_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ (Figure II-25) et $Dy_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ (Figure II-27) montrent que l'aimantation s'écarte de la linéarité, indiquant l'existence de transitions métamagnétiques. Sous un champ appliqué $H = 4,5$ T, la valeur du moment magnétique ($M = 3 \mu_B / Tb$ et $M = 3,75 \mu_B / Dy$ respectivement) est très inférieure à celle calculée pour l'ion libre ($g_J J = 9 \mu_B / Tb^{3+}$ et $g_J J = 10 \mu_B / Dy^{3+}$).

De même, pour les composés $Ho_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ et $Er_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$, la variation de l'aimantation en fonction du champ (Figures II-29 et II-31) montre l'existence de transitions métamagnétiques. Pour $H = 4,5$ T, l'aimantation n'est que de $6,4 \mu_B / Ho$ et $5,8 \mu_B / Er$ respectivement, suggérant que d'autres transitions métamagnétiques doivent apparaître pour des champs appliqués plus élevés.

Toutes les données issues de ces mesures d'aimantation sont regroupées dans le tableau II-15. Les valeurs de moment magnétique effectif et de température de Curie paramagnétique sont extraites des variations thermiques de la susceptibilité magnétique, que nous ne présentons pas dans ce mémoire.

Pour chaque stannure $RE_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ ($RE = Tb, Dy, Ho, Er$), les moments effectifs observés et calculés sont très comparables, ce qui indique que seul l'atome de terre rare est porteur d'un moment magnétique. D'autre part, les valeurs négatives de θ_p confirment que les interactions de type antiferromagnétique sont prépondérantes dans ces quatre composés.

Stannure	T_N (K)	T_2 (K)	μ_{eff} (μ_B / atome)		θ_p (K)
			Observé	Calculé	
$Tb_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$	27,5(5)	23,5(5)	10,13	9,72	- 13
$Dy_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$	13,5(5)	10,5(5) + 6,5(5)	11,09	10,64	- 6
$Ho_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$	6,0(5)		10,78	10,61	- 8
$Er_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$	7,0(5)	5,2(5)	9,80	9,58	- 13

Tableau II-15 : Données magnétiques relatives aux stannures $RE_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ ($RE = Tb, Dy, Ho, Er$).

Nos mesures d'aimantation ont montré que ces composés présentent plusieurs transitions magnétiques en fonction de la température, à l'exception du stannure $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ pour lequel une seule transition antiferromagnétique a été détectée. Elles ont aussi mis en évidence l'existence de transitions métamagnétiques quelle que soit la nature de la terre rare.

L'étude par diffraction de neutrons sur poudre que nous exposons maintenant doit permettre de déterminer pour la première fois les structures magnétiques de ces quatre stannures.

II-2-b- β - Structures magnétiques

- $\text{Tb}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ et $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ -

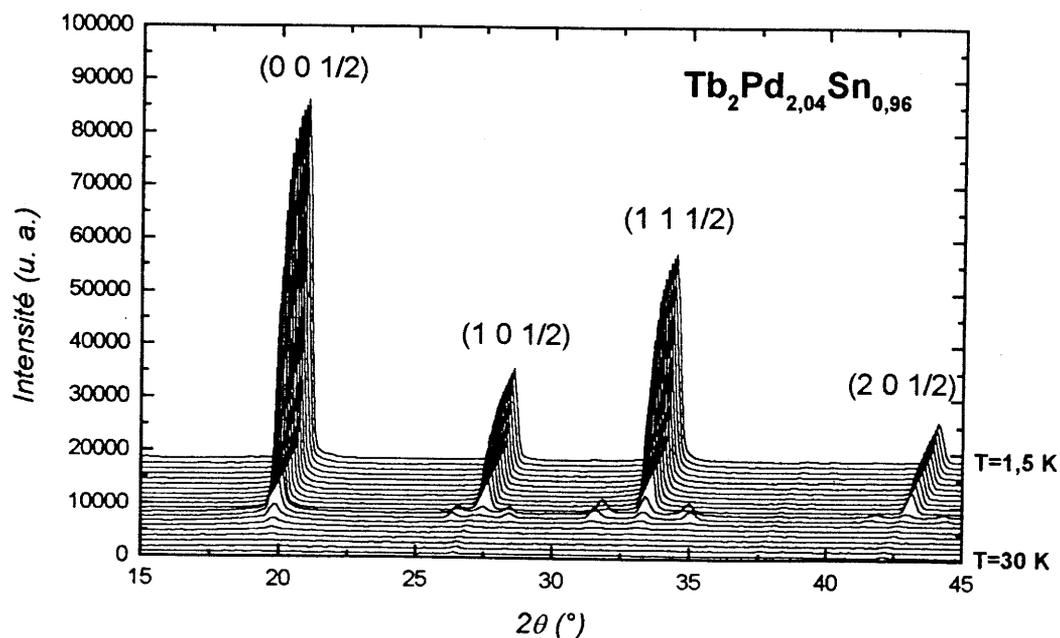


Figure II-32 : Diffractogrammes de neutrons relatifs à $\text{Tb}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ ($1,5 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$)
(les courbes sont décalées en abscisse et en ordonnée).

Les diffractogrammes de neutrons (G4.1 ; $\lambda = 2,425 \text{ \AA}$) sont présentés pour $\text{Tb}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ et $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ aux figures II-32 et II-33 respectivement. L'indexation des réflexions magnétiques est donnée dans la phase commensurable (vecteur de propagation $\vec{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$).

Le dysprosium étant pour les neutrons un élément relativement absorbant, tous les diffractogrammes relatifs au stannure $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ sont caractérisés par une remontée sensible du bruit de fond quand l'angle de diffraction augmente.

Les diffractogrammes de ces deux stannures présentent des comportements similaires. En-dessous de T_N apparaissent des raies satellites associées à un vecteur de propagation $\vec{k} = (k_x \ k_x \ 1/2)$ incommensurable. Celles-ci disparaissent à la température T_2 (Tableau II-15), en-dessous de laquelle on observe uniquement des réflexions magnétiques qui s'indexent avec un vecteur de propagation commensurable $\vec{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$.

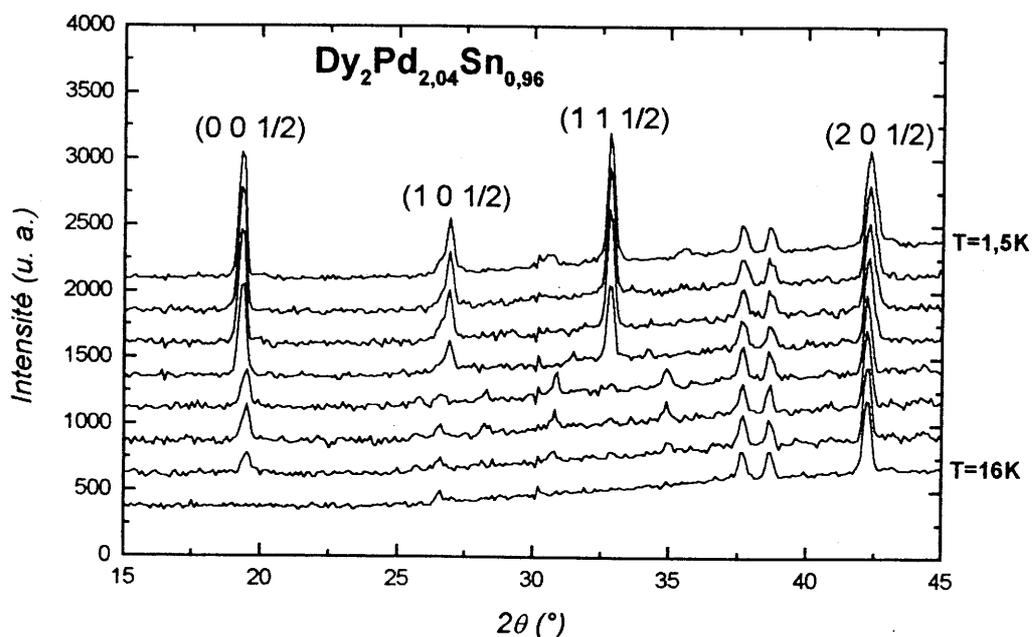


Figure II-33 : Diffractogrammes de neutrons relatifs à $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ ($1,5 \text{ K} \leq T \leq 16 \text{ K}$)
(les courbes sont décalées en ordonnée).

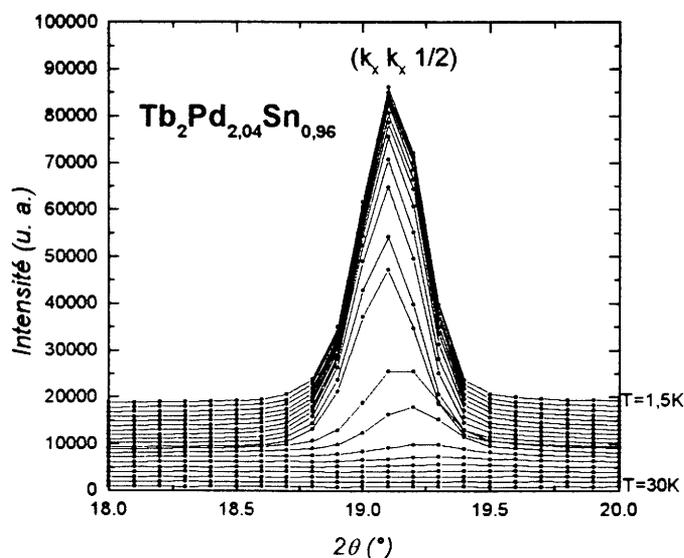


Figure II-34 : Evolution thermique de la réflexion ($k_x k_x 1/2$) de $Tb_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ entre 30 K et 1,5 K ($k_x = 0$ en-dessous de $T_2 = 20,8(5)$ K).

Pour préciser ce comportement, l'évolution thermique de la réflexion ($k_x k_x 1/2$) est présentée aux figures II-34 ($Tb_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$) et II-35 ($Dy_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$). La position angulaire et l'intensité changent avec la température. L'intensité magnétique intégrée, donnée aux figures II-36 ($Tb_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$) et II-37 ($Dy_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$), indique des températures de Néel égales à $T_N = 27,3(2)$ K et $T_N = 13,0(2)$ K respectivement, en accord avec les valeurs déduites de nos mesures d'aimantation (Figures II-24 et II-26).

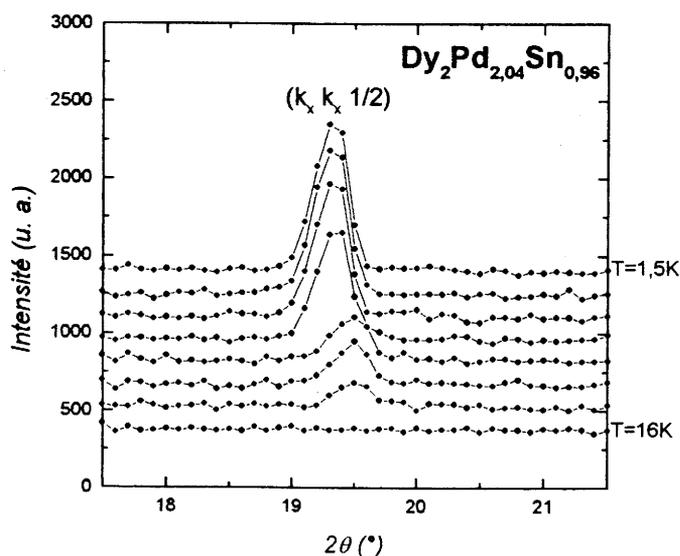


Figure II-35 : Evolution thermique de la réflexion ($k_x k_x 1/2$) de $Dy_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ entre 16 K et 1,5 K. ($k_x = 0$ en-dessous de $T_2 = 10,0(5)$ K).

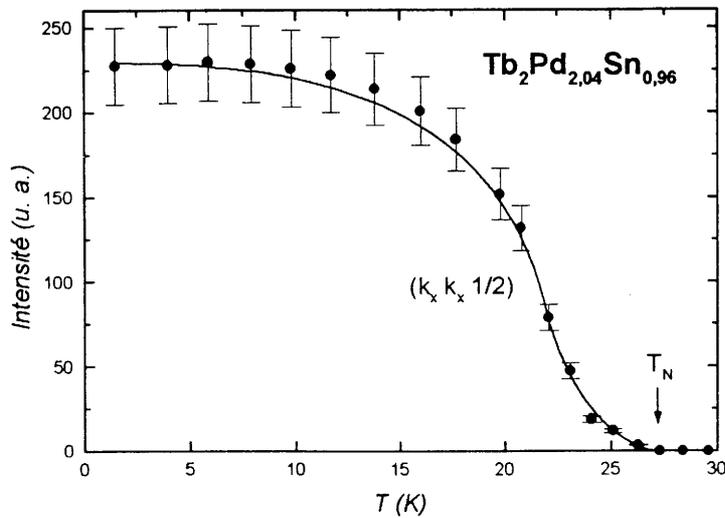


Figure II-36 : Variation thermique de l'intensité de la réflexion $(k_x k_x 1/2)$ de $\text{Tb}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.

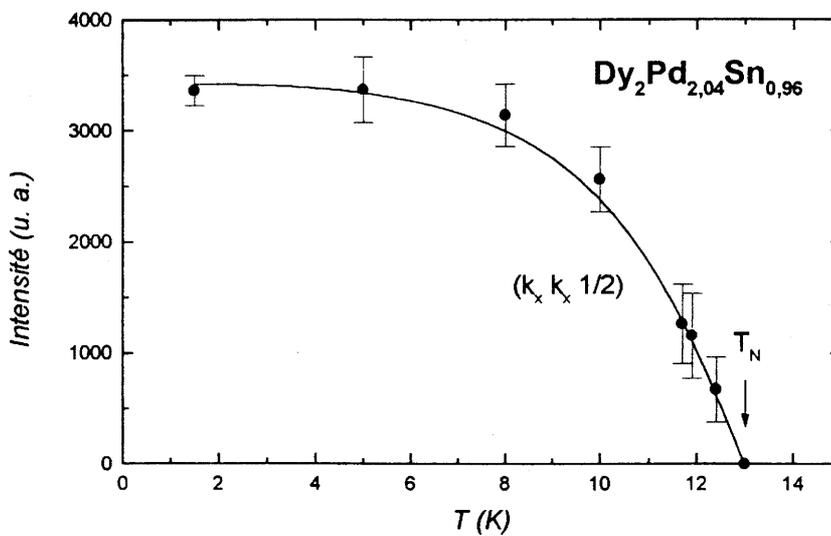


Figure II-37 : Variation thermique de l'intensité de la réflexion $(k_x k_x 1/2)$ de $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.

La variation thermique de la distance réticulaire de la réflexion $(k_x k_x 1/2)$ est présentée aux figures II-38 ($\text{Tb}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$) et II-39 ($\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$) : dans les deux composés, nous observons en-dessous de T_N une augmentation linéaire jusqu'à $T_2 = 20,8(5)$ K et $T_2 = 10,0(5)$ K respectivement, traduisant la réduction de la composante k_x dans le domaine $T_2 < T \leq T_N$. En-dessous de T_2 , cette composante k_x du vecteur de propagation s'annule.

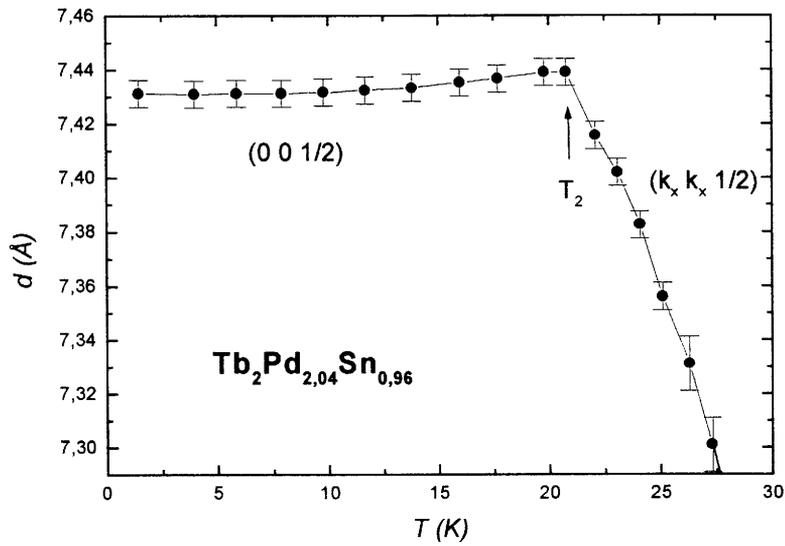


Figure II-38 : Variation thermique de la distance réticulaire de la réflexion $(k_x\ k_x\ 1/2)$ ou $(0\ 0\ 1/2)$ de $Tb_2Pd_{2.04}Sn_{0.96}$

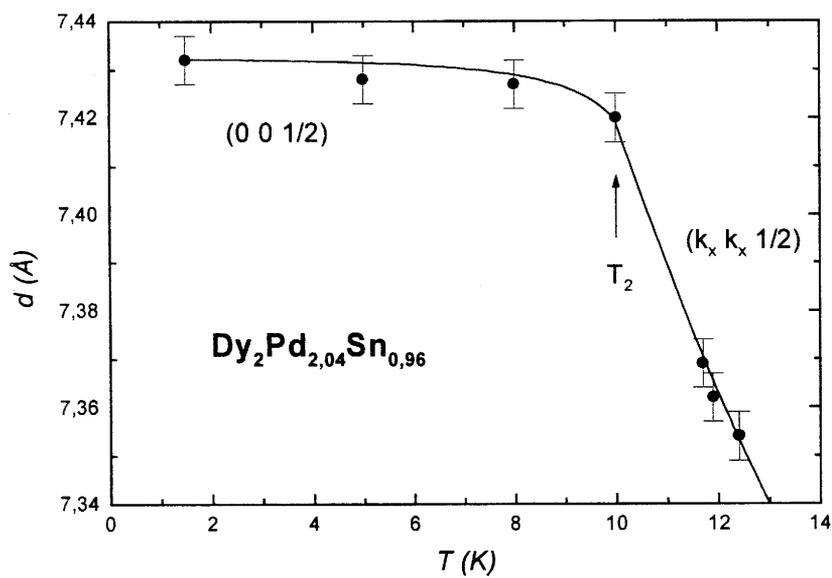


Figure II-39 : Variation thermique de la distance réticulaire de la réflexion $(k_x\ k_x\ 1/2)$ ou $(0\ 0\ 1/2)$ de $Dy_2Pd_{2.04}Sn_{0.96}$.

Les structures magnétiques proposées par la théorie des groupes associée au vecteur $\vec{k} = (0\ 0\ 1/2)$ [7] sont représentées à la figure I-28 de la page 46. Parmi celles-ci, les représentations Γ_2 , Γ_8 et Γ_9 sont associées à des moments magnétiques dirigés suivant l'axe \vec{c} . Elles ne sont donc pas envisageables dans le cas présent car l'existence de la réflexion $(0\ 0\ 1/2)$ indique que les moments de la terre rare ne peuvent être parallèles à l'axe \vec{c} .

D'autre part, les atomes magnétiques de la maille $(a \times a \times c)$ étant situés à la même cote $z = 1/2$, le facteur de structure magnétique de la raie $(0\ 0\ 1/2)$ s'écrit:

$$\vec{F}_M(0\ 0\ 1/2) \propto \sum_{i=1}^4 \vec{M}_{i\perp} e^{2i\pi \cdot 1/2} = \sum_{i=1}^4 \vec{M}_{i\perp} e^{i\pi} = (\vec{M}_{1\perp} + \vec{M}_{2\perp} + \vec{M}_{3\perp} + \vec{M}_{4\perp}) (-1)^i$$

où $\vec{M}_{i\perp}$ est la composante du moment perpendiculaire à l'axe \vec{c} .

