

Classification  
*Physics Abstracts*  
75.25

## Etude par diffraction de neutrons des structures magnétiques de $\text{TbBe}_{13}$ à basse température

F. Vigneron (\*), M. Sougi (\*), P. Meriel (\*), A. Herr (\*\*) et A. Meyer (\*\*)

DPh-G/PSRM, CEN Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 22 juin 1979, accepté le 11 octobre 1979)

**Résumé.** — Une étude par diffraction de neutrons a montré qu'au-dessous de  $16,5 \pm 1$  K, la structure magnétique de  $\text{TbBe}_{13}$  est une structure spiralée, l'axe de la spirale étant une direction 001, le plan des moments étant le plan (001), le pas de la spirale (angle entre les moments magnétiques des atomes de terbium dans deux feuillets (001) consécutifs) étant un peu inférieur à  $\pi/3$ .

Au-dessous de  $8,5 \pm 0,5$  K, la structure magnétique devient commensurable au réseau. Elle peut alors être décrite par une structure spirale distordue dont le pas moyen est égal à  $\pi/3$ . Le rôle de l'anisotropie dans cette transformation de phase magnétique est mis en évidence.

**Abstract.** — A neutron diffraction study has shown that below  $16.5 \pm 1$  K,  $\text{TbBe}_{13}$  exhibits a spiral structure. The spiral axis is along a 001 direction, the plane of the moments is the (001) plane, and the spiral step (angle between the magnetic moments of terbium atoms in next neighbour (001) planes) slightly less than  $\pi/3$ . Below  $8.5 \pm 0.5$  K, the magnetic structure becomes commensurate with the lattice. It can be described by a distorted spiral structure whose mean step is strictly  $\pi/3$ . The role played by anisotropy in the magnetic phase change process is evidenced.

1. **Structure cristalline.** —  $TbBe_{13}$  est un composé intermétallique de type  $NaZn_{13}$ . Les composés  $RBe_{13}$ , où  $R$  est une terre rare, sont tous isotypes et existent pour toutes les terres rares depuis le lanthane jusqu'au lutétium. Ils sont cubiques à faces centrées, l'arête  $a$  de la maille, de l'ordre de 10 Å, décroissant régulièrement du composé de lanthane à celui de lutétium [1-6]. Le groupe d'espace est  $Fm\ 3\ c$ . La maille contient huit groupes  $TbBe_{13}$  avec

$$\begin{array}{lll} 8 \text{ Tb en a)} & 1/4, & 1/4, & 1/4 \\ 8 \text{ Be en b)} & 0, & 0, & 0 \\ 96 \text{ Be en i)} & 0, & v, & z. \end{array}$$

Pour  $\text{NaZn}_{13}$ , les paramètres  $y$  et  $z$  du site 96 i) ont été déterminés [7-8]

$$v = 0.112 \quad \text{et} \quad z = 0.178$$

**2. Propriétés magnétiques.** — A haute température,  $TbBe_{13}$  est paramagnétique et suit une loi de Curie-Weiss avec un moment effectif de  $9.7 \mu_B$  [5, 9, 10].

très voisin de celui de l'ion libre, et une température de Curie paramagnétique  $\theta_P = 14$  K. Au-dessous d'une température de Néel de 14 K [9, 10] ou 15,3 K [5] selon les auteurs,  $TbBe_{13}$  devient un antiferromagnétique métamagnétique avec un champ seuil de l'ordre de 7 kOe entre 4,2 et 1,3 K [5, 9]. Dans le but de préciser cette structure antiferromagnétique, une étude par diffraction de neutrons sur poudre a été entreprise. Quelques résultats partiels de cette étude ont déjà été publiés [11].

**3. Conditions expérimentales.** — L'échantillon utilisé pour ce travail est sous forme polycristalline. Il s'agit d'une poudre obtenue par concassage d'échantillons massifs polycristallins. Ceux-ci ont été obtenus par fusion dans un four à induction de quantités stœchiométriques de Tb et Be dont la pureté est supérieure à 99,9 %. La fusion qui est faite dans des creusets de BeO sous atmosphère d'argon très pure s'accompagne d'une réaction exothermique importante. L'alliage constitué est thermiquement stable et ne nécessite pas de recuits, qui sont d'ailleurs sans effet. Des clichés de diffraction de RX sur poudre montrent le spectre des raies de  $\text{NaZn}_{13}$  et comme raié très faible, la raié 100 de Be. L'absence de Tb

(\*) Laboratoire Léon-Brillouin, Saclay

(\*\*) Institut de Physique, Strasbourg.

dans nos échantillons a été vérifiée par analyse thermomagnétique.

L'étude par diffraction de neutrons a été faite à Saclay sur le diffractomètre monté devant le canal H 12 du réacteur EL 3 ( $\lambda = 1,140 \text{ \AA}$ ). L'échantillon placé dans un cryostat à He peut être étudié entre 1,5 et 300 K et peut être soumis à un champ magnétique de 15 kOe.

**4. Etude par diffraction de neutrons.** — Un spectre de diffraction de neutrons à température ambiante, dont une partie est donnée figure 1, permet de déterminer les valeurs des paramètres  $y$  et  $z$  du beryllium en position 96 i) avec une bonne précision. L'ampli-

tude de diffusion nucléaire du beryllium pour les neutrons est en effet comparable à celle du terbium [12] :

$$b_{\text{Be}} = 0,774 \times 10^{-12} \text{ cm}, \quad b_{\text{Tb}} = 0,76 \times 10^{-12} \text{ cm}.$$

Par la méthode d'analyse de profil de Rietveld [13], on obtient les valeurs suivantes des paramètres :

$$y = 0,114 \ 2(2), \quad z = 0,176 \ 4(2)$$

avec un facteur de confiance

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs.}} - I_{\text{cal.}}|}{\sum I} \text{ inférieur à } 1\%.$$

