



**HAL**  
open science

# Ordre magnétique et distribution de charge dans des composés à base de terres rares: ordre multipolaire et "déplacements d'échange"

Sorana Emilia Luca

► **To cite this version:**

Sorana Emilia Luca. Ordre magnétique et distribution de charge dans des composés à base de terres rares: ordre multipolaire et "déplacements d'échange". Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2002. Français. NNT: . tel-00002356

**HAL Id: tel-00002356**

**<https://theses.hal.science/tel-00002356>**

Submitted on 4 Feb 2003

**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.

**THESE**

présentée par

**Sorana Emilia LUCA**

Pour obtenir le titre de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER GRENOBLE 1 ET  
DE L'UNIVERSITE BABES- BOLYAI CLUJ- NAPOCA

**Spécialité : PHYSIQUE**

---

**Ordre magnétique et distribution de charge dans des composés à base de  
terres rares : ordre multipolaire et « déplacements d'échange »**

---

Soutenue le 5 décembre 2002

Composition du jury:

Président	G. CHOUTEAU	LCMI Grenoble
Rapporteurs :	B. COQBLIN	LPS Paris- Sud
	V. POP	UBB Cluj- Napoca
Directeurs de thèse :	R. M. GALERA	Lab. Louis Néel
	E. BURZO	UBB Cluj- Napoca
Invité:	M. AMARA	Lab. Louis Néel

Thèse en co- tutelle préparé au  
Laboratoire Louis Néel CNRS Grenoble, France et au  
Laboratoire de Physique du Solide de l'Université Babes- Bolyai Cluj- Napoca, Roumanie

*à ma famille*

## Remerciements

Cette thèse a été préparée au sein du Laboratoire Louis Néel à Grenoble. Je tiens à remercier à l'équipe de direction, Mme. Claudine Lacroix et M. Yves Souche, de m'avoir accueilli pendant ces trois années. Je tiens également à remercier à toutes les personnes qui ont fait partie de mon jury : M. Gérard Chouteau de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury, M. Bernard Coqblin et M. Viorel Pop, qui, malgré leurs emplois du temps chargés, ont assuré le rôle de rapporteurs de ce travail et pas en derniers temps à mes directeurs de thèse Mme. Rose Marie Galéra, M. Mehdi Amara et M. Emil Burzo.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Rose Marie Galéra et Mehdi Amara, mes deux directeurs de thèse français, qui m'ont encadré jour après jour pendant mon séjour à Grenoble. Je leur suis fort reconnaissante pour tout ce que j'ai appris à côté d'eux, pour leur esprit critique et leur vigilance, pour leur support moral et scientifique ; je sais que je les ai fort mal récompensé. J'espère qu'ils ne vont pas garder un mauvais souvenir.

Je suis reconnaissante à Prof. Emil Burzo pour m'avoir initié dans le « monde » du magnétisme, d'avoir contribué à ma formation universitaire dans mon pays d'origine et de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail, ici, à Grenoble.

Je n'oublie pas l'équipe technique du laboratoire, qui m'a toujours soutenue et aidé. Richard Haettel, je lui remercie pour son amitié, pour son support moral et technique (je pense qu'il va toujours se souvenir d'un certain creuset en tantale.....). Eric Eyraud et Didier Dufeu, les deux experts des magnétomètres, je vous remercie pour votre amabilité et votre aide.

Je remercie aussi aux collaborateurs : Françoise Givord pour son étroite collaboration à la réalisation de ce travail, Amir Murani qui m'a fait profiter de ses connaissances sur les neutrons, Jean-François Bérrar et Carsten Detlefs qui m'ont aidé à réaliser les expériences à l'ESRF et pas dernièrement à Brigitte Beneu pour son amabilité et sa disponibilité à mon égard.

Je remercie à toutes les personnes qui ont témoigné leur amitié pendant ces trois années. Je dois beaucoup à tous mes amis roumains qui ont été pour moi un support continu. Je ne vais pas citer vos noms, mais je suis sûre que vous vous reconnaissez dans ces mots.

Pour finir je veux exprimer ma gratitude la plus profonde à ma famille pour m'avoir toujours soutenu et avoir cru en moi. Ce manuscrit leur est dédié.

## Table de matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I Théorie et formalisme</b>	<b>3</b>
I.1. Termes à un ion	3
I.2. Termes à deux ions	7
I.3. Le champ moyen périodique	9
I.3.1. L'échange bilinéaire	9
I.3.2. Couplages quadrupolaires	10
<b>Chapitre II Conséquences de l'ordre magnétique sur la distribution de charge 4f</b>	<b>13</b>
II.1. Multipoles 4f et ordre magnétique	13
II.1.1. Structure multipolaire 4f induite par une structure magnétique de haute symétrie	14
II.1.1.1 Moments magnétiques selon des axes quaternaires, binaires ou ternaires	18
II.1.1.2 L'effet magnétoélastique : la magnétostriction spontanée	19
II.2. Déplacements d'échange et ordre magnétique	21
II.2.1 Relation entre les déplacements et la structure magnétique	22
II.2.1.1 Termes correctifs en énergie	23
II.2.1.2 Force et champs moyens de déplacement	25
II.2.1.3 Influence thermodynamique du déplacement	26
II.2.2 Traitement en champ moyen périodique	27
II.2.2.1 Séries de Fourier du champ de déplacement	27
II.2.2.2 Propriétés du vecteur de polarisation $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$	28
II.2.3 Application aux déplacements pour des vecteurs d'onde magnétiques $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$	29
II.2.3.1 Définitions des polarisations à partir du vecteur $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$	30
II.2.3.2 Cas des structures à moments d'amplitude constante	32



IV.2.5.1 Structures multipolaires associées aux modèles magnétiques	93
IV.2.5.2 Expérience de diffraction X	95
<b>Chapitre V Ondes de déplacements d'échange dans GdB<sub>6</sub></b>	<b>104</b>
V.1. Diffraction des neutrons sur poudre	107
V.2. Mesures d'aimantation	110
V.3. Mesures de magnétostriction	114
V.4. Etude par diffraction des rayons X : mise en évidence des ondes de déplacement	117
V.4.1 Diffraction par une onde de déplacement	118
V.4.2 Expérience de diffraction des rayons X	119
<b>Conclusions</b>	<b>128</b>
<b>Annexes</b>	<b>130</b>

## Introduction

Les composés antiferromagnétiques cubiques, à un seul ion terre rare par maille, sont bien adaptés à l'étude des couplages d'ordre supérieur dans les systèmes de terres rares. Du fait du caractère multiaxial de la symétrie cubique, sur la base d'une simple anisotropie à un ion et de couplages d'échange isotrope, leur état d'ordre magnétique présenterait une dégénérescence élevée. L'intervention de couplages additionnels est révélée par la levée de cette dégénérescence, la modification de la nature des transitions magnétiques, de l'anisotropie etc.. Ces interactions mettent en cause des degrés de liberté autres que ceux des spins électroniques, les plus disponibles paraissant tous en relation avec la distribution de charge dans le cristal.

Dans un système à base de terre rare, particulièrement en symétrie cubique, ce sont les degrés de liberté orbitaux associés à l'asphéricité de la couche 4f qui sont les premiers engagés lors d'une transition vers un état d'ordre magnétique. Les moments multipolaires qui apparaissent modifient l'énergie d'interaction avec le réseau cristallin, mais également celle des couplages entre paires d'ions terre rare. L'interaction avec le réseau est notamment responsable des phénomènes de magnétostriction. On constate cependant que l'absence de moment orbital n'interdit pas de telles manifestations magnétoélastiques dans les composés du gadolinium. C'est donc que les seules interactions d'échange peuvent être suffisantes pour modifier la distribution de charge du cristal, en induisant des déplacements relatifs des ions magnétiques.

Pour étudier ces phénomènes de redistribution "*magnétique*" de la charge, nous avons choisi des systèmes tirés de deux séries de composés de terres rares: RMg et RB<sub>6</sub>. Les deux éléments, NdMg et TbMg, choisis parmi la première série sont connus pour s'ordonner magnétiquement selon des motifs multiaxiaux. L'asphéricité 4f doit alors présenter une alternance de site à site qui modifie la périodicité de charge du cristal. Puisqu'il y a un changement de périodicité, cela devrait être directement observable par diffraction des rayons X. Par ailleurs, les structures magnétiques de ces deux systèmes préservent le site de la terre rare en tant que centre d'inversion. Ceci interdit une redistribution de la charge selon le second mode évoqué plus haut, c'est-à-dire par des déplacements relatifs des ions terres rares. Les

deux systèmes, NdMg et TbMg, réalisent ainsi des modèles expérimentaux pour l'étude des conséquences d'un ordre magnétique sur l'asphéricité 4f.

Le seul système étudié parmi la seconde série, GdB<sub>6</sub>, se distingue nettement des deux précédents par l'absence de contribution orbitale aux éventuels changements dans la distribution de charge. Ce composé présente cependant des propriétés singulières qui semblent indiquer la formation d'ondes de déplacement d'échange. Il est donc bien adapté à l'étude du second mode de redistribution magnétique de la charge; les déplacements relatifs des ions 4f dus aux interactions d'échange.

Du point de vue expérimental, il faut ranger en deux catégories les modifications de la distribution de charge :

- celles qui préservent la périodicité de la phase paramagnétique et se manifestent par des effets macroscopiques de magnétostriction.
- celles qui introduisent une nouvelle périodicité de charge, sans manifestation macroscopique directe.

Les premières sont accessibles par des moyens relativement classiques de dilatométrie tels ceux disponibles au laboratoire Louis- Néel. Pour l'observation des secondes, le moyen le plus approprié est la diffraction des rayons X. Pour utiliser cet outil, il a fallu formuler la relation entre les quantités décrivant les changements de la distribution et les amplitudes de diffusion. Ces dernières sont faibles en absolu, ce qui oblige à recourir à des sources X à haut flux; l'ESRF en ce qui concerne les études présentées ici.

Par ailleurs, comme pour toute investigation des phases ordonnées de composés magnétiques, il a été fait appel aux habituelles techniques de magnétométrie et de diffusion des neutrons.

Le présent manuscrit est organisé en cinq chapitres. Le premier comprend un court rappel théorique des propriétés des composés intermétalliques à base de terres rares. Le deuxième est consacré à l'analyse des conséquences de l'ordre magnétique sur la distribution de charge d'un cristal. Le troisième chapitre est une présentation des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des systèmes étudiés. Les deux derniers chapitres sont consacrés à la présentation des études effectuées sur des composés des deux séries RMg et RB<sub>6</sub>.

## *Chapitre I*

### **Théorie et formalisme**

Dans les systèmes à base de terres rares, les électrons de la couche 4f, incomplète, sont la source des propriétés magnétiques. Dans ces systèmes, les effets du champ électrique cristallin (CEC) sont plus petits que le couplage spin-orbite. Ce dernier détermine le multiplet fondamental  $|J M_J\rangle$ , qui pour la plupart des terres rares et aux températures usuelles, suffit à décrire la couche 4f. L'état de la couche 4f résulte des interactions avec son environnement : termes à un ion (CEC, Zeeman, ...) et termes à deux ions (échange bilinéaire, couplages quadrupolaires, ...).

Les propriétés magnétiques, magnéto-élastiques et quadrupolaires des ions terres rares dans les composés intermétalliques sont usuellement décrites par l'hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{CEC} + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_B + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_{ME1} \quad (\text{I.1})$$

où les différents termes représentent, respectivement : le terme de champ électrique cristallin, le terme de Zeeman, le terme d'interaction d'échange bilinéaire, le terme quadrupolaire et le terme magnétoélastique à un ion.

#### ***1.1. Termes à un ion***

*Le terme de champ électrique cristallin :  $\mathcal{H}_{CEC}$*

Un atome magnétique, appartenant à un réseau cristallin, est soumis à l'action électrostatique des électrons et ions l'entourant. L'influence de son environnement s'exprime par le terme de champ électrique cristallin (CEC). Il peut s'écrire comme l'énergie électrostatique des électrons 4f dans le potentiel  $V(\vec{r})$  créée par son environnement : charges électriques des ions du cristal et électrons délocalisés. Ce potentiel a de fait la symétrie du site considéré.

$$\mathfrak{H}_{CEC} = \sum_i q_i V(\vec{r}_i) = -e \sum_i V(\vec{r}_i) \quad (\text{I.2})$$

où  $\vec{r}_i$  est le vecteur de position pour l'électron  $i$  de la couche 4f. Cet hamiltonien peut être développé en harmoniques sphériques  $Y_l^m(\theta_i, \phi_i)$  [1]:

$$\mathfrak{H}_{CEC} = -e \sum_i \sum_l r_i^l \sum_{m=-l}^l A_l^m Y_l^m(\theta_i, \phi_i) \quad (\text{I.3})$$

Le nombre des coefficients  $A_l^m$  qui intervient dans le développement est limité par la symétrie du groupe ponctuel du site qui laisse l'hamiltonien invariant. L'inconvénient de cette forme est qu'elle fait appel à la position des électrons et donc, qu'elle exige un retour aux fonctions d'ondes à un électron. La méthode des opérateurs équivalents de Stevens, permet d'exprimer l'hamiltonien en fonction des seuls opérateurs  $J_x$ ,  $J_y$  et  $J_z$  [1]. En symétrie cubique, qui sera la seule considérée dans ce mémoire, ce développement compte deux termes :

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_{CEC} &= B_4 (O_4^0 + 5O_4^4) + B_6 (O_6^0 - 21O_6^4) = \\ &= A_4 \langle r^4 \rangle \beta_J (O_4^0 + 5O_4^4) + A_6 \langle r^6 \rangle \gamma_J (O_6^0 - 21O_6^4) \end{aligned} \quad (\text{I.4})$$

les  $O_l^m$  sont les opérateurs de Stevens,  $\beta_J$  et  $\gamma_J$  sont les coefficients de Stevens d'ordre quatre et six respectivement pour l'ion considéré.  $A_4$  et  $A_6$  sont les paramètres du CEC et  $\langle r^4 \rangle$  et  $\langle r^6 \rangle$  représentent les intégrales radiales d'ordre quatre et six respectivement. Dans la formulation de Lea *et al.* [2] cet hamiltonien devient:

$$\mathfrak{H}_{CEC} = \frac{Wx}{F_4} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{W(1-x)}{F_6} (O_6^0 - 21O_6^4) \quad (\text{I.5})$$

où  $W$  est un facteur d'échelle et  $x$  est la proportion relative des termes d'ordre quatre et six du CEC. Le champ électrique cristallin lève partiellement la dégénérescence du multiplet fondamental  $|J M_J\rangle$ .