Tous les modèles magnétiques tels que $\vec{M}_{1\perp} + \vec{M}_{2\perp} + \vec{M}_{3\perp} + \vec{M}_{4\perp} = 0$ sont donc à éliminer ; c'est le cas des représentations Γ_1 , Γ_3 , Γ_5 , Γ_7 et Γ_{10} ($\phi = 0$ ou π sur la figure I-28).

En tenant compte de ces considérations, la présence de la réflexion magnétique $(0\ 0\ 1/2)$ implique donc que la structure magnétique de $\text{Tb}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ et $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ appartienne à la représentation Γ_{10} . Dans les deux stannures, le meilleur accord entre intensités observées et calculées est obtenu en orientant les moments de la terre rare suivant les directions $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$: la structure magnétique adoptée par $\text{Tb}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ et $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ est décrite à la figure II-40.

Dans la phase commensurable, les affinements réalisés à $T = 1,5\ \text{K}$ pour $\text{Tb}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ et $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ conduisent à des facteurs de confiance $R_M = 5,0\ \%$ et $R_M = 14,4\ \%$ respectivement.

A cette température, le stannure $\text{Tb}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ présente un moment $M = 8,70(3)\ \mu_B / \text{Tb}$, proche de la valeur à saturation de l'ion Tb^{3+} ($g_J \cdot J = 9\ \mu_B$). En revanche, le moment porté par le dysprosium à cette température n'est que de $6,12(8)\ \mu_B / \text{Dy}$ ($g_J \cdot J = 10\ \mu_B$), traduisant l'importance des effets de champ cristallin dans ce dernier composé.

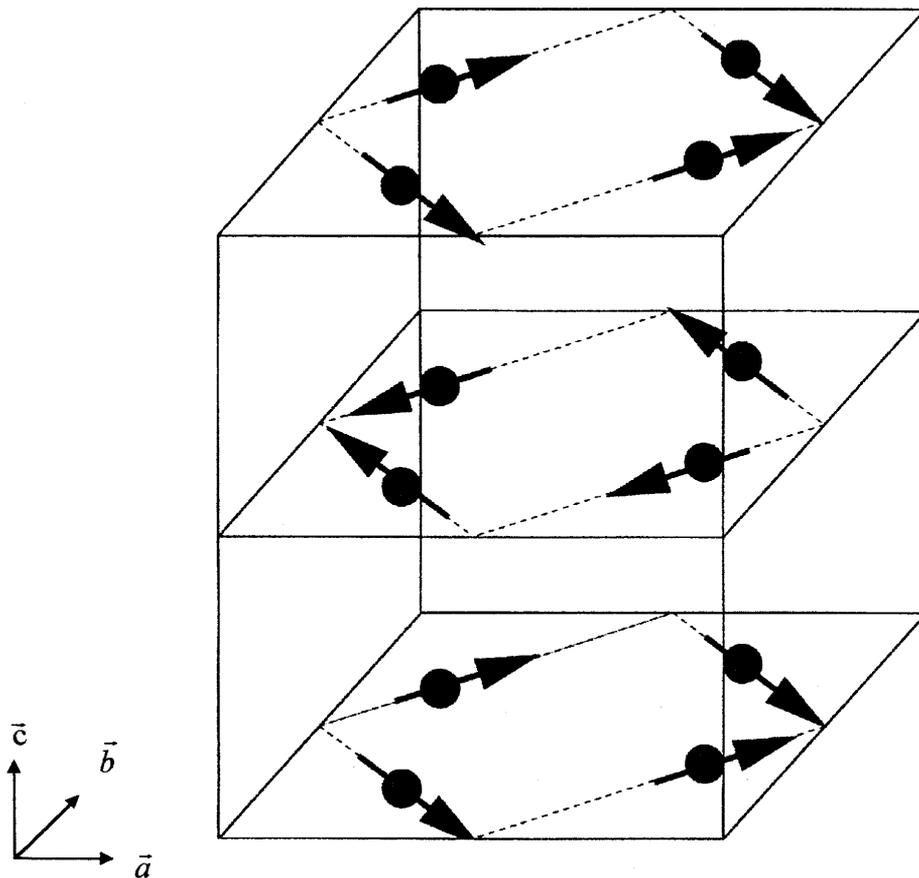


Figure II-40 : Structure magnétique de Tb₂Pd_{2,04}Sn_{0,96} et Dy₂Pd_{2,04}Sn_{0,96}
à T = 1,5 K ($\vec{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$).

Dans la phase incommensurable, le vecteur de propagation $\vec{k} = (k_x \ k_x \ 1/2)$ induit une modulation sinusoïdale qui se propage dans le plan de base (\vec{a}, \vec{b}).

Dans le cas de Tb₂Pd_{2,04}Sn_{0,96}, l'affinement de la structure incommensurable à T = 22,1 K ($R_M = 8,5\%$) nous oblige à considérer la coexistence des deux vecteurs de propagation $(0 \ 0 \ 1/2)$ et $(k_x \ k_x \ 1/2)$ avec $k_x = 0,0716(5)$. L'évolution du diffractogramme en fonction de la température indique que le domaine de coexistence s'étend entre T = 25,1 K et T₂ = 20,8 K. Ceci traduit les problèmes d'homogénéité chimique dans la solution solide Tb₂Pd_{2+x}Sn_{1-x}.

En revanche, pour $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$, les phases incommensurable ($T_2 < T \leq T_N$) et commensurable ($T \leq T_2$) apparaissent dans des domaines de température bien distincts. A $T = 11,7 \text{ K}$, la structure magnétique incommensurable est caractérisée par le vecteur de propagation ($k_x \ k_x \ 1/2$) avec $k_x = 0,094(2)$. A cette température, le dysprosium est porteur d'un moment magnétique $M = 2,05(8) \mu_B / \text{Dy}$.

Ces expériences de diffraction de neutrons ne permettent pas de rendre compte de la troisième transition observée dans $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ par mesure d'aimantation ($T_3 = 6,5(5) \text{ K}$). Cette anomalie pourrait être attribuée à une phase parasite présente en faible quantité.

- $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ -

Les diffractogrammes de neutrons relatifs au stannure $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ sont présentés à la figure II-41 entre $T = 8 \text{ K}$ et $T = 1,5 \text{ K}$, dans le domaine angulaire $15^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$. L'indexation des réflexions magnétiques est donnée dans la phase commensurable (vecteur de propagation $\vec{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$).

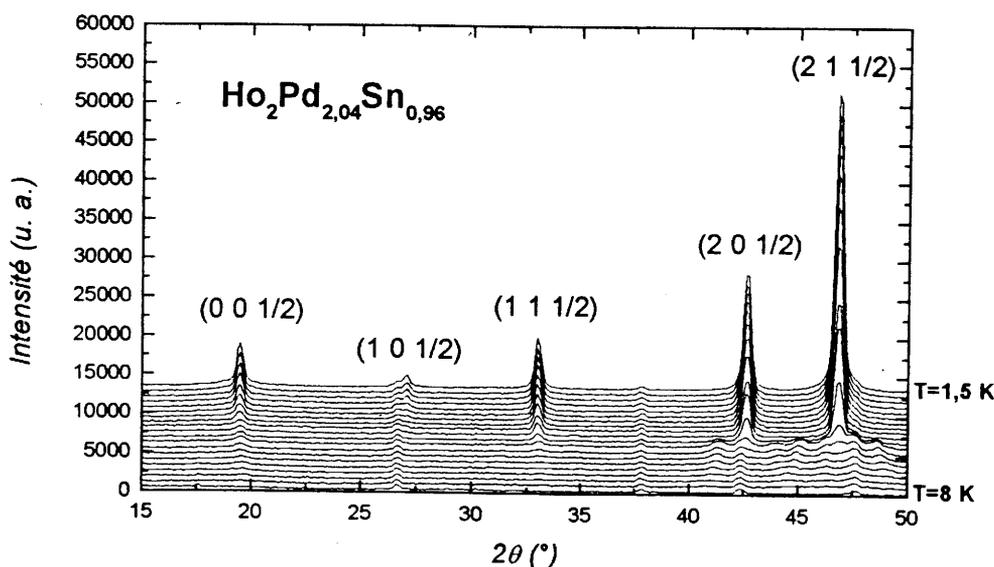


Figure II-41 : Diffractogrammes de neutrons relatifs à $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ ($1,5 \text{ K} \leq T \leq 8 \text{ K}$)
(les courbes sont décalées en ordonnée).

En dépit de la transition unique observée par mesure d'aimantation (Figure II-28), la présence de réflexions satellites dans la région $40^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ indique l'existence de deux modes magnétiques, comme pour les composés à base de terbium et de dysprosium.

Contrairement au cas de ces deux derniers stannures, les diffractogrammes de la figure II-41 indiquent que l'intensité de la raie $(0\ 0\ 1/2)$ n'est plus prédominante ; ceci suggère pour $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ un arrangement différent des moments magnétiques.

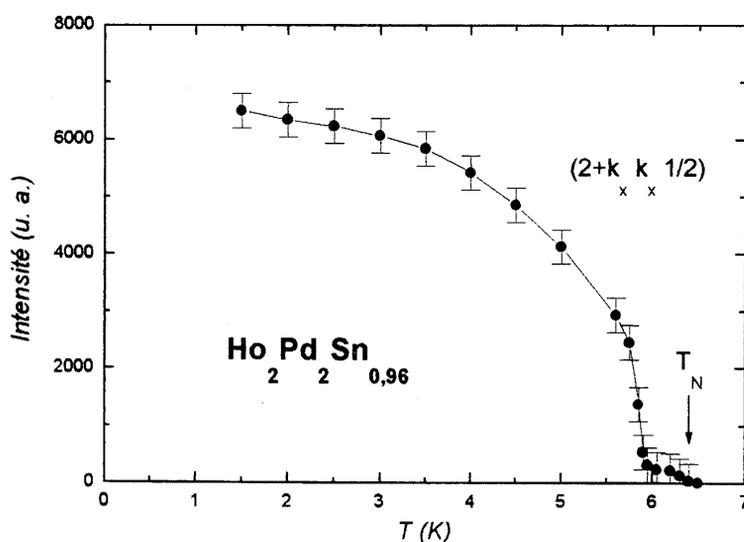


Figure II-42 : Variation thermique de l'intensité de la réflexion $(2+k_x\ k_x\ 1/2)$ de $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.

L'intensité intégrée de la réflexion $(2+k_x\ k_x\ 1/2)$ est tracée à la figure II-42 en fonction de la température. Elle nous permet de déterminer la température de Néel $T_N = 6,4(1)$ K. La variation thermique de sa distance réticulaire (Figure II-43) montre une augmentation très brusque jusqu'à $T_2 = 5,6(1)$ K, due à la réduction de la composante k_x sur un domaine étroit de température. Ce faible écart entre les deux températures d'ordre T_N et T_2 explique qu'une seule anomalie soit observée dans la variation thermique de l'aimantation (Figure II-28).

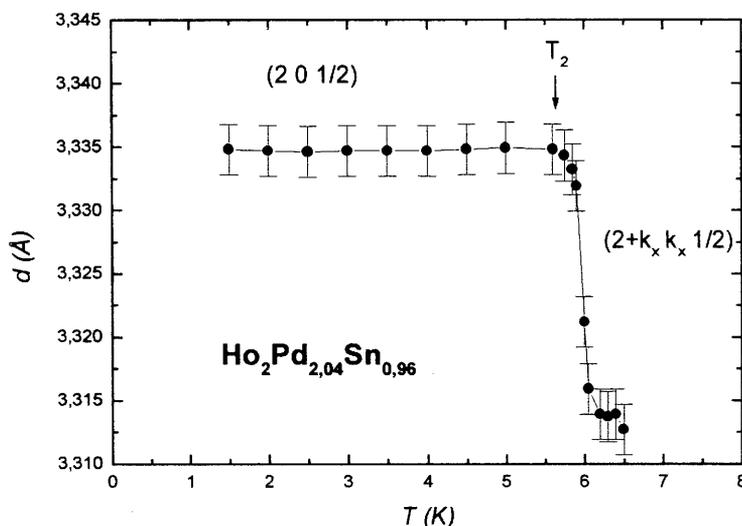


Figure II-43 : Variation thermique de la distance réticulaire de la réflexion $(2+k_x\ k_x\ 1/2)$ ou $(2\ 0\ 1/2)$ de $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.

Les raies satellites observées sur le diffractogramme de neutrons en-dessous de T_N peuvent s'indexer avec un vecteur de propagation $\vec{k} = (k_x\ k_x\ 1/2)$ incommensurable. Leur intensité augmente régulièrement jusqu'à $T_2 = 5,6(1)$ K, température à laquelle apparaissent les réflexions caractéristiques du vecteur $\vec{k} = (0\ 0\ 1/2)$ commensurable.

Entre $T = 6,0(1)$ K et $T = 5,6(1)$ K, les deux modes $\vec{k} = (k_x\ k_x\ 1/2)$ et $\vec{k} = (0\ 0\ 1/2)$ coexistent. Dans cet intervalle de température, l'intensité des raies satellites diminue avec la température ; de plus, leur position se rapproche de celle du pic central, ce qui traduit une diminution de la composante k_x , qui décroît de $k_x = 0,076(5)$ à $T = 5,9(1)$ K à $k_x = 0$ à $T = 5,6(1)$ K. En-dessous de $T = 5,6$ K, on observe uniquement les réflexions magnétiques relatives au vecteur $\vec{k} = (0\ 0\ 1/2)$.

La présence de la contribution magnétique $(0\ 0\ 1/2)$ nous conduit à chercher un arrangement de moments respectant la représentation Γ_{10} non-colinéaire. Dans le cas de $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$, cette condition ne semble pas suffisante : l'intensité importante des réflexions $(2\ 0\ 1/2)$ et $(2\ 1\ 1/2)$ induit une composante supplémentaire du moment suivant l'axe \vec{c} , en accord avec le modèle Γ_2 issu de la théorie des groupes.

L'affinement de la structure magnétique effectué à $T = 1,5 \text{ K}$ ($R_M = 8,1 \%$) indique le même arrangement des moments magnétiques dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) que pour les composés à base de terbium ou de dysprosium (Figure II-40), auquel s'ajoute une composante parallèle à \vec{c} (Figure II-44).

$$\text{A } T = 1,5 \text{ K : } \quad M_x = 1,76(4) \mu_B = M_y \quad \text{et} \quad M_z = 7,71(8) \mu_B$$

d'où un moment résultant porté par les atomes d'holmium $M = 8,10(8) \mu_B / \text{Ho}$, inférieur à la valeur caractéristique de l'ion libre ($g_J J = 10 \mu_B / \text{Ho}^{3+}$).

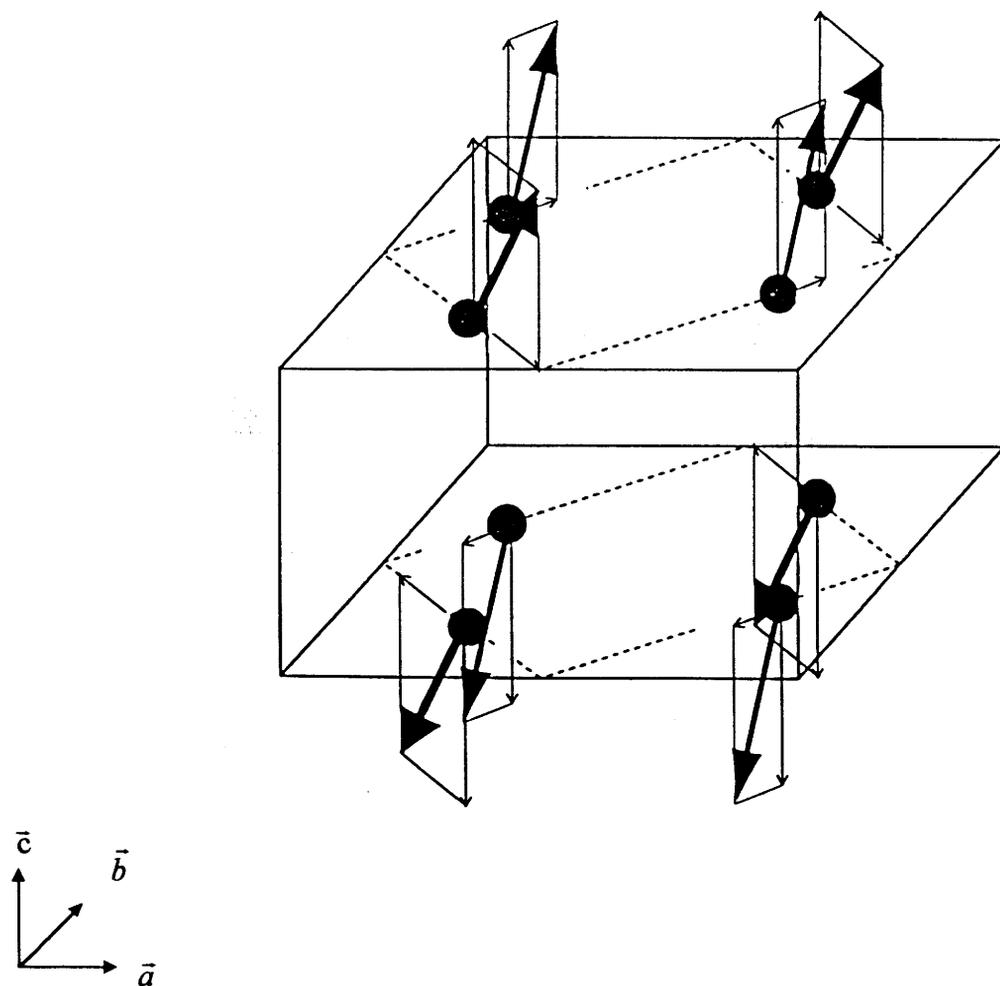


Figure II-44 : Structure magnétique de $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2.04}\text{Sn}_{0.96}$
à $T = 1,5 \text{ K}$ ($\vec{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$).

- $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ -

La figure II-45 présente les enregistrements réalisés pour $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ entre $T = 12 \text{ K}$ et $T = 1,5 \text{ K}$. Nous observons de nouveau la présence des deux modes $\vec{k} = (k_x k_x 1/2)$ pour $T_2 < T \leq T_N$ et $\vec{k} = (0 0 1/2)$ pour $T \leq T_2$.

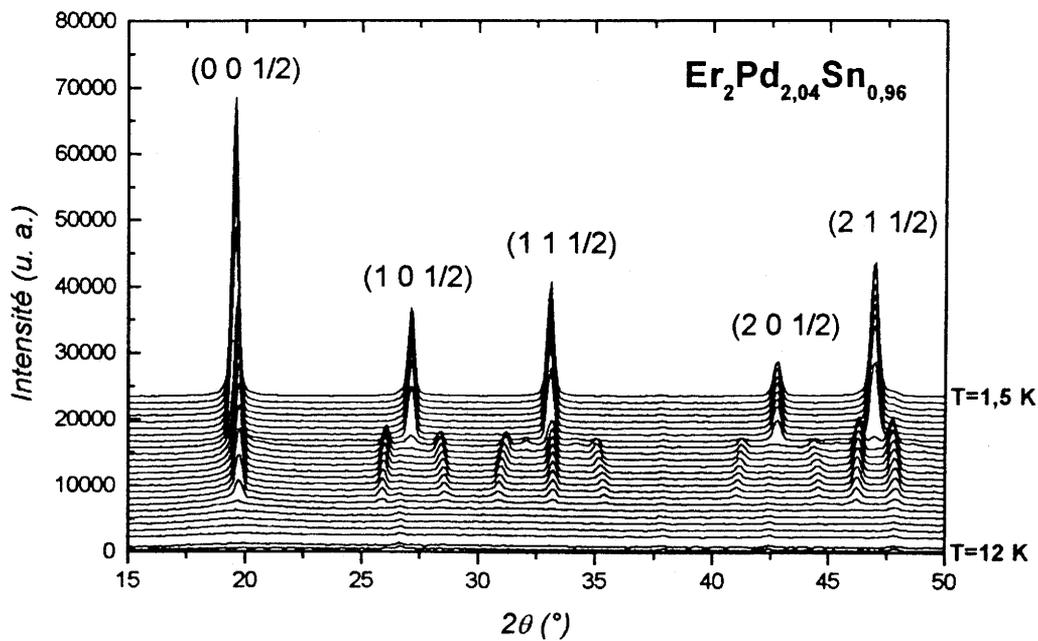


Figure II-45 : Diffractogrammes de neutrons relatifs à $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ ($1,5 \text{ K} \leq T \leq 12 \text{ K}$)
(les courbes sont décalées en ordonnée).