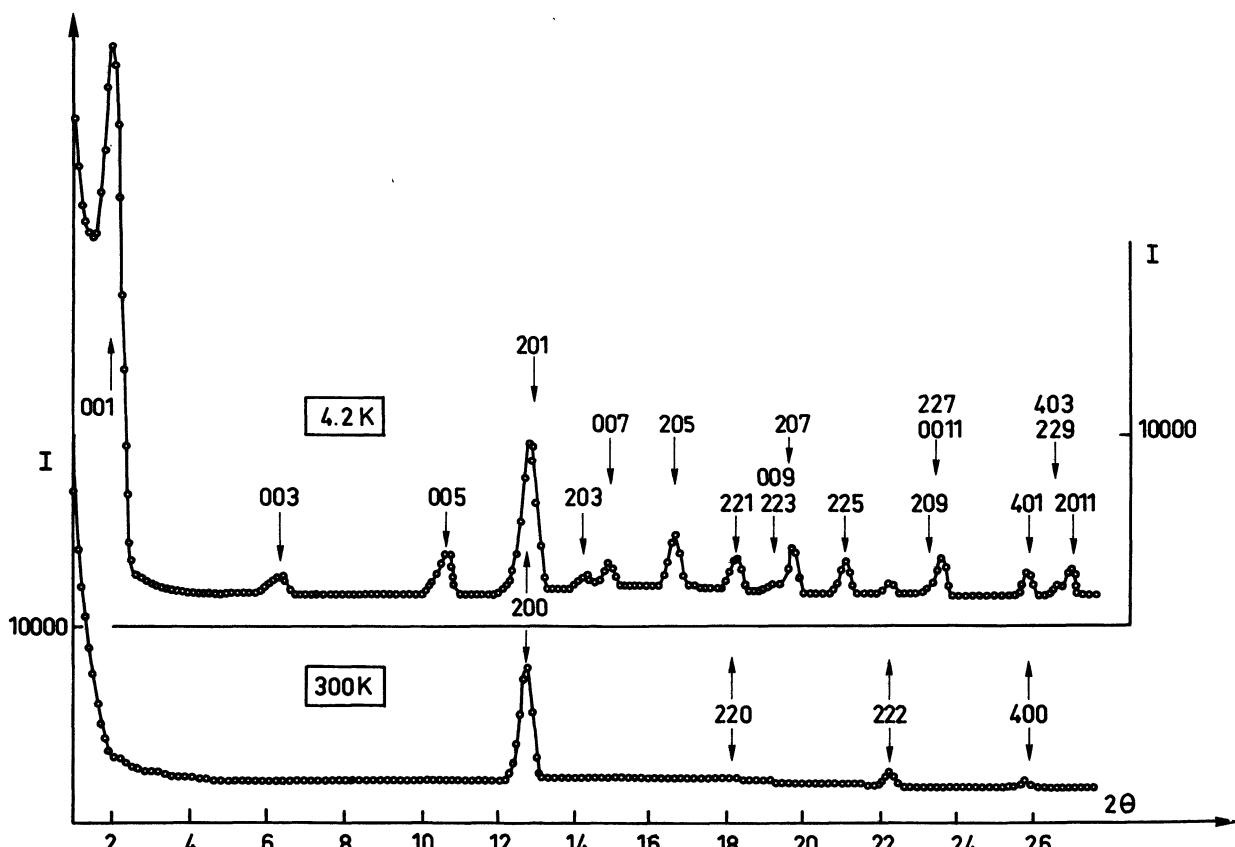


Fig. 1. — Spectres de diffraction de neutrons de  $\text{TbBe}_{13}$  à 300 et 4,2 K.  $\lambda = 1,140 \text{ \AA}$ . Les réflexions nucléaires (spectre à l'ambiante) sont indexées dans la maille cristalline cubique  $a, a, a$ . Les réflexions magnétiques (spectre à 4,2 K) dans la maille magnétique quadratique  $a, a, 3a$ .

[Powder neutron diffraction spectra for  $\text{TbBe}_{13}$  at 300 and 4.2 K ( $\lambda = 1.140 \text{ \AA}$ ). Nuclear peaks ( $T = 300 \text{ K}$ ) are indexed in the cubic unit cell  $a, a, a$ ; magnetic peaks ( $T = 4.2 \text{ K}$ ) in the tetragonal magnetic cell,  $a, a, 3a$ .]

Ces résultats sont à comparer à ceux obtenus par une méthode de moindres carrés sur les intensités intégrées du même spectre [11] :

$$y = 0,114(1), \quad z = 0,176(1).$$

Le spectre de diffraction utilisé ne s'étendant pas

à de très grands angles ( $\frac{\sin \theta_{\text{max}}}{\lambda} = 0,33$ ) et comportant un seul groupe de réflexions très intenses (531, 600-442) se prête mal à une détermination précise des facteurs de température. C'est pourquoi aucun facteur d'agitation thermique n'a été considéré dans cet affinement.

## 4.1 STRUCTURE MAGNÉTIQUE À 4,2 K. — 4.1.1

*Spectre de diffraction.* — À 4,2 K, le spectre de diffraction (Fig. 1) montre :

1) que de nombreuses raies de diffraction d'origine magnétique apparaissent. Et par ailleurs qu'elles sont toutes indexables dans une maille magnétique quadratique ( $a, a, c$ ) obtenue en triplant l'une des arêtes du cube ( $c = 3a$ ) ;

2) que seules apparaissent les raies magnétiques  $hkl'$  (indexées dans la maille magnétique) telles que :

- a)  $h = 2n$  et  $k = 2n$ .
- b)  $l' = 2n + 3$ .

Dans tout ce qui suit,  $hkl$  désigneront les indices des raies nucléaires dans la maille nucléaire cubique ( $a, a, a$ ) et  $hkl'$  les indices des raies magnétiques dans la maille magnétique ( $a, a, 3a$ ). Quand  $h, k, l$  et  $l'$  auront des valeurs déterminées, les raies correspondantes seront distinguées par les indices N ou M.

La première des conditions d'extinction précédentes implique que les moments magnétiques des atomes de terbium d'un même feuillet perpendiculaire à l'axe c de la maille magnétique soient identiques. La seconde, que les moments magnétiques des atomes de terbium de deux feuillets troisièmes voisins (donc séparés par  $3a/2$  le long de l'axe c) soient opposés.

La structure magnétique est dès lors entièrement définie par la donnée des moments magnétiques  $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2, \mathbf{M}_3$  des trois atomes de terbium, numérotés 1, 2, 3, dont les coordonnées sont respectivement (à une translation  $1/4, 1/4, 1/4$  près) :

0, 0, 0 ; 0, 0, 1/2 ; 0, 0, 1 dans la maille nucléaire ou 0, 0, 0 ; 0, 0, 1/6 ; 0, 0, 1/3 dans la maille magnétique correspondante.

Le calcul montre alors que le carré du module du facteur de structure magnétique, auquel est proportionnelle l'intensité magnétique diffractée, prend deux formes différentes selon que  $l' = 6n \pm 1$  ou  $6n + 3$ .

Pour  $l' = 6n + 3$  :

$$|\mathbf{F}_{6n+3}|^2 = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3)^2 - [(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3) \cdot \mathbf{k}]^2$$

$\mathbf{k}$  étant un vecteur unitaire porté par le vecteur de diffusion.

Pour  $l' = 6n \pm 1$  :

$$|\mathbf{F}_{6n \pm 1}|^2 = \frac{3}{2} \sum_{i=1}^3 [\mathbf{M}_i^2 - (\mathbf{M}_i \cdot \mathbf{k})^2] - \frac{1}{2} [(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3)^2 - [(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3) \cdot \mathbf{k}]^2]$$

ces  $|\mathbf{F}|^2$  étant tous les deux rapportés aux trois atomes de terbium qui définissent la structure magnétique.

4.1.2 *Structure magnétique à 4,2 K.* — Dans un diagramme de poudre, l'intensité d'une raie magnétique  $hkl'$  est proportionnelle à la valeur moyenne des  $|\mathbf{F}_{hkl'}|^2$  pour toutes les réflexions de la forme  $\{hkl'\}$ , auxquelles correspondent des vecteurs  $\mathbf{k}$  d'orientations différentes. Si l'on fait cette moyenne, on trouve :

$$\langle |\mathbf{F}_{6n+3}|^2 \rangle = \frac{1 + k_z^2}{2} (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3)^2 + \frac{1 - 3k_z^2}{2} (M_1^z - M_2^z + M_3^z)^2 \quad (1)$$

et

$$\langle |\mathbf{F}_{6n \pm 1}|^2 \rangle = \frac{1 + k_z^2}{2} \left[ \frac{3}{2} \sum_{i=1}^3 \mathbf{M}_i^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3)^2 \right] + \frac{1 - 3k_z^2}{2} \left[ \frac{3}{2} \sum_{i=1}^3 (M_i^z)^2 - \frac{1}{2} (M_1^z - M_2^z + M_3^z)^2 \right] \quad (2)$$

où l'on a posé

$$k_z^2 = \frac{\left(\frac{l'}{3}\right)^2}{h^2 + k^2 + \left(\frac{l'}{3}\right)^2}.$$

Les intensités des raies du diagramme de poudre ne dépendent donc que des quatre grandeurs :

$$(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3)^2, \quad (M_1^z - M_2^z + M_3^z)^2,$$

$$\sum_{i=1}^3 \mathbf{M}_i^2 \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^3 (M_i^z)^2$$

$M_i^z$  étant la projection de  $\mathbf{M}_i$  sur l'axe c de la maille magnétique. L'expérience sur poudre ne permet donc de déterminer que ces quatre grandeurs : les intensités observées, mises à l'échelle au moyen des intensités nucléaires, conduisent, par un programme de moindres carrés [14], aux valeurs suivantes des paramètres

$$(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3)^2 = 60 (\pm 3) \mu_B^2$$

$$(M_1^z - M_2^z + M_3^z)^2 = 0,2 (\pm 2) \mu_B^2$$

$$\sum_{i=1}^3 \mathbf{M}_i^2 = 231 (\pm 3) \mu_B^2$$

$$\sum_{i=1}^3 (M_i^z)^2 = 0,01 (\pm 0,04) \mu_B^2,$$

en utilisant pour facteur de forme magnétique du terbium la partie sphérique du facteur de forme donné par Steinsvoll *et al.* [15].