Le terme Zeeman :  $\mathfrak{H}_Z$

Il représente le couplage de Zeeman entre le moment magnétique  $4f$ , et le champ magnétique interne, c'est-à-dire le champ appliqué corrigé des effets démagnétisants:

$$\mathfrak{H}_Z = -\vec{M}\vec{H}_{int} = g_J\mu_B\vec{H}_{int}\vec{J} \quad (I.6)$$

Le terme magnéto-élastique à un ion :  $\mathfrak{H}_{ME1}$

Ce terme reflète l'abaissement de la symétrie du site de terre rare, relié à la déformation du cristal. Il s'écrit à l'aide des représentations irréductibles du groupe ponctuel, en prenant en compte les composantes  $\varepsilon_\mu^\nu$  du mode de déformation et les opérateurs de Stevens [3]. En symétrie cubique, en limitant le développement aux termes d'ordre deux des opérateurs quadrupolaires de Stevens, son expression est [7] :

$$\mathfrak{H}_{ME1} = -B^\gamma \left( \varepsilon_1^\gamma O_2^0 + \sqrt{3}\varepsilon_2^\gamma O_2^2 \right) - B^\varepsilon \left( \varepsilon_1^\varepsilon P_{xy} + \varepsilon_2^\varepsilon P_{yz} + \varepsilon_3^\varepsilon P_{zx} \right) + E_{el} \quad (I.7)$$

Les  $B^\mu$  sont les coefficients de couplage magnéto-élastique reliés aux deux modes de déformations propres du cube : quadratique et rhomboédrique respectivement. Les expressions des modes normaux  $\varepsilon_\mu^\nu$  en fonction des composantes  $\varepsilon_{ij}$  du tenseur de déformation sont données dans le tableau I.1.

Représentation	Composante de déformation
$\Gamma_1$	$\varepsilon^\alpha = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$
$\Gamma_3$	$\varepsilon_1^\gamma = \sqrt{\frac{2}{3}}\left[\varepsilon_{zz} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})\right]; \varepsilon_2^\gamma = \frac{1}{2}\sqrt{2}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})$
$\Gamma_5$	$\varepsilon_1^\varepsilon = \sqrt{2}\varepsilon_{xy}; \varepsilon_2^\varepsilon = \sqrt{2}\varepsilon_{yz}; \varepsilon_3^\varepsilon = \sqrt{2}\varepsilon_{zx}$

Tableau I.1. Composantes normalisées et symétrisées des modes propres de déformation associées aux représentations irréductibles du groupe du cube  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_3$  et  $\Gamma_5$ .

Les expressions des opérateurs de Stevens quadrupolaires,  $O_l^m$  et  $P_{ij}$ , en fonction des opérateurs  $J_x, J_y, J_z$ , sont données dans le tableau I.2.

Opérateur	Expression
$O_2^0$	$3J_z^2 - J(J+1)$
$O_2^2$	$J_x^2 - J_y^2 = \frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2)$
$P_{xy}$	$\frac{1}{2}(J_x J_y + J_y J_x) = \frac{-i}{2}(J_+^2 - J_-^2)$
$P_{yz}$	$\frac{1}{2}(J_y J_z + J_z J_y)$
$P_{zx}$	$\frac{1}{2}(J_z J_x + J_x J_z)$

Tableau I.2. Expressions des opérateurs quadrupolaires de Stevens

Les déformations introduisent un terme d'énergie élastique :

$$E_{el} = \frac{1}{2}C_0^\alpha (\varepsilon^\alpha)^2 + \frac{1}{2}C_0^\gamma \left[ (\varepsilon_1^\gamma)^2 + (\varepsilon_2^\gamma)^2 \right] + \frac{1}{2}C_0^\varepsilon \left[ (\varepsilon_1^\varepsilon)^2 + (\varepsilon_2^\varepsilon)^2 + (\varepsilon_3^\varepsilon)^2 \right] \quad (\text{I.8})$$

où les  $C_0^\mu$  sont les constantes élastiques symétrisées, reliées aux constantes élastiques usuelles par les relations suivantes:

$$C_0^\alpha = C_{11}^0 + 2C_{12}^0 \quad ; \quad C_0^\gamma = C_{11}^0 - C_{12}^0 \quad ; \quad C_0^\varepsilon = 2C_{44}^0 \quad (\text{I.9})$$

Si aucune contrainte externe n'est imposée au système, les conditions de minimisation de l'énergie libre permettent de relier les modes de déformation aux valeurs statistiques des quadrupôles:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^\gamma &= \frac{B^\gamma}{C_0^\gamma} \langle O_2^0 \rangle, \quad \varepsilon_2^\gamma = \frac{\sqrt{3}B^\gamma}{C_0^\gamma} \langle O_2^2 \rangle \\ \varepsilon_1^\varepsilon &= \frac{B^\varepsilon}{C_0^\varepsilon} \langle P_{xy} \rangle, \quad \varepsilon_2^\varepsilon = \frac{B^\varepsilon}{C_0^\varepsilon} \langle P_{yz} \rangle, \quad \varepsilon_3^\varepsilon = \frac{B^\varepsilon}{C_0^\varepsilon} \langle P_{zx} \rangle \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

## I.2. Termes à deux ions

Le terme d'échange du type Heisenberg :  $\mathcal{H}_B$

Il traduit le couplage bilinéaire isotrope entre les ions de terre rare :

$$\mathcal{H}_B = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}} J_{ij} \vec{M}_i \vec{M}_j = -\frac{1}{2} g_J^2 \mu_B^2 \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}} J_{ij} \vec{J}_i \vec{J}_j \quad (\text{I.11})$$

La somme sur  $i$  et  $j$  est étendue à tous les couples d'ions magnétiques du cristal.  $J_{ij}$  est la constante de couplage entre les ions  $i$  et  $j$  de moment cinétique total  $\vec{J}_i$  et  $\vec{J}_j$  respectivement.

Dans les composés intermétalliques de terres rares ce type de couplage est assuré par l'intermédiaire des électrons de conduction (couplage RKKY [4]). Dans le cas idéal d'électrons de conduction libres, on montre que [5] :

$$J_{ij} = -\frac{(3N)^2}{2\varepsilon_F} \pi^2 (g_J^2 - 1)^2 F(2k_F |\vec{R}_i - \vec{R}_j|) \quad (\text{I.12})$$

où  $\Gamma$  est la constante d'interaction entre le spin  $\vec{S}$  des électrons 4f et les spins  $\vec{s}$  des électrons de conduction.  $\varepsilon_F$  est l'énergie de Fermi,  $k_F$  le vecteur d'onde de Fermi et  $N$  le nombre des électrons de conduction par unité de volume.  $F(x) = \frac{(x \cos x - \sin x)}{x^4}$  (avec  $x = 2k_F |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ ) est une fonction oscillante et à longue portée ; suivant la distance entre les atomes les interactions peuvent être soit négatives soit positives.

Le traitement du terme de Heisenberg doit prendre en compte la globalité des ions du cristal ; il constitue un problème à N corps. Pour se ramener au problème à un ion on introduit des approximations, la plus commune étant celle du champ moléculaire (ACM) de Weiss. Pour un site donné, dans cette approximation, l'interaction avec les autres ions est résumée par l'action d'un champ moyen agissant sur le site. L'expression du champ moléculaire agissant sur le site  $i$  s'écrit alors:

$$\vec{H}_{ech}(\vec{R}_i) = \sum_{j, j \neq i} J_{ij} \langle \vec{M}_j \rangle \quad (\text{I.13})$$

où  $\langle \vec{M}_j \rangle = \langle \vec{M} \rangle = -g_J \mu_B \langle \vec{J} \rangle$  représente la valeur statistique du moment magnétique de l'ion de terre rare. On introduit cette formule dans celle de l'hamiltonien d'échange bilinéaire (éq.I.11). Elle s'écrit finalement sous la forme :

$$\mathfrak{H}_B = - \sum_i \vec{H}_{ech}(\vec{R}_i) \vec{M}_i \quad (\text{I.14})$$

*Le terme d'interaction quadrupolaire :  $\mathfrak{H}_Q$*

De manière analogue aux couplages bilinéaires entre les dipôles magnétiques, il existe des couplages à deux ions entre les quadrupôles électriques 4f [6]. Dans les composés intermétalliques, ces interactions s'établissent, comme pour l'échange bilinéaire, via les électrons de conduction. L'hamiltonien d'interaction quadrupolaire pour un système cubique s'écrit sous la forme suivante [7] :

$$\mathfrak{H}_Q = -\frac{1}{2} \left[ \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}} K_{ij}^\gamma \left[ O_2^0(i) O_2^0(j) + 3 O_2^2(i) O_2^2(j) \right] - K_{ij}^\epsilon \left[ P_{xy}(i) P_{xy}(j) + P_{yz}(i) P_{yz}(j) + P_{zx}(i) P_{zx}(j) \right] \right] \quad (\text{I.15})$$

où les  $K_{ij}^\mu$  sont les constantes de couplage quadrupolaires associées aux deux représentations quadrupolaires du groupe du cube.

De même que l'hamiltonien d'échange bilinéaire, l'hamiltonien d'interaction quadrupolaire doit être traité dans l'approximation du champ moyen. Il s'exprime alors sous la forme :

$$\mathfrak{H}_Q = - \sum_i \left[ \sum_{j, j \neq i} K_{ij}^\gamma \left[ \langle O_2^0(j) \rangle O_2^0(i) + 3 \langle O_2^2(j) \rangle O_2^2(i) \right] - K_{ij}^\epsilon \left[ \langle P_{xy}(j) \rangle P_{xy}(i) + p.c. \right] \right] \quad (\text{I.16})$$

*Les termes correctifs de l'énergie en approche champ moyen*

Dans l'approximation du champ moléculaire les sommations conduisent à compter deux fois la contribution de chaque site. Il faut alors retrancher aux énergies calculées (énergie interne, énergie libre) la moitié des énergies d'interactions.

**I.3. Le champ moyen périodique**

I.3.1. L'échange bilinéaire

L'interaction d'échange bilinéaire, oscillante et à longue portée, qui s'effectue par l'intermédiaire des électrons de conduction, conduit à la stabilisation des structures magnétiques ordonnées à basse température.

En raison de la périodicité de la structure, la valeur statistique des moments magnétiques peut s'écrire sous la forme d'une série de Fourier:

$$\langle \vec{M}(\vec{R}_i) \rangle = \sum_{\vec{k}} \vec{m}(\vec{k}) \cdot e^{i(\vec{k}\vec{R}_i)} \quad (\text{I.17})$$

où  $\vec{m}_{\vec{k}}$  est la composante de Fourier associée à la propagation magnétique  $\vec{k}$ . La relation  $\vec{m}_{-\vec{k}} = \vec{m}_{\vec{k}}^*$  préserve le caractère réel de  $\vec{M}$ . En reportant l'expression I.17 dans l'équation I.13 l'expression du champ moyen devient alors:

$$\vec{H}_{ech}(\vec{R}_i) = \sum_{j, j \neq i} J(\vec{R}_j - \vec{R}_i) \sum_{\vec{k}} \vec{m}_{\vec{k}} \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}_j} = \sum_{\vec{k}} \vec{m}_{\vec{k}} \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \sum_{j, j \neq i} J(\vec{R}_j - \vec{R}_i) e^{i\vec{k}(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \quad (\text{I.18})$$

En introduisant  $J(\vec{k})$  la transformée de Fourier de la constante de couplage  $J_{ij} = J(\vec{R}_j - \vec{R}_i)$  :

$$J(\vec{k}) = \sum_j J(\vec{R}_j - \vec{R}_i) e^{i\vec{k}(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \quad (\text{I.19})$$

on obtient [8] :

$$\vec{H}_{ech}(\vec{R}_i) = \sum_{\vec{k}} J(\vec{k}) \vec{m}_{\vec{k}} \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \quad (\text{I.20})$$

De cette expression et de l'hypothèse d'une constante de couplage uniquement dépendante de la distance entre les deux sites considérés, il découle que  $J(\vec{k})$  admet les symétries du réseau réciproque du cristal.

Les composés cubiques de terres rares présentent le plus souvent des structures magnétiques de haute symétrie. On appelle *structure magnétique de haute symétrie* une structure dont :

1. l'amplitude du moment est identique pour tous les sites,
2. les vecteurs de propagation magnétiques appartiennent à une seule et même étoile,
3. les moments magnétiques sont alignés selon une seule et même famille d'axe de haute symétrie du cube (soit  $\langle 100 \rangle$ , soit  $\langle 110 \rangle$ , soit  $\langle 111 \rangle$ ).

Ces trois conditions conduisent à une grande simplification pour l'interprétation des résultats expérimentaux et pour la modélisation. En particulier, la condition (2) permet de factoriser l'expression du champ moléculaire, qui s'exprime en simple proportion du moment :

$$\vec{H}_{ech}(\vec{R}_i) = J(\vec{k}) \sum_{\vec{k}} \vec{m}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{R}_i} = J(\vec{k}) \vec{M}(\vec{R}_i) \quad (\text{I.21})$$

### 1.3.2. Couplages quadrupolaires

Un traitement analogue peut être effectué pour les interactions quadrupolaires [9]. Comme les moments magnétiques, les quadrupôles peuvent être développés en séries de Fourier. A titre d'exemple

$$\langle O_2^0(\vec{R}_i) \rangle = \sum_{\vec{k}} o_2^0(\vec{k}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \quad \text{et} \quad \langle P_{xy}(\vec{R}_i) \rangle = \sum_{\vec{k}} p_{xy}(\vec{k}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \quad (\text{I.22})$$

Ces expressions introduites dans celles des champs moyens quadrupolaires conduisent aux relations suivantes pour les cinq champs moyens quadrupolaires:

$$\begin{aligned}
 Q_{o_2^0}(\vec{R}_i) &= \sum_{\vec{k}} K^\gamma(\vec{k}) o_2^0(\vec{k}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \\
 Q_{o_2^2}(\vec{R}_i) &= \sum_{\vec{k}} K^\gamma(\vec{k}) o_2^2(\vec{k}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \\
 Q_{p_{xy}}(\vec{R}_i) &= \sum_{\vec{k}} K^\varepsilon(\vec{k}) p_{xy}(\vec{k}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}_i}, \text{ p.c.}
 \end{aligned}
 \tag{I.23}$$

où les  $K^\gamma(\vec{k})$  et  $K^\varepsilon(\vec{k})$  sont les transformées de Fourier des constantes de couplages quadrupolaires,  $K^\mu(\vec{R}_i - \vec{R}_j)$  ( $\mu = \gamma$  ou  $\varepsilon$ ).