La variation thermique de l'intensité de la réflexion $(k_x k_x 1/2)$ est tracée à la figure II-46. Elle nous permet de déterminer une température de Néel $T_N = 7,3(1) \text{ K}$ en accord avec nos mesures d'aimantation (Figure II-30). De plus, nous observons un saut de l'intensité autour de la seconde transition magnétique à $T_2 = 5,0(1) \text{ K}$. Cette anomalie signifie que des changements se produisent dans la structure magnétique lors du passage de la phase incommensurable de vecteur $\vec{k} = (k_x k_x 1/2)$ à la phase commensurable $\vec{k} = (0 0 1/2)$.

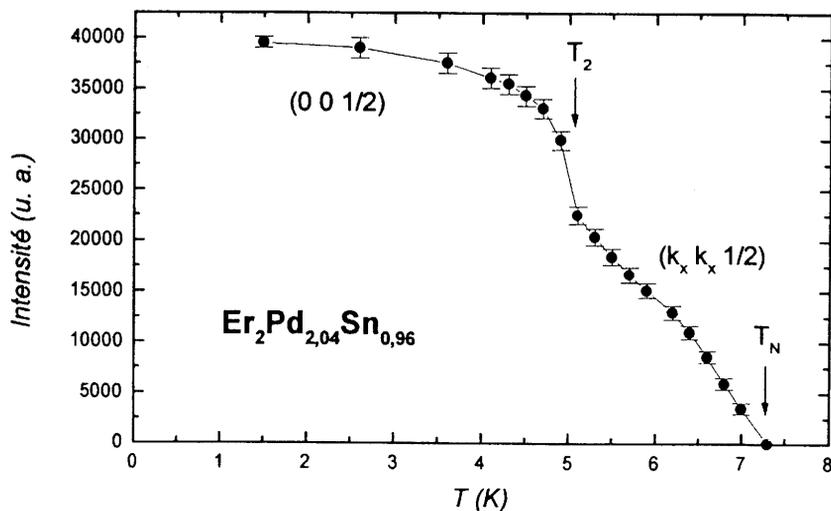


Figure II-46 : Variation thermique de l'intensité de la réflexion $(k_x k_x 1/2)$ ou $(0 0 1/2)$ de $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.

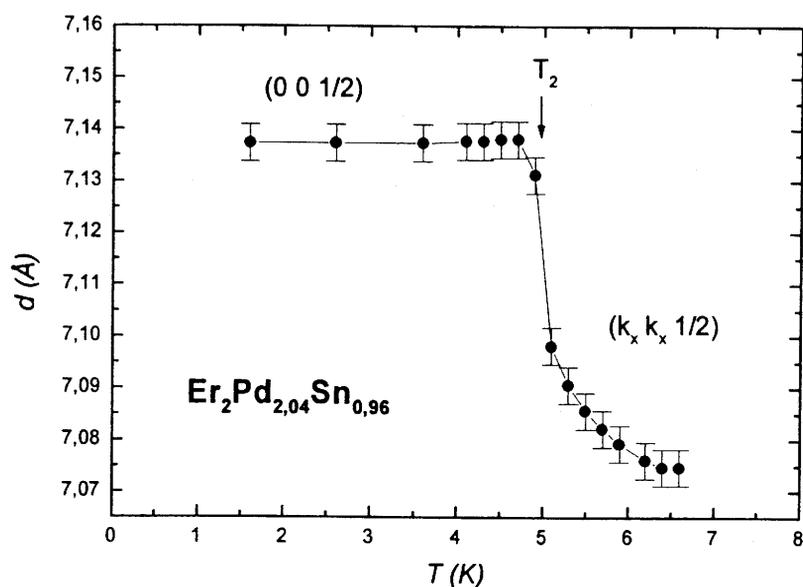


Figure II-47 : Variation thermique de la distance réticulaire de la réflexion $(k_x k_x 1/2)$ ou $(0 0 1/2)$ de $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.

Au-dessous de T_N , la variation thermique de la distance réticulaire de la réflexion $(k_x k_x 1/2) / (0 0 1/2)$ de $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ (Figure II-47) montre une augmentation jusqu'à $T_2 = 5,0(1)$ K. C'est la conséquence de la diminution de la composante incommensurable k_x dans ce domaine de température, de $k_x = 0,1015(9)$ ($T = 7$ K) à $k_x = 0,0887(9)$ ($T = 5$ K).

La présence de la réflexion $(0\ 0\ 1/2)$ en-dessous de T_2 indique que seul un modèle Γ_{10} non-colinéaire est susceptible de rendre compte de la structure magnétique du composé $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ aux plus basses températures.

L'affinement réalisé à $T = 1,5\ \text{K}$ ($R_M = 5,1\ \%$) révèle que les moments magnétiques de l'erbium sont orientés suivant les directions $[110]$ et $[\bar{1}\ 0]$, comme le décrit la figure II-48. A cette température, l'erbium est porteur d'un moment magnétique $M = 9,08(7)\ \mu_B$ / atome, identique à celui de l'ion libre ($g_J \cdot J = 9\ \mu_B$ / ion Er^{3+}).

Ce modèle ne permet pas de rendre compte des réflexions magnétiques observées dans la phase incommensurable, qui ne coexiste jamais avec la phase commensurable dans ce composé.

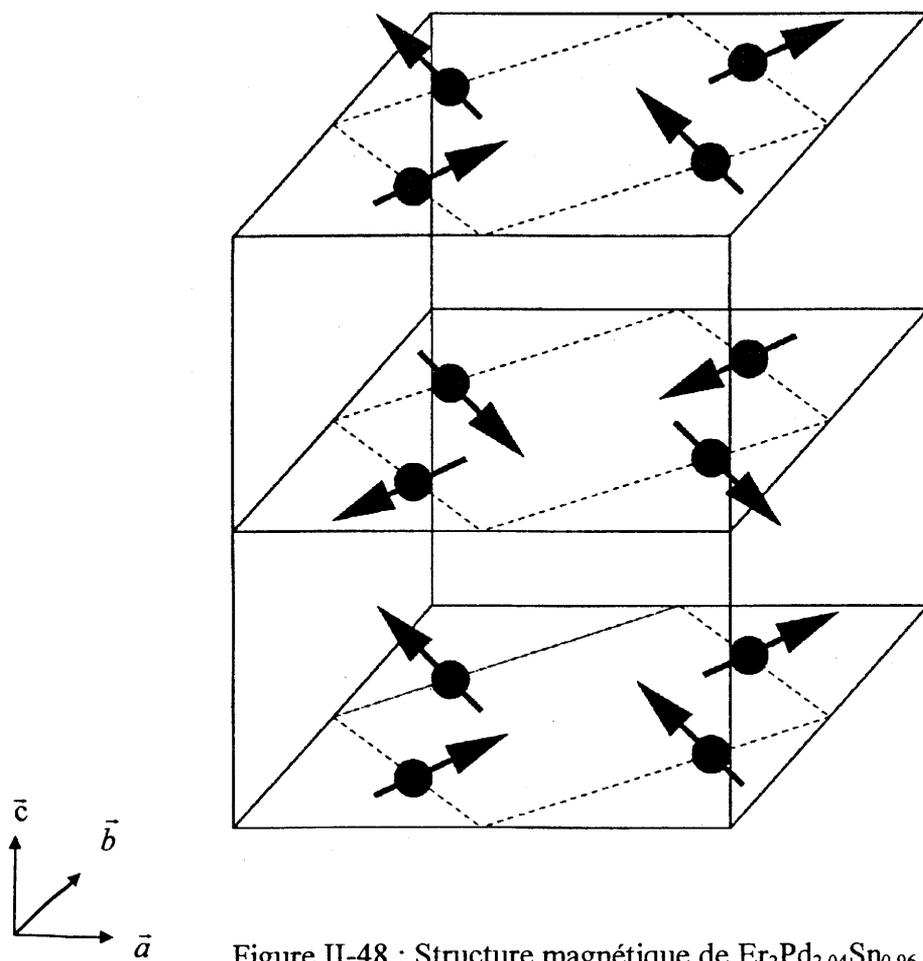


Figure II-48 : Structure magnétique de $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ à $T = 1,5\ \text{K}$ ($\vec{k} = (0\ 0\ 1/2)$).

En conclusion, les structures magnétiques des stannures $RE_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ ($RE = Tb, Dy, Ho, Er$) sont caractérisées par l'existence de deux modes magnétiques corrélés. En-dessous de T_N apparaît une phase incommensurable associée à un vecteur de propagation $\vec{k} = (k_x \ k_x \ 1/2)$ incommensurable, la composante k_x diminuant avec la température. La seconde transition magnétique à $T_2 < T_N$ est caractérisée par le vecteur de propagation $\vec{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$ commensurable, k_x étant bloqué à zéro. Dans $Tb_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ et $Ho_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$, la coexistence des deux phases dans un domaine restreint de température est certainement le signe d'un désordre dans la distribution des atomes de palladium et d'étain. Une étude de diffraction de neutrons sur le siliciure $Tb_2Fe_3Si_5$ a d'ailleurs montré le rôle de l'homogénéité chimique dans la coexistence de phases magnétiques [66]. Il serait donc intéressant de répéter nos expériences avec des échantillons recuits plus longuement.

Pour les composés $RE_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ ($RE = Tb, Dy, Er$), la structure magnétique observée à $T = 1,5$ K est un modèle Γ_{10} non-colinéaire prévu par la théorie des groupes associée au vecteur $\vec{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$. En revanche, pour $Ho_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$, la composante principale du moment magnétique porté par les atomes d'holmium apparaît le long de l'axe \vec{c} . Il nous faut dans ce cas considérer un mélange des deux représentations irréductibles Γ_{10} et Γ_2 .

L'interaction d'échange de type RKKY gouverne les propriétés magnétiques de ces stannures. Dans l'hypothèse de composés sans effet de champ cristallin, la température d'ordre T_N est proportionnelle à $G = (g_J - 1)^2 J(J + 1)$ (loi de de Gennes). A la figure II-49 sont reportées les températures de Néel observées pour les stannures $RE_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ ($RE = Tb, Dy, Ho, Er$) en fonction de G . Ne disposant pas de composé au gadolinium dont le facteur $G = 15,75$ est le plus élevé, nous avons tracé la droite $T_N = f(G)$ entre l'origine et la température d'ordre du stannure à base de terbium, dont le moment magnétique est identique à celui calculé dans le cas de l'ion libre.

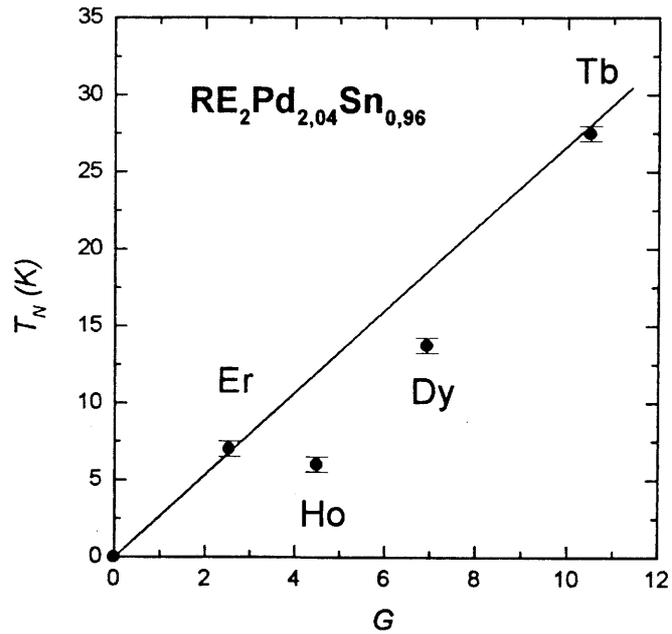


Figure II-49 : Variation de la température de Néel observée pour les stannures $RE_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ (RE = Tb, Dy, Ho, Er) en fonction du facteur G de De Gennes.

L'écart à la loi de de Gennes observé pour $Dy_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ et $Ho_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ traduit l'importance des effets de champ cristallin dans ces deux composés, ce qui explique la valeur du moment magnétique obtenue par diffraction de neutrons ($6,12(8) \mu_B / Dy$ et $8,10(8) \mu_B / Ho$ respectivement), inférieure à la valeur calculée en l'absence de champ cristallin ($g \cdot J = 10 \mu_B$).

II-3- Propriétés magnétiques de la solution solide $(U_{1-x}Ce_x)_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$

Nos travaux sur les systèmes $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ ($x = 0 ; 0,25$ et $0,35$) et $Ce_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ ($x = 0,04$ et $0,15$) ont montré l'influence de l'hybridation entre les orbitales f de l'ion magnétique et 4d du palladium sur les propriétés magnétiques.

Nous présentons maintenant l'étude de la solution solide $(U_{1-x}Ce_x)_2Pd_{2,05(2)}Sn_{0,95(2)}$. Celle-ci doit nous permettre d'étudier la transition entre la structure antiferromagnétique de U_2Pd_2Sn (§ I-5-c) et l'ordre ferromagnétique observé à basse température dans $Ce_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ (§ II-2-a).

II-3-a- Propriétés structurales

La solution solide $(U_{1-x}Ce_x)_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$ existe pour tout le domaine de composition $0 \leq x \leq 1$. Les stannures préparés cristallisent dans le type structural quadratique U_3Si_2 .

Le tableau II-16, qui regroupe les données cristallographiques obtenues à température ambiante, montre que le remplacement d'atomes d'uranium par des atomes de cérium plus volumineux entraîne logiquement l'augmentation des paramètres cristallins et des distances interatomiques.

x	a (Å)	c (Å)	d _{U,Ce - U,Ce}	d _{U,Ce - Pd}	T _{N, c} (K)
0	7,605(1)	3,808(1)	1 × 3,779 4 × 3,967	2 × 2,848 4 × 3,012	40,5(5)
0,20	7,643(1)	3,819(1)	1 × 3,813 4 × 3,984	2 × 2,857 4 × 3,027	34,0(5)
0,40	7,670(1)	3,850(1)	1 × 3,835 4 × 3,996	2 × 2,870 4 × 3,046	22,5(5)
0,60	7,718(2)	3,868(1)	1 × 3,868 4 × 4,019	2 × 2,882 4 × 3,066	12,5(5)
0,70	7,731(1)	3,886(1)	1 × 3,879 4 × 4,025	2 × 2,889 4 × 3,076	6,4(5)
0,75	7,729(1)	3,899(1)	1 × 3,880 4 × 4,024	2 × 2,893 4 × 3,081	2,8(5)*
0,80	7,740(1)	3,909(1)	1 × 3,887 4 × 4,027	2 × 2,897 4 × 3,090	3,7(5)*
0,85	7,745(1)	3,918(1)	1 × 3,893 4 × 4,031	2 × 2,901 4 × 3,092	5,0(5)*
0,90	7,747(1)	3,933(1)	1 × 3,896 4 × 4,032	2 × 2,905 4 × 3,098	5,4(5)*
1	7,759(2)	3,944(1)	1 × 3,906 4 × 4,037	2 × 2,910 4 × 3,106	4,8(1)+3,0(1)*

* correspond aux températures d'ordre ferromagnétique

Tableau II-16 : Données cristallographiques (T = 300 K) et magnétiques relatives à la solution solide (U_{1-x}Ce_x)₂Pd_{2,05}Sn_{0,95}.

II-3-b- Propriétés magnétiques

Les mesures d'aimantation en fonction de la température ont été effectuées sous un champ appliqué H = 0,01 T. Elles sont présentées aux figures II-50-a (x = 0 ; 0,20 ; 0,40), II-50-b (x = 0,60 ; 0,70) et II-50-c (x = 0,75 ; 0,80 ; 0,85 ; 0,90).

Pour $x = 0$; 0,20 et 0,40, les courbes $M = f(T)$ montrent un maximum marqué caractéristique d'un ordre antiferromagnétique, respectivement à $T_N = 40,5$ K ; 34 K et 22,5 K (Figure II-50-a).

La courbe relative à $x = 0,60$ présente un maximum moins prononcé et une légère remontée de l'aimantation au-dessous de $T_N = 12,5$ K (Figure II-50-b). Pour $x = 0,70$, un épaulement est lié à l'établissement d'un ordre antiferromagnétique ($T_N = 6,4$ K). A plus basse température, l'augmentation brutale de l'aimantation est le signe que cette composition marque la limite entre un comportement antiferromagnétique et un ordre ferromagnétique.

Dans le domaine de composition $0,75 \leq x \leq 0,90$ (Figure II-50-c), les stannures étudiés montrent un comportement purement ferromagnétique, la température de Curie augmentant avec la composition : $T_C = 2,8$ K ; 3,7 K ; 5,0 K et 5,4 K respectivement pour $x = 0,75$; 0,80 ; 0,85 et 0,90.

Enfin, pour $x = 1$, les propriétés magnétiques du stannure $Ce_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$, présentées au paragraphe II-2-a- β (page 106 - Figure II-16), nous ont permis d'observer une transition antiferromagnétique à $T_N = 4,8(1)$ K, suivie d'un ordre ferromagnétique en-dessous de $T_C = 3,0(1)$ K.

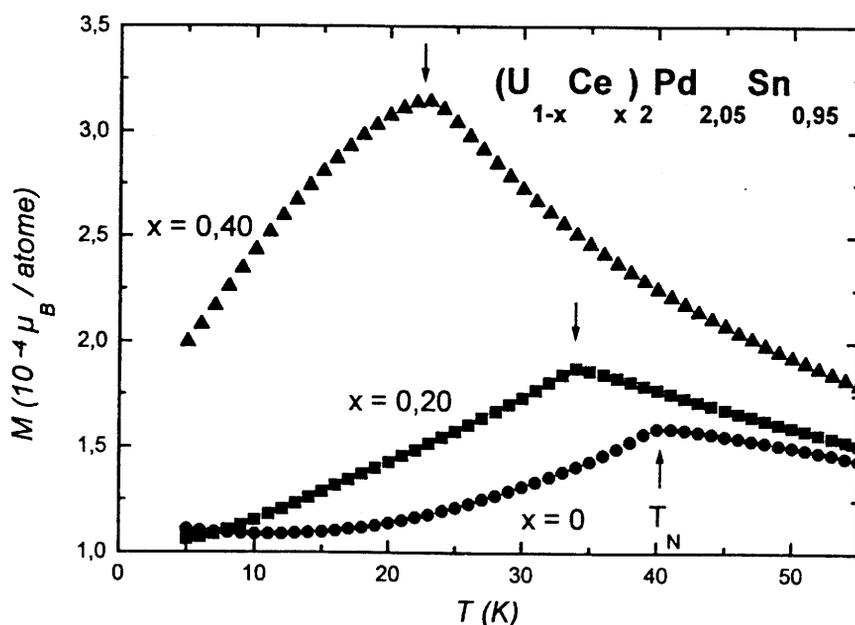


Figure II-50-a : Dépendance thermique de l'aimantation de $(U_{1-x}Ce_x)_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$ ($x = 0$; 0,20 ; 0,40).