Ces résultats permettent d'affirmer que les moments magnétiques  $\mathbf{M}_1$ ,  $\mathbf{M}_2$  et  $\mathbf{M}_3$  sont perpendiculaires à l'axe **c** de la maille magnétique.

Le même programme de moindres carrés [14] conduit, en imposant cette fois  $M_1^z = M_2^z = M_3^z = 0$  aux valeurs suivantes :

$$(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3)^2 = 60 (\pm 2) \mu_B^2$$

et

$$\sum_{i=1}^3 \mathbf{M}_i^2 = 231 (\pm 3) \mu_B^2.$$

Le tableau I donne la comparaison entre les intensités observées et calculées. Le facteur de confiance sur les intensités vaut 4 %.

#### 4.1.3 Définition de $M$ , $\varphi$ , $\psi$ .

Si l'on fait l'hypo-

$$\sum_{i=1}^3 \mathbf{M}_i^2 = 231 (\pm 3) \mu_B^2$$

nous permet d'obtenir la valeur de  $M$  à 4,2 K soit  $M = 8,8 (\pm 0,1) \mu_B$ . L'erreur donnée sur  $M$  ne prend pas en compte les incertitudes, difficiles à évaluer, sur le facteur de forme magnétique et les coefficients d'agitation thermique.

La disposition des moments  $\mathbf{M}_1$ ,  $\mathbf{M}_2$ ,  $\mathbf{M}_3$  dans le plan (001) dépend alors, à une rotation d'ensemble près autour de l'axe **c** de la maille magnétique, de deux angles,  $\varphi$  et  $\psi$ , définis sur la figure 2, et qui ne sont liés que par la seule relation :

$$\frac{(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3)^2}{M^2} = 3 - 2(\cos \varphi + \cos \psi) + 2 \cos(\varphi - \psi) = N(T) \quad (3)$$

Tableau I. — *Intensités magnétiques à 4,2 K : valeurs observées ( $I_0$ ) et calculées ( $I_c$ ). Les indices  $hkl'$  sont relatifs à la maille magnétique quadratique ( $a$ ,  $a$ ,  $3a$ ) :*

$$I_c = \frac{jf^2 \langle |\mathbf{F}|^2 \rangle}{\sin \theta \sin 2\theta} \text{ barn/maille nucléaire}$$

$$R = \frac{\sum |I_0 - I_c|}{\sum I} = 4 \text{ \%}.$$

[Observed ( $I_0$ ) and calculated ( $I_c$ ) magnetic intensities at 4.2 K. The  $hkl'$  indices are based on the tetragonal magnetic cell ( $a$ ,  $a$ ,  $3a$ ) :

$$I_c = \frac{jf^2 \langle |\mathbf{F}|^2 \rangle}{\sin \theta \sin 2\theta} \text{ barn/nuclear cell}$$

$$R = \frac{\sum |I_0 - I_c|}{\sum I} = 4 \text{ \%}.$$

$hkl'$	$I_0$	$I_c$	$hkl'$	$I_0$	$I_c$
003	9 541 $\pm$ 830	9 599	405	6 697 $\pm$ 760	6 511
005	18 790 $\pm$ 760	18 122	0 013	6 964 $\pm$ 1 870	7 231
201	23 945 $\pm$ 2 275	24 630	421	10 363 $\pm$ 720	10 704
203	4 255 $\pm$ 520	4 266	423		
007	8 473 $\pm$ 730	8 727	407		
205	18 613 $\pm$ 720	19 259	2 211		
221	11 597 $\pm$ 1 310	11 283	2 013		
009			425		
223	16 962 $\pm$ 950	17 520	409		
207			0 015		
225	10 701 $\pm$ 610	9 941	427		
209	2 715 $\pm$ 860	1 957	2 213		
227			2 015		
0 011	11 999 $\pm$ 1 140	11 513	429		
401	4 798 $\pm$ 980	4 848	4 011		
403			0 017		
229	10 242 $\pm$ 765	9 838	441		
2 011				2 379 $\pm$ 1 200	2 765

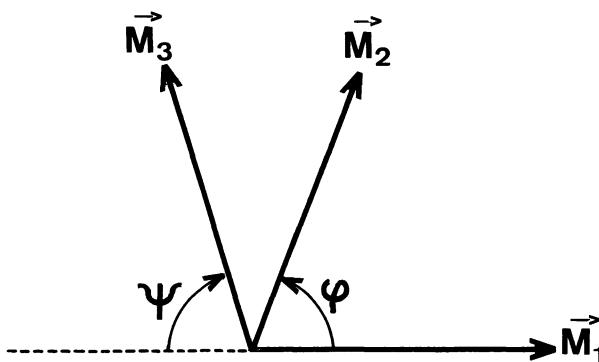


Fig. 2. — Définition des angles  $\varphi$  et  $\psi$  qui repèrent, dans le plan (001), les orientations relatives des moments magnétiques  $\mathbf{M}_1$ ,  $\mathbf{M}_2$  et  $\mathbf{M}_3$ .

[Definition of the angles  $\varphi$  and  $\psi$  in the (001) plane.]

le rapport  $N(T)$  étant, à une température déterminée, déduit du rapport des intensités des raies magnétiques  $hkl'$  pour lesquelles  $l' = 6n + 3$  ou  $6n \pm 1$ . A 4,2 K ce rapport vaut :

$$N(4,2 \text{ K}) = \frac{(7,7)^2}{(8,8)^2} = 0,78(\pm 0,05).$$

La figure 3 montre qu'il existe une infinité de couples  $\varphi, \psi$  satisfaisant la relation (3), chaque couple possible correspondant aux coordonnées  $(\varphi, \psi)$  des points de la courbe fermée  $(\Gamma)$  représentée sur cette figure.

En fait, l'ensemble des points de coordonnées  $(\varphi, \psi)$  satisfaisant la relation (3) pour une valeur déterminée de  $N(T)$  est constitué non seulement de la courbe  $(\Gamma)$ , mais aussi de sa symétrique  $(\Gamma')$  par rapport à l'origine. Le changement  $(\varphi, \psi)$  en  $(-\varphi, -\psi)$  qui fait passer de  $(\Gamma)$  à  $(\Gamma')$  correspond à une structure où les moments s'enroulent en sens

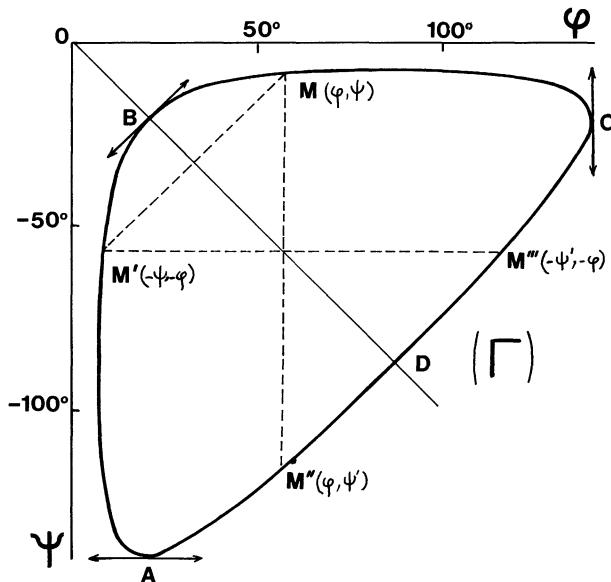


Fig. 3. — Relation liant, à 4,2 K, les angles  $\varphi$  et  $\psi$  définissant l'orientation des moments des atomes de terbium dans le plan de base de la maille magnétique de  $TbBe_{13}$ .