***Bibliographie***

1. Hutchings, M.T., *Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields*. Sol. Stat. Phys. **23**, 1964: p. 283.
2. Lea, K.R., M.J.M. Leask, and W.P. Wolf, *The raising of angular momentum degeneracy of f-electron terms by cubic crystal fields*. J. Phys. Chem. Solids **23**, 1962: p. 1381.
3. Lacheisserie, E., *Les coefficients de la magnétostriction*. Ann. Physique **5**, 1970 : p. 267.
4. Ruderman, M.A. and C. Kittel, *Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons*. Phys. Rev. **96**, 1954: p. 99.
5. Coqblin, B., *The electronic structure of rare-earth metals and alloys: The magnetic heavy rare earths*. 1977, New York: Academic Press.
6. Levy, P.M., P. Morin, and D. Schmitt, *Large Quadrupolar Interactions in Rare-Earth Compounds*. Phys. Rev. Lett. **42**, 1979: p. 1417.
7. Morin, P. and D. Schmitt, *Quadrupolar interactions and magneto-elastic effects in rare earth intermetallics compounds*, in *Ferromagnetic materials*, K.H.J. Buschow and E.P. Wohlfarth, Editors. 1990, North-Holland: Amsterdam. p. 1.
8. Blanco, J.A., Gignoux, D., Schmitt, D., *Specific heat in some gadolinium compounds. II. Theoretical model*. Phys. Rev. B **43**, 1991: p. 13145
9. Amara, M. and P. Morin, *Description of the magnetic phase diagram in NdZn*. Physica B **222**, 1996: p. 61.

## **Chapitre II**

### **Conséquences de l'ordre magnétique sur la distribution de charge 4f**

L'ordre magnétique dans les systèmes à base de terre rare induit systématiquement des modifications dans la distribution de charge. On traite ici des deux principaux modes de redistribution de la charge que sont i) la déformation de la couche 4f, ii) le déplacement des ions terre rare. Avec ces deux modes de déformation émergent des paramètres d'ordre secondaires : composantes multipolaires, vecteurs déplacement, qui participent à la définition des états thermodynamiques. Ils déterminent donc en partie les propriétés du domaine d'ordre et donnent lieu à des phénomènes qui, indirectement, trahissent le magnétisme. Nous présentons dans ce chapitre des modèles qui permettent à partir de traitements en champ moléculaire d'explicitier cette relation entre charge et magnétisme. Partant d'une structure magnétique, on peut alors déduire les structures multipolaires et/ou de déplacement qui l'accompagnent.

#### ***II.1 Multipôles 4f et ordre magnétique***

Nous avons vu au chapitre I que l'interaction entre la densité électronique 4f et le champ cristallin lève partiellement la dégénérescence du multiplet fondamental de l'ion terre rare. Le champ cristallin force la distribution électronique à adopter la symétrie du site. L'asphéricité de cette distribution est décrite par un développement en termes de moments multipolaires électriques. Ce développement se limite à l'ordre 6. Dans les cristaux de haute symétrie cette déformation n'aboutit pas à une levée totale de la dégénérescence orbitale. En particulier, dans les systèmes cubiques, les valeurs statistiques des moments quadrupolaires sont nulles dans l'état paramagnétique. De même que les interactions entre moments magnétiques stabilisent des états d'ordre à certaines températures, de même on s'attend à l'apparition d'ordres quadrupolaires si des couplages quadrupolaires existent.

Des ordres purement quadrupolaires ont été observés pour certains systèmes de terre rares [1, 2] , mais ces situations relèvent plutôt de l'exception. Elles sont la conséquence de

mécanismes de type Jahn-Teller ou d'interactions de paires mettant en cause la médiation de phonons ou d'électrons de conduction [3, 4]. En général les couplages entre quadrupôles sont faibles et peu compétitifs avec l'échange entre moments magnétiques. Dans la majorité des cas, c'est donc un ordre magnétique qui se développe à basse température. Cependant, en raison du couplage spin orbite, l'ordre magnétique conduit simultanément à un ordre quadrupolaire (l'inverse est faux à cause de la symétrie des multipôles électriques dans l'opération de renversement du temps). Néanmoins, les couplages quadrupolaires restent influents. Ils peuvent affecter l'ordre des transitions magnétiques, les valeurs des températures et champs critiques, l'anisotropie... [5]. L'ordre quadrupolaire conduit, via le couplage magnétoélastique à un ion, (éq. I.7), à des phénomènes de magnétostriction spontanée. Il introduit aussi un terme d'énergie collective susceptible de sélectionner certaines structures magnétiques. Quand les couplages sont de type antiferroquadrupolaire, il contribue à la stabilisation de structures magnétiques multiaxiales.

### II.1.1. Structure multipolaire 4f induite par une structure magnétique de haute symétrie

Le but est ici d'établir une méthode permettant de définir, pour une structure magnétique de haute symétrie donnée (voir ch. I.3.1), la structure multipolaire 4f avec laquelle elle coexiste. Sur la base de considérations de symétrie (celle de la structure magnétique) deux méthodes ont été proposées qui permettent d'identifier les composantes multipolaires qui apparaissent avec l'ordre magnétique et de préciser leurs vecteurs de propagation. L'une est basée sur l'identification systématique des symétries perdues par le site 4f dans l'état magnétique. Elle est semblable au traitement d'un problème de champ cristallin [6]. La seconde est basée sur les propriétés de transformation des multipôles dans l'hypothèse que l'ordre multipolaire se développe comme une conséquence du champ moyen qui s'exerce sur le site [7].

Nous présentons ici cette seconde méthode, analytiquement plus souple lorsqu'il s'agit d'étendre l'analyse aux multipôles d'ordre 4 et 6. Pour les structures magnétiques de haute symétrie, le champ moléculaire est une simple proportion du moment magnétique et tous les sites magnétiques sont équivalents au site origine  $O$ , à une transformation du groupe du cube près. Il en va de même pour les moments multipolaires ; si l'on connaît ceux du site d'origine, on peut les déduire pour un site quelconque  $j$  par la même transformation que celle appliquée

au moment magnétique. Toute composante multipolaire est au départ définie par un polynôme de puissance paire des coordonnées d'espace des électrons 4f, en cartésiennes  $x, y, z$ . Pour déduire les composantes multipolaires au site  $j$ , il suffit de connaître comment se transforment  $(x, y, z)$  lorsqu'on passe de  $O$  à  $j$ .

Par exemple, pour la représentation  $\Gamma_3$  ( $\gamma$ ) du cube, les composantes quadrupolaires  $\gamma$  sont représentées, en notation de Stevens, par le vecteur  $\{\langle O_2^0 \rangle, \sqrt{3} \langle O_2^2 \rangle\}$ . Ce vecteur se transforme comme les fonctions  $\{3z^2 - r^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2)\}$ . La donnée de la structure magnétique ne permet pas de savoir ce que deviennent  $(x, y, z)$  en passant de  $O$  à  $j$ , mais ce qu'il advient des valeurs statistiques des composantes du moment magnétique ( $m_x, m_y, m_z$ ). La clef est cependant que la base  $\{3z^2 - r^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2)\}$  se transforme à son tour comme  $\{3m_z^2 - m^2, \sqrt{3}(m_x^2 - m_y^2)\}$ . On profite ici du fait que les puissances paires des coordonnées d'espace, se transforment de manière identique aux puissances paires des coordonnées magnétiques homologues.

Partant des coordonnées magnétiques, on fabrique les expressions des composantes multipolaires qui possèdent les propriétés de transformation requises. Pour les composantes quadrupolaires  $\Gamma_3$  ( $\gamma$ ), considérant un site quelconque  $j$ , on pourra écrire :

$$\begin{aligned} \langle O_2^0 \rangle_j &= (\alpha_j \langle r^2 \rangle)^{-1} \left\langle \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) \right\rangle = c_2^\gamma (3(m_z)_j^2 - m_j^2) \\ \langle O_2^2 \rangle_j &= (\alpha_j \langle r^2 \rangle)^{-1} \left\langle \sum_i (x_i^2 - y_i^2) \right\rangle = \frac{c_2^\gamma}{\sqrt{3}} ((m_x)_j^2 - (m_y)_j^2) \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

$\alpha_j$  est le coefficient de Stevens d'ordre deux et  $\langle r^2 \rangle$  l'intégrale radiale d'ordre deux sur tous les électrons 4f.  $\vec{m}_j = (m_{x_j}, m_{y_j}, m_{z_j})$  sont les composantes (valeurs statistiques) du moment magnétique au site  $j$ .  $c_2^\gamma$  est un scalaire, commun pour tous les sites de terre rare qui rend compte de tous les aspects quantitatifs du système. Pour avoir la concordance des définitions pour les multipôles 4f et leurs opérateurs de Stevens associés  $c_2^\gamma$  est nécessairement positif. Il peut être, à une température donnée, déterminé à partir des valeurs sur le site origine des composantes quadrupolaires et magnétiques. Dans le cas où le champ moléculaire d'échange tend vers zéro, cette valeur peut être directement reliée à une susceptibilité multipolaire [5].

En utilisant les polynômes magnétiques appropriés, il est donc possible de généraliser la méthode pour tous les opérateurs multipolaires d'ordre deux, quatre ou six. Il est important de rappeler ici que la périodicité d'une structure multipolaire ou magnétique de haute symétrie, peut s'identifier avec la récurrence de certaines transformations du cube. Les quantités qui ont les mêmes propriétés de transformation partagent donc les mêmes propagations. Dans un esprit de simplification, il y a intérêt à utiliser des définitions des composantes multipolaires qui se transforment selon les représentations irréductibles du groupe  $O_h$ . Les expressions des opérateurs multipolaires utilisées dans la suite sont celles définies par Morin et Schmitt dans [5], qui elles-mêmes complètent celles de Hutchings [8]. Ces expressions sont reportées en annexe.

Dans cette procédure exprimer les 27 composantes multipolaires, se réduit alors à écrire les polynômes magnétiques associés, c'est-à-dire ayant les mêmes propriétés de transformation. Dans les expressions des polynômes multipolaires en fonction des coordonnées d'espace, on remplace  $x$  par  $m_x$ ,  $y$  par  $m_y$ ,  $z$  par  $m_z$ , pour obtenir les 27 polynômes de base des cinq représentations irréductibles du groupe du cube,  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_4$ ,  $\Gamma_5$ , en fonction des coordonnées magnétiques. Leurs définitions sont rassemblées dans le tableau II.1. Ce dernier est organisé de telle sorte que les vecteurs de base équivalents d'une représentation donnée, mais d'ordres différents, y partagent une même ligne. On remarque que pour une même représentation, les résultats de l'analyse à l'ordre 2 (quadrupolaire), s'appliquent immédiatement aux ordres 4 et 6.

Chaque composante multipolaire s'écrit en proportion de son polynôme associé via une constante  $c_n^\mu$  propre à l'ordre  $n$  et à la représentation  $\mu$ . Les composantes pleinement symétriques  $\Gamma_1$  sont déjà ordonnées par le champ cristallin, et sont par définition identiques sur tous les sites. Par contre pour les composantes de toutes les autres représentations, les vecteurs de propagations vont dépendre de la caractéristique de la structure magnétique.