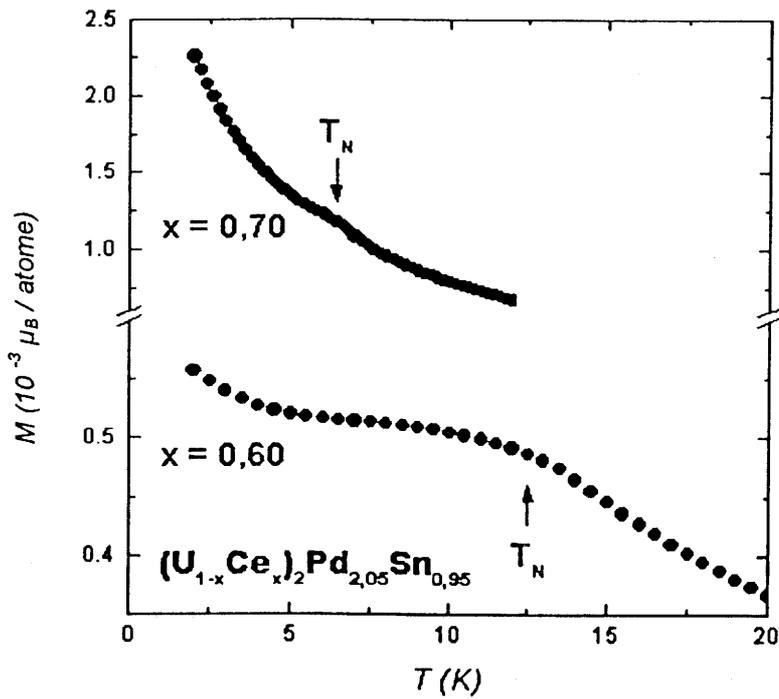


Figure II-50-b : Dépendance thermique de l'aimantation de $(U_{1-x}Ce_x)_2Pd_{2.05}Sn_{0.95}$ ($x = 0,60 ; 0,70$).

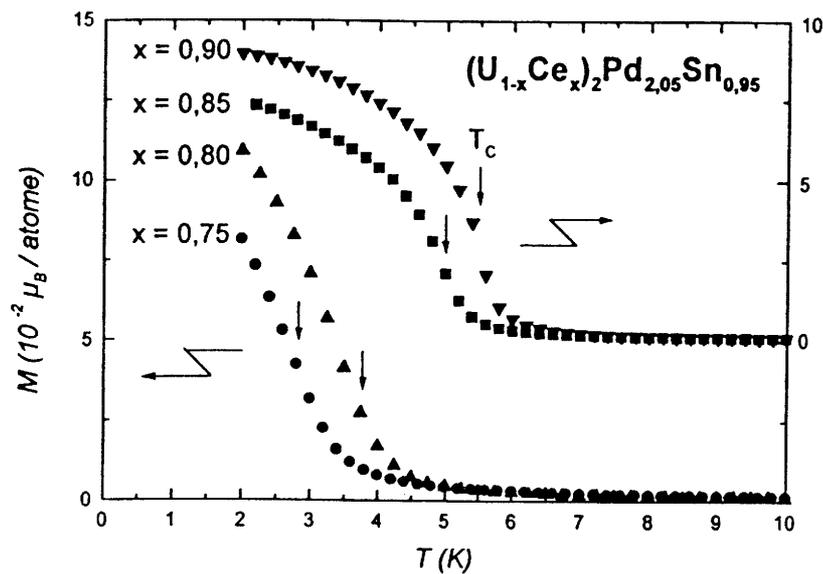


Figure II-50-c : Dépendance thermique de l'aimantation de $(U_{1-x}Ce_x)_2Pd_{2.05}Sn_{0.95}$ ($x = 0,75 ; 0,80 ; 0,85 ; 0,90$).

A partir de ces résultats reportés dans le tableau II-16, nous avons tracé la variation de la température d'ordre $T_{N,C}$ en fonction de x . Celle-ci est représentée à la figure II-51 et permet de distinguer trois domaines de composition :

- pour $0 \leq x \leq 0,70$, les stannures s'ordonnent antiferromagnétiquement. Leur température de Néel diminue quand x augmente ;
- pour $0,75 \leq x \leq 0,90$, un ordre purement ferromagnétique est observé, la température de Curie la plus élevée correspondant à la composition $x = 0,90$ ($T_C = 5,4(5)$ K) ;
- les deux transitions, antiferromagnétique puis ferromagnétique, sont présentes dans $Ce_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ (§ II-2-a-, figure II-16).

Sur cette figure, nous observons une chute brutale de la température de Néel en fonction de la composition, mettant en évidence le rôle des interactions ferromagnétiques, prépondérantes entre $x = 0,75$ et $x = 0,90$. La détermination de la structure magnétique de la composition $(U_{0,15}Ce_{0,85})_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$, a pour but de préciser la nature de ces couplages magnétiques.

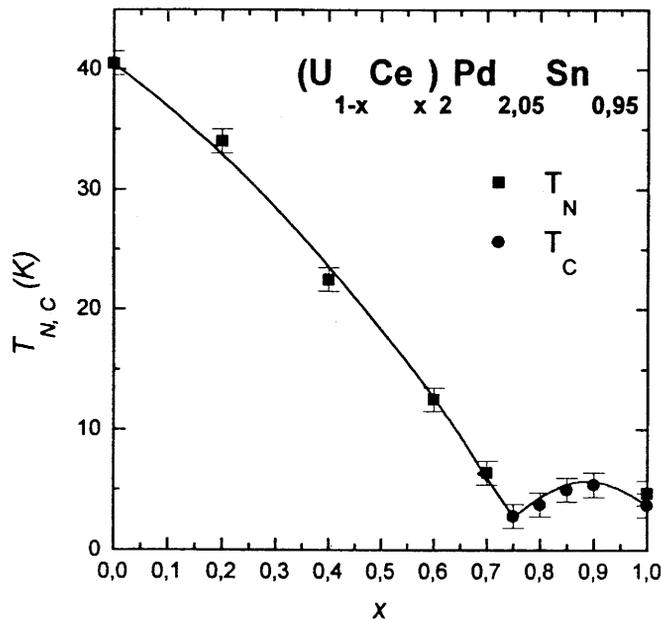


Figure II-51 : Variation de la température d'ordre $T_{N,C}$ de $(U_{1-x}Ce_x)_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$ en fonction de x .

II-3-c- Structure magnétique de $(U_{0,15}Ce_{0,85})_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$

L'échantillon de $(U_{0,15}Ce_{0,85})_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$ préparé pour la diffraction neutronique a été analysé par microsonde électronique. Nous détectons la présence de traces d'équiatomique CePdSn, entourées par une phase minoritaire (< 5 %) déficitaire en cérium $(U_{0,20}Ce_{0,80})_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$ (Figure II-52).

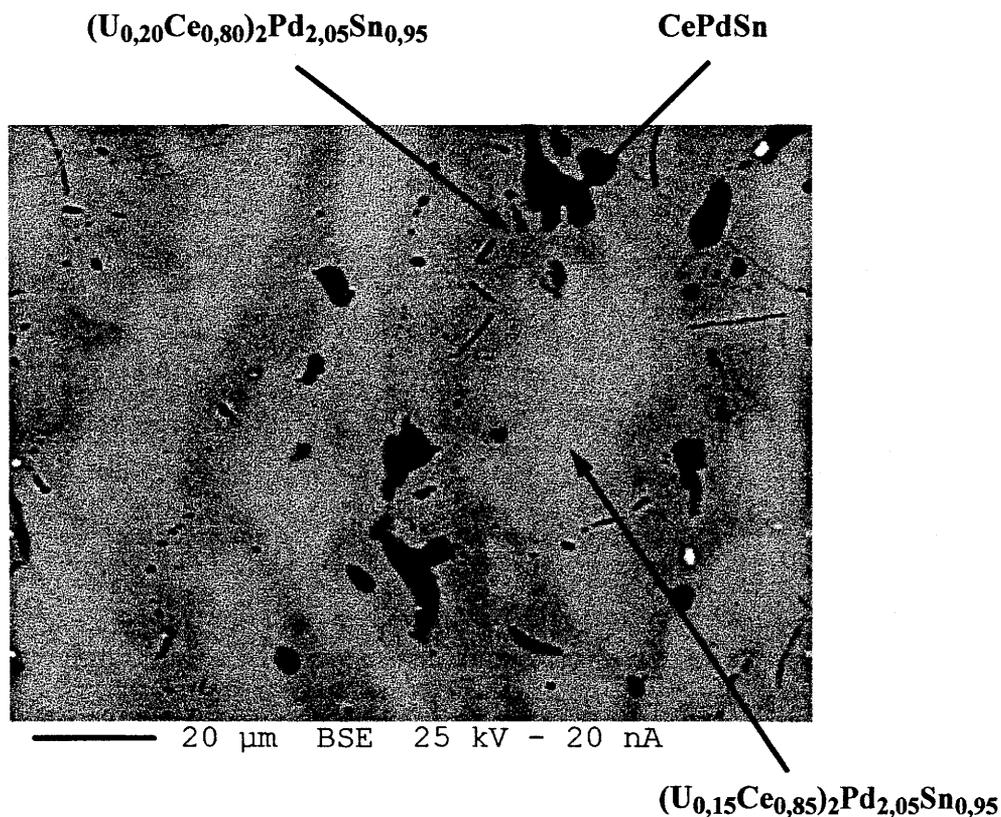


Figure II-52 : Image d'émission d'électrons rétrodiffusés relative à $(U_{0,15}Ce_{0,85})_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$ obtenue à l'aide de la microsonde électronique.

Les expériences de diffraction de neutrons sur poudre (G4.1 ; $\lambda = 2,425 \text{ \AA}$) du stannure $(U_{0,15}Ce_{0,85})_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$ ont été effectuées entre $T = 10 \text{ K}$ et $T = 1,5 \text{ K}$. L'ensemble des diffractogrammes est présenté à la figure II-53.

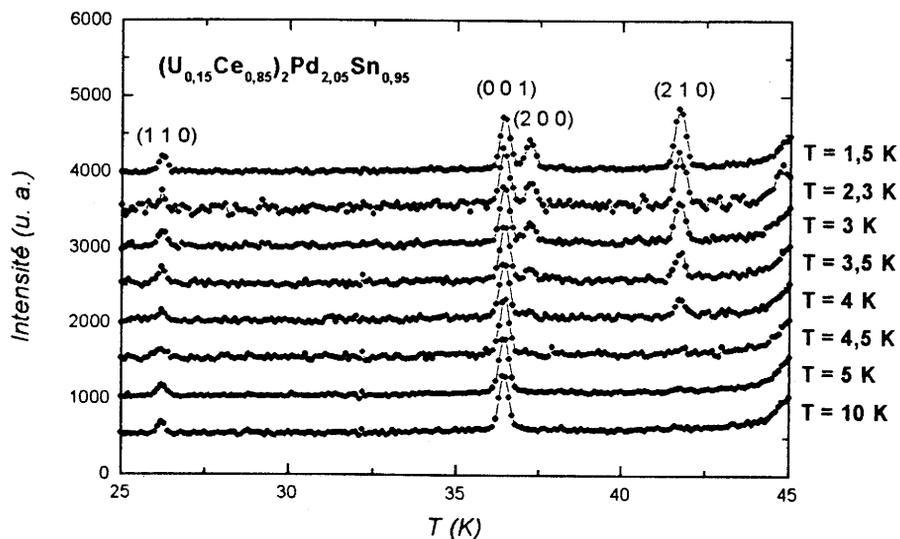


Figure II-53 : Diffractogrammes de neutrons relatifs à $(U_{0,15}Ce_{0,85})_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$ ($1,5\text{ K} \leq T \leq 10\text{ K}$).

Trois contributions magnétiques sont observées en-dessous de $T = 5\text{ K}$. Ces réflexions magnétiques peuvent s'indexer dans la maille quadratique (a, a, c) comme étant les raies (110) , (200) et (210) . En revanche, aucune contribution supplémentaire de la raie (001) n'est détectée, signifiant que dans cette structure ferromagnétique les moments portés par l'uranium et le cérium sont dirigés le long de l'axe \vec{c} .

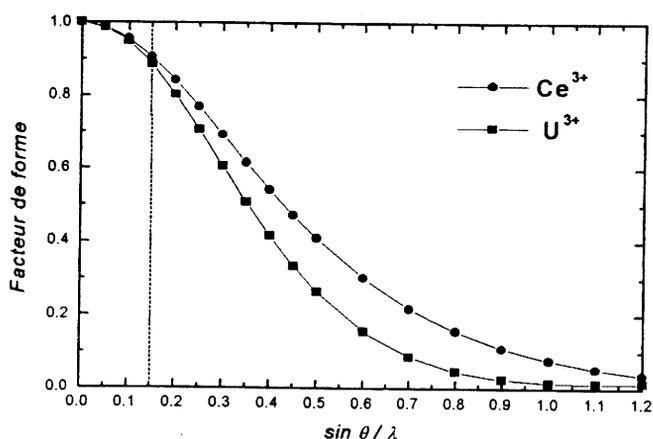


Figure II-54 : Facteur de forme magnétique calculé pour les ions U^{3+} et Ce^{3+} .

Les trois réflexions magnétiques apparaissant à des positions $2\theta < 42^\circ$ ($\sin\theta/\lambda < 0,15$), la figure II-54 montre que dans ce domaine angulaire les facteurs de forme magnétique des ions Ce^{3+} et U^{3+} n'engendrent pas de différence significative. Il n'a pas été possible de distinguer les moments portés par les atomes de cérium d'une part et d'uranium d'autre part. En utilisant le facteur de forme de l'ion Ce^{3+} , le calcul du moment magnétique moyen à $T = 1,5$ K conduit à la valeur $M = 1,20(3) \mu_B / \text{atome}$, avec un facteur de confiance $R_M = 8,2 \%$ (Tableau II-17 et Figure II-55).

h k l	2θ ($^\circ$)	Icalc. (barn)	Iobs. (barn)
1 0 0	18,7	0	0
1 1 0	26,3	15,8	14,5
0 0 1	36,5	0	0
2 0 0	37,2	61,6	70,8
1 0 1	41,1	0	0
2 1 0	41,7	195,2	178,3

Tableau II-17 : Intensités calculées et observées à $T = 1,5$ K pour $(\text{U}_{0,15}\text{Ce}_{0,85})_2\text{Pd}_{2,05}\text{Sn}_{0,95}$.

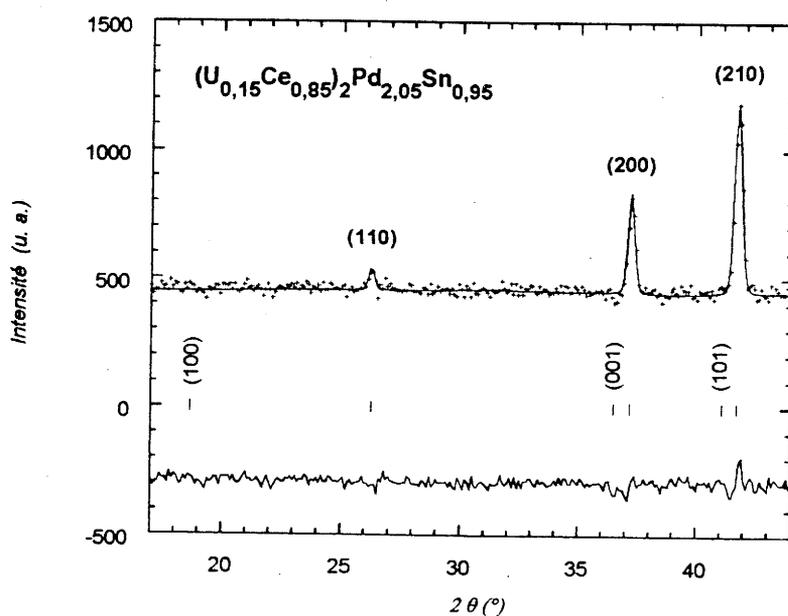


Figure II-55 : Affinement du diffractogramme de neutrons ($\lambda = 2,425 \text{ \AA}$) de $(\text{U}_{0,15}\text{Ce}_{0,85})_2\text{Pd}_{2,05}\text{Sn}_{0,95}$ à $T = 1,5$ K.

Afin de préciser la température d'ordre magnétique, la variation thermique des réflexions (200) et (210) est présentée à la figure II-56. La température de Néel ainsi déterminée ($T_N = 4,6(1)$ K) est en bon accord avec celle obtenue par mesure d'aimantation : $T_N = 5,0(5)$ K (Figure II-50-c). Nous pouvons également noter que l'intensité de la réflexion (210) n'est pas saturée à $T = 1,5$ K, suggérant que le moment magnétique ne l'est pas non plus.

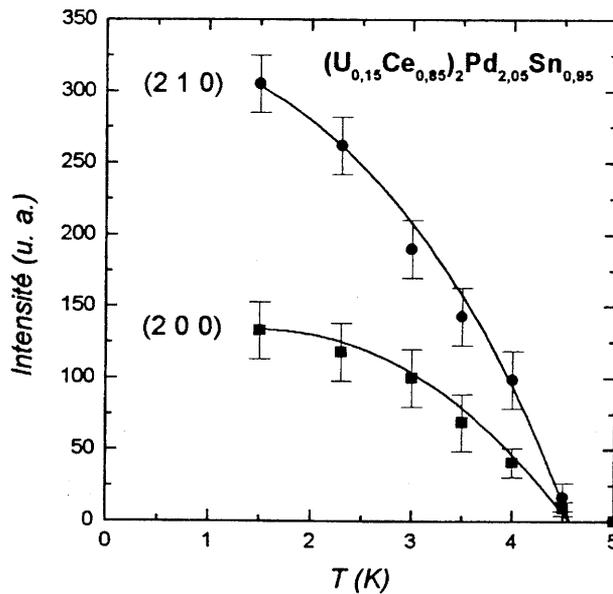


Figure II-56 : Variation thermique des réflexions magnétiques (200) et (210) relatives à $(U_{0,15}Ce_{0,85})_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$.

L'expérience de diffraction de neutrons réalisée sur le composé $(U_{0,15}Ce_{0,85})_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$ a confirmé que celui-ci s'ordonne ferromagnétiquement ; il présente à $T = 1,5$ K la même structure magnétique que la composition $x = 1$.

La valeur moyenne du moment magnétique dans ce stannure est de $1,20(3) \mu_B$ / atome à $T = 1,5$ K, très inférieure à celle observée à la même température pour $Ce_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ ($M = 1,86(3) \mu_B$ / Ce). Cependant, cet écart n'est pas significatif dans la mesure où le moment porté par l'ion magnétique dans $(U_{0,15}Ce_{0,85})_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$ n'est pas saturé à 1,5 K.

II-4- Conclusions

Les structures magnétiques des stannures RE_2Ni_2Sn ($RE = Ce, Tb$) sont caractérisées par un arrangement colinéaire des moments magnétiques de la terre rare parallèlement au plan (\vec{a}, \vec{c}) . L'étude systématique d'autres composés appartenant à cette famille permettrait de corréler nos résultats avec le type structural W_2CoB_2 , mais la présence de phases parasites dans les échantillons complique l'analyse des expériences de diffraction de neutrons.

En revanche, notre étude des stannures $RE_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ ($RE = Tb, Dy, Ho, Er$), cristallisant dans le type U_3Si_2 , montre que cette série de composés présente une double transition antiferromagnétique. Leur structure magnétique est décrite en-dessous de T_N par un vecteur de propagation $\vec{k} = (k_x k_x 1/2)$ incommensurable, dont la composante k_x diminue avec la température pour se bloquer à une valeur nulle à la seconde transition T_2 . A basse température, le vecteur de propagation $\vec{k} = (0 0 1/2)$ décrit alors la structure magnétique de ces composés ; ils adoptent un modèle Γ_{10} non-colinéaire prévu par la théorie des groupes, le stannure à base d'holmium étant un cas particulier car il présente une composante principale du moment suivant l'axe \vec{c} .