[Relation between  $\varphi$  and  $\psi$  at 4.2 K.]

inverse le long de l'axe  $c$ . Ces deux structures sont évidemment indiscernables.

On montre de même facilement que les configurations représentées par les points  $M(\varphi, \psi)$ ,  $M'(-\varphi, -\psi)$ ,  $M''(\varphi, \psi')$ ,  $M'''(-\varphi', -\psi)$  correspondent à la même structure magnétique à une permutation près des indices des moments  $\mathbf{M}_1$ ,  $\mathbf{M}_2$ ,  $\mathbf{M}_3$ . L'ensemble non redondant des configurations correspondant à une valeur déterminée de  $N(T)$  peut donc être représenté par le seul arc CD de la courbe  $(\Gamma)$  associée à la valeur  $N(T)$ .

Il reste cependant que le couple  $\varphi_0, \psi_0$  qui correspond à la structure à 4,2 K ne peut être obtenu par les seules données fournies par le spectre de diffraction sur poudre obtenu à cette température. Mais nous allons voir que l'évolution de la structure magnétique avec la température va nous fournir d'autres renseignements.

4.2 EVOLUTION DE LA STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE  $TbBe_{13}$  AVEC LA TEMPÉRATURE. — La figure 4 montre que le spectre magnétique de  $TbBe_{13}$  se modifie quand la température s'élève.

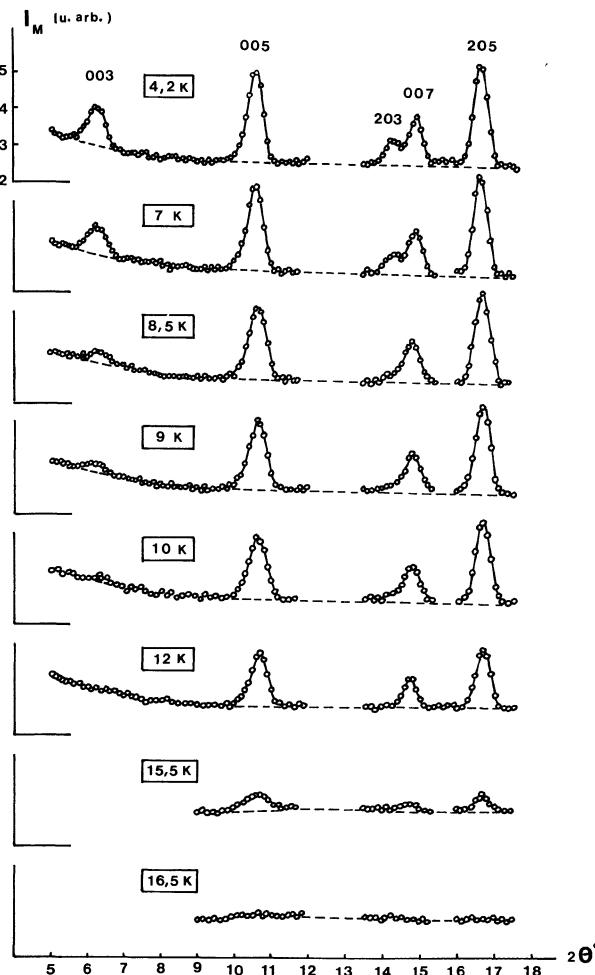


Fig. 4. — Evolution du spectre magnétique de  $TbBe_{13}$  avec la température.

[Thermal variation of the neutron diffraction spectra of  $TbBe_{13}$ .]

1) On observe que les raies magnétiques de type  $hk(6n + 3)$  disparaissent vers 10 K, alors que les raies de type  $hk(6n \pm 1)$  ne le font qu'aux environs de 16 K.

2) Par ailleurs, un examen attentif des positions des raies montre qu'à partir de 8,5 K les raies  $hk(6n \pm 1)$  ont subi de petits déplacements et qu'on ne peut plus dès lors considérer la maille magnétique comme commensurable au réseau cristallin. La figure 5 montre en particulier que le sommet de la raie  $001_M$  se décale, entre 8 et 8,5 K, de 4 à 5 min. d'arc vers les petits angles. La raie  $005_M$  est au contraire déplacée vers les grands angles tandis que la raie  $007_M$  l'est, comme la raie  $001_M$ , vers les petits. Un pointage des positions des raies montre qu'au-dessus de 8,5 K, la structure magnétique devient une structure modulée dont le vecteur de propagation  $\tau$  diffère maintenant de  $c^*/3$  et peut s'écrire :

$$\tau = \frac{c^*}{3} (1 - \varepsilon(T))$$

$\varepsilon(T)$  étant un nombre positif, petit devant l'unité (les raies se sont seulement légèrement déplacées), et fonction de la température. La figure 6 montre comment varie cette contraction  $\varepsilon(T)$  avec la température, les points résultant de moyennes sur les valeurs déduites des positions des raies  $001_M$ ,  $005_M$ ,  $007_M$  et  $205_M$ . Bien entendu, au-dessus de 8,5 K, ces raies

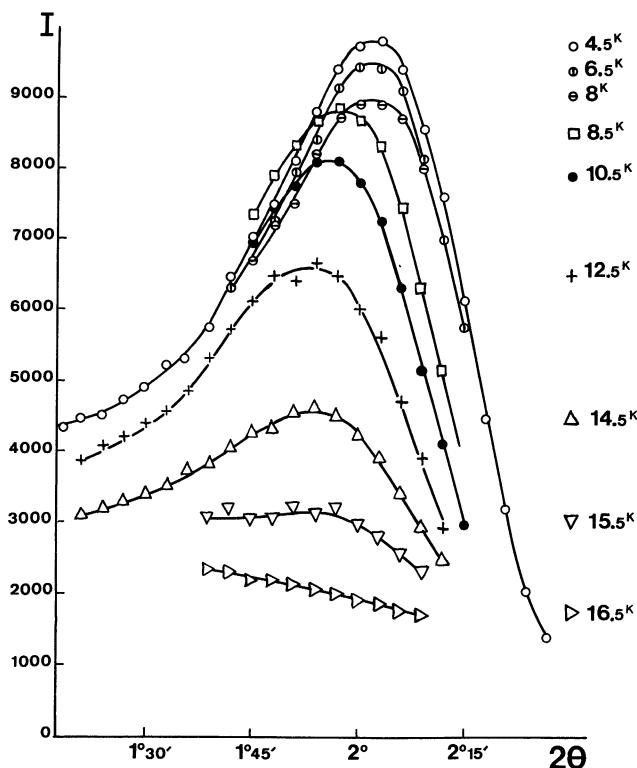


Fig. 5. — Profil de la raie  $001_M$  de  $\text{TbBe}_{13}$  à différentes températures. On observe qu'entre 8 et 8,5 K, cette raie subit un brusque décalage.