$\Gamma_i$	Quadrupôle	Hexadécapôles	Hexacontatétrapôles
$\Gamma_1$	-	$\Delta \langle O_4^\alpha \rangle = c_4^\alpha \begin{pmatrix} m_x^4 + m_y^4 + m_z^4 \\ -\frac{3}{5} m^4 \end{pmatrix}$	$\Delta \langle O_6^\alpha \rangle = c_6^\alpha \begin{bmatrix} 2(m_x^6 + m_y^6 + m_z^6) + 180m_x^2m_y^2m_z^2 \\ -15 \begin{pmatrix} m_x^2m_z^4 + m_z^2m_x^4 + m_x^2m_y^4 \\ +m_y^2m_x^4 + m_y^2m_z^4 + m_z^2m_y^4 \end{pmatrix} \end{bmatrix}$
$\Gamma_2$	-	-	$\langle O_6^\beta \rangle = c_6^\beta \begin{bmatrix} m_x^4(m_y^2 - m_z^2) + m_y^4(m_z^2 - m_x^2) \\ +m_z^4(m_x^2 - m_y^2) \end{bmatrix}$
$\Gamma_3$	$\langle O_2^0 \rangle = c_2^\gamma \begin{pmatrix} 3m_z^2 \\ -m^2 \end{pmatrix}$ $\langle O_2^2 \rangle = \frac{c_2^\gamma}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} m_x^2 \\ -m_y^2 \end{pmatrix}$	$\langle O_4^{\gamma,1} \rangle = c_4^\gamma \begin{pmatrix} 7m_z^4 + 14m_x^2m_y^2 \\ -4m^2m_z^2 - m^4 \end{pmatrix}$ $\langle O_4^{\gamma,2} \rangle = c_4^\gamma (m_x^2 - m_y^2) \times (m^2 - 7m_z^2)$	$\langle O_6^{\gamma,1} \rangle = c_6^\gamma \begin{bmatrix} 2m_z^6 - m_x^6 - m_y^6 + 15(m_x^4 + m_y^4)m_z^2 \\ -15(m_x^2 + m_y^2)m_z^4 \end{bmatrix}$ $\langle O_6^{\gamma,2} \rangle = c_6^\gamma (m_x^2 - m_y^2) \begin{pmatrix} m^4 - 7m^2m_z^2 \\ +11m_z^4 - 11m_x^2m_y^2 \end{pmatrix}$
$\Gamma_4$	- - -	$\langle O_4^{\delta,1} \rangle = c_4^\delta m_x m_y (m_x^2 - m_y^2)$ $\langle O_4^{\delta,2} \rangle = c_4^\delta m_z m_x (m_z^2 - m_x^2)$ $\langle O_4^{\delta,3} \rangle = c_4^\delta m_y m_z (m_y^2 - m_z^2)$	$\langle O_6^{\delta,1} \rangle = c_6^\delta m_x m_y (m_x^2 - m_y^2)(11m_z^2 - m^2)$ $\langle O_6^{\delta,2} \rangle = c_6^\delta m_y m_z (m_y^2 - m_z^2)(11m_x^2 - m^2)$ $\langle O_6^{\delta,3} \rangle = c_6^\delta m_z m_x (m_z^2 - m_x^2)(11m_y^2 - m^2)$
$\Gamma_5$	$\langle P_{xy} \rangle = c_2^\varepsilon m_x m_y$ $\langle P_{xy} \rangle = c_2^\varepsilon m_x m_y$ $\langle P_{xy} \rangle = c_2^\varepsilon m_x m_y$	$\langle O_4^{\varepsilon,1} \rangle = c_4^\varepsilon m_x m_y (7m_z^2 - m^2)$ $\langle O_4^{\varepsilon,2} \rangle = c_4^\varepsilon m_y m_z (7m_x^2 - m^2)$ $\langle O_4^{\varepsilon,3} \rangle = c_4^\varepsilon m_z m_x (7m_y^2 - m^2)$	$\langle O_6^{\varepsilon_1,1} \rangle = c_6^{\varepsilon_1} m_x m_y (33m_z^4 - 18m^2m_z^2 + m^4)$ $\langle O_6^{\varepsilon_2,1} \rangle = c_6^{\varepsilon_2} m_x m_y (3m_x^4 - 10m_x^2m_y^2 + 3m_y^4)$ $\langle O_6^{\varepsilon_1,2} \rangle = c_6^{\varepsilon_1} m_y m_z (33m_x^4 - 18m^2m_x^2 + m^4)$ $\langle O_6^{\varepsilon_2,2} \rangle = c_6^{\varepsilon_2} m_y m_z (3m_y^4 - 10m_y^2m_z^2 + 3m_z^4)$ $\langle O_6^{\varepsilon_1,3} \rangle = c_6^{\varepsilon_1} m_z m_x (33m_y^4 - 18m^2m_y^2 + m^4)$ $\langle O_6^{\varepsilon_2,3} \rangle = c_6^{\varepsilon_2} m_z m_x (3m_z^4 - 10m_z^2m_x^2 + 3m_x^4)$

Tableau II.1. Relations entre les valeurs statistiques des composantes multipolaires et celles des composantes du moment magnétique,  $\vec{m} = (m_x, m_y, m_z)$ , pour les structures magnétiques de haute symétrie. Les lignes correspondent aux représentations irréductibles du cube et les colonnes aux trois ordres pairs des multipôles. Les symboles  $\Delta$  des expressions de  $\Gamma_1$  rappellent que ces termes sont déjà ordonnés par le champ cristallin. Les facteurs  $c_\mu^\nu$  sont, à une température donnée, communs à tous les sites de terre rare.

II.1.1.1. Moments magnétiques selon des axes quaternaires, binaires et ternaires

Dans les systèmes cubiques l'anisotropie magnétocristalline force les moments magnétiques à s'aligner selon une seule famille d'axes de haute symétrie, quaternaires, binaires ou ternaires. Dans ces conditions les composantes d'ordre 4 et 6 des représentations  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_4$  (tableau II.1) s'annulent, et les expressions des composantes des représentations  $\Gamma_3$  et  $\Gamma_5$ , présentent des simplifications drastiques. Elles sont regroupées dans les tableaux II.2. et II.3.

$\Gamma_i$	Quadrupôle	Hexadécapôle	Hexacontatétrapôle
$\Gamma_3$ $m // \langle 100 \rangle$	$\langle O_2^0 \rangle = c_2^\gamma (3m_z^2 - m^2)$ $\langle O_2^2 \rangle = \frac{c_2^\gamma}{\sqrt{3}} (m_x^2 - m_y^2)$	$\langle O_4^{\gamma,1} \rangle = c_4^\gamma m^2 (3m_z^2 - m^2)$ $\langle O_4^{\gamma,2} \rangle = c_4^\gamma m^2 (m_x^2 - m_y^2)$	$\langle O_6^{\gamma,1} \rangle = c_6^\gamma m^4 (3m_z^2 - m^2)$ $\langle O_6^{\gamma,2} \rangle = c_6^\gamma m^4 (m_x^2 - m_y^2)$
$\Gamma_5$ $m // \langle 111 \rangle$	$\langle P_{xy} \rangle = c_2^\epsilon m_x m_y$ $\langle P_{yz} \rangle = c_2^\epsilon m_y m_z$ $\langle P_{zx} \rangle = c_2^\epsilon m_z m_x$	$\langle O_4^{\epsilon,1} \rangle = \frac{4}{3} c_4^\epsilon m^2 m_x m_y$ $\langle O_4^{\epsilon,2} \rangle = \frac{4}{3} c_4^\epsilon m^2 m_y m_z$ $\langle O_4^{\epsilon,3} \rangle = \frac{4}{3} c_4^\epsilon m^2 m_z m_x$	$\langle O_6^{\epsilon_1,1} \rangle = -\frac{4}{3} c_6^{\epsilon_1} m^4 m_x m_y$ $\langle O_6^{\epsilon_2,1} \rangle = -\frac{4}{9} c_6^{\epsilon_2} m^4 m_x m_y$ $\langle O_6^{\epsilon_1,2} \rangle = -\frac{4}{3} c_6^{\epsilon_1} m^4 m_y m_z$ $\langle O_6^{\epsilon_2,2} \rangle = -\frac{4}{9} c_6^{\epsilon_2} m^4 m_y m_z$ $\langle O_6^{\epsilon_1,3} \rangle = -\frac{4}{3} c_6^{\epsilon_1} m^4 m_z m_x$ $\langle O_6^{\epsilon_2,3} \rangle = -\frac{4}{9} c_6^{\epsilon_2} m^4 m_z m_x$

Tableau II.2. Réduction du tableau II.1 dans le cas de structures avec les moments magnétiques selon des axes quaternaires ( $\Gamma_3$ ) ou ternaires ( $\Gamma_5$ ).

Le tableau II.2 montre que, pour des moments alignés selon un axe quatre, la seule représentation d'intérêt est la  $\Gamma_3$  ( $\gamma$ ), alors que pour des moments selon un axe trois seuls les composantes de la représentation  $\Gamma_5$  ( $\epsilon$ ) sont non nulles (tableau II.2). Le cas où les moments sont selon des axes binaires est intermédiaire puisqu'il mélange les représentations  $\Gamma_3$  et  $\Gamma_5$  (tableau II.3).

$\Gamma_i$	Quadrupôle	Hexadécapôle	Hexacontatétrapôle
$\Gamma_3$	$\langle O_2^0 \rangle = c_2^\gamma (3m_z^2 - m^2)$ $\langle O_2^2 \rangle = \frac{c_2^\gamma}{\sqrt{3}} (m_x^2 - m_y^2)$	$\langle O_4^{\gamma,1} \rangle = -\frac{5}{2} c_4^\gamma m^2 (3m_z^2 - m^2)$ $\langle O_4^{\gamma,2} \rangle = -\frac{5}{2} c_4^\gamma m^2 (m_x^2 - m_y^2)$	$\langle O_6^{\gamma,1} \rangle = \frac{1}{4} c_6^\gamma m^4 (3m_z^2 - m^2)$ $\langle O_6^{\gamma,2} \rangle = \frac{1}{4} c_6^\gamma m^4 (m_x^2 - m_y^2)$
$\Gamma_5$	$\langle P_{xy} \rangle = c_2^\varepsilon m_x m_y$ $\langle P_{yz} \rangle = c_2^\varepsilon m_y m_z$ $\langle P_{zx} \rangle = c_2^\varepsilon m_z m_x$	$\langle O_4^{\varepsilon,1} \rangle = -\frac{4}{3} c_4^\varepsilon m^2 m_x m_y$ $\langle O_4^{\varepsilon,2} \rangle = -\frac{4}{3} c_4^\varepsilon m^2 m_y m_z$ $\langle O_4^{\varepsilon,3} \rangle = -\frac{4}{3} c_4^\varepsilon m^2 m_z m_x$	$\langle O_6^{\varepsilon_1,1} \rangle = c_6^{\varepsilon_1} m^4 m_x m_y$ $\langle O_6^{\varepsilon_2,1} \rangle = -c_6^{\varepsilon_2} m^4 m_x m_y$ $\langle O_6^{\varepsilon_1,2} \rangle = c_6^{\varepsilon_1} m^4 m_y m_z$ $\langle O_6^{\varepsilon_2,2} \rangle = -c_6^{\varepsilon_2} m^4 m_y m_z$ $\langle O_6^{\varepsilon_1,3} \rangle = c_6^{\varepsilon_1} m^4 m_z m_x$ $\langle O_6^{\varepsilon_2,3} \rangle = -c_6^{\varepsilon_2} m^4 m_z m_x$

Tableau II.3. Réduction du tableau II.1 dans le cas d'une structure avec les moments magnétiques selon des directions binaires.

Pour une ligne donnée des tableaux II.2 et II.3, on constate, comme attendu, que la dépendance vis-à-vis des composantes magnétiques est la même quel que soit l'ordre du moment multipolaire considéré. Les vecteurs d'onde multipolaires, déduits des propagations magnétiques, seront donc identiques pour les composantes d'une même ligne de ces tableaux. Il n'y a donc pas, a priori, d'influence spécifique de la part des termes d'ordre 4 et 6. La modification de la distribution de charge 4f induite par une structure magnétique de haute symétrie ne fait appel qu'à un faible nombre de points dans la première zone de Brillouin.

Si, dans les différents tableaux, on remplace les composantes magnétiques par leurs expressions en série de Fourier, apparaissent directement les séries de Fourier multipolaires. Les termes en dehors du centre de zone correspondent à des périodicités nouvelles qui peuvent être observées par diffraction des rayons X. Les termes en centre de zone sont eux responsables des phénomènes de magnétostriction spontanée.

### II.1.1.2. L'effet magnétoélastique : la magnétostriction spontanée

Considérant le terme magnétoélastique à un ion (équation I.7), restreint à l'ordre des quadrupôles, auquel on adjoint celui des énergies élastiques, la minimisation de l'énergie libre

conduit à une relation linéaire entre le moment quadrupolaire et la déformation du mode normal associé [5] (équations I.10). Dans le cas de la composante  $\langle O_2^0 \rangle$  et du mode  $\varepsilon_1^\gamma$ , on a :

$$\varepsilon_1^\gamma = \frac{B^\gamma}{C_0^\gamma} \langle O_2^0 \rangle$$

Cette relation est implicitement établie pour le cas où tous les sites portent la même composante quadrupolaire, ce qui est notamment le cas d'un état paramagnétique soumis à un champ. Pour la généraliser à des situations d'ordre plus complexes, il suffit, moyennant une hypothèse de linéarité, de remplacer  $\langle O_2^0 \rangle$  par sa valeur moyenne sur le cristal (valable pour des systèmes avec un site par maille). Celle-ci se confond avec la composante de Fourier du centre de zone  $o_2^0(0)$ . En étendant cette approche à tous les modes normaux de déformation, on obtient :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1^\gamma &= \frac{B^\gamma}{C_0^\gamma} o_2^0(0) & \varepsilon_2^\gamma &= \frac{\sqrt{3}B^\gamma}{C_0^\gamma} o_2^2(0) \\ \varepsilon_1^\varepsilon &= \frac{B^\varepsilon}{C_0^\varepsilon} p_{xy}(0) & \varepsilon_2^\varepsilon &= \frac{B^\varepsilon}{C_0^\varepsilon} p_{yz}(0) & \varepsilon_3^\varepsilon &= \frac{B^\varepsilon}{C_0^\varepsilon} p_{zx}(0) \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

Toutes les composantes de Fourier, introduites ci-dessus, sont directement déductibles de la structure magnétique via les relations du tableau II.1. L'analyse développée antérieurement permet ainsi de définir simplement le mode de magnétostriction spontanée associé à une structure magnétique donnée.

Outre cette relation avec un phénomène observable à l'échelle macroscopique (la magnétostriction) le terme magnétoélastique introduit une correction énergétique spécifique  $E_{mel}$  :

$$E_{mel} = -\frac{1}{2} \frac{(B^\gamma)^2}{C_0^\gamma} \left[ o_2^0(0)^2 + 3o_2^2(0)^2 \right] - \frac{1}{2} \frac{(B^\varepsilon)^2}{C_0^\varepsilon} \left[ p_{xy}(0)^2 + p_{yz}(0)^2 + p_{zx}(0)^2 \right] \quad (\text{II.3})$$

C'est un terme perturbatif qui s'ajoute à l'énergie libre due à l'échange et au champ cristallin. Si l'on ramène tout au paramètre d'ordre principal magnétique  $m$ , on voit que le terme magnétoélastique contribuera à l'ordre 4 en  $m$ . Systématiquement négatif, il peut conduire à

une transition magnétique du premier ordre. Parmi les systèmes cubiques présentant une telle transition magnétique du fait des couplages magnétoélastiques, citons les cas exemplaires de TbP [9] et TmCu [10].

### ***II.2. Déplacements d'échange et ordre magnétique***

Il faut envisager une autre modification de la distribution de charge survenant avec l'apparition d'un ordre magnétique : le déplacement des ions 4f par rapport à leurs positions paramagnétiques. Les couplages d'échange en sont la cause la plus évidente : l'énergie d'une paire d'ions magnétiques dépendant de la distance qui les sépare, un déplacement relatif permet de l'abaisser [11]. Ce phénomène devrait donc, de façon plus générale que particulière, accompagner le développement d'un état d'ordre magnétique. Cependant, l'expérience démontre qu'il est peu manifeste, à quelques exceptions près... En premier lieu, les structures magnétiques qui préservent les sites de terre rare comme centres d'inversion sont parmi les plus fréquentes dans les systèmes cubiques dont on s'occupe. Leur symétrie est incompatible avec l'existence de tels déplacements. Si même, le site de terre rare n'est plus centre d'inversion, les forces de déplacement en jeu sont généralement trop faibles pour significativement écarter les atomes de leurs positions d'équilibre. Pour que le phénomène existe et prenne une ampleur significative, il faut donc que soient réunies au moins deux conditions:

- la structure magnétique doit être non-centrosymétrique (le centre étant celui de la terre rare).
- l'ion terre rare doit être assez "mollement" relié au réseau.