Afin de mesurer l'influence de l'hybridation sur les propriétés magnétiques du système $Ce_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$, $[0,04(3) \leq x \leq 0,21(3)]$, nous avons déterminé les structures magnétiques des compositions $x = 0,04$ et $x = 0,15$. Ceci nous a permis d'observer dans $Ce_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ une structure modulée des moments portés par le cérium, remplacée à basse température par un arrangement purement ferromagnétique. Dans $Ce_2Pd_{2,15}Sn_{0,85}$, la modulation reste stable jusqu'aux plus basses températures, mais l'origine de la composante ferromagnétique reste à déterminer.

Conclusions générales

Ce travail a été mené en collaboration avec l'Institut de Chimie de la Matière condensée de Bordeaux et le Laboratoire Léon Brillouin du CEA de Saclay. Il s'inscrit dans un programme de recherche sur les composés intermétalliques d'uranium et de terres rares T_2M_2Sn ($T=U, RE$ - $M=$ élément de transition 3d, 4d).

Notre principale préoccupation a été de déterminer les propriétés magnétiques de ces stannures afin de préciser l'influence de l'hybridation entre les électrons 4f(Ce) ou 5f(U) et les électrons 3d(Ni) ou 4d(Pd) sur le comportement de l'ion magnétique. Pour ce faire, de nombreuses techniques d'investigation ont été utilisées : la diffraction des rayons X et des neutrons, ainsi que les mesures d'aimantation, de susceptibilité magnétique et de résistivité électrique. Parmi les outils expérimentaux, la théorie des groupes a permis d'orienter les analyses des données de diffraction de neutrons.

La motivation initiale de cette étude était d'expliquer la faible valeur du moment porté par l'uranium ($1,05 \mu_B/U$) dans U_2Ni_2Sn . A partir des paramètres cristallins déterminés à l'aide de la diffraction X et de la diffraction de neutrons, nous avons calculé la structure électronique de ce stannure et montré qu'une hybridation importante se développe entre les orbitales 5f(U) et 3d(Ni).

Le remplacement du nickel par le cobalt dans $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$ a permis d'augmenter cette hybridation. La disparition du magnétisme observée autour de la composition $x=0,30$ confirme les résultats des calculs de bandes : U_2Ni_2Sn est proche d'une instabilité magnétique.

L'étude de la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$ avait au contraire pour but de diminuer les effets d'hybridation. Les mesures de susceptibilité magnétique ont montré l'existence d'un minimum de la température d'ordre magnétique T_N pour la composition $x=0,30$. Un modèle théorique d'interactions RKKY anisotrope a permis de rendre compte de la variation de T_N en fonction de x . Enfin, nous avons réalisé une expérience de diffraction de neutrons sur cette composition $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$. La structure magnétique obtenue, caractérisée par la présence de deux vecteurs de propagation $\vec{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$ et $\vec{k} = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$, traduit une importante frustration magnétique, qui résulte de l'existence de structures magnétiques très différentes pour les deux composés extrêmes de la série, U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn .

Conclusions générales

L'étude des propriétés magnétiques de la solution solide $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ ($x= 0 ; 0,25$ et $0,35$) a ensuite mis en évidence les effets de l'hybridation $5f(U)-4d(Pd)$, responsable de la réduction du moment magnétique quand le taux de palladium augmente.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à la détermination des structures magnétiques de stannures de terre rare RE_2Ni_2Sn et $RE_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$. Les composés RE_2Ni_2Sn adoptent la structure cristalline orthorhombique de type W_2CoB_2 ; ils sont antiferromagnétiques à basse température et caractérisés par un arrangement colinéaire des moments magnétiques de la terre rare dans le plan (\bar{a}, \bar{c}) .

L'étude des stannures $RE_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ ($RE= Tb, Dy, Ho, Er$), cristallisant dans le type U_3Si_2 , montre que cette famille de composés est caractérisée par une double transition antiferromagnétique. Leur structure magnétique est associée en-dessous de T_N à un vecteur de propagation $\vec{k} = (k_x \ k_x \ 1/2)$ incommensurable, dont la composante k_x diminue avec la température pour se bloquer à une valeur nulle à la seconde transition T_2 . A basse température, le vecteur de propagation $\vec{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$ est le même pour tous ces composés même si certaines structures antiferromagnétiques sont différentes. Celles-ci résultent de la compétition entre l'interaction d'échange de type RKKY et l'anisotropie magnétocristalline (champ cristallin).

Nous avons, dans le cas des composés au cérium, suivi l'influence de l'hybridation sur les propriétés magnétiques du système $Ce_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ [$0,04(3) \leq x \leq 0,21(3)$]. La détermination des structures magnétiques des compositions $x= 0,04$ et $x= 0,15$ nous a permis tout d'abord d'observer dans $Ce_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ une structure modulée des moments du cérium, remplacée à basse température par un arrangement purement ferromagnétique. Dans $Ce_2Pd_{2,15}Sn_{0,85}$, la modulation reste stable jusqu'aux plus basses températures, la petite contribution ferromagnétique de ce stannure n'étant toujours pas expliquée.

Ce travail, qui a mis en évidence les problèmes cristallographiques liés à la synthèse des échantillons, permet de plus de proposer plusieurs pistes d'expériences intéressantes. Dans le système $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$, l'étude par diffraction de neutrons de nouvelles compositions devra être réalisée en fonction de l'histoire thermique du matériau, ceci en raison de notre hypothèse de domaines magnétiques. Dans les composés à base de terre rare lourde, les domaines d'existence devront être déterminés pour pouvoir suivre l'évolution de la structure magnétique en fonction de la composition.

Annexes

SYNTHESE DES COMPOSES INTERMETALLIQUES

Les produits de départ sont d'origine commerciale et présentent des puretés annoncées supérieures à 99,9%. Dans le cas de l'uranium, la perte de pureté chimique due à la décomposition α radioactive peut être négligée [67]. L'uranium naturel est constitué des isotopes ^{238}U (99,283 %), ^{235}U (0,711 %) et ^{234}U (0,0054 %), mais l'uranium appauvri utilisé comprend un pourcentage d'isotope ^{235}U un peu plus faible ($\sim 0,4$ %).

Les éléments constitutifs sont pesés dans les proportions correspondant à la stoechiométrie recherchée. La synthèse des composés est ensuite réalisée par fusion des éléments constitutifs, dans un four à induction haute fréquence fonctionnant sous atmosphère d'argon purifié. Afin d'améliorer l'homogénéité des échantillons ainsi préparés la fusion est répétée plusieurs fois. Les pertes de masses sont très faibles et généralement inférieures à 0,1 %. Dans la plupart des cas, les échantillons sont recuits pendant une à deux semaines à 800°C dans des tubes de silice sous vide. Cette étape particulièrement importante est prolongée jusqu'à un mois dans la cas de composés présentant un domaine d'existence entre les éléments constitutifs.

ANALYSE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE

La microanalyse X par sonde électronique permet l'analyse qualitative et quantitative dans un très petit volume de matière, de l'ordre du μm^3 . La limite de détection est d'environ 10^{-14} à 10^{-15} g., ce qui correspond à une teneur inférieure à 100 ppm. Elle permet l'analyse de tous les éléments de nombre atomique supérieur à 4 (béryllium). Cette technique d'analyse est particulièrement bien adaptée aux matériaux massiques tels que les intermétalliques, permettant l'obtention de surface plane par l'action d'une abrasion polissante. Un contrôle systématique de la composition chimique de nos échantillons obtenus directement à la fusion ou après un traitement thermique a été réalisé à partir de composés témoins bien définis. Ces derniers sont le plus souvent des équiatomiques ternaires, présentant l'avantage d'être proches de la stoechiométrie de nos échantillons ce qui permet un meilleur affranchissement des corrections des effets de matrices corrigées par le programme Z.A.F. (effets du numéro atomique Z ,

d'Absorption et de Fluorescence). L'analyse des échantillons a été menée soit en ligne, conduisant à un profil de concentration des différents éléments et à une statistique, soit en pointant les différentes zones de la phase principale.

DIFFRACTION DES RAYONS X

Diffraction des rayons X sur poudre

Tous les échantillons ont été caractérisés par des diagrammes de diffraction X obtenus à l'aide d'un diffractomètre à chambre de Guinier utilisant la radiation K_{α} du cuivre. Cette technique est particulièrement sensible à la détection des phases parasites et permet, de par sa grande résolution angulaire, la détermination des paramètres cristallins des phases en présence. Ces derniers sont déterminés à l'aide d'une méthode des moindres carrés, le silicium servant de référence interne.

La méthode expérimentale utilisée pour déterminer les paramètres cristallins de U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn (§ I-2) est la diffraction X sur poudre avec un montage par réflexion (géométrie Bragg-Bentano). Le faisceau incident frappe la surface de la poudre déposée sur un porte-échantillon, lequel est enduit de graisse pour éviter de presser la poudre et ainsi limiter une orientation préférentielle des grains.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés à l'aide du goniomètre prototype conçu au laboratoire de Chimie Physique du Solide de l'Ecole Centrale de Paris (schéma de principe ci-dessous). Ce montage haute résolution-haute précision possède deux avantages principaux :

- le rayon du goniomètre (50 cm contre 20 cm pour un appareil classique) permet d'obtenir une meilleure résolution expérimentale et ainsi de mieux distinguer les raies de diffraction.
- la mesure de l'angle du bras compteur (2θ) et du plateau porte-échantillon (θ) ayant une précision de $2/10000^\circ$ par codeur optique, les largeurs de raie étudiées peuvent être mesurées à $1/1000^\circ$ près.

Le rayonnement issu du générateur est filtré par un monochromateur de graphite afin d'éliminer la raie K_{α} du cuivre. L'utilisation de la raie K_{β} ($\lambda = 1,3922 \text{ \AA}$) plus fine est mieux adaptée aux profils difficiles à résoudre. L'ensemble de ce dispositif procure une bonne reproductibilité des mesures angulaires ($\sim 10^{-3}^{\circ}$) et un pouvoir de résolution de 2 à $3 \cdot 10^{-3}^{\circ}$, la poudre étant bien cristallisée. Pour optimiser la mesure, l'enregistrement des pics de Bragg à des angles suffisamment grands permet de diminuer l'incertitude $\Delta d = d \cdot \Delta\theta / \tan\theta$. Les paramètres a et c ont ainsi été déterminés avec une précision de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} \AA .

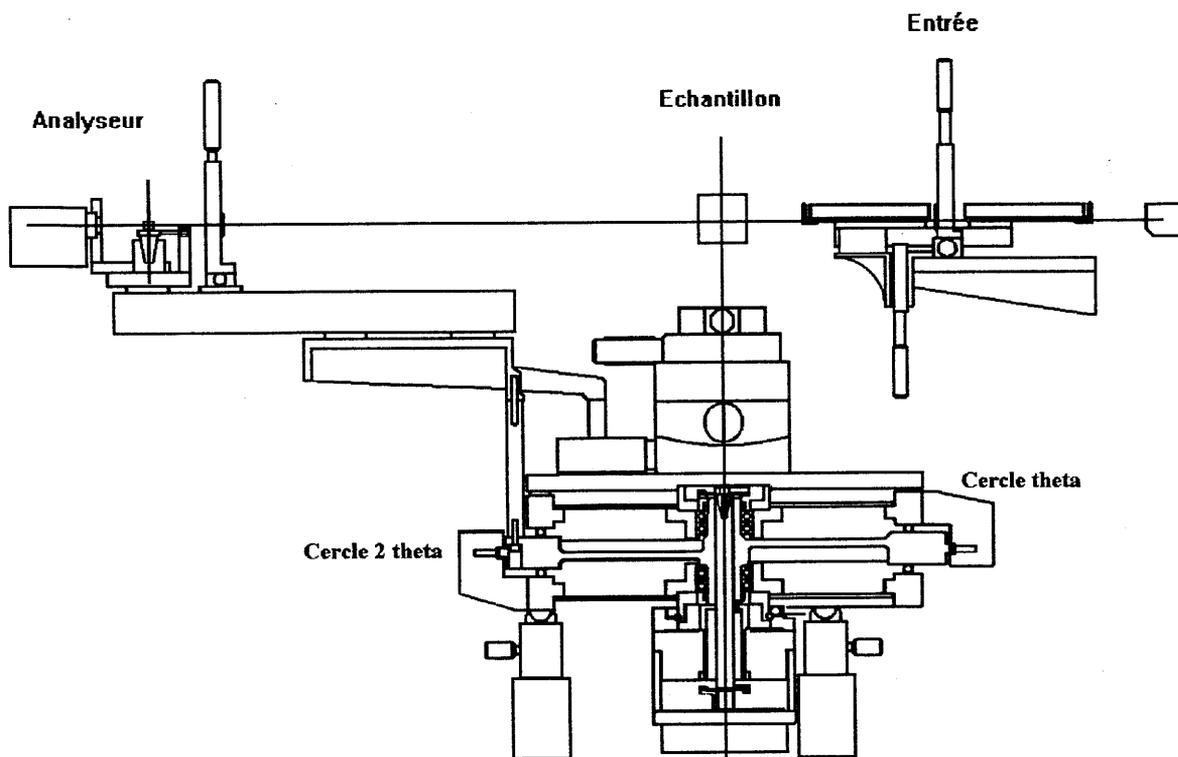


Schéma du dispositif de diffraction des rayons X du laboratoire CPS

Diffraction des rayons X sur monocristal

Méthode de choix pour l'étude cristallographique, elle nécessite un monocristal suffisamment gros pour être manipulé et petit afin d'éviter des phénomènes d'absorption trop important. Nos monocristaux, dont la taille est de l'ordre de la centaine de μm , ont été obtenus par fragmentation et broyage de blocs. La détermination structurale peut être résumée suivant 3 étapes principales :

(1) Détermination de la symétrie, des paramètres de maille, des conditions d'extinction et éventuellement du groupe d'espace. Pour ce faire, les techniques habituellement employées sont :

- a - méthode de Laue pour déterminer la symétrie et la qualité du cristal.
- b - méthode du cristal tournant (permet de déterminer le paramètre correspondant à l'axe de la tête goniométrique).
- c - méthode de Weissenberg (permet d'obtenir une image déformée du plan réciproque perpendiculaire à l'axe de la tête goniométrique, et de déterminer le ou les groupes d'espace possibles).
- d - méthode de Buerger (permet d'obtenir une image non déformée d'un plan réciproque passant par l'axe de la tête goniométrique et perpendiculairement au faisceau de rayons X).

(2) Mesure des intensités de réflexion (dans notre cas le diffractomètre est un CAD-4 ENRAF-NONIUS utilisant la radiation Mo $K\alpha$). Les étapes sont :

- a - recherche et affinement, à partir de quelques réflexions, des paramètres de maille et détermination de la matrice de passage du référentiel du diffractomètre à celui du cristal.
- b - choix d'une vitesse de balayage, d'un domaine angulaire, et mesure des intensités des taches de diffraction.
- c - les intensités collectées sont corrigées du facteur de Lorentz-polarisation et d'une première correction d'absorption appliquée à partir des facteurs de transmissions T calculés en tenant compte de la forme du monocristal préalablement déterminée. Seules les mesures significatives sont retenues (extraction des réflexions indépendantes telles que $F_o^2 > 3 \sigma (F_o^2)$) puis les réflexions équivalentes sont moyennées selon la classe de Laue retenue. Le facteur de cohérence interne (R_{INT}) mesurant la différence relative entre le facteur de structure de chaque réflexion équivalente avec le facteur de structure moyen de cette série de réflexions permet de juger de la qualité des mesures :

$$R_{INT} = \frac{\sum \sum |F_{Oij} - F_{Oj}|}{\sum F_o}$$

F_o : facteur de structure moyen de chaque réflexion indépendante observée

F_{Oj} : facteur de structure de la réflexion indépendante observée j

F_{Oij} : facteur de structure de la réflexion i équivalente à la série de réflexion j

(3) Détermination de la structure : si une hypothèse structurale est connue, il est possible d'affiner directement les paramètres structuraux. Le programme que nous avons utilisé (SHELLX76 [23]) ajuste les carrés des facteurs de structure observés à ceux calculés par la méthode des moindres carrés. Dans une structure inconnue, la méthode peut être de déconvoluer la carte de Patterson. Cette carte est obtenue par la transformée de Fourier de F^2 , c'est à dire l'intensité. Les vecteurs positions des pics de Patterson correspondent à tous les vecteurs interatomiques ramenés à l'origine. Les positions d'atomes lourds sont généralement repérées par cette méthode, les positions des atomes plus légers le sont par des séries de Fourier différence. Une seconde correction d'absorption est généralement appliquée à l'aide du programme ABSORB [68], conduisant à un calcul autocohérent où sont appliqués les facteurs d'agitation thermique, un schéma de pondération $W = [\sigma(F_0)]^2$ et un paramétrage d'extinction isotrope empirique. Les facteurs de cohérence proposés par le programme SHELLX76 sont :

$$R = \frac{\sum \|F_O\| - \|F_C\|}{\sum \|F_O\|} \text{ et } R_w = \sqrt{\frac{\sum w(F_O^2 - F_C^2)^2}{\sum w(F_O^2)^2}} \text{ avec } w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2)}$$

DIFFRACTION DES NEUTRONS

La diffraction des neutrons est le complément indispensable de la diffraction des rayons X pour l'étude de la matière condensée. Nous avons pour ce travail utilisé uniquement la technique de diffraction de neutrons sur poudre, qui nous a permis :

- au-dessus de la température d'ordre magnétique, de confirmer les structures cristallines obtenues par diffraction X (poudre ou monocristal) ;
- au-dessous de la température d'ordre magnétique, de déterminer les structures magnétiques.

Diffusion nucléaire

L'interaction neutron-noyau est d'origine nucléaire. Elle se traduit par l'existence d'un pseudo-potentiel $V(\vec{r}) = -b \delta(\vec{r})$, où l'amplitude de diffusion est fonction de l'isotope considéré. Une propriété intéressante de b est d'être différent du facteur analogue qui décrit l'interaction des rayons X avec la matière. En effet, les rayons X sont diffusés par le nuage électronique de la cible, et non par le noyau comme c'est le cas pour les neutrons. En conséquence, l'amplitude de l'onde diffusée dans le cas des rayons X décroît quand l'angle de diffraction augmente, d'où il résulte une décroissance du facteur de diffusion atomique en fonction de l'angle de diffusion 2θ . A l'inverse, pour les neutrons, le noyau diffuseur est ponctuel ; la longueur de diffusion cohérente b est donc invariante avec l'angle de diffraction.

Nous nous intéresserons au seul cas où l'interaction neutron-noyau s'effectue sans transfert d'énergie avec la matière (diffusion élastique).

Pour la diffusion nucléaire, l'intensité intégrée pour un pic de Bragg (hkl) est donnée par la relation classique :

$$I_{hkl} = C \cdot m_{hkl} \cdot L(\theta) \cdot V (F_N / V_C)^2$$

où C est le facteur d'échelle,

m_{hkl} la multiplicité de la raie (hkl),

$L(\theta) = 1 / \sin\theta \cdot \sin 2\theta =$ facteur de Lorentz (cas de la diffraction sur poudre ;

porte-échantillon cylindrique entièrement baigné par le faisceau),

V est le volume d'échantillon dans le faisceau,

V_C est le volume de la maille cristalline,

et F_N est le facteur de structure nucléaire, qui décrit l'arrangement atomique à l'intérieur de la maille :

$$F_N = \sum_j b_j \exp(-W_j) \exp(2i\pi \vec{Q} \cdot \vec{r}_j)$$

où b_j est la longueur de diffusion cohérente de l'atome j ,

$\exp(-W_j)$ est le facteur de Debye-Waller, décrivant le déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre,

$\vec{Q} = h.\vec{a}^* + k.\vec{b}^* + l.\vec{c}^*$ est le vecteur de diffusion,

\vec{r}_j est le vecteur position de l'atome diffuseur dans la cellule-unité.