[Profile of the  $001_M$  magnetic peak at different temperatures. Notice a sudden shift in its position between 8 and 8.5 K.]

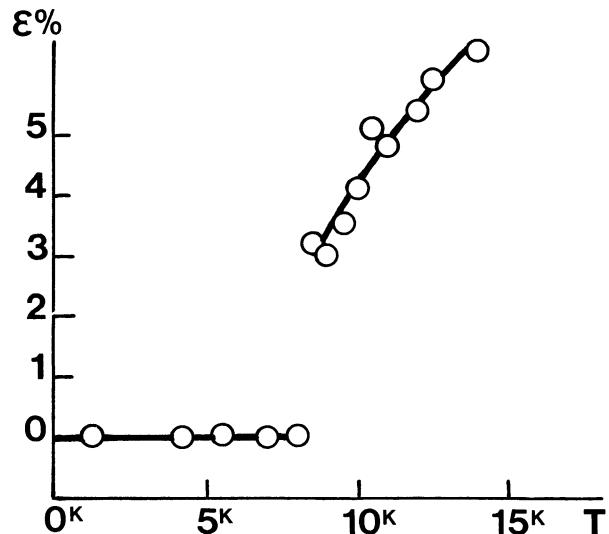


Fig. 6. — Variation avec la température de la contraction relative  $\varepsilon$  du vecteur de propagation  $\tau$  de la structure hélimagnétique de  $\text{TbBe}_{13}$   $\left[ \tau = \frac{c^*}{3} (1 - \varepsilon(T)) \right]$ .

[Thermal variation of the relative contraction  $\varepsilon$  of the propagation vector  $\tau = \frac{c^*}{3} [1 - \varepsilon(T)]$ .]

doivent respectivement être indexées comme les satellites

$000^\pm$ ,  $002^-$ ,  $002^+$  et  $202^-$

des nœuds nucléaires  $000_N$ ,  $002_N$ , et  $202_N$ .

Ainsi qu'on a pu le constater sur la figure 5, le passage de la structure de basse température (commensurable au réseau nucléaire) à la structure de haute température (incommensurable au réseau) s'effectue entre 8 et 8,5 K. Cependant, la figure 4 montre que la réflexion  $003_M$  de basse température ne disparaît complètement qu'aux environs de 11 K. Si l'on passait brusquement entre 8 et 8,5 K de la structure de basse température à une structure modulée pure (spirale simple ou sinusoïdale uniaxe) on ne devrait plus, au-dessus de 8,5 K, observer de réflexion à la position où la raie  $003_M$  apparaît à basse température, qui ne correspond à aucun satellite.

Une coexistence des deux phases entre 8,5 et 11 K est à exclure. Elle devrait se traduire par une discontinuité dans l'intensité de la raie  $003_M$  à 8,5 K et un élargissement des raies magnétiques du type  $hk(6n \pm 1)$  qui ne sont ni l'un ni l'autre observés. Une explication possible est la suivante : à la transition à 8,5 K, un résidu d'anisotropie fait que la structure modulée n'est pas pure, et comporte, en plus de l'harmonique 1 correspondant au vecteur de propagation  $\tau$ , une petite proportion d'harmonique 3 correspondant au vecteur de propagation  $3\tau$ . S'il en est ainsi, la réflexion  $003_M$  de basse température devient la superposition des satellites du troisième ordre  $000^{\pm 3}$ ,  $002^{+3}$  et  $002^{-3}$  qui ne tombent évidemment pas au même angle de diffraction. Au-dessus

de 8,5 K, la raie  $003_M$  devrait donc s'élargir. Malheureusement, l'examen de la figure 4 montre qu'au-dessus de cette température, la raie est devenue tellement faible que l'on peut difficilement fonder une quelconque certitude sur la mesure de sa largeur. Seule une exploration de la rangée  $00l'$  d'un monocristal pourrait apporter la preuve qu'il en est bien ainsi. Rappelons que l'existence de satellites d'ordre supérieur a déjà été observée, par exemple dans l'holmium métallique [16]. L'apparition de ces satellites a été justifiée par Yosida [17] en supposant l'anisotropie axiale assez forte pour contraindre les moments magnétiques à rester dans le plan perpendiculaire à l'axe. Le même raisonnement appliqué au cas de  $TbBe_{13}$  pour lequel l'axe est d'ordre 4 conduit à l'apparition possible de satellites d'ordre 3 et 5.

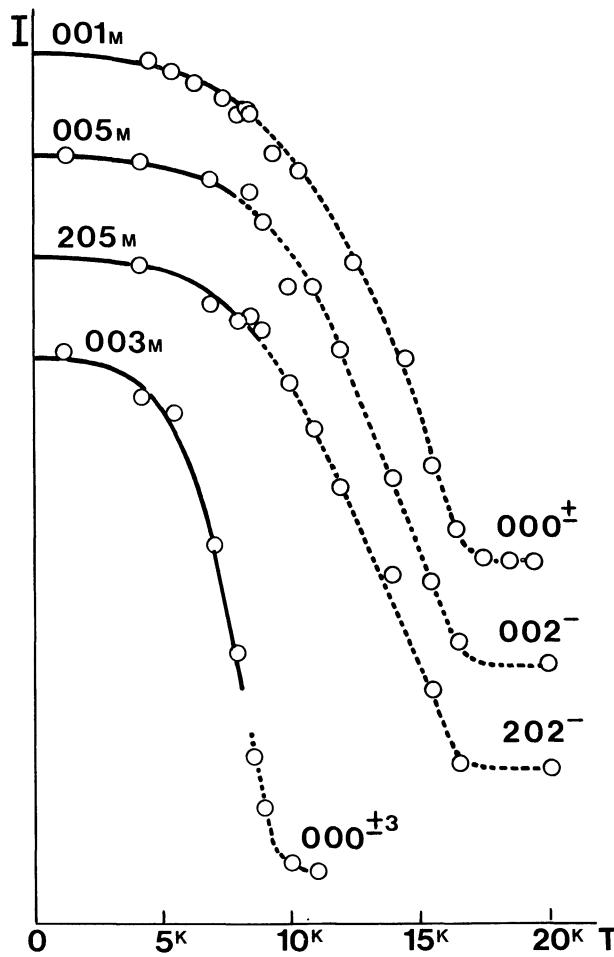


Fig. 7. — Variation avec la température des intensités des raies magnétiques  $001_M(000^\pm)$ ,  $005_M(002^-)$ ,  $205_M(202^-)$  et  $003_M(000^{\pm 3})$  de  $TbBe_{13}$ . Les intensités ont été normalisées à une même valeur à 0 K. Les courbes ont été décalées en ordonnées pour plus de clarté.

[Thermal variation of the intensities of the magnetic peaks  $001_M(000^\pm)$ ,  $005_M(002^-)$ ,  $205_M(202^-)$  and  $003_M(000^{\pm 3})$ . These intensities have been normalized to the same value at 0 K. The corresponding curves have been shifted along the Y-axis for clarity.]

3) On observera par ailleurs (Fig. 7) que les raies magnétiques  $hk(6n \pm 1)$  de la phase de basse température ne subissent aucune discontinuité d'intensité au passage de la transition. Le passage de la structure de basse température, commensurable au réseau, à la structure de haute température doit donc s'effectuer sans distorsion brutale de la configuration. Ceci indique sans ambiguïté que la structure modulée de haute température est une structure hélimagnétique dont les moments restent normaux à l'axe  $c$  de la maille magnétique de basse température. Les relations (1) et (2) donnant les carrés des modules des facteurs de structure montrent en effet que l'intensité des raies magnétiques  $hkl'$  où  $l' = 6n + 3$  tend vers zéro à la transition,  $\langle |\mathbf{F}_{6n \pm 1}|^2 \rangle$  tend vers  $\frac{1+k_z^2}{2} \left[ \frac{9M^2}{2} \right]$ , valeur identique à celle (également rapportée à 3 atomes) qui correspond à la structure hélimagnétique.