Ces deux conditions semblent être systématiquement remplies dans la série des hexaborures de terres rares (du moins pour la partie terres rares lourdes).

Les ondes de déplacement qui apparaissent participent à la définition de l'énergie de l'état ordonné et influencent donc ses propriétés; notamment le type de la structure magnétique et les phénomènes critiques. Elles peuvent être mises en évidence directement, par diffraction X, [12] et, indirectement, par les phénomènes de magnétostriction qu'elles induisent.

II.2.1. Relation entre les déplacements et la structure magnétique

On procède par une double approximation de champ moyen ; à l'habituel champ moléculaire d'échange doit s'ajouter une force "moléculaire" qui tend à déplacer l'ion terre rare. L'expression de celle-ci reste cependant à déterminer.

On commence donc par définir le champ moyen d'échange en un site donné  $i$  en considérant les moments de son environnement figés, conformément à la structure magnétique en place. Partant de cette situation d'ordre 0, on envisage un déplacement  $\vec{\delta}_i$  pour le site considéré, tous les autres conservant leurs positions "paramagnétiques" (fig. II.1). Ce déplacement s'accompagne d'une variation de l'énergie d'échange associée au site  $i$  en raison de la modification des constantes d'interaction  $J_{ij}$ . En termes classiques, cette variation peut s'identifier avec le travail de la force dont on cherche l'expression ; potentiellement négative, elle peut déstabiliser le site magnétique. Pour définir cette force à l'ordre 0, il n'est pas besoin d'aller au-delà du premier ordre en  $\delta$  pour la correction énergétique. C'est d'ailleurs l'ordre que l'on obtient lorsque l'on "déplace" le site  $i$  en figeant tous les autres. Ce développement minimaliste est légitime dans la mesure où  $\delta$  reste, sauf à déstabiliser l'édifice cristallin, très petit par rapport au paramètre de maille. Si l'on a plus d'ambition au niveau quantitatif, notamment pour ce qui concerne l'amplitude des déplacements, on pourra abandonner l'approche analytique au profit des habituelles méthodes autocohérentes du champ moyen.

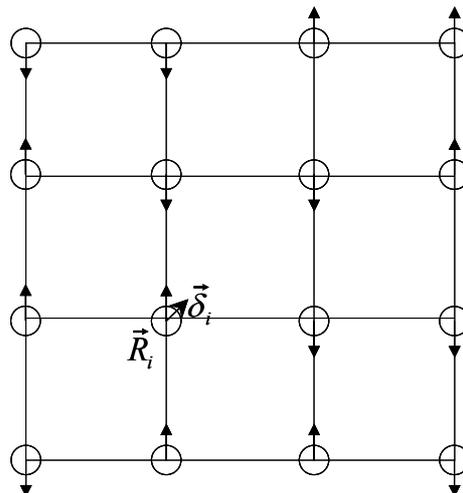


Fig. II.1. Déplacement  $\vec{\delta}_i$  imposé à un site d'une structure magnétique 2D, de vecteur d'onde  $[1/4 \ 1/4]$ .

### II.2.1.1. Termes correctifs de l'énergie

Pour exprimer la correction de l'énergie d'ordre 1, on commence par exprimer le champ moyen d'échange  $\vec{H}_{mi}$ , au site  $i$ , repéré par  $\vec{R}_i$  :

$$\vec{H}_{mi} = \sum_{j, j \neq i} J(\vec{R}_j - \vec{R}_i) \vec{m}(\vec{R}_j) \quad (\text{II.6})$$

où  $J(\vec{R}_j - \vec{R}_i) = J_{ij}$  est la constante de couplage entre les sites  $i$  et  $j$  et  $\vec{m}(\vec{R}_j) = \vec{m}_j$  la valeur statistique du moment magnétique du site  $j$ .

Le champ moyen perturbé,  $\vec{H}'_{mi}$ , qui s'exerce sur le site  $i$ , lorsqu'il est déplacé de  $\vec{\delta}_i$ , est égal à :

$$\vec{H}'_{mi} = \sum_{j, j \neq i} J(\vec{R}_j - (\vec{R}_i + \vec{\delta}_i)) \vec{m}(\vec{R}_j) = \vec{H}_{mi} + d\vec{H}_{mi} \quad (\text{II.7})$$

On développe au premier ordre en  $\delta$  la constante de couplage en faisant appel à son gradient :  $\vec{g}(\vec{R}) = \nabla J(\vec{R})$ . Ceci permet d'écrire la variation du champ moyen :

$$d\vec{H}_{mi} = - \sum_{j, j \neq i} \left( \nabla J(\vec{R}_j - \vec{R}_i) \cdot \vec{\delta}_i \right) \cdot \vec{m}(\vec{R}_j) = - \sum_{j, j \neq i} \left( \vec{g}(\vec{R}_j - \vec{R}_i) \cdot \vec{\delta}_i \right) \cdot \vec{m}(\vec{R}_j) \quad (\text{II.8})$$

Pour la suite on contractera l'écriture du gradient selon l'expression  $\vec{g}_{ij} = \vec{g}(\vec{R}_j - \vec{R}_i)$ , tout en prenant garde à la séquence des indices  $ij$  puisque  $\vec{g}_{ij} = -\vec{g}_{ji}$ .

Il reste à en déduire la variation de l'énergie d'échange :  $E_i^{éch} = -\vec{H}_{mi} \cdot \vec{m}_i$  soit, en différentiant :

$$dE_i^{éch} = -d\vec{H}_{mi} \cdot \vec{m}_i - \vec{H}_{mi} \cdot d\vec{m}_i \quad (\text{II.9})$$

La variation du moment magnétique  $d\vec{m}_i$  n'est pas indépendante de celle du champ moyen  $d\vec{H}_{mi}$ . Cette relation peut s'exprimer en utilisant la susceptibilité magnétique en champ non

nul et égal à  $\vec{H}_{mi}$ . Dans l'expression de  $dE_i^{éch}$ ,  $d\vec{m}_i$  apparaît dans un produit scalaire avec  $\vec{H}_{mi}$  donc seul importe le terme  $\chi_{//}$  du tenseur de susceptibilité magnétique qui définit la réponse parallèle à  $\vec{H}_{mi}$  :

$$dE_i^{éch} = (\vec{m}_i + \chi_{//} \vec{H}_{mi}) \sum_{j, j \neq i} (\vec{g}_{ij} \cdot \vec{\delta}_i) \cdot \vec{m}_j \quad (\text{II.10})$$

Si tous les vecteurs d'onde magnétiques appartiennent à une seule étoile, ce qui est notamment le cas pour une structure de haute symétrie, le champ moyen s'écrit :  $\vec{H}_{mi} = J(\vec{k}) \cdot \vec{m}_i$ . On élimine ainsi  $\vec{H}_{mi}$  dans l'équation II.10 :

$$dE_i^{éch} = [1 + J(\vec{k}) \cdot \chi_{//}] \cdot \vec{m}_i \sum_{j, j \neq i} (\vec{g}_{ij} \cdot \vec{\delta}_i) \cdot \vec{m}_j \quad (\text{II.11})$$

La correction d'énergie d'échange prend donc la forme d'un produit scalaire entre un champ moyen  $\vec{F}_i$  et le vecteur déplacement  $\vec{\delta}_i$  :

$$dE_i^{éch} = [1 + J(\vec{k}) \cdot \chi_{//}] \cdot \vec{\delta}_i \sum_{j, j \neq i} (\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j) \cdot \vec{g}_{ij} = -\vec{F}_i \cdot \vec{\delta}_i \quad (\text{II.12})$$

L'environnement de l'ion 4f s'opposera à son déplacement ce qui, au premier ordre en énergie, correspondra à l'intervention d'un terme "élastique"  $dE_i^{él}$  quadratique en  $\delta_i$ . En symétrie cubique, un tel terme reste isotrope et s'écrit simplement en proportion du carré de l'amplitude du déplacement :

$$dE_i^{él} = \frac{1}{2} C \delta_i^2 \quad (\text{II.13})$$

où  $C$  est une constante de rappel qui dépend de l'environnement : électrons et ions du voisinage. Sa dépendance vis-à-vis de la température est a priori négligeable, surtout lorsque l'on s'intéresse à des systèmes s'ordonnant à basse température. Dans cette approche

mécanique, l'ion évoluant autour de sa position d'équilibre constitue donc un oscillateur harmonique.

Au total, la variation d'énergie correspondant au déplacement de l'ion  $i$  s'écrit :

$$dE_i = dE_i^{éch} + dE_i^{él} = \left[ 1 + J(\vec{k}) \cdot \chi_{\parallel} \right] \cdot \vec{\delta}_i \sum_{j, j \neq i} (\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j) \cdot \vec{g}_{ij} + \frac{1}{2} C \delta_i^2 \quad (\text{II.14})$$

### II.2.1.2. Force et champs moyens de déplacement

En mécanique classique, le champ moyen  $\vec{F}_i$  qui apparaît dans l'éq. (II.12) s'identifie avec une force agissant sur l'atome magnétique du site  $i$  :

$$\vec{F}_i = - \left[ 1 + J(\vec{k}) \cdot \chi_{\parallel} \right] \sum_{j, j \neq i} (\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j) \cdot \vec{g}_{ij} \quad (\text{II.15})$$

Partant d'une situation où tous les sites occupent encore leurs positions d'équilibre paramagnétique, on est donc en mesure de définir le champ (moyen) des forces  $\vec{F}_i$  à partir de la structure magnétique en place (et du gradient des constantes d'échange). Si les atomes magnétiques sont "libérés", ils se déplacent au premier ordre en proportion de la force via un tenseur de susceptibilité de déplacement  $\chi_{dep}$ . En symétrie cubique, ce tenseur se réduit à une constante et, considérant l'oscillateur harmonique défini plus haut, s'écrit tout simplement :  $\chi_{dep} = 1/C$ .

Une simplification majeure apportée en considérant un oscillateur harmonique soumis à un champ de force moyen est que le déplacement (moyen lui-aussi) n'est qu'un simple changement du point d'équilibre (cf. par exemple les compléments du chapitre V, tome I, du Cohen- Tannoudji [13]). Dans un traitement en mécanique classique ou quantique on aura toujours pour déplacement d'équilibre  $\vec{\delta}_i = \vec{F}_i / C$ , ce qui dans le cas présent s'explique par :

$$\vec{\delta}_i = \chi_{dep} \cdot \vec{F}_i = - \frac{1 + J(\vec{k}) \cdot \chi_{\parallel}}{C} \sum_{j, j \neq i} (\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j) \cdot \vec{g}_{ij} \quad (\text{II.16})$$

Evidemment, ceci n'est qu'un premier ordre d'approximation qui suppose que  $\vec{\delta}_i$  reste très petit par rapport à toutes les échelles pertinentes de longueur. Les échelles les plus évidentes sont celles :

- des espaces interatomiques tels que l'on peut les déduire de la structure cristallographique et des rayons ioniques des espèces en présence. Ils déterminent la latitude de déplacement des atomes et, plus ou moins directement, la valeur de la susceptibilité  $\chi_{dep}$ .
- de la longueur d'onde des électrons de conduction qui est déterminante pour l'échange RKKY, donc pour les gradients des intégrales associées et l'amplitude des forces de déplacement.

Pour ces deux échelles on est typiquement à l'ordre de l'Angstrom. Les précisions courantes dans les analyses de physique du solide sont, au mieux et en relatif, de l'ordre de  $10^{-2}$ - $10^{-3}$ . On peut très sommairement en conclure que des déplacements d'amplitude inférieure au centième d'Angstrom sont typiquement "petits" et laissent à l'approximation de l'éq. II.16 une précision "acceptable". On traite d'ailleurs couramment l'élasticité des solides dans le cadre d'une description harmonique jusqu'à des déformations de l'ordre de  $10^{-2}$ .

### *II.2.1.3. Influence thermodynamique du déplacement*

Dans l'équation II.14 de la correction énergétique, on peut remplacer le déplacement par son expression II.16. On exprime ainsi  $dE_i$  en fonction des seules variables magnétiques :

$$dE_i = -\frac{1}{2} \frac{\left(1 + J(\vec{k}) \cdot \chi_{//}\right)^2}{C} \left( \sum_{j, j \neq i} (\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j) \cdot \vec{g}_{ij} \right)^2$$

Dans le cas d'une structure magnétique de haute symétrie, tous les sites sont équivalents par symétrie et portent notamment la même amplitude du moment  $m$ . La correction énergétique, elle aussi commune à tous les sites, peut alors s'écrire :

$$dE_i = -\frac{1}{2} \frac{\left(1 + J(\vec{k}) \cdot \chi_{//}\right)^2}{C} G m^4 \quad (\text{II.17})$$

où  $G = \left( \sum_{j, j \neq i} (\vec{u}_i \cdot \vec{u}_j) \vec{g}_{ij} \right)^2$  est un facteur géométrique, caractéristique de la structure magnétique ( $\vec{u}_i$  et  $\vec{u}_j$  sont respectivement les vecteurs unitaires de  $\vec{m}_i$  et  $\vec{m}_j$ ).

Du fait de nos approximations initiales, on ne poussera pas plus loin ces développements analytiques. Ils démontrent cependant que la correction énergétique du déplacement :

- intervient à partir de l'ordre 4 en  $m$  et qu'elle est négative. Elle peut donc conduire à une transition magnétique du premier ordre à  $T_N$ .
- dépend de la structure magnétique au travers du facteur géométrique  $G$ . Elle peut donc participer à la sélection d'une structure en réduisant la dégénérescence attendue du seul échange isotrope.