Diffusion magnétique

De par son spin $\frac{1}{2}$, le neutron peut interagir avec les électrons non appariés (interaction dipolaire) et permettre une détermination à l'échelle microscopique des propriétés magnétiques. Au-dessous de la température d'ordre magnétique, l'arrangement tridimensionnel ordonné des moments portés par les atomes du cristal donne lieu à la diffraction d'origine magnétique. Celle-ci s'additionne à la diffusion nucléaire sans qu'il y ait d'interférence entre les deux (cas de neutrons non polarisés).

L'identification des réflexions magnétiques est possible par comparaison des diffractogrammes sur poudre obtenus au-dessus et au-dessous de la température de transition.

Ces réflexions magnétiques doivent être indexées avec des vecteurs de diffusion \vec{Q} tels que

$$\vec{Q} = \vec{\tau} + \vec{k} \quad \vec{\tau} \text{ étant le vecteur position d'un noeud du réseau réciproque,}$$

$$\vec{k} \text{ le vecteur de propagation de la structure magnétique.}$$

Dans un modèle de densité localisée sur les atomes magnétiques, le facteur de structure magnétique s'écrit :

$$F_M = r_0 \gamma / 2 \sum_j f_j(\vec{Q}) \vec{M}_{j\perp} \exp(2i\pi \vec{Q} \cdot \vec{r}_j)$$

$$= 0,27.10^{-12} \sum_j f_j(\vec{Q}) \vec{M}_{j\perp} \exp(2i\pi \vec{Q} \cdot \vec{r}_j)$$

où $r_0 = e^2 / m_e.c^2$ est le rayon classique de l'électron,

e et m_e étant respectivement la charge et la masse de l'électron,

$\gamma = 1,913$ est le rapport gyromagnétique du neutron,

$f_j(\vec{Q})$ = facteur de forme magnétique

(transformée de Fourier de la densité électronique magnétique),

$\vec{M}_{j\perp}$ est la projection de \vec{M}_j sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion \vec{Q}

($M_{j\perp} = M_j \cdot \sin \phi$, où ϕ est l'angle entre \vec{M}_j et \vec{Q}).

La structure magnétique périodique est décrite par

$$\vec{M}_j = \sum_{\vec{k}} \vec{m}_j(\vec{k}) \exp(2i\pi \vec{k} \cdot \vec{r}_j)$$

où \vec{k} est le vecteur de propagation : $\vec{k} = k_x \vec{a}^* + k_y \vec{b}^* + k_z \vec{c}^*$

et $\vec{m}_j(\vec{k})$ les composantes de Fourier : $\vec{m}_j(-\vec{k}) = \vec{m}_j^*(\vec{k})$

- Pour une structure ferromagnétique : $\vec{k} = 0$.

- Pour une structure antiferromagnétique : dans le cas d'une maille magnétique (a, a, 2c) déterminée à plusieurs reprises lors de ce travail, le vecteur de propagation est $\vec{k} = 1/2 \vec{c}^*$.

La structure magnétique est alors caractérisée par

$$\vec{M}_j = \vec{m}_j [\exp -2i\pi (\vec{k} \cdot \vec{r}_j) + \exp 2i\pi (\vec{k} \cdot \vec{r}_j)],$$

induisant une succession des plans magnétiques "+, -, +, -" suivant l'axe \vec{c} .

Comme nous l'avons déjà mentionné, les diffusions magnétique et nucléaire sont indépendantes. L'intensité diffractée par un faisceau de neutrons non polarisés est la somme des deux contributions :

$$I(\vec{Q}) = |F_N|^2 + |F_M|^2$$

Analyse des données

L'analyse de nos diffractogrammes a été réalisée à l'aide de la technique globale d'affinement mise au point par H. M. Rietveld [69]. En chaque point du diagramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des intensités de toutes les raies individuelles. Cette méthode est particulièrement utile lorsque plusieurs réflexions se superposent.

Nous avons utilisé le programme Fullprof de J. Rodriguez-Carvajal [70], dont les variables affinales sont :

- les paramètres structuraux de l'échantillon

- . Paramètres de maille
- . Positions atomiques
- . Taux d'occupation
- . Facteurs d'agitation thermique
- . Moments magnétiques

- les paramètres instrumentaux

- . Fonction mathématique traduisant la forme des pics de Bragg, par exemple
fonction de type pseudo-voigt : $\Omega = \eta_0 L + (1-\eta_0) G$
où η_0 représente la proportion de Gaussienne et de Lorentzienne
- . Fonction de résolution instrumentale, décrite par la relation de G. Cagliotti [71] :
 $H_i^2 = U \tan^2(\theta_i) + V \tan(\theta_i) + W$,
où H_i est la largeur à mi-hauteur ; U, V et W sont des paramètres dépendant de la géométrie du diffractomètre (optique neutronique et mosaïcité du monochromateur) et de l'échantillon.

Les méthodes d'estimation sont basées sur le principe statistique des moindres carrés. Le programme modifie les paramètres du modèle et le facteur d'échelle de façon à minimiser la quantité :

$$\sum w_i (y_{i(\text{calc.})} - y_{i(\text{obs.})})^2$$

où $w_i = 1/\sigma^2(y_{i(\text{obs.})})$ est le poids affecté à chaque point de mesure.

L'accord entre les profils calculé et mesuré est donné par les résidus suivants :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{i(\text{obs.})} - y_{i(\text{calc.})}|}{\sum_i y_{i(\text{obs.})}}$$

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_{i(ops.)} - y_{i(calc.)}|^2}{\sum_i w_i |y_{i(ops.)}|^2}}$$

L'accord sur les intensités intégrées est donné par le facteur de confiance :

$$R_B = 100 \frac{\sum_i |y_{i(ops.)} - y_{i(calc.)}|}{\sum_i |y_{i(ops.)}|}$$

La valeur minimale en tenant compte du nombre de degrés de liberté de l'affinement est :

$$R_{exp.} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i |y_{i(ops.)}|^2}}$$

- où
- N est le nombre d'observations (nombre de points du diagramme),
 - P le nombre de paramètres de l'affinement,
 - C le nombre de relations de contraintes entre les paramètres affinés.

Pour la diffraction d'origine magnétique, l'accord entre les intensités intégrées est donné par le résidu R_M dont le mode de calcul est analogue à celui du facteur de Bragg R_B .

Diffractomètres utilisés

Le type d'appareil que nous avons utilisé est le diffractomètre-2 axes. Il permet d'étudier les structures cristallographiques ainsi que magnétiques. L'échantillon pulvérulent (~ 10 g.) est placé dans un porte-échantillon de vanadium sur le trajet du faisceau de neutrons. Chaque famille de plans réflecteurs (hkl) présente quelques cristallites en position de réflexion. L'ensemble des trajectoires des neutrons diffractés par une famille de plans est un cône dont l'axe est le faisceau direct et dont l'angle au sommet est l'angle de diffraction 2θ . La mesure consiste alors à déplacer pas-à-pas dans le plan horizontal un multidétecteur (20 détecteurs pour le diffractomètre 3T2) qui va couper tous les cônes accessibles les uns après

les autres, formant à chaque fois un pic de diffraction. Dans le cas du diffractomètre G4.1, le multidétecteur est constitué de 800 cellules de grande sensibilité.

- Le diffractomètre Haute Résolution 3T2 :

Ce diffractomètre nous a permis de résoudre les structures cristallographiques. C'est un appareil équipé d'un monochromateur focalisant de germanium. Nous avons travaillé avec la longueur d'onde $\lambda = 1,227 \text{ \AA}$ sélectionnée par les plans (335) du monochromateur. Cette longueur d'onde relativement courte permet d'explorer un domaine angulaire important en $\sin\theta / \lambda$ (2θ maximum = 120° implique $\sin\theta / \lambda$ maximum = $0,7 \text{ \AA}^{-1}$). La détection est assurée par un bloc de 20 détecteurs espacés de 3° . L'acquisition d'un spectre de haute résolution se fait typiquement en 48 heures.

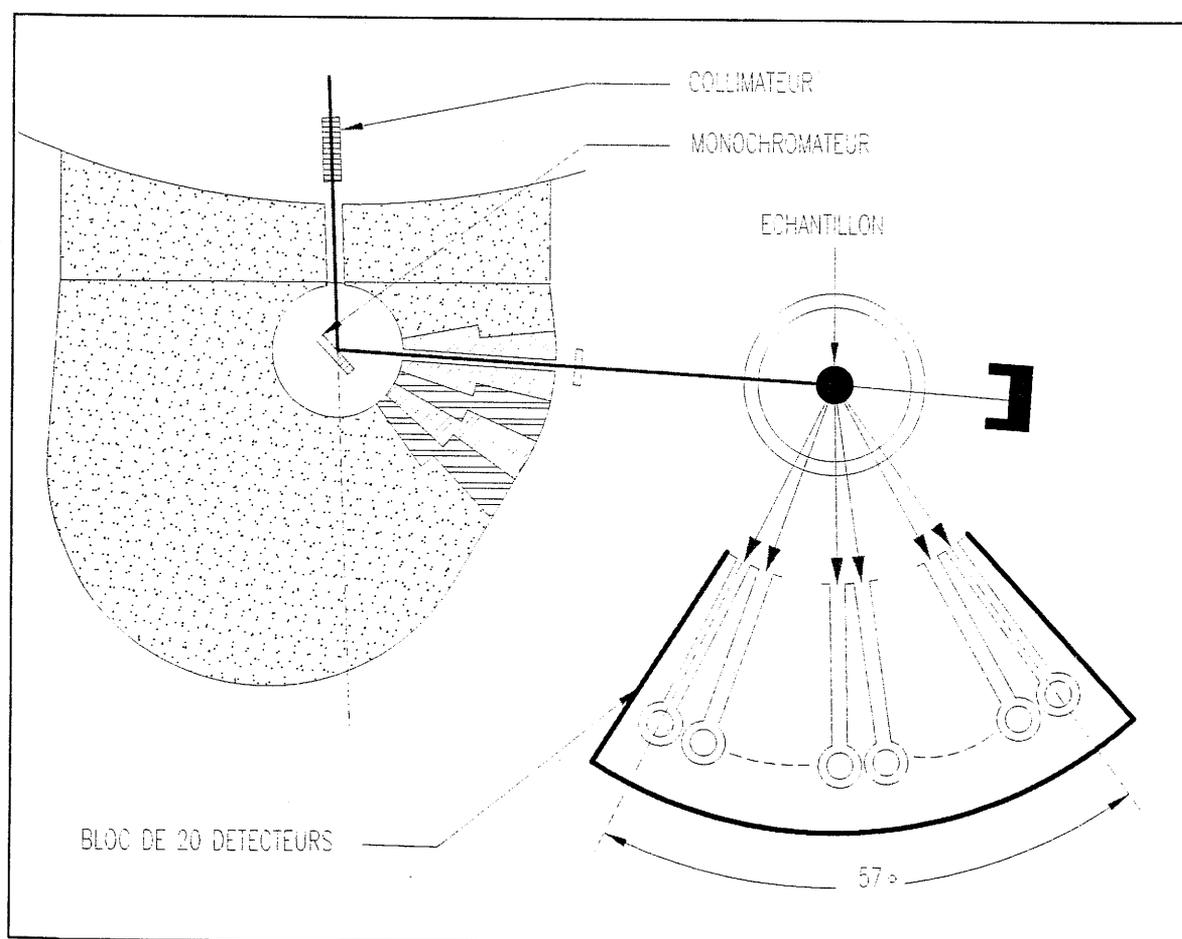


Schéma général du diffractomètre 3 T 2

- Le diffractomètre G4.1 :

Cet appareil est monté sur un guide de neutrons froids. Il est composé d'un monochromateur focalisant en graphite pyrolytique et d'un multidétecteur de 800 cellules-compteurs couvrant un angle de diffusion de 80° (pas de $0,1^\circ$ entre les cellules). Nous avons utilisé la longueur d'onde $\lambda = 2,425 \text{ \AA}$, mais celle-ci peut être changée entre $2,43 \text{ \AA}$ et $5,5 \text{ \AA}$. Le domaine angulaire de diffusion accessible est compris entre 3° et 120° en 2θ . Dans ce domaine, il est possible de faire des enregistrements avec un pas de $0,02^\circ$.

La résolution instrumentale du spectromètre est maximale aux petits angles de diffusion ($2\theta < 60^\circ$), rendant cet appareil particulièrement adapté aux études de transitions de phases et de détermination de structures magnétiques. La rapidité d'acquisition du multidétecteur permet un temps minimum d'acquisition de l'ordre de la minute.

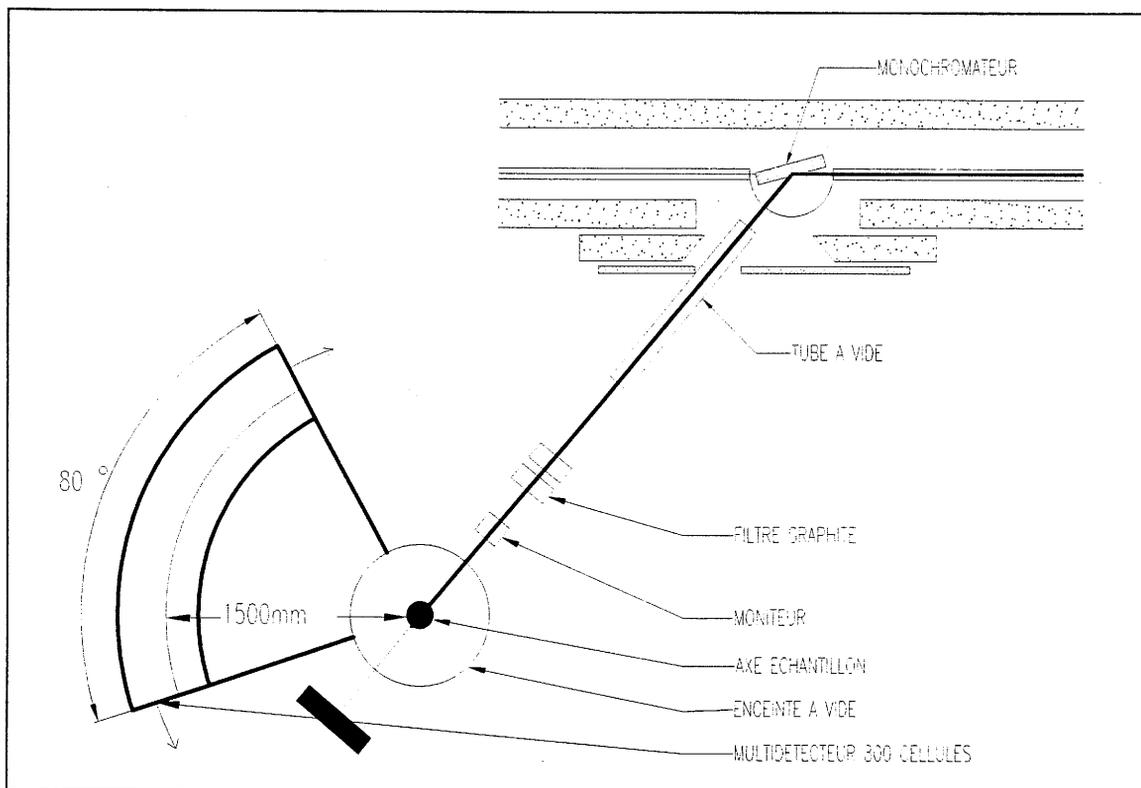


Schéma du diffractomètre G 4-1

MESURES MAGNETIQUES

Les mesures d'aimantation entre 1,8 K et 300 K ont principalement été effectuées à l'aide d'un magnétomètre à détecteur SQUID Quantum Design MPMS-5S ($0 \leq H \leq 5$ T). La mesure de l'aimantation de l'échantillon se fait via la mesure d'une variation de flux magnétique au travers d'une boucle de courant. Lorsque l'échantillon porteur d'une aimantation traverse la boucle de courant, il crée une variation de flux magnétique induisant une force électromotrice dans la boucle de courant. Le SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) est constitué par cette boucle dans laquelle sont incluses une ou deux jonctions Josephson. Le courant au sein de la boucle étant quantifié, le SQUID détectera des variations de courant très faibles et par voie de conséquence, des variations d'aimantation très faibles. Concrètement, le résultat de la mesure est la variation de la tension aux bornes du SQUID en fonction de la position de l'échantillon par rapport à la boucle. Selon l'algorithme utilisé, cette courbe peut être ajustée à une expression théorique, ce qui conduit à la détermination de l'aimantation de l'échantillon. Si cette mesure est effectuée dans un champ alternatif H_{ac} faible (de l'ordre de la centaine de Gauss), de fréquence f ($100 \text{ Hz} < f < 1000 \text{ Hz}$), la mesure en phase et en quadrature de phase correspond respectivement à la susceptibilité alternative réelle et imaginaire. Cette dernière mesure peut être réalisée sans champ continu appliqué.

MESURES ELECTRIQUES

Les mesures de résistivité ont été réalisées entre 1,6 K et 300 K par la méthode dite des quatre points. Celle-ci permet de s'affranchir de l'effet des résistances de contact. La mesure est effectuée en courant continu (~ 1 à 10 mA) mais elle est répétée en inversant le sens du courant. Les tensions recueillies sont moyennées, ce qui permet de minimiser les effets de f.e.m. parasites qui peuvent apparaître aux points de contact ou sous l'effet d'un gradient de température.

ETUDE DES STRUCTURES ELECTRONIQUES

Parmi les méthodes pouvant servir au calcul de la structure électronique des composés cristallins, celle de l'onde sphérique augmentée (ASW, *Augmented Spherical Wave*) est une méthode de choix pour le physico-chimiste du solide. Conçue par Williams, Kübler et Gellat en 1979, elle se distingue des autres méthodes auto-cohérentes (donnant des résultats similaires comme celle des ondes planes augmentées, APW) par la nature de la fonction radiale. Celle-ci consiste en une combinaison de fonctions sphériques de Hankel et Bessel, solutions appropriées de l'équation de Schrödinger dans un potentiel fort et faible respectivement. Une ASW est centrée sur et identifiée avec un atome donné. Ainsi, de par sa construction, la fonction d'onde s'étend aux atomes voisins, permettant ainsi les transferts de charges. Cette extension de la fonction radiale s'opère sans discontinuité en valeur et en pente grâce au processus d'augmentation. L'ensemble de ces propriétés permet d'obtenir les propriétés électroniques et magnétiques d'un composé à partir de celles de ses constituants atomiques, donc de servir de sonde locale dans l'interprétation des résultats expérimentaux.

Les calculs sont essentiellement auto-cohérents et reposent sur deux approximations principales que nous détaillons :

i- celle de la théorie fonctionnelle universelle $F[\rho(r)]$ (*Density Functional Theory*, DFT) de la densité électronique. La DFT stipule que les propriétés de l'état fondamental sont connues si la densité électronique l'est, mettant ainsi le calcul exact de celle-ci au centre du problème. Deux théorèmes sont à la base de cette théorie :

1/ L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité des particules $\rho(r)$:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) v_{\text{ext}}(r) d^3r$$

avec
$$F[\rho] = T[\rho] + \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r' + E_{\text{xc}}[\rho]$$

↑	↑	↑
énergie cinétique	énergie de Hartree	énergie d'échange et de corrélation

$E_{xc}[\rho]$ apparaît donc comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un système de gaz d'électrons sans interaction d'une part, entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree d'autre part.

2/ La fonctionnelle d'énergie totale $E[\rho]$ de tout système à plusieurs particules a un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité des particules à l'état fondamental. Ceci sous-entend le principe variationnel où la variable est la densité électronique.