Rappelons qu'une structure sinusoïdale uniaxiale donnerait  $\frac{1+k_z^2}{2} \left[ \frac{9M^2}{4} \right]$  et que le passage de la transition devrait dans ce cas s'accompagner d'une discontinuité d'intensité que l'on n'observe pas.

La figure 8 montre comment varient avec la température :

- La grandeur du moment ( $\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3$ ) dans la phase de basse température;
- Le moment magnétique  $M$  par atome de terbium. Les résultats portés sur cette figure ont été

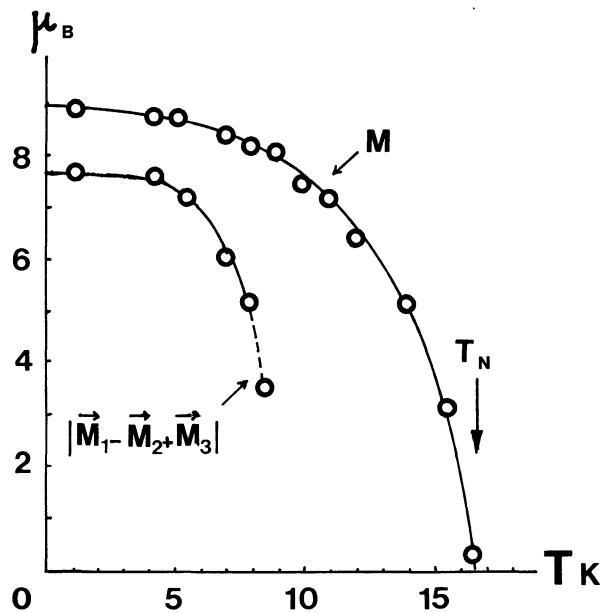


Fig. 8. — Evolution avec la température des paramètres définissant la structure magnétique de  $TbBe_{13}$  : valeur du moment magnétique  $M$  par atome de terbium, et de la norme du vecteur  $\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3$  (structure de basse température).

[Thermal variation of the different parameters characteristic of the magnetic structure of  $TbBe_{13}$  : magnetic moment  $M$  per terbium atom and modulus of  $\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3$  (commensurate magnetic structure).]

déduits de la mesure des intensités des raies magnétiques  $hk(6n + 3)$  et  $hk(6n \pm 1)$  à basse température et des satellites correspondants dans la phase héliomagnétique. On en déduit pour température de Néel :

$$T_N = 16,5 \pm 1 \text{ K}.$$

La structure de haute température étant maintenant précisée, il nous faut maintenant revenir sur la structure de basse température.

**4.3 STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE BASSE TEMPÉRATURE : CONSIDÉRATIONS ÉNERGÉTIQUES.** — Rappelons que cette structure est définie, dans la maille magnétique ( $a, a, 3a$ ) par la donnée des angles  $\varphi_0$  et  $\psi_0$  qui fixent, dans le plan perpendiculaire à l'axe **c** de la maille magnétique la position relative des moments  $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2, \mathbf{M}_3$  (Fig. 2). Or la diffraction de neutrons ne nous a pas permis (voir 4.1.3) de préciser les valeurs  $\varphi_0, \psi_0$ . La seule donnée qu'elle fournit est que tous les couples  $\varphi, \psi$  qui rendent compte du spectre de diffraction, correspondent aux points de l'arc CD de la courbe ( $\Gamma$ ) de la figure 3 relative à la température de l'expérience. L'un de ces points seulement représente réellement la structure, et l'on ne pourra l'obtenir que si l'on dispose d'une relation supplémentaire entre  $\varphi$  et  $\psi$ . Cette relation peut être obtenue en remarquant que le point  $(\varphi_0, \psi_0)$  de l'arc CD correspond à la configuration d'énergie minimale sur cet arc.

Cette énergie comporte deux termes : l'un correspond à l'énergie d'échange (interaction de type RKKY), l'autre traduit l'anisotropie magnétique.

1) Nous calculerons l'énergie d'échange dans une hypothèse de champ moléculaire, en admettant que ces interactions peuvent être traduites par des interactions de plan à plan,  $n_p$  désignant la moyenne des coefficients d'échange entre un atome de terbium et ceux des feuillets  $p$ -ièmes voisins. Dans ces conditions l'énergie d'échange de la structure de basse température peut s'écrire :

$$E_{\text{éch}} = \frac{1}{N} \sum_i \sum_p [-n_p \mathbf{M}_i \cdot (\mathbf{M}_{i+p} + \mathbf{M}_{i-p})]$$

où  $i$  est l'indice des plans ferromagnétiques perpendiculaires à l'axe **c**,  $\mathbf{M}_i$  le moment magnétique d'un atome de terbium dans ce plan, et  $N$  le nombre de plans dans le cristal.  $E_{\text{éch}}$  est ainsi rapportée à un atome de terbium. On montre facilement que cette énergie d'échange exprimée à l'aide des paramètres  $\varphi$  et  $\psi$  peut encore s'écrire :

$$\begin{aligned} E_{\text{éch}} &= (-v_1 + v_2 + 2v_3) \frac{\sum_{i=1}^3 \mathbf{M}_i^2}{3} + \\ &+ (v_1 - v_2) \frac{(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3)^2}{3} \\ &= M^2 \left[ (-v_1 + v_2 + 2v_3) + (v_1 - v_2) \frac{N(T)}{3} \right] \end{aligned}$$

où :

$$v_1 = n_1 - n_4 + n_7 - n_{10} + \dots$$

$$v_2 = n_2 - n_5 + n_8 - n_{11} + \dots$$

$$v_3 = -\frac{n_0}{2} + n_3 - n_6 + n_9 - n_{12} + \dots$$

et où  $N(T)$  est défini par la relation (3). Les courbes liant  $\varphi$  et  $\psi$  pour une valeur déterminée de  $N(T)$  (Figs. 3 et 9) sont donc des courbes correspondant à une énergie d'échange constante.

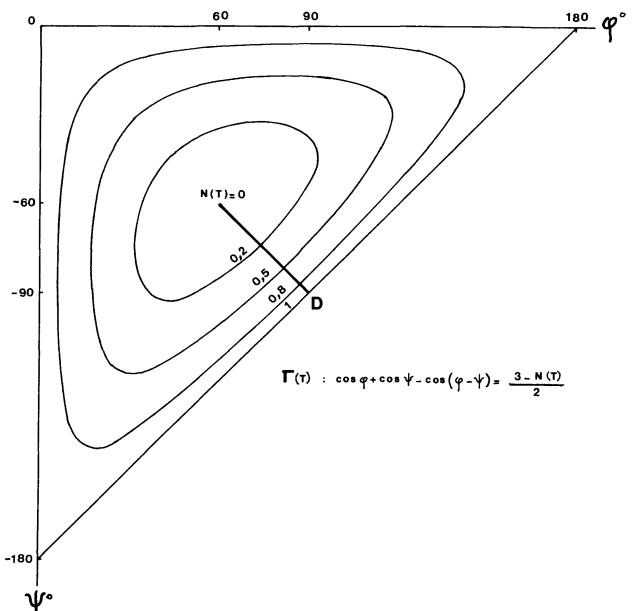


Fig. 9. — Réseau des courbes  $\Gamma(T)$  pour différentes valeurs de  $N(T)$  comprises entre 0 et 1.

[ $\psi$  versus  $\varphi$  for different values of  $N(T)$  between 0 and 1.]