## II.2.2. Traitement en champ moyen périodique

### *II.2.2.1. Séries de Fourier du champ du déplacement*

Il est évidemment peu pratique de définir le champ de déplacement à partir d'une somme infinie de termes telle que dans l'équation II.16. On a tout intérêt à passer à une description en séries de Fourier pour profiter de la périodicité bien définie de la structure magnétique.

Dans l'équation II.14, on remplace les moments magnétiques en utilisant la définition de la structure magnétique en série de Fourier :  $\vec{m}_i = \sum_{\vec{k}} \vec{m}_{\vec{k}} \cdot e^{j\vec{k}\vec{R}_i}$ . Moyennant quelques transformations, on obtient alors :

$$\vec{\delta}_i = -\frac{1 + J(\vec{k}) \cdot \chi_{//}}{C} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left\{ \vec{m}_{\vec{k}} \cdot \vec{m}_{\vec{k}'} \cdot e^{j(\vec{k} + \vec{k}')\vec{R}_i} \sum_{j, j \neq i} \vec{g}_{ij} e^{j\vec{k}(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \right\}$$

Soit, en notant  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}} = \sum_{j, j \neq i} \vec{g}_{ij} \cdot e^{j\vec{k}(\vec{R}_j - \vec{R}_i)}$  le vecteur transformé de Fourier pour  $\vec{k}$  du gradient

$$\text{d'échange } \vec{g}_{ij} : \quad \vec{\delta}_i = -\frac{1+J(\vec{k}) \cdot \chi_{//}}{C} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left( \vec{\Gamma}_{\vec{k}} \cdot (\vec{m}_{\vec{k}} \cdot \vec{m}_{\vec{k}'}) \cdot e^{j(\vec{k}+\vec{k}')\vec{R}_i} \right). \quad (\text{II.18})$$

Les vecteurs d'onde de déplacement qui sont susceptibles d'apparaître sont donc des additions de vecteurs d'onde magnétiques de type  $\vec{k} + \vec{k}'$ . L'apparente dissymétrie entre  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$  dans l'expression (II.18) disparaît lorsque l'on factorise la somme autour des termes  $\vec{m}_{\vec{k}} \cdot \vec{m}_{\vec{k}'}$ .

$$\vec{\delta}_i = -\frac{1+J(\vec{k}) \cdot \chi_{//}}{C} \left\{ \sum_{\vec{k}} \vec{\Gamma}_{\vec{k}} \cdot \vec{m}_{\vec{k}}^2 \cdot e^{j(2\vec{k})\vec{R}_i} + \sum_{\vec{k}} (\vec{\Gamma}_{\vec{k}} + \vec{\Gamma}_{-\vec{k}}) \cdot (\vec{m}_{\vec{k}} \cdot \vec{m}_{-\vec{k}}) + \sum_{\substack{(\vec{k}, \vec{k}') \\ \vec{k} \neq \pm \vec{k}'}} (\vec{\Gamma}_{\vec{k}} + \vec{\Gamma}_{\vec{k}'}) (\vec{m}_{\vec{k}} \cdot \vec{m}_{\vec{k}'}) \cdot e^{j(\vec{k}+\vec{k}')\vec{R}_i} \right\} \quad (\text{II.19})$$

La présence de termes indépendants de  $\vec{R}_i$  peut laisser croire qu'il existe un déplacement d'ensemble sous l'effet des seules forces internes du système. Il n'en est heureusement rien puisque  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}} = -\vec{\Gamma}_{-\vec{k}}$  (voir le paragraphe II.2.2.2 ci-dessous) et seuls subsistent les termes en dehors du centre de zone :

$$\vec{\delta}_i = -\frac{1+J(\vec{k}) \cdot \chi_{//}}{C} \left\{ \sum_{\vec{k}} \vec{\Gamma}_{\vec{k}} \cdot \vec{m}_{\vec{k}}^2 \cdot e^{j2\vec{k}\vec{R}_i} + \sum_{\substack{(\vec{k}, \vec{k}') \\ \vec{k} \neq \pm \vec{k}'}} (\vec{\Gamma}_{\vec{k}} + \vec{\Gamma}_{\vec{k}'}) (\vec{m}_{\vec{k}} \cdot \vec{m}_{\vec{k}'}) \cdot e^{j(\vec{k}+\vec{k}')\vec{R}_i} \right\} \quad (\text{II.20})$$

### II.2.2.2 Propriétés du vecteur polarisation $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$

Au vu de l'éq. II.18, les déplacements atomiques sont des combinaisons linéaires des vecteurs  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$ . Ceux-ci déterminent donc la polarisation des ondes de déplacement. Puisque  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$  représente la transformée de Fourier d'un gradient qui possède les symétries ponctuelles du site magnétique, il aura également des propriétés de transformation bien particulières:

- pour une symétrie ponctuelle  $T$  du site  $T(\vec{\Gamma}_{\vec{k}}) = \vec{\Gamma}_{T(\vec{k})}$
- pour une translation de vecteur  $\vec{H}$  du réseau réciproque  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}} = \vec{\Gamma}_{\vec{k}+\vec{H}}$

Toute opération qui laisse inchangé (ou équivalent à lui-même)  $\vec{k}$  conserve également  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$  ; les deux vecteurs partagent donc le même groupe de transformations. Cette condition peut être suffisamment contraignante pour définir sans ambiguïté la direction de  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$  pour un  $\vec{k}$  donné.

Par ailleurs, on peut remarquer que  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$  est imaginaire pur puisque, le gradient de l'échange étant réel et impair, on a :  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}^* = \sum_{i,i \neq 0} \vec{g}(\vec{R}_i)^* e^{-j\vec{k}\vec{R}_i} = \sum_{i,i \neq 0} \vec{g}(\vec{R}_i) e^{j\vec{k}\vec{R}_i} = \sum_{i,i \neq 0} \vec{g}(-\vec{R}_i) e^{j\vec{k}\vec{R}_i} = -\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$

*Exemple : application aux vecteurs d'onde pour lesquels  $\vec{k}$  et  $-\vec{k}$  sont équivalents*

En considérant l'inversion  $I$ , on a immédiatement les identités  $I(\vec{\Gamma}_{\vec{k}}) = \vec{\Gamma}_{I(\vec{k})} = \vec{\Gamma}_{-\vec{k}} = -\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$ .

Si  $\vec{k}$  et  $-\vec{k}$  sont équivalents, c'est-à-dire si  $\vec{k} = \vec{H}/2$  où  $\vec{H}$  est du réseau réciproque, on en déduit  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}} = -\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$ .  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$  est donc nul et il en va nécessairement de même pour les déplacements atomiques.

On retrouve ici au niveau de  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$  une déduction qui est encore plus immédiate lorsque l'on réalise qu'une structure magnétique basée sur des vecteurs d'onde du type  $\vec{k} = \vec{H}/2$  est forcément centrosymétrique. Les déplacements atomiques étant envisagés comme la conséquence (non dégénérée) de l'ordre magnétique, ils sont au moins aussi symétriques que celui-ci. On a donc quel que soit le site  $i$  :  $I(\vec{d}_i) = -\vec{d}_i = \vec{d}_i = 0$ .

### II.2.3. Application aux déplacements pour des vecteurs d'onde magnétique $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$

On applique ici les principes introduits au paragraphe précédent au cas de l'étoile de vecteurs d'onde magnétique  $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$  qui est récurrente parmi les hexaborures de terre rare lourdes (chapitre V). Les structures magnétiques bâties sur cette étoile ne sont pas centrosymétriques puisque deux branches opposées,  $\vec{k}$  et  $-\vec{k}$ , ne sont pas équivalentes. Elles

peuvent donc donner lieu à l'apparition de déplacements dont les vecteurs d'onde seront de type  $\vec{q} = \vec{k} + \vec{k}'$ , où  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$  appartiennent à l'étoile  $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$ . On en déduit immédiatement que ces vecteurs  $\vec{q}$  relèveront de quatre étoiles (en plus du centre de zone déjà exclu au paragraphe II.2.2.1):

$$\vec{q} \in \left\langle \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2} \right\rangle, \left\langle \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 \right\rangle, \left\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right\rangle \text{ et } \left\langle \frac{1}{2} 0 0 \right\rangle$$

D'après l'équation II.20, la définition des polarisations associées à ces ondes de déplacement repose sur la transformée du gradient des couplages d'échange  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$ . Il est donc nécessaire de préciser la direction de celui-ci.

### II.2.3.1. Définition des polarisations à partir du vecteur $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$

On prend comme exemple  $\vec{k} = \left[ \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2} \right]$ . On considère le plan de symétrie du cube (1 -1 0) dont l'opération associée est notée  $\sigma_{(1 \ -1 \ 0)}$ . Cette opération laisse  $\vec{k}$  inchangé et il en va donc de même pour  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$  puisque  $\sigma_{(1-10)} \vec{\Gamma}_{\vec{k}} = \Gamma_{\sigma_{(1-10)}(\vec{k})} = \vec{\Gamma}_{\vec{k}}$ . Une autre opération qui conserve  $\vec{k}$ , donc  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$ , est la symétrie par rapport au plan (0 0 1) :  $\vec{k}$  est ainsi transformé en son équivalent  $\vec{k}' = \left[ \frac{1}{4} \frac{1}{4} \bar{1}/2 \right] = \vec{k} + [00\bar{1}]$ .

On a donc deux plans de symétrie qui conservent le vecteur polaire  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$ . Leur intersection définit la direction de  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$ , ce qui peut s'écrire ici :

$$\vec{\Gamma}_{\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}} = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} [110]$$

où  $\alpha$  est une constante complexe, propre à l'étoile magnétique  $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$ , et dont le module coïncide avec  $|\vec{\Gamma}_{\vec{k}}|$ . L'utilisation évidente des transformations du cube permet de déduire  $\vec{\Gamma}_{\vec{k}}$  pour tous les  $\vec{k}$  de cette étoile.

A chaque étoile de propagation des ondes de déplacement doivent s'associer des particularités de polarisation que l'on peut entrevoir dans les sommes  $(\vec{\Gamma}_{\vec{k}} + \vec{\Gamma}_{-\vec{k}})$  de l'expression de  $\vec{\delta}_i$  (éq. II.20). Pour préciser ces propriétés, on ne peut échapper à un développement détaillé de l'expression de  $\vec{\delta}_i$  afin d'y regrouper les termes par vecteurs d'onde  $\vec{q}$  (en tenant évidemment compte des équivalences entre sommes  $(\vec{k} + \vec{k})$ ):

$$\vec{\delta}_i = -\frac{1 + J(\vec{k}) \cdot \chi_{ii}}{C} \sum_q \vec{\Delta}_q e^{i\vec{q}\vec{R}_i}$$

Pour chacune des étoiles présentes, on ne va expliciter qu'une seule des composantes  $\vec{\Delta}_q$ , les autres s'en déduisant par symétrie :

$$\vec{\Delta}_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}} = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{\vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}}{424} \cdot \vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} + \frac{\vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}}{244} \cdot \vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} \right] \cdot [\bar{1} \bar{1} 0] \\ + \left[ \frac{\vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}}{424} \cdot \vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} - \frac{\vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}}{244} \cdot \vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} \right] \cdot [0 0 2] \end{array} \right\} \quad (\text{II.21})$$

$$\vec{\Delta}_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}0} = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \left[ \frac{\vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}}{424} \cdot \vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} + \frac{\vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}}{244} \cdot \vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} \right] \cdot [\bar{1} \bar{1} 0] \quad (\text{II.22})$$

$$\vec{\Delta}_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}0} = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \left\{ \left[ \left( \frac{\vec{m}_{111}}{442} \right)^2 - \left( \frac{\vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}}{442} \right)^2 \right] \cdot [110] + \left[ \left( \frac{\vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}}{442} \right)^2 - \left( \frac{\vec{m}_{111}}{442} \right)^2 \right] \cdot [\bar{1} 1 0] \right\} \quad (\text{II.23})$$

$$\vec{\Delta}_{\frac{1}{2}00} = \frac{\alpha}{\sqrt{2}} \left[ \frac{\vec{m}_{111}}{442} \cdot \vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} - \frac{\vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}}{442} \cdot \vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} + \frac{\vec{m}_{111}}{424} \cdot \vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} - \frac{\vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}}{424} \cdot \vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} \right] \cdot [1 0 0] \quad (\text{II.24})$$

Deux conclusions immédiates sont que les ondes de déplacement propagées par les branches des étoiles  $\langle 1/4 \ 1/4 \ 0 \rangle$  et  $\langle 1/2 \ 0 \ 0 \rangle$  sont de polarisation longitudinale. Les polarisations pour les vecteurs d'onde de type  $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$  et  $\langle 1/2 \ 1/2 \ 0 \rangle$  sont confinées

dans des plans, mais ne peuvent être précisées à l'intérieur de ceux-ci sauf à fixer d'autres caractéristiques de la structure magnétique.