Les effets d'échange et corrélation sont pris en compte dans le cadre de l'approximation de la densité électronique locale (*Local Density Approximation*, LDA) basée sur celle d'un gaz d'électrons de distribution uniforme d'énergie ϵ_{xc} et de densité ρ . Ainsi on écrira l'expression de la fonctionnelle d'énergie d'échange (x) et de corrélation(c) dans la LDA comme suit :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc} \rho(r) d^3r$$

l'intégration s'effectuant sur une grille de points à l'intérieur d'une sphère atomique. La LDA consiste à partager le système inhomogène en petites boîtes contenant chacune un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$ correspondant à la boîte située à la position r . Le potentiel d'échange-corrélation correspondant (v_{xc}) s'ajoute au potentiel effectif d'un gaz d'électrons sans interaction, auprès des composantes de répulsion électrostatique et d'interactions coulombiennes.

L'approximation LDA est exacte dans les limites d'une densité constante ou variant suffisamment lentement. Elle offre cependant une bonne validité dans le cristal réel où la densité dépend fortement du site de l'atome.

ii- la deuxième approximation est celle de la sphère atomique (*Atomique Sphere Approximation*, ASA), selon laquelle la maille élémentaire du cristal est partagée en sphères centrées sur les sites du réseau cristallin, qui se recouvrent afin que leur volume total soit égal à celui de la maille. La conséquence est l'élimination de l'espace interstitiel, d'où une solution de l'équation de Schrödinger dans la seule région intra-atomique.

Dans le cadre de cette deuxième approximation, la condition ASA ne peut être respectée que si le recouvrement des sphères atomiques n'est pas trop important pour conserver une réalité physique aux résultats. La représentation de la densité électronique dans

l'espace vide est alors assurée par l'introduction de sphères vides qui sont des pseudoatomes de numéro atomique nul (pas d'état de coeur) dans les sites non occupés de la structure.

Compte tenu de la présence d'un atome lourd comme l'uranium, les effets relativistes des électrons profonds ne peuvent pas être rendus par l'utilisation d'une fonction d'onde classique de Schrödinger. Celle-ci sera remplacée par une équation d'onde de Dirac dans laquelle intervient la vitesse de la lumière, et des effets de couplage spin-orbite seront inclus dans le formalisme. L'autocohérence est obtenue lorsqu'aucune variation de transfert de charge et de l'énergie variationnelle totale n'est observée lors des itérations supplémentaires.

Annexe III : Tableau des représentations irréductibles

Le tableau ci-dessous regroupe les dix représentations Γ_i irréductibles associées aux seize éléments de symétrie du groupe d'espace P4/mbm (notations de O. V. Kovalev [30]).

	h_1	h_{14}	h_4	h_{15}	h_2	h_{13}	h_3	h_{16}	h_{25}	h_{38}	h_{28}	h_{39}	h_{26}	h_{37}	h_{27}	h_{40}
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
Γ_3	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Γ_4	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1
Γ_5	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
Γ_6	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
Γ_7	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
Γ_8	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1
Γ_9	10	i0	-i0	-i0	01	0-i	0-1	0i	10	i0	-10	-i0	01	0-i	0-1	0i
	01	0-i	0-1	0i	10	i0	-10	-i0	01	0-i	0-1	0i	10	i0	-10	-i0
Γ_{10}	10	i0	-i0	-i0	01	0-i	0-1	0i	-10	-i0	10	i0	0-1	0i	01	0-i
	01	0-i	0-1	0i	10	i0	-10	-i0	0-1	0i	01	0-i	-10	-i0	10	i0

où les opérations de symétrie sont : $h_1 = (x y z)$

$$h_{14} = (-y x z)$$

$$h_4 = (-x -y z)$$

$$h_{15} = (y -x z)$$

$$h_2 = (x -y -z)$$

$$h_{13} = (-y -x -z)$$

$$h_3 = (-x y -z)$$

$$h_{16} = (y x -z)$$

et $h_{n+24} = h_{n^*}(-x -y -z)$

Annexe IV : Réflexions magnétiques de Tb₂Ni₂Sn

Nous reportons ci-dessous la liste des réflexions magnétiques de Tb₂Ni₂Sn (T = 1,5 K) indexées dans la maille (a, a, c). Leurs intensités observées sont données en unités arbitraires.

n°	h	k	l	m	2θ (°)	I _{obs.} (u.a.)
1	1/2	0	1/2	4	18.372	17100.0
2	1/2	0	3/2	4	30.120	8700.0
3	1/2	1	1/2	8	31.293	13841.8
4	1/2	1	3/2	8	39.605	12598.8
5	1/2	0	5/2	4	45.824	0.0
6	1/2	1	5/2	8	49.998	0.0
7	3/2	0	1/2	4	51.292	400.9
8	1/2	2	1/2	8	55.182	84.3
9	3/2	0	3/2	4	57.228	230.3
10	3/2	1	1/2	8	57.938	545.8
11	1/2	2	3/2	8	60.862	759.0
12	3/2	1	3/2	8	63.463	901.6
13	1/2	0	7/2	4	63.596	2054.4
14	3/2	0	5/2	4	68.088	0.0
15	1/2	1	7/2	8	69.501	46.6
16	1/2	2	5/2	8	71.409	0.0
17	3/2	1	5/2	8	73.819	0.0
18	3/2	2	1/2	8	75.683	295.9
19	3/2	2	3/2	8	80.605	201.1
20	3/2	0	7/2	4	83.049	28.4
21	1/2	0	9/2	4	83.772	5.4
22	1/2	3	1/2	8	84.353	87.7
23	1/2	2	7/2	8	86.179	64.7
24	3/2	1	7/2	8	88.481	21.6
25	1/2	3	3/2	8	89.178	51.5
26	1/2	1	9/2	8	89.200	53.0
27	3/2	2	5/2	8	90.279	0.0
28	5/2	0	1/2	4	91.261	10.5

Légendes des figures

Légendes des figures

- Figure I-1 : Structure cristallographique des stannures U_2M_2Sn ($M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd$) et vue en perspective des prismes $[U_8-Sn]$ et $[U_6-M]$.
- Figure I-2 : Structure magnétique colinéaire de U_2Ni_2Sn (les moments magnétiques, perpendiculaires à \vec{c} , représentés par le symbole ● sont antiparallèles à ceux représentés par le symbole O ; les côtes $z = 1/2, 3/2$ et $5/2$ sont données dans la maille ($a \times a \times c$)).
- Figure I-3 : Variation thermique des paramètres cristallins de U_2Ni_2Sn .
- Figure I-4 : Variation thermique des paramètres cristallins de U_2Pd_2Sn .
- Figure I-5 : Projection des DOS dans l'état non magnétique (NSP) pour U_2Ni_2Sn ($T = 300$ K).
- Figure I-6 : Projection des DOS dans l'état non magnétique (NSP) pour U_2Ni_2Sn ($T = 80$ K).
- Figure I-7 : Projection des DOS dans l'état non magnétique (NSP) pour U_2Pd_2Sn ($T = 300$ K).
- Figure I-8 : Variation en fonction de la composition des paramètres cristallins de $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$.
- Figure I-9 : Dépendance thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de U_2Ni_2Sn et U_2Co_2Sn .
- Figure I-10 : Résistivité réduite en fonction de la température de U_2Ni_2Sn et U_2Co_2Sn (la dérivée dp/dT est tracée en insert).
- Figure I-11 : Pouvoir thermoélectrique en fonction de la température ($0 < T \leq 300$ K) de U_2Ni_2Sn et U_2Co_2Sn (la dérivée dS/dT de U_2Co_2Sn est tracée en insert).
- Figure I-12 : Pouvoir thermoélectrique en fonction de la température ($0 < T \leq 70$ K) de U_2Ni_2Sn (la dérivée dS/dT est tracée en insert).
- Figure I-13 : Variation thermique de la résistivité électrique réduite de $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$ ($0,05 \leq x \leq 0,95$).
- Figure I-14 : Dépendance thermique de l'aimantation de $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$ ($x = 0,05 ; 0,15 ; 0,25$ et $0,50$).
- Figure I-15 : Variation en fonction de la composition de la température de Néel de $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$.
- Figure I-16 : Vue en perspective du prisme quadratique $[U_8]$ occupé par l'atome (a) Sn, et (b) Pd.

Légendes des figures

- Figure I-17 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de U_2Pd_2Sn et $U_2Pd_{2,35}Sn_{0,65}$.
- Figure I-18 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$.
- Figure I-19 : Diffractogrammes de neutrons de U_2Pd_2Sn ($T = 50$ K, $T = 1,5$ K et différence).
- Figure I-20 : Variation thermique des intensités intégrées relatives à U_2Pd_2Sn .
- Figure I-21 : Diffractogrammes de neutrons de $U_2Pd_{2,35}Sn_{0,65}$. ($T = 25$ K, $T = 1,5$ K et différence).
- Figure I-22 : Variation thermique de l'intensité intégrée de la réflexion $(2\ 1\ 1/2)$ relative à $U_2Pd_{2,35}Sn_{0,65}$.
- Figure I-23 : Diffractogrammes de neutrons de $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$ fondu ($T = 35$ K, $T = 1,5$ K et différence).
- Figure I-24 : Diffractogrammes de neutrons de $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$ recuit ($T = 35$ K, $T = 1,5$ K et différence).
- Figure I-25 : Evolution thermique des réflexions $(1\ 0\ 1)$ et $(2\ 1\ 1/2)$ de $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$ fondu.
- Figure I-26 : Evolution thermique des réflexions $(1\ 0\ 1)$ et $(2\ 1\ 1/2)$ de $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$ recuit.
- Figure I-28 : Structures magnétiques issues de l'analyse de symétrie (groupe d'espace $P4/mbm$ - site $(4h)$) pour les vecteurs de propagation $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 0)$ et $\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$.
- Figure I-29 : Structures magnétiques NC_1 et NC_2 associées au vecteur $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 0)$ représentées dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) .
- Figure I-30 : Structure magnétique de U_2Pd_2Sn .
- Figure I-31 : Structure magnétique de $U_2Pd_{2,35}Sn_{0,65}$.
- Figure I-32 : Variation thermique de la résistivité réduite $\rho(T) / \rho(90\text{ K})$ de la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$.
- Figure I-33-a : Dépendance thermique de l'aimantation de la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$ ($x = 0,05 ; 0,15$ et $0,25$).
- Figure I-33-b : Dépendance thermique de l'aimantation de la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$ ($x = 0,30 ; 0,42$ et $0,75$).

Légendes des figures

- Figure I-34 : Variation de T_N en fonction de la composition de $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$.
- Figure I-35 : Carte des états de base de Γ_{10} (\square : U_2Ni_2Sn) et NC_1 (\blacksquare : U_2Pd_2Sn).
- Figure I-36 : Domaines de stabilité de Γ_{10} (\square : U_2Ni_2Sn) et NC_1 (\blacksquare : U_2Pd_2Sn) sélectionnés.
- Figure I-37 : Variation de la température de Néel en fonction de la composition (Valeurs expérimentales : \blacksquare - Valeurs calculées : voir texte).
- Figure I-38 : Variation thermique de l'aimantation de $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$ ($H = 0,1$ T) (la dérivée dM / dT est tracée en insert).
- Figure I-39 : Diffractogrammes de neutrons ($\lambda = 2,425$ Å) relatifs au stannure $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$ ($T = 16$ K, $T = 1,5$ K et différence).
- Figure I-40 : Variation thermique de l'intensité intégrée des réflexions magnétiques relatives à $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 1/2)$.
- Figure I-41 : Variation thermique de l'intensité intégrée des réflexions magnétiques relatives à $\vec{k}_2 = (1/2\ 1/2\ 1/2)$.
- Figure I-42 : Structure magnétique Γ_8 ($\vec{k}_1 = (0\ 0\ 1/2)$) de $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$ à $T = 9,8$ K.
- Figure I-43 : Structures magnétiques issues de l'analyse de symétrie (P4/mbm) pour le vecteur de propagation $\vec{k}_2 = (1/2\ 1/2\ 1/2)$.
- Figure I-44 : Variation thermique des paramètres cristallins de $U_2(Ni_{0,70}Pd_{0,30})_2Sn$ ($1,5\ K \leq T \leq 16\ K$).
- Figure II-1 : Projection dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) et empilement des prismes suivant l'axe \vec{c} de la structure orthorhombique de type W_2CoB_2 .
- Figure II-2 : Spectre-différence (1,5 K - 10 K) relatif à Ce_2Ni_2Sn ($\lambda = 2,425$ Å) (les réflexions magnétiques sont indexées avec le vecteur de propagation $\vec{k} = (0\ 0\ 0,514)$).
- Figure II-3 : Structure magnétique de Ce_2Ni_2Sn .
- Figure II-4 : Variation thermique de l'aimantation de Tb_2Ni_2Sn ($H = 0,1$ T).
- Figure II-5 : Affinement du diagramme de diffraction de neutrons sur poudre ($\lambda = 1,227$ Å) de Tb_2Ni_2Sn ($T = 300$ K).
- Figure II-6 : Diffractogrammes de neutrons ($\lambda = 2,425$ Å) de Tb_2Ni_2Sn ($1,5\ K \leq T \leq 80\ K$) (les réflexions relatives à Tb_2Ni_2Sn sont indexées en caractères gras).

- Figure II-7 : Orientation du moment du terbium dans Tb_2Ni_2Sn estimée par rapport aux directions $[1/2\ 0\ 1/2]$ et $[1/2\ 0\ 3/2]$.
- Figure II-8 : Affinement du diagramme de diffraction de neutrons ($\lambda = 2,425\ \text{\AA}$) de Tb_2Ni_2Sn à $T = 1,5\ \text{K}$ (les réflexions relatives à Tb_2Ni_2Sn sont indexées en caractères gras).
- Figure II-9 : Structure magnétique de Tb_2Ni_2Sn .
- Figure II-10 : Variation thermique du moment magnétique de Tb_2Ni_2Sn .
- Figure II-11 : Variation thermique de l'angle ϕ entre $T = 60\ \text{K}$ et $T = 1,5\ \text{K}$.
- Figure II-12 : Variation thermique des paramètres cristallins de Tb_2Ni_2Sn .
- Figure II-13 : Affinement du diffractogramme de neutrons sur poudre ($\lambda = 1,227\ \text{\AA}$) de $Ce_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ à $T = 300\ \text{K}$.
- Figure II-14 : Affinement du diffractogramme de neutrons sur poudre ($\lambda = 1,227\ \text{\AA}$) de $Ce_2Pd_{2,15}Sn_{0,85}$ à $T = 300\ \text{K}$.
- Figure II-15 : Vue en perspective du prisme quadratique $[Ce_8]$ occupé par un atome (a) Sn ou (b) Pd2 (seule une position possible est représentée).
- Figure II-16 : Dépendance thermique de l'aimantation de $Ce_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ et $Ce_2Pd_{2,15}Sn_{0,85}$.
- Figure II-17 : Diffractogrammes de neutrons relatifs à $Ce_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ (a/ $T = 10\ \text{K}$ - b/ $T = 3,4\ \text{K}$ - c/ $T = 1,5\ \text{K}$).
- Figure II-18 : Diffractogrammes de neutrons relatifs à $Ce_2Pd_{2,15}Sn_{0,85}$ (a/ $T = 10\ \text{K}$ - b/ $T = 3,4\ \text{K}$ - c/ $T = 1,5\ \text{K}$).
- Figure II-19 : Variation thermique de la réflexion (210) de $Ce_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ et de ses raies satellites ($2,6\ \text{K} \leq T \leq 4,75\ \text{K}$).
- Figure II-20 : Variation thermique de la composante k_x du vecteur de propagation de $Ce_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$.
- Figure II-21 : Représentation schématique de la structure modulée des stannures $Ce_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ et $Ce_2Pd_{2,15}Sn_{0,85}$.
- Figure II-22 : Variation thermique de la réflexion (210) de $Ce_2Pd_{2,15}Sn_{0,85}$ et de ses raies satellites ($1,5\ \text{K} \leq T \leq 4,5\ \text{K}$).
- Figure II-23 : Variation thermique de la composante k_x du vecteur de propagation de $Ce_2Pd_{2,15}Sn_{0,85}$.
- Figure II-24 : Variation thermique de l'aimantation de $Tb_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$.

- Figure II-25 : Variation de l'aimantation de $\text{Tb}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ en fonction du champ.
- Figure II-26 : Variation thermique de l'aimantation de $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.
- Figure II-27 : Variation de l'aimantation de $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ en fonction du champ.
- Figure II-28 : Variation thermique de l'aimantation de $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.
- Figure II-29 : Variation de l'aimantation de $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ en fonction du champ.
- Figure II-30 : Variation thermique de l'aimantation de $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.
- Figure II-31 : Variation de l'aimantation de $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ en fonction du champ.
- Figure II-32 : Diffractogrammes de neutrons relatifs à $\text{Tb}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ ($1,5 \text{ K} \leq T \leq 30 \text{ K}$) (les courbes sont décalées en abscisse et en ordonnée).
- Figure II-33 : Diffractogrammes de neutrons relatifs à $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ ($1,5 \text{ K} \leq T \leq 16 \text{ K}$) (les courbes sont décalées en ordonnée).
- Figure II-34 : Evolution thermique de la réflexion ($k_x k_x 1/2$) de $\text{Tb}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ entre 30 K et 1,5 K ($k_x = 0$ en-dessous de $T_2 = 20,8(5) \text{ K}$).
- Figure II-35 : Evolution thermique de la réflexion ($k_x k_x 1/2$) de $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ entre 16 K et 1,5 K ($k_x = 0$ en-dessous de $T_2 = 10,0(5) \text{ K}$).
- Figure II-36 : Variation thermique de l'intensité de la réflexion ($k_x k_x 1/2$) de $\text{Tb}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.
- Figure II-37 : Variation thermique de l'intensité de la réflexion ($k_x k_x 1/2$) de $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.
- Figure II-38 : Variation thermique de la distance réticulaire de la réflexion ($k_x k_x 1/2$) de $\text{Tb}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.
- Figure II-39 : Variation thermique de la distance réticulaire de la réflexion ($k_x k_x 1/2$) de $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.
- Figure II-40 : Structure magnétique de $\text{Tb}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ et $\text{Dy}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ à $T = 1,5 \text{ K}$ ($\vec{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$).
- Figure II-41 : Diffractogrammes de neutrons relatifs à $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ ($1,5 \text{ K} \leq T \leq 8 \text{ K}$) (les courbes sont décalées en ordonnée).
- Figure II-42 : Variation thermique de l'intensité de la réflexion ($2+k_x k_x 1/2$) de $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.
- Figure II-43 : Variation thermique de la distance réticulaire de la réflexion ($2+k_x k_x 1/2$) de $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.