## 2) Energie d'anisotropie magnétique.

On fera de nouveau l'hypothèse (cf. 4.2.2) que l'axe **c** de la maille magnétique est d'ordre 4. On est alors conduit à choisir, dans le plan (001), deux directions perpendiculaires d'aimantation préférentielle qui pourront être soit les directions [100] et [010], soit les directions [110] et [110]. Si  $u$  est l'angle entre le moment magnétique  $\mathbf{M}$  et l'une de ces directions d'aimantation préférentielle, l'énergie d'anisotropie peut se mettre sous la forme  $K \sin^2 2u$ ,  $K$  étant une constante positive.

Si, pour la structure magnétique de basse température,  $u$  est l'angle entre le moment  $\mathbf{M}_1$  et la direction d'aimantation préférentielle, l'énergie d'anisotropie magnétique, rapportée à un atome s'écrit :

$$E_{\text{an}} = \frac{K}{3} [\sin^2 2u + \sin^2 2(u + \varphi) + \sin^2 2(u + \psi)].$$

La structure stable sera donc celle qui, pour une valeur constante de  $N(T)$  minimise  $E_{\text{an}}$ . La méthode

des multiplicateurs de Lagrange se révèle ici impraticable. Il est préférable, pour un couple  $\varphi, \psi$  donné, de déterminer la valeur de  $u$  qui minimise l'énergie d'anisotropie, et de rechercher ensuite le couple  $\varphi_0, \psi_0$  qui donne le minimum absolu de  $E_{\text{an}}$ . Cette résolution numérique conduit, quelle que soit la valeur de  $N(T)$ , à la solution

$$u = 0 \quad \text{et} \quad \psi_0 = -\varphi_0 \quad \text{avec} \quad \cos \varphi_0 = \frac{1 - \sqrt{N(T)}}{2}$$

solution qui correspond au point D de la courbe  $\Gamma(T)$  (Figs. 3 et 9). La valeur de  $\varphi_0$  en fonction de  $N(T)$  est représentée sur la figure 10.

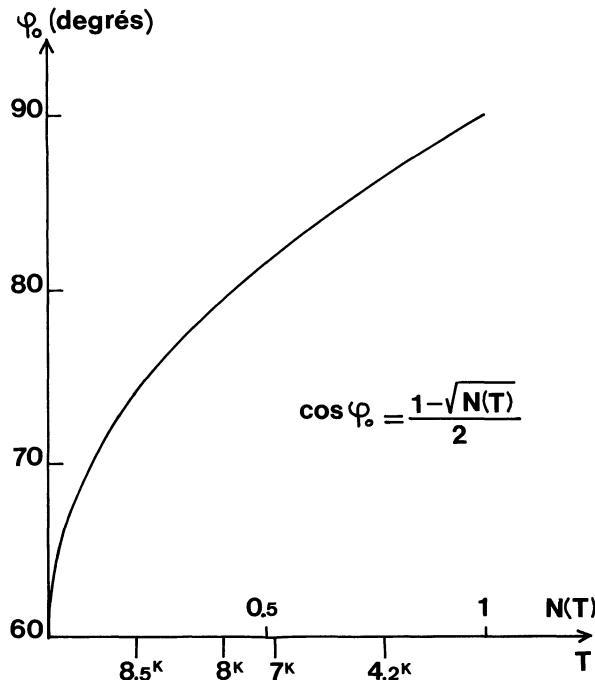


Fig. 10. — Variation avec  $N(T)$  de l'angle  $\varphi_0$  définissant la structure magnétique de basse température de TbBe<sub>13</sub>.

[ $\varphi_0$  versus  $T$ .  $\varphi_0$  is characteristic of the low temperature commensurate magnetic structure of TbBe<sub>13</sub>.]

On peut noter que les résultats que l'on obtient en étudiant la déformation d'une structure héli-magnétique où  $\tau = c^*/3$  par l'anisotropie magnétique conduisent au même type de structure. L'énergie du cristal s'écrit, avec les notations de Yosida [17] :

$$E = -M^2 \sum_{i,j} J(\mathbf{R}_{ij}) \cos(\varphi_j - \varphi_i) + G \sum_i \cos 4 \varphi_i$$

où :

$M$  = valeur du moment magnétique

$\varphi_i$  = angle  $(\mathbf{a}, \mathbf{M}_i)$  (en l'absence d'anisotropie magnétique,  $\varphi_i = \varphi_i^0 = 2\pi\tau \cdot \mathbf{R}_i$ )

$G$  = constante d'anisotropie magnétique

$$(G = -K/2).$$

Pour obtenir les différents angles déterminant la structure, il suffit de résoudre le système d'équations :

$$\frac{\partial E}{\partial \varphi_i} = -2M^2 \sum_j J(\mathbf{R}_{ij}) \sin(\varphi_j - \varphi_i) - 4G \sin 4\varphi_i = 0.$$

Dans le cas où l'énergie d'anisotropie apparaît comme une perturbation de l'énergie d'échange, il est possible de rechercher la solution sous forme d'un développement en puissances de  $G$  de la forme :

$$\varphi_i = \varphi_i^0 + \delta \sin 4\varphi_i^0 + \dots$$

On obtient :

$$\delta = \frac{2G}{M^2 [J(\tau) - \frac{1}{2}J(3\tau) - \frac{1}{2}J(5\tau)]}$$

où

$$J(\tau) = \sum_i J(\mathbf{R}_{ij}) \exp(i2\pi\tau \cdot \mathbf{R}_{ij}).$$

Dans le cas particulier où  $\tau = c^*/3$  on a calculé (tabl. II) les valeurs des déplacements angulaires  $\delta \sin 4\varphi_i^0$  par rapport aux positions de la structure héli-magnétique parfaite (Fig. 11). On retrouve dans ce cas particulier ( $u = 0$ ) la relation  $\psi_0 = -\varphi_0$  obtenue précédemment.

Tableau II. —  $\varphi_i = \varphi_i^0 + \delta \sin 4\varphi_i^0$ .

Ion Tb <sup>3+</sup>	$\varphi_i^0$	$\delta \sin 4\varphi_i^0$
1	0	0
2	$\frac{\pi}{3}$	$-\delta \frac{\sqrt{3}}{2}$
3	$\frac{2\pi}{3}$	$\delta \frac{\sqrt{3}}{2}$
1'	$\pi$	0
2'	$\frac{4\pi}{3}$	$-\delta \frac{\sqrt{3}}{2}$
3'	$\frac{5\pi}{3}$	$\delta \frac{\sqrt{3}}{2}$

La figure 12 représente la structure magnétique de TbBe<sub>13</sub> à 4,2 K : l'un des moments,  $\mathbf{M}_1$ , est suivant une direction de facile aimantation. Les deux moments  $\mathbf{M}_2$  et  $\mathbf{M}_3$ , presque parallèles, font avec la direction de facile aimantation perpendiculaire à  $\mathbf{M}_1$  des angles de  $\pm 3,5^\circ$ .

Nous avons reporté sur la figure 10 l'évolution de l'angle  $\varphi_0$  avec la température dans le cas de TbBe<sub>13</sub>, en précisant sur l'axe des abscisses la valeur de  $N(T)$  mesurée à différentes températures.