### *II.2.3.2. Cas des structures à moments d'amplitude constante*

Une des conditions imposées aux structures magnétiques de haute symétrie est une même amplitude du moment magnétique pour tous les sites. Pour l'exprimer analytiquement, on est amené à écrire en série de Fourier l'amplitude carrée du moment magnétique :

$$A_i = \vec{m}_i^2 = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} (\vec{m}_{\vec{k}} \cdot \vec{m}_{\vec{k}'}) \cdot e^{j(\vec{k} + \vec{k}')\vec{R}_i} = \sum_{\vec{q}} A_{\vec{q}} \cdot e^{j\vec{q}\vec{R}_i}$$

Exiger que l'amplitude du moment se conserve de site à site revient à imposer la nullité des  $A_{\vec{q}}$  en dehors du centre de zone. On obtient ainsi une série d'équations (au nombre de 30...) pour les étoiles de vecteurs d'ondes  $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$ ,  $\langle 1/4 \ 1/4 \ 0 \rangle$ ,  $\langle 1/2 \ 1/2 \ 0 \rangle$  et  $\langle 1/2 \ 0 \ 0 \rangle$ . Pour chacune d'elle, on n'explicite que le représentant d'intérêt vis-à-vis des expressions ci-dessus des  $\vec{\Delta}_{\vec{q}}$  :

$$A_{\frac{111}{442}} = 2 \left[ \vec{m}_{\frac{111}{424}} \cdot \vec{m}_{\frac{111}{244}} + \vec{m}_{\frac{111}{424}} \cdot \vec{m}_{\frac{111}{244}} \right] = 0 \quad (\text{II.25})$$

$$A_{\frac{111}{44}} = 2 \left[ \vec{m}_{\frac{111}{424}} \cdot \vec{m}_{\frac{111}{244}} + \vec{m}_{\frac{111}{424}} \cdot \vec{m}_{\frac{111}{244}} \right] = 0 \quad (\text{II.26})$$

$$A_{\frac{111}{22}} = \left[ \left( \vec{m}_{\frac{111}{442}} \right)^2 + \left( \vec{m}_{\frac{111}{442}} \right)^2 + \left( \vec{m}_{\frac{111}{442}} \right)^2 + \left( \vec{m}_{\frac{111}{442}} \right)^2 \right] = 0 \quad (\text{II.27})$$

$$A_{\frac{111}{200}} = 2 \left[ \vec{m}_{\frac{111}{442}} \cdot \vec{m}_{\frac{111}{442}} + \vec{m}_{\frac{111}{442}} \cdot \vec{m}_{\frac{111}{442}} + \vec{m}_{\frac{111}{424}} \cdot \vec{m}_{\frac{111}{424}} + \vec{m}_{\frac{111}{424}} \cdot \vec{m}_{\frac{111}{424}} \right] = 0 \quad (\text{II.28})$$

Ces égalités permettent de simplifier les expressions des  $\vec{\Delta}_{\vec{q}}$ , pour obtenir :

$$\begin{aligned}
 \vec{\Delta}_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}} &= \frac{4\alpha}{\sqrt{2}} \left( \vec{m}_{\frac{111}{424}} \cdot \vec{m}_{\frac{1\bar{1}\bar{1}}{244}} \right) \cdot [001] \\
 \vec{\Delta}_{\frac{1}{2}00} &= \frac{2\alpha}{\sqrt{2}} \left[ \vec{m}_{\frac{111}{442}} \cdot \vec{m}_{\frac{1\bar{1}\bar{1}}{442}} + \vec{m}_{\frac{111}{424}} \cdot \vec{m}_{\frac{1\bar{1}\bar{1}}{424}} \right] \cdot [100] \\
 \vec{\Delta}_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}0} &= 0
 \end{aligned} \tag{II.29}$$

On voit que la condition de conservation de l'amplitude de site à site permet d'annuler les contributions de déplacement en  $\langle 1/4 \ 1/4 \ 0 \rangle$  et de fixer la polarisation des composantes en  $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$ . Cette polarisation n'est ni longitudinale, ni transversale, mais s'oriente dans la direction de l'indice demi-entier du vecteur d'onde.

L'expression des polarisations en  $\langle 1/2 \ 1/2 \ 0 \rangle$  n'est pas simplifiée par l'hypothèse d'un moment d'amplitude uniforme. On peut cependant tenter d'en donner une forme plus "géométrique" par une représentation en cosinus et sinus pour les séries de Fourier. L'ensemble des vecteurs d'onde est alors restreint à un demi-espace, le moment du site  $j$  s'écrivant :

$$\vec{m}_i = \sum_{\vec{k}>0} \vec{m}_{\vec{k}}^{\cos} \cdot \cos(\vec{k}\vec{R}_i) + \vec{m}_{\vec{k}}^{\sin} \cdot \sin(\vec{k}\vec{R}_i) \tag{II.30}$$

avec  $\vec{m}_{\vec{k}}^{\cos} = \vec{m}_{\vec{k}} + \vec{m}_{-\vec{k}}$  et  $\vec{m}_{\vec{k}}^{\sin} = j(\vec{m}_{\vec{k}} - \vec{m}_{-\vec{k}})$ .

L'expression de la composante du déplacement fait ainsi intervenir des produits scalaires de composantes de Fourier magnétiques:

$$\vec{\Delta}_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}0} = -\frac{4\alpha}{\sqrt{2}} j \left\{ \left( \vec{m}_{\frac{111}{442}}^{\cos} \cdot \vec{m}_{\frac{111}{442}}^{\sin} \right) \cdot [110] + \left( \vec{m}_{\frac{1\bar{1}\bar{1}}{442}}^{\cos} \cdot \vec{m}_{\frac{1\bar{1}\bar{1}}{442}}^{\sin} \right) \cdot [\bar{1}10] \right\} \tag{II.31}$$

C'est donc l'ouverture de l'angle entre la composante en sinus et celle en cosinus d'une même propagation qui est déterminante vis-à-vis de la polarisation (et de l'existence) d'une onde en  $\langle 1/2 \ 1/2 \ 0 \rangle$ . L'hypothèse d'un moment d'amplitude uniforme conduit à une égalité entre le carré de l'amplitude en cosinus et celle en sinus :

$$\left( \begin{array}{c} \vec{m}_{111}^{\cos} \\ 442 \end{array} \right)^2 + \left( \begin{array}{c} \vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}^{\cos} \\ 442 \end{array} \right)^2 = \left( \begin{array}{c} \vec{m}_{111}^{\sin} \\ 442 \end{array} \right)^2 + \left( \begin{array}{c} \vec{m}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}^{\sin} \\ 442 \end{array} \right)^2$$

Pour un vecteur d'onde donné, le terme du cosinus s'annule lorsque le sinus vaut  $\pm 1$  et réciproquement. On peut donc diviser le cristal en deux sous-réseaux, l'un où les cosinus s'annulent, l'autre où les sinus s'annulent. L'équation ci-dessus traduit l'équilibre d'amplitude entre les deux sous-réseaux, mais n'impose rien quant aux polarisations.

### ***Bibliographie***

1. Becker P.J., Leask M.J.M. Tyte R.N., *Optical study of the cooperative Jahn- Teller transition in thulium vanadate*. J. Phys. C: Solid St. Phys. **5**, 1972 : p. 2027
2. Morin P., Rouchy J., Schmitt D. *Co-operative Jahn- Teller effect in TmZn*. Phys. Rev. B. **17**, 1978 : p. 3684
3. Gehring G.A., Gehring K.A., *Co-operative Jahn- Teller effects*. Rep. Progr. Phys. **38**, 1975 : p. 1
4. Levy P.M., Morin P. Schmitt D., *Large quadrupolar interactions in rare earth compounds*. Phys. Rev. Lett. **42**, 1979 : p. 1417
5. Morin P., Schmitt D., *Quadrupolar interactions and magneto- elastic effects in rare earth intermetallics compounds*, in *Ferromagnetic materials 5* edit. K.H.J. Buschow et E.P. Wohlfarth (Amsterdam 1990, North- Holland): p. 1
6. Amara M., Morin P., *X- ray scattering by rare earth multipôles in multiaxial magnetic structures*. J. Phys.: Condens. Matter **10**, 1998 : p. 9875- 9888
7. Amara M., Morin P., *Multiaxial magnetic structures and quadrupolar interactions*. Physica B **205**, 1995 : p. 379
8. Hutchings M.T. *Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields*. Sol. Stat. Phys. **23**, 1964 : p. 283.
9. Kötzler J., *On the possibility of fluctuations- driven first- order transitions*. Z. Phys. B **55**, 1984 : p. 119
10. Morin P., Schmitt D., *Quadrupolar interactions in TmCu*. J. Appl. Phys. **52**, 1981 : p. 2090
11. Kasuya T., *Exchange- pair Jahn- Teller effects in GdB<sub>6</sub>*. J. Magn. Magn. Mater **174**, 1997 : p. L28
12. Galéra R.M., Osterman D.P., Axe J.D., Kunii S., Kasuya T. *X ray scattering study of the magnetic phase transformation in GdB<sub>6</sub>*. J. Appl. Phys. **63**, 1988 : p. 3580
13. Cohen- Tannoudji C., Diu B., Laloë, *Mécanique quantique I* (Paris, 1973, Hermann)

## **Chapitre III**

### **Méthodes expérimentales**

#### **III. 1. Mesures d'aimantation**

Les mesures d'aimantation ont été effectuées au Laboratoire Louis Néel par la méthode d'extraction axiale. Le principe consiste à déplacer un échantillon dans un champ homogène, au travers de deux bobines de mesure montées en série-opposition. La variation du flux magnétique induit une force électromotrice  $f = -\frac{d\phi}{dt}$ . Par l'intégration de la force électromotrice pendant le déplacement on détermine la valeur du moment magnétique de l'échantillon. Le champ magnétique homogène dans lequel est plongé l'échantillon est vertical et il est produit par une bobine supraconductrice.

Au Laboratoire Louis Néel il est possible d'obtenir des valeurs du champ jusqu'à 16 T dans une gamme de température de 1,5 K à 300 K. La résolution expérimentale est de  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  Am<sup>2</sup> et la régulation de la température se fait avec une précision plus petite que 0,05 K.

Dans ce travail nous avons effectué essentiellement deux types de mesures : variations thermiques de l'aimantation en champ constant et processus d'aimantation à température constante.

#### **III.2. Mesures de magnétostriction**

Les mesures de magnétostriction ont été effectuées au Laboratoire Louis Néel. Le principe consiste à mesurer la variation macroscopique de la longueur d'un échantillon,  $\delta l = l - l_0$  (où  $l_0$  est la longueur initiale de l'échantillon), sous l'action d'un champ magnétique ou celle de la température, par détection capacitive. La capacité a deux armatures circulaires dont une est fixe et l'autre mobile et en contact avec l'échantillon (fig. III.1). La distance entre les deux armatures est de 0,15 mm. La sensibilité du montage capacitif est de  $10^{-6}$  pF, ce qui conduit à une résolution expérimentale inférieure à l'Angström.

Le champ magnétique, horizontal, crée par deux bobines supraconductrices, montées en position de Helmholtz et il peut varier entre 0 T et 6,4 T. La plage de températures accessibles est comprise entre 2,2 K et 300 K ; la régulation de la température s'effectue en deux points : au niveau de l'anticryostat et au niveau de la cellule de mesure, la résolution étant inférieure à  $10^{-3}$  K.

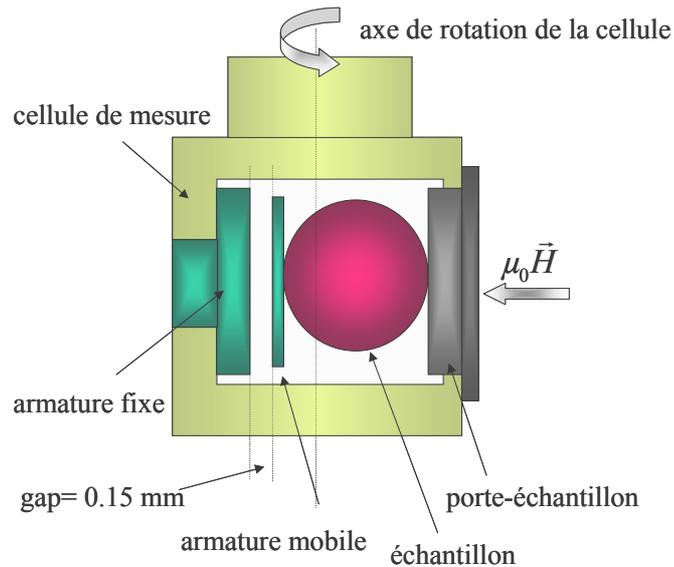


Fig. III.1. Illustration de la cellule de mesure de magnétostriction.

La conception du dispositif permet aussi la rotation de la cellule de mesure autour de l'axe vertical. Il est donc possible de mesurer l'élongation  $\lambda = \delta l / l_0$  suivant la direction choisie du cristal, pour un angle  $\alpha$  quelconque entre cette dernière et la direction du champ appliqué.

### III.3. Diffraction des rayons X et des neutrons

L'ensemble des systèmes étudiés dans ce mémoire par diffraction de rayons X ou de neutrons thermiques ne sont pas des cristaux parfaits, c'est pourquoi les expressions présentées dans ce chapitre sont celles obtenues dans le cadre de la théorie cinématique de la diffraction.

Lorsqu'un faisceau incident (rayons X ou neutrons) d'énergie cinétique incidente  $E_i$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  rencontre un atome cible, les différents processus d'interaction entre la cible et le faisceau donnent lieu à des phénomènes de diffusion. Si, loin de la zone d'interaction et dans une direction faisant un angle  $\theta$  avec la direction incidente du faisceau, on dispose un détecteur d'ouverture angulaire  $d\Omega$ , celui-ci mesurera le nombre de particules diffusées par unité de temps et d'angle solide dans la direction  $\theta$ . L'expression de cette quantité est donnée par (éq. III.1):

$$dn = \Phi_i \eta \cdot d\Omega \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \quad (\text{III.1})$$

où  $\Phi_i$  est le flux incident de photons ou de neutrons par unité de temps et de surface,  $\eta$  l'efficacité du détecteur et  $\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$  la section efficace différentielle de diffusion dans la direction  $\theta$ . Celle ci a la dimension d'une surface, elle est mesurée en barns ( $1\text{barn} = 10^{-24} \text{cm}^2$ ) et rend compte de la force de l'interaction entre la particule incidente et l'atome cible.

Les phénomènes de diffusion élastique sont ceux qui laissent inchangée l'énergie cinétique de la particule :  $E_f = E_i$ , et pour lesquels le vecteur d'onde diffusé,  $\vec{k}_f$ , satisfait la relation:  $|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| = 2\pi/\lambda$ . La figure III.2 donne une illustration d'un tel phénomène ; le vecteur de diffusion,  $\vec{Q}$ , est défini par  $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ .

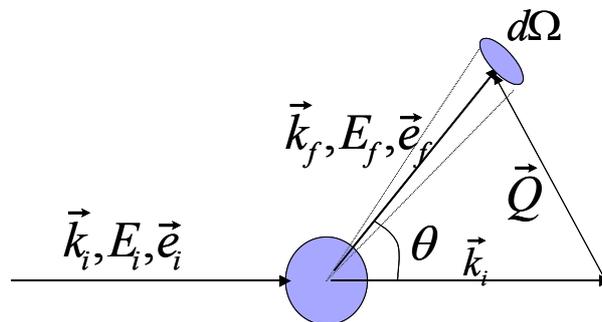


Fig. III.2. Schématisation d'une expérience de diffraction

Dans les solides, où les atomes diffuseurs présentent un arrangement périodique sur les sites  $\vec{R}_j$  d'un réseau de Bravais, la diffusion élastique donne lieu aux effets de diffraction.