- Figure II-44 : Structure magnétique de $\text{Ho}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ à $T = 1,5 \text{ K}$ ($\vec{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$).
- Figure II-45 : Diffractogrammes de neutrons relatifs à $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ ($1,5 \text{ K} \leq T \leq 12 \text{ K}$) (les courbes sont décalées en ordonnée).
- Figure II-46 : Variation thermique de l'intensité de la réflexion ($k_x \ k_x \ 1/2$) de $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.
- Figure II-47 : Variation thermique de la distance réticulaire de la réflexion ($k_x \ k_x \ 1/2$) de $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$.
- Figure II-48 : Structure magnétique de $\text{Er}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ à $T = 1,5 \text{ K}$ ($\vec{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$).
- Figure II-49 : Variation de la température de Néel observée pour les stannures $\text{RE}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ ($\text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) en fonction du facteur G de De Gennes.
- Figure II-50-a : Dépendance thermique de l'aimantation de $(\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Pd}_{2,05}\text{Sn}_{0,95}$ ($x = 0 ; 0,20$ et $0,40$).
- Figure II-50-b : Dépendance thermique de l'aimantation de $(\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Pd}_{2,05}\text{Sn}_{0,95}$ ($x = 0,60$ et $0,70$).
- Figure II-50-c : Dépendance thermique de l'aimantation de $(\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Pd}_{2,05}\text{Sn}_{0,95}$ ($x = 0,75 ; 0,80 ; 0,85 ; 0,90$).
- Figure II-51 : Variation de la température d'ordre $T_{N, C}$ de $(\text{U}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Pd}_{2,05}\text{Sn}_{0,95}$ en fonction de x .
- Figure II-52 : Image d'émission d'électrons rétrodiffusés relative à $(\text{U}_{0,15}\text{Ce}_{0,85})_2\text{Pd}_{2,05}\text{Sn}_{0,95}$ obtenue à l'aide de la microsonde électronique.
- Figure II-53 : Diffractogrammes de neutrons relatifs à $(\text{U}_{0,15}\text{Ce}_{0,85})_2\text{Pd}_{2,05}\text{Sn}_{0,95}$ ($1,5 \text{ K} \leq T \leq 10 \text{ K}$).
- Figure II-54 : Facteur de forme magnétique calculé pour les ions U^{3+} et Ce^{3+} .
- Figure II-55 : Affinement du diffractogramme de neutrons ($\lambda = 2,425 \text{ \AA}$) de $(\text{U}_{0,15}\text{Ce}_{0,85})_2\text{Pd}_{2,05}\text{Sn}_{0,95}$ à $T = 1,5 \text{ K}$.
- Figure II-56 : Variation thermique des réflexions magnétiques (200) et (210) relatives à $(\text{U}_{0,15}\text{Ce}_{0,85})_2\text{Pd}_{2,05}\text{Sn}_{0,95}$.

Légendes des tableaux

Légendes des tableaux

Tableau I-1 : Données cristallographiques à $T = 300$ K relatives aux stannures U_2M_2Sn ($M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd$).

Tableau I-2 : Propriétés magnétiques des stannures U_2M_2Sn [10] ($M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd$).

Tableau I-3 : Paramètres cristallins, positions atomiques et distances d_{U-U} des stannures U_2Ni_2Sn et U_2Pd_2Sn .

Tableau I-4 : Valeurs des paramètres cristallins de U_2Ni_2Sn , U_2Pd_2Sn et U_2Co_2Sn à $T = 300$ K et $T = 80$ K.

Tableau I-5 : Propriétés magnétiques et effets magnétostrictifs des stannures U_2Ni_2Sn et $UNiSn$.

Tableau I-6 : Calculs Spin Only (SO) relatifs aux stannures U_2Ni_2Sn ($T = 300$ K et $T = 80$ K) et U_2Pd_2Sn ($T = 300$ K).

Tableau I-7 : Données cristallographiques à $T = 300$ K relatives à la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Co_x)_2Sn$ (seules les plus courtes distances sont mentionnées).

Tableau I-8 : Analyse chimique des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ ($x = 0 ; 0,25$ et $0,35$).

Tableau I-9 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique de $U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$.

Tableau I-10 : Paramètres cristallins et positions atomiques des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ (A et B indiquent respectivement les compositions nominales et affinées).

Tableau I-11 : Distances interatomiques des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$.

Tableau I-12 : Représentations irréductibles pour les vecteurs de propagation $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 0)$ et $\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$.

Tableau I-13 : Intensités magnétiques observées et calculées ($T = 1,5$ K) pour toutes les représentations Γ_i relatives à U_2Pd_2Sn .

Tableau I-14 : Intensités magnétiques observées et calculées ($T = 1,5$ K) pour toutes les représentations Γ_j relatives à $U_2Pd_{2,35}Sn_{0,65}$.

Tableau I-15 : Structures magnétiques des composés U_2M_2X ($X = In, Sn$).

Tableau I-16 : Données cristallographiques et magnétiques ($T = 300$ K) relatives à la solution solide $U_2(Ni_{1-x}Pd_x)_2Sn$ (seules les plus courtes distances d_{U-M} sont mentionnées).

Tableau I-17 : Représentations irréductibles définies comme états de base pour $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 0)$ et $\vec{k}_2 = (0\ 0\ 1/2)$.

Légendes des tableaux

- Tableau I-18 : Intensités magnétiques observées et calculées ($T = 9,8$ K) pour les représentations Γ_j ($\vec{k}_1 = (0\ 0\ 1/2)$) relatives à $U_2(\text{Ni}_{0,70}\text{Pd}_{0,30})_2\text{Sn}$.
- Tableau I-19 : Intensités magnétiques observées et calculées ($T = 1,5$ K) pour les représentations τ_i ($\vec{k}_2 = (1/2\ 1/2\ 1/2)$) relatives à $U_2(\text{Ni}_{0,70}\text{Pd}_{0,30})_2\text{Sn}$.
- Tableau I-20 : Intensités magnétiques observées et calculées ($T = 1,5$ K) pour les représentations Γ_j ($\vec{k}_1 = (0\ 0\ 1/2)$) relatives à $U_2(\text{Ni}_{0,70}\text{Pd}_{0,30})_2\text{Sn}$.
- Tableau I-21 : Structures magnétiques associées aux vecteurs $\vec{k}_1 = (0\ 0\ 1/2)$ et $\vec{k}_2 = (1/2\ 1/2\ 1/2)$ dans $U_2(\text{Ni}_{0,70}\text{Pd}_{0,30})_2\text{Sn}$ ($T \leq T_N$).
- Tableau II-1 : Indexation des réflexions magnétiques de $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ avec un vecteur de propagation de composante k_x , k_y ou k_z ($\lambda = 2,425$ Å).
- Tableau II-2 : Intensités magnétiques observées et calculées de $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ à $T = 1,5$ K.
- Tableau II-3 : Distances interatomiques dans $\text{Ce}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ et CeNiSn ($T = 300$ K) et taux de compression = (*distance interatomique* - Σ des rayons atomiques) / Σ des rayons atomiques.
- Tableau II-4 : Analyse chimique de $\text{Tb}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$.
- Tableau II-5 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique de $\text{Tb}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$ ($T=300$ K).
- Tableau II-6 : Données relatives à l'affinement de la structure magnétique de $\text{Tb}_2\text{Ni}_2\text{Sn}$.
- Tableau II-7 : Données cristallographiques de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ et $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,15}\text{Sn}_{0,85}$ à $T = 300$ K.
- Tableau II-8 : Distances interatomiques de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ et $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,15}\text{Sn}_{0,85}$ à $T = 300$ K.
- Tableau II-9 : Intensités calculées et observées de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ à $T = 10$ K ($20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$).
- Tableau II-10 : Intensités calculées et observées de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,15}\text{Sn}_{0,85}$ à $T = 10$ K ($20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$).
- Tableau II-11 : Données magnétiques affinées de la structure magnétique de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ (les moments sont données en μ_B / Ce).
- Tableau II-12 : Intensités calculées et observées relatives à la structure antiferromagnétique de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ à $T = 3,4$ K.
- Tableau II-13 : Intensités calculées et observées des réflexions magnétiques de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,04}\text{Sn}_{0,96}$ à $T = 1,5$ K.
- Tableau II-14 : Intensités calculées et observées relatives à la structure antiferromagnétique de $\text{Ce}_2\text{Pd}_{2,15}\text{Sn}_{0,85}$ à $T = 3,4$ K.

Légendes des tableaux

Tableau II-15 : Données magnétiques relatives aux stannures $RE_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ (RE = Tb, Dy, Ho, Er).

Tableau II-16 : Données cristallographiques et magnétiques (T = 300 K) relatives à la solution solide $(U_{1-x}Ce_x)_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$.

Tableau II-17 : Intensités calculées et observées à T = 1,5 K pour $(U_{0,15}Ce_{0,85})_2Pd_{2,05}Sn_{0,95}$.

Références bibliographiques

- 1 F. Mirambet, P. Gravereau, B. Chevalier, L. Trut et J. Etourneau,
J. of Alloys and Comp., 191 (1993) L1-L3.
- 2 M. N. Perron, Y. Kergadallan, J. Rebizant, D. Meyer, J. M. Winand, S. Swirner,
L. Havela, H. Nakotte, J. C Spirlet, G. M. Kalvius, E. Colineau, J. L. Oddou,
C. Jeandey et J. P. Sanchez,
J. Alloys and Comp., 201 (1993) 203.
- 3 F. Mirambet, B. Chevalier, L. Fournès, P. Gravereau et J. Etourneau,
J. of Alloys and Comp., 203 (1994) 29.
- 4 F. Mirambet, L. Fournès, B. Chevalier, P. Gravereau et J. Etourneau,
J. Magn. Magn. Mat., 138 (1994) 244.
- 5 H. H. Hill,
Plutonium 1970 and other Actinides, eds W. N. Miner (1970) p. 2.
- 6 H. Nakotte, K. Prokes, E. Brück, N. Tang, F. R. De Boer, P. Svoboda, V. Sechovsky,
L. Havela, J. M. Winand, A. Seret, J. Rebizant et J. C. Spirlet,
Physica B 201 (1994) 247.
- 7 F. Bourée, B. Chevalier, L. Fournès, F. Mirambet, T. Roisnel, V. H. Tran et
Z. Zolnierek,
J. Magn. Magn. Mat., 138 (1994) 307.
- 8 L. C. J. Pereira, J. A Paixao, P. Estrela, M. Godinho, F. Bourdarot, M. Bonnet,
J. Rebizant, J. C. Spirlet et M. Almeida,
J. Phys. Condens. Matter, 8 (1996) 11167.
- 9 D. Laffargue, F. Bourée, B. Chevalier, T. Roisnel, P. Gravereau et J. Etourneau,
J. Magn. Magn. Mat., 170 (1997) 155.
- 10 F. Mirambet,
Thèse de l'Université Bordeaux I, n° 1050 (1993).
- 11 T. Endstra, G. J. Nieuwenhuys et J. A. Mydosh,
Phys. Rev. B 48, 13 (1993) 9595.
- 12 H. Kawanaka, H. Fujii, M. Nishi, T. Takabatake, K. Motoya, Y. Uwatoko et Y. Ito,
J. Phys. Soc. Japan, V58, 10 (1989) 3481.
- 13 T. Suzuki, T. Akazawa, F. Nakamura, Y. Tanaka, H. Fujisaki, S. Aono, T. Fujita,
T. Takabatake et H. Fujii,
Physica B, 199 (1994) 483.
- 14 T. Akazawa, T. Suzuki, F. Nakamura, T. Fujita, T. Takabatake et H. Fujii,
J. Phys. Soc. Japan, V65, 11 (1996) 3661.

- 15 S. F. Matar,
J. Magn. Magn. Mat., 151 (1995) 263.
- 16 R. P. Pinto, M. M. Amado, M. A. Salgueiro, M. E. Braga, J. B. Sousa, B. Chevalier,
F. Mirambet et J. Etourneau,
J. Magn. Magn. Mat., 140 (1995) 1371.
- 17 N. Grewe et F. Steglisch, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths,
Vol. 14, eds K. A. Gschneider Jr..
- 18 J. J. M. Franse,
Z. Phys. B, 59 (1985) 15.
- 19 L. Havela, V. Sechovsky, P. Svoboda, H. Nakotte, K. Prokes, F. R. De Boer, A. Seret,
J. M. Winand, J. Rebizant, J. C. Spirlet, A. Purwanto et R. A. Robinson,
J. Magn. Magn. Mat., 140 (1995) 1367.
- 20 J. S. Kim, E. Haanappel, F. Mayr et G. R. Stewart,
J. Alloys and Comp., 245 (1996) L33.
- 21 R. P. Pinto, M. M. Amado, M. E. Braga, M. A. Salgueiro, J. B. Sousa, B. Chevalier,
D. Laffargue et J. Etourneau,
J. Magn. Magn. Mat., 157 (1996) 698.
- 22 J. Kondo,
Progress of Theoretical Physics, V32 (1964) 37.
- 23 G. M. Sheldrickx, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Univ. of
Cambridge, England (1976).
- 24 F. Fourgeot, P. Gravereau, B. Chevalier L. Fournès et J. Etourneau,
J. Alloys and Comp., 238 (1996) 102.
- 25 R. A. Robinson, L. A. Lawson, K. H. J. Buschow, F. R. De Boer, V. Sechovsky
et R. B. Von Dreele,
J. Magn. Magn. Mat., 98 (1991) 147.
- 26 A. Purwanto, R. A. Robinson, L. Havela, V. Sechovsky, P. Svoboda, H. Nakotte,
K. Prokes, F. R. De Boer, A. Seret, J. M. Winand, J. Rebizant et J. C. Spirlet,
Phys. Rev. B, 50 (1994) 6792.
- 27 D. D. Koelling,
Phys. Rev. B, 31 (1985) 4966.
- 28 W. Opechowski and R. Guccione, in : Magnetism, eds G. T. Rado and H. Shul,
Vol. II A (Academic Press, New-York 1965) Chap. 3, p. 105.
- 29 E. F. Bertaut, in : Magnetism, eds G. T. Rado and H. Shul,
Vol. III (Academic Press, New-York 1963) Chap. 4, p. 149.

- 30 O. V. Kovalev, Irreducible Representations of the Space Groups, Gordon and Breach Science Publishers, New-York (1955).
- 31 E. F. Bertaut,
J. Phys. Chem. Solids, 21 (1961) 256.
- 32 L. M. Sandratskii et J. Kübler,
Physica B, 217 (1996) 167.
- 33 V. H. Tran, Z. Zolnierek, F. Bourée et T. Roisnel,
J. Magn. Magn. Mat., 161 (1996) 270.
- 34 L. Havela, V. Sechovsky, P. Svoboda, M. Divis, H. Nakotte, K. Prokes, F. R. de Boer, A. Purwanto, R. A. Robinson, A. Seret, J. M. Winand, J. Rebizant, J. C. Spirlet, M. Richter et H. Eschrig,
J. Appl. Phys. 76, 10 (1994) 6214.
- 35 D. Laffargue, F. Bourée, B. Chevalier, J. M. Kiat, T. Roisnel et J. Etourneau,
Journées des Actinides, 7-11 Avril 1995, L'Aquila, Italie, Abstract P03.
- 36 R. A. Robinson, A. C. Lawson, V. Sechovsky, L. Havela, Y. Kergadallan, H. Nakotte et F. R. De Boer,
J. of Alloys and Compounds, 213 (1994) 528.
- 37 J. A. Paixao, G. H. Lander, P. J. Brown, H. Nakotte, F. R. De Boer et E. Brück,
J. Phys. Cond. Matter, 4 (1992) 829.
- 38 J. A. Paixao, G. H. Lander, A. Delapalme, H. Nakotte, F. R. De Boer et E. Brück,
Europhys. Lett. 24, 7 (1993) 607.
- 39 M. A. Ruderman et C. Kittel,
Phys. Rev. 96 (1954) 99.
- 40 T. Kasuya,
Prog. Ther. Phys. (Kyoto) 16 (1956) 45.
- 41 K. Yosida,
Phys. Rev. 106 (1957) 893.
- 42 J. Sakurai, Y. Kubo, T. Kondo, J. Pierre et E. F. Bertaut,
J. Phys. Chem. Solids, 34 (1973) 1305.
- 43 P. Monachesi et M. Acquarone,
J. Magn. Magn. Mat., 63 (1987) 127.
- 44 P. Bruno et C. Chappert,
Phys. Rev. Lett., 67 (1991) 1602.

- 45 P. Bruno et C. Chappert,
Phys. Rev. B, 46 (1992) 261.
- 46 B. H. Grier, J. M. Lawrence, V. Murgai et R. D. Parks,
Phys. Rev. B 29, 5 (1984) 2664.
- 47 W. Schlabit,
Int. Conference on Valency Fluctuations, Cologne (1984).
- 48 P. Burllet, F. Bourdarot, S. Quezel, J. Rossat-Mignod, P. Lejay, B. Chevalier
et E. Hickey,
J. Magn. Magn. Mat., 108 (1992) 202.
- 49 F. Fourgeot,
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 1576 (1996).
- 50 F. Fourgeot, B. Chevalier, P. Gravereau, L. Fournès et J. Etourneau,
J. Alloys Compd, 218 (1995) 90.
- 51 D. Laffargue, F. Fourgeot, F. Bourée, B. Chevalier, T. Roisnel et J. Etourneau,
Solid State Comm., Vol. 100, (1996) 575.
- 52 B. Chevalier, F. Fourgeot, D. Laffargue, R. Pöttgen et J. Etourneau,
soumis à Physica B.
- 53 H. Kadowaki, M. Kohgi, K. Ohoyama et M. Kasaya,
J. Phys. Soc. Japan., V63 (1994) 2337.
- 54 H. Kadowaki, T. Ekino, H. Iwasaki, T. Takabatake, H. Fujii et J. Sakurai,
J. Phys. Soc. Japan., V62 (1993) 4426.
- 55 R. V. Skolozdra, O. E. Koreskaya et Y. K. Gorelenko,
J. Inorg. Mat., 20 (1984) 604.
- 56 S. Nohara, H. Namatame, A. Fujimori et T. Takabatake,
Phys. Rev. B, 47 (1993) 1754.
- 57 G. P. Felcher, L. M. Corliss et J. M. Hastings,
J. of Applied Physics, V36, 3 (1965) 1001.
- 58 J. K. Yakinthos et Ch. Routsis,
J. Magn. Magn. Mat., 149 (1995) 273.
- 59 P. A. Kotsanidis, J. K. Yakinthos et E. Roudaut,
Solid State Comm., Vol. 50, 5 (1984) 413.
- 60 S. Quezel, J. Rossat-Mignod, B. Chevalier, W. X. Zong et J. Etourneau,
C. R. Acad. Sc. Paris, t. 301, Série II, n°13 (1985).61

- 61 Juan R. Carvajal, communication privée.
- 62 Juan R. Carvajal,
Physica B, 192 (1993) 55.
- 63 B. Chevalier, J. Etourneau, P. Hagenmuller, S. Quezel et J. Rossat-Mignod,
J. Less Common Met., 111 (1985) 161.
- 64 A. Szytula, A. Oles, A. Perrin, M. Slaski, M. Kwok, W. Sungaila et B. D. Dunlap,
J. Magn. Magn. Mat., 69 (1987) 305.
- 65 B. Barbara, J. X. Boucherle, J. L. Buevoz, M. F. Rossignol et J. Schweizer,
Solis State Comm., 24 (1977) 481.
- 66 A. R. Moodenbaugh, D. E. Cox et H. F. Braun,
Phys. Rev. B 25, 7 (1982) 4702.
- 67 A. de Visser,
Physica B, 147 (87) 81.
- 68 F. Ugozzoli,
Comput.Chem., 11 (1987) 109.
- 69 H. M. Rietveld,
Acta Cryst., 2 (1967) 65.
- 70 J. R. Carvajal,
XVth Int. Congr. of Crystallography, Toulouse (1990) 127.
- 71 G. Cagliotti, A. Paoletti et F. P. Ricci,
Nucl. Instr. Meth., 3 (1958) 223.

ABSTRACT

Magnetic structures of new ternary stannides T_2M_2Sn ($T = U, RE$ and $M = Ni, Pd$) have been determined by powder neutron diffraction.

A precise study of U_2M_2Sn ($M = Ni, Pd$) compounds showed several relations between structural and magnetic properties. The hybridization effects between $5f(U)$ and $3d(Ni)$ states is responsible for the weak magnetic moment observed on the uranium atoms in U_2Ni_2Sn , and explains why this stannide is close to a magnetic instability. In the system $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$, the reduction of the magnetic moment when the palladium composition increases shows the influence of $5f(U) - 4d(Pd)$ hybridization. In this solid solution, the evolution of the magnetic structure with the composition confirms an empirical law : the uranium magnetic moments are directed perpendicularly to the shortest U-U links.

The extension of this study to the new Rare Earth based stannides $RE_2Pd_{2,04}Sn_{0,96}$ ($RE = Ce, Tb, Dy, Ho, Er$) evidenced systematic correlations between complicated magnetic structures. All these compounds present two magnetic transitions, characterized first by a sine-wave modulation, then at lower temperatures by a commensurate magnetic structure.