5. Discussion et conclusion. — La diffraction de neutrons sur poudre microcristalline de TbBe<sub>13</sub> nous a permis :

— de préciser la structure cristalline de ce composé à température ambiante ;

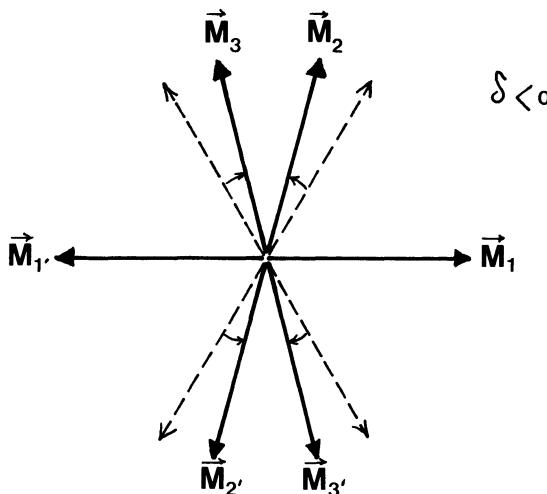


Fig. 11. — Déformation d'une structure hélimagnétique ( $\tau = c^*/3$ ) par anisotropie magnétique.

[Deformation of a spiral  $\tau = c^*/3$  magnetic structure by magnetic anisotropy.]

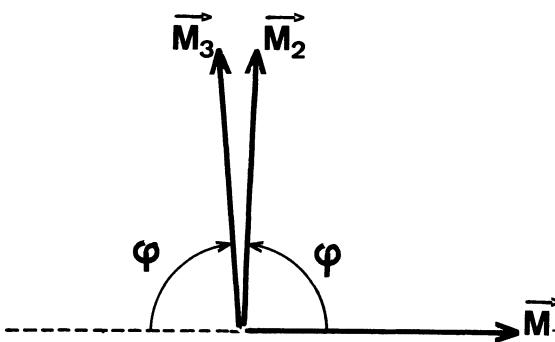


Fig. 12. — Structure magnétique de  $\text{TbBe}_{13}$  à 4,2 K ( $\phi_0 = 86,5^\circ$ ).

[Magnetic structure of  $\text{TbBe}_{13}$  at 4.2 K :  $\phi_0 = 86.5^\circ$ .]

— d'établir sa structure magnétique en fonction de la température. On a mis en évidence une première structure magnétique, non commensurable au réseau, au-dessous de  $16,5 \pm 1$  K. Cette structure devient, au-dessous de  $8,5 \pm 0,5$  K, commensurable au réseau, la maille magnétique étant ( $a, a, 3a$ ).

La structure magnétique de *haute température* est une structure hélicoïdale simple. Les différents moments magnétiques ont des modules égaux. Cette structure résulte d'une interaction magnétique de type RKKY ; dans ce cas il n'y a pas, ou peu, d'anisotropie magnétique.

Lorsque la température diminue, l'anisotropie magnétique augmente : on observe une déformation

progressive de la structure hélimagnétique. Cette déformation est très analogue à celle observée dans le cas de l'holmium métallique [16]. Dans les deux cas ( $\text{TbBe}_{13}$ , Ho), on observe un domaine de températures intermédiaire où l'hélice, déformée, est toujours incommensurable. Dans les deux cas également, la structure magnétique de basse température est une structure commensurable, les moments étant regroupés autour des axes de facile aimantation du système (*bunched structure* [16]).

Pour préciser la structure magnétique de *basse température*, nous avons admis que les moments magnétiques des atomes de terbium avaient même valeur. Cette hypothèse est *a priori* discutable. Les ions de terres rares, soumis à un champ cristallin, peuvent en effet présenter une anisotropie, autant des moments atomiques correspondant aux différents niveaux d'énergie (vecteurs propres) que des aimantations induites par des champs magnétiques (termes non diagonaux). Cependant, dans le cas de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  soumis à un champ cristallin de symétrie cubique, ce qui est le cas de  $\text{TbBe}_{13}$ , il n'y a pas d'anisotropie des vecteurs propres et seule existe une anisotropie des moments induits [18]. Celle-ci est cependant fortement atténuée lorsque le potentiel de champ cristallin est faible par rapport à l'énergie de champ moléculaire.

Or, nous devons remarquer que, pour la structure magnétique de *basse température* de  $\text{TbBe}_{13}$ , nous sommes dans le cas où le potentiel de champ cristallin,  $V_{cc}$ , est exceptionnellement petit, si on le compare aux valeurs usuelles observées dans le cas des terres rares : l'*overall-splitting* est ici de 8 K [5]. L'énergie d'échange, qui est plus importante ( $T_N = 16,5$  K) n'est cependant pas d'un ordre de grandeur supérieur. Il nous faut donc diagonaliser l'hamiltonien total  $\mathcal{H} = V_{cc} + V_{\text{éch}}$ . Le calcul montre alors qu'il est possible d'obtenir des valeurs des paramètres de champ cristallin et des constantes d'échange qui permettent, à basse température, une structure où les moments sont égaux, à l'incertitude expérimentale près [18]. Les valeurs obtenues à 4,2 K sont très proches des valeurs à saturation.

Les résultats obtenus constituent un ensemble cohérent : la structure magnétique de basse température se raccorde parfaitement à la structure spirale de haute température que l'on observe.

$\text{TbBe}_{13}$  offre un bon exemple de composé inter métallique dans lequel l'énergie d'anisotropie est en compétition avec l'énergie d'échange. Une étude, actuellement en cours, sur les composés homologues de Dy, Ho, Er devrait permettre d'en préciser les effets.

## Bibliographie

- [1] GLADYSHEVSKII, E. I., KRIPTYAKEVITCH, P. I., FRANKEVITCH, D. P., *Kristallografiya*, **8** (1963) 788, *Soviet Phys. Cryst.* **8** (1964) 628.
- [2] MATYUSHENKO, N. N., KAREV, V. N., SVINARENKO, O. P., *Ukr. Fiz. Zh.* **8** (1963) 1266.
- [3] MATYUSHENKO, N. N., KAREV, V. N., VERKHOROBIN, L. F., *Zh. Neorg. Khim.*, **8** (1963) 1788, *Russ. J. Inorg. Chem.* **8** (1963) 928.
- [4] LAUBE, E., NOWOTNY, H., *Monatsch. Chem.* **93** (1962) 681.
- [5] BUCHER, E., MAITA, J. P., HULL, G. W., FULTON, R. C., COOPER, A. S., *Phys. Rev. B* **11** (1975) 440.
- [6] BORSA, F., OLCESE, G., *Phys. Stat. Solidi (a)* **17** (1973) 631.
- [7] ZINTL, E., HAUCKE, W., *Naturwiss.* **25** (1937) 717.
- [8] ZINTL, E., HAUCKE, W., *Z. Electrochem.* **44** (1938) 104.
- [9] HERR, A., BESNUS, M. J., MEYER, A. J. P., Colloque Int. C.N.R.S., n° 242 (1975) 47.
- [10] DOMNGANG, S., HERR, A., *Solid State Commun.* **13** (1973) 197.
- [11] MERIEL, P., HERR, A., MEYER, A., *Phys. Status Solidi (a)*, **46** (1978) K 35.
- [12] BACON, G. E., *Acta Crystallogr. A* **28** (1972) 357.
- [13] RIETVELD, H. M., *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65.
- [14] BORNE, M., BIBIAN, F., TOURNARIE, M., *J. Phys.* **10** (1969) 737.
- [15] STEINSVOLL, O., SHIRANE, G., NATHANS, R., BLUME, M., ALPERIN, H. A., PICKART, S. J., *Phys. Rev.* **161** (1967) 499.
- [16] KOEHLER, W. C., CABLE, J. W., WILKINSON, M. K., WOLLAN, E. O., *Phys. Rev.* **151** (1966) 414.
- [17] YOSIDA, K., *Progress in low temperature physics*, vol. IV, Gorter ed. (1964) 265.
- [18] BONNET, M., BOUTON, J. M., VIGNERON, F., à paraître.