On peut alors observer, pour certaines directions particulières,  $\theta = 2\theta_B$ , des effets d'interférences constructives entre les ondes diffusées par des plans réticulaires successifs lorsque la différence de marche entre celles-ci est égale à  $n\lambda$ ,  $\lambda$  étant la longueur d'onde du faisceau ; c'est la loi de Bragg :  $2d \sin(\theta_B) = n\lambda$ , où  $d$  est la distance interréticulaire et  $n$  l'ordre de diffraction.

### III.3.1. Diffraction des rayons X

L'excitation des charges électroniques des atomes par le champ électromagnétique X conduit à de nombreux processus d'interaction : absorption, diffusion Compton ou Raman, diffusion Thomson. Dans ce mémoire nous n'aborderons que ce dernier processus qui conserve constant le nombre de photons et peut être traité comme un processus élastique. Dans un cristal la section efficace différentielle pour la diffraction Thomson s'écrit :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_T(\vec{Q}) = \left(\frac{e^2}{m_e c^2}\right)^2 |F(\vec{Q})|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{H}) \quad (\text{III.2})$$

La fonction  $\delta$  traduit la condition de diffraction de Bragg : la section efficace différentielle est non nulle seulement lorsque le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  est égal à un vecteur du réseau réciproque,  $\vec{H}$ . Le facteur de structure  $F(\vec{Q})$  contient toute l'information structurale concernant les centres diffuseurs. Il est obtenu par sommation sur tous les sites de la maille élémentaire de l'amplitude de diffusion atomique,  $f_j^s(\vec{Q})$ , de chaque atome sur le site  $\vec{R}_j$  :

$$F(\vec{Q}) = \sum_{j,s}^{maille} f_j^s(\vec{Q}) \cdot e^{i(\vec{Q}\vec{R}_j^s)} \cdot e^{-W_j^s} \quad (\text{III.3})$$

Dans cette expression  $W_j^s$  est le facteur Debye Waller de l'atome  $s$ , et il traduit la diminution de l'amplitude de diffusion résultant de l'agitation thermique. Loin d'un seuil d'absorption, l'amplitude de diffusion atomique pour un atome  $s$  est donnée par :

$$f^s(\vec{Q}) = (\vec{e}_f^* \cdot \vec{e}_i) \cdot f_T^s(\vec{Q}) \quad (\text{III.4})$$

où  $\vec{e}_f^*$  et  $\vec{e}_i$  sont respectivement les vecteurs de polarisation des photons diffusés et incidents. Ces vecteurs peuvent être complexes pour représenter les polarisations circulaires ou elliptiques.  $f_T^s(\vec{Q})$  est l'amplitude de diffusion Thomson, elle représente la transformée de Fourier de la densité de charge électronique de l'atome  $s$  :

$$f_T^s(\vec{Q}) = \langle a | \sum_{j=1}^Z \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) | a \rangle \quad (\text{III.5})$$

$|a\rangle$  est l'état quantique initial et final de l'atome  $s$ .

### III.3.1.1. Diffusion Thomson multipolaire

Dans le chapitre I nous avons montré que le champ électrique cristallin affectait au premier ordre la couche électronique incomplète 4f des éléments de terre rare. L'effet du champ électrique cristallin sur les couches complètes ou les états  $S$  n'apparaît que pour les ordres élevés des perturbations. Outre les effets sur les propriétés magnétiques des électrons 4f, une conséquence de cette perturbation est la perte de la symétrie sphérique de la densité électronique 4f. L'asphéricité est décrite usuellement par un développement en termes de moments multipolaires électriques.

Pour un atome localisé dans un site de haute symétrie et qui est centre d'inversion de la structure, l'expression III.5 peut se réécrire sous la forme [1]:

$$f_T^s(\vec{Q}) = \langle a | \sum_{j=1}^Z \cos(\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) | a \rangle \quad (\text{III.6})$$

En remplaçant  $\cos(\vec{Q} \cdot \vec{r})$  par son développement en harmoniques sphériques et en choisissant comme axe de quantification l'axe défini par le vecteur  $\vec{Q}$ , l'expression III.6 se réduit à une somme de polynômes de Legendre d'ordre pair. Au-delà d'un certain ordre les

éléments de matrice angulaire du développement sont nuls et, dans le cas particulier de l'ion de terre rare, il suffit de mener ce développement jusqu'à l'ordre six. On obtient alors :

$$f_T^s(\vec{Q}) = A_0^s(\vec{Q}) + A_2^s(\vec{Q}) + A_4^s(\vec{Q}) + A_6^s(\vec{Q}) \quad (\text{III.7})$$

avec :

$$\begin{aligned} A_0^s(\vec{Q}) &= \langle a | \sum_{j=1}^Z f_0^s(\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) | a \rangle \\ A_2^s(\vec{Q}) &= \langle a | \sum_{j=1}^Z f_2^s(\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) (3 \cos^2 \theta_j - 1) | a \rangle \\ A_4^s(\vec{Q}) &= \langle a | \sum_{j=1}^Z f_4^s(\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) (35 \cos^4 \theta_j - 30 \cos^2 \theta_j + 3) | a \rangle \\ A_6^s(\vec{Q}) &= \langle a | \sum_{j=1}^Z f_6^s(\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) (231 \cos^6 \theta_j - 315 \cos^4 \theta_j + 105 \cos^2 \theta_j - 5) | a \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

Les fonctions  $f_n(\vec{Q}\vec{r})$  sont les fonctions radiales d'ordre  $n$ . Leurs expressions sont condensées dans le tableau III.1.

n	Polynôme	Fonction radiale $f_n(\vec{Q}\vec{r})$
0	1	$\frac{\sin(Qr)}{Qr}$
2	$3 \cos^2(\theta) - 1$	$\frac{5}{2} \left[ \frac{3 \cos(Qr)}{Q^2 r^2} + \left( 1 - \frac{3}{Q^2 r^2} \right) \frac{\sin(Qr)}{Qr} \right]$
4	$35 \cos^4(\theta) - 30 \cos^2(\theta) + 3$	$\frac{9}{8} \left[ \left( \frac{10}{Qr} - \frac{105}{Q^3 r^3} \right) \frac{\cos(Qr)}{Qr} + \left( \frac{105}{Q^4 r^4} - \frac{45}{Q^2 r^2} + 1 \right) \frac{\sin(Qr)}{Qr} \right]$
6	$231 \cos^6(\theta) - 315 \cos^4(\theta) + 105 \cos^2(\theta) - 5$	$\frac{13}{16} \left[ \left( \frac{10395}{Q^5 r^5} - \frac{1260}{Q^3 r^3} + \frac{21}{Qr} \right) \frac{\cos(Qr)}{Qr} + \left( \frac{10395}{Q^6 r^6} + \frac{4725}{Q^4 r^4} - \frac{210}{Q^2 r^2} + 1 \right) \frac{\sin(Qr)}{Qr} \right]$

Tableau III.1. Détail du développement de  $A_n(\vec{Q})$  en polynômes de Legendre.

$A_0^s(\vec{Q})$  est l'amplitude de diffusion d'une densité de charge électronique de symétrie sphérique. Elle représente l'amplitude de diffusion Thomson habituelle avec  $f_0^s(\vec{Q}=0) = Z$ .  $A_2^s(\vec{Q})$ ,  $A_4^s(\vec{Q})$  et  $A_6^s(\vec{Q})$  sont respectivement les termes d'ordre deux (quadrupolaire), quatre (hexadodécapolaire) et six (hexacontatétrapolaire) de l'amplitude de diffusion. Ils rendent compte de la non sphéricité de la densité de charge électronique. Comme nous l'avons dit plus haut l'asphéricité des ions de terre rares provient essentiellement de la densité électronique 4f, par conséquent la sommation sur  $j$  dans les expressions III.8 peut se limiter à ces seuls électrons.

La méthode des opérateurs équivalents de Stevens s'applique aux expressions des amplitudes de diffusion, où les dépendances angulaires et radiales sont séparées. En conséquence elles peuvent se réécrire sous la forme:

$$\begin{aligned} A_2(Q) &= \alpha_J F_2(Q) \langle a | O_2^0 | a \rangle \\ A_4(Q) &= \beta_J F_4(Q) \langle a | O_4^0 | a \rangle \\ A_6(Q) &= \gamma_J F_6(Q) \langle a | O_6^0 | a \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

Ces expressions montrent clairement la relation directe entre les amplitudes de diffusion multipolaires et les composantes des moments multipolaires électriques des ions 4f. Les coefficients  $\alpha_J$ ,  $\beta_J$  et  $\gamma_J$  sont les coefficients de Stevens d'ordre deux, quatre et six respectivement [2]. Les intégrales radiales  $F_n(\vec{Q}) = \langle f_n(\vec{Q}\vec{r}) \rangle$  agissent comme les facteurs de forme multipolaires de diffusion. Contrairement au facteur de diffusion sphérique ou, comme nous le verrons plus loin, au facteur de forme magnétique des neutrons, les  $F_n(\vec{Q})$  s'annulent à  $\sin\theta/\lambda = 0$  et présentent leurs maxima au-delà de  $\sin\theta/\lambda = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ .

### Expressions des amplitudes de diffusion multipolaires dans le cas d'une symétrie cubique

Chaque opérateur multipolaire apparaissant dans les équations III.9 peut se réécrire sous la forme d'une combinaison linéaire des opérateurs de Stevens symétrisés (voir annexe), qui se transforment selon les représentations irréductibles du groupe du cube  $O_h$  (cf. chapitre

II.2) [3]. On obtient alors les expressions suivantes pour les amplitudes de diffusion multipolaires :

1. *Le terme quadrapolaire* : la représentation quadrapolaire se décompose en  $\Gamma_3 + \Gamma_5$ , en conséquence l'amplitude de diffusion quadrapolaire s'écrit sous la forme :

$$A_2(\vec{Q}) = A_2^\gamma(\vec{Q}) + A_2^\epsilon(\vec{Q}) \quad (\text{III.10})$$

2. *Le terme hexadodécapolaire* : la représentation hexadodécapolaire (ordre quatre) se décompose en quatre termes  $\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$  et l'amplitude associée s'écrit :

$$A_4(\vec{Q}) = A_4^\alpha(\vec{Q}) + A_4^\gamma(\vec{Q}) + A_4^\delta(\vec{Q}) + A_4^\epsilon(\vec{Q}) \quad (\text{III.11})$$

3. *Le terme hexacontatétrapolaire* : enfin la représentation d'ordre six se décomposant en  $\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$ , l'amplitude multipolaire associée s'écrit alors :

$$A_6(\vec{Q}) = A_6^\alpha(\vec{Q}) + A_6^\beta(\vec{Q}) + A_6^\gamma(\vec{Q}) + A_6^\delta(\vec{Q}) + A_6^{\epsilon_1}(\vec{Q}) + A_6^{\epsilon_2}(\vec{Q}) \quad (\text{III.12})$$

Tous les termes qui apparaissent dans la définition de ces amplitudes de diffusion sont détaillés dans le tableau III.2. D'après les expressions de ce tableau, les indices de diffraction  $(h k l)$  ont un rôle sélectif très important puisqu'ils déterminent des règles d'extinction pour la diffraction multipolaire. On remarque que pour une même ligne du tableau III.2 les amplitudes de diffusion partagent les mêmes règles d'extinction.

	$A_2^\mu(\vec{Q}) \cdot \frac{Q^2}{\alpha_J F_2(Q)}$	$A_4^\mu(\vec{Q}) \cdot \frac{Q^4}{\beta_J F_4(Q)}$	$A_6^\mu(\vec{Q}) \cdot \frac{Q^6}{\gamma_J F_6(Q)}$
$\Gamma_1(\mu = \alpha)$	-	$\frac{35}{24} \left( h^4 + k^4 + l^4 - \frac{3}{5} Q^4 \right) \times \langle O_4^\alpha \rangle$	$\frac{1}{16} [2(h^6 + k^6 + l^6) - 15(h^2 l^4 + p.c.) + 180 h^2 k^2 l^2] \times \langle O_6^\alpha \rangle$
$\Gamma_2(\mu = \beta)$	-	-	$\frac{1155}{32} [h^4(k^2 - l^2) + k^4(l^2 - h^2) + l^4(h^2 - k^2)] \langle O_6^\beta \rangle$
$\Gamma_3(\mu = \gamma)$	$\frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{l} (3l^2 - Q^2) \langle O_2^0 \rangle \\ + 3(h^2 - k^2) \langle O_2^2 \rangle \end{array} \right\}$	$\frac{5}{24} \left\{ \begin{array}{l} (7l^4 + 14h^2 k^2) \\ - 4Q^2 l^2 - Q^4 \\ \times \langle O_4^{\gamma,1} \rangle \\ + \sqrt{3}(h^2 - k^2) \\ \times (Q^2 - 7l^2) \langle O_4^{\gamma,2} \rangle \end{array} \right\}$	$\frac{7}{16} \left\{ \begin{array}{l} [2l^6 - h^6 - k^6 + 15(h^4 + k^4)l^2 \\ - 15(h^2 + k^2)l^4] \langle O_6^{\gamma,1} \rangle + \sqrt{3} \times \\ (h^2 - k^2) \left( \begin{array}{l} Q^4 - 7Q^2 l^2 \\ + 11l^4 - 11h^2 k^2 \end{array} \right) \langle O_6^{\gamma,2} \rangle \end{array} \right\}$
$\Gamma_4(\mu = \delta)$	-	$\frac{35}{2} \left\{ \begin{array}{l} hk(h^2 - k^2) \langle O_4^{\delta,1} \rangle \\ + lh(l^2 - h^2) \langle O_4^{\delta,2} \rangle \\ + kl(k^2 - l^2) \langle O_4^{\delta,3} \rangle \end{array} \right\}$	$\frac{63}{4} \left\{ \begin{array}{l} hk(h^2 - k^2)(11l^2 - Q^2) \langle O_6^{\delta,1} \rangle \\ + lh(l^2 - h^2)(11k^2 - Q^2) \langle O_6^{\delta,2} \rangle \\ + kl(k^2 - l^2)(11h^2 - Q^2) \langle O_6^{\delta,3} \rangle \end{array} \right\}$
$\Gamma_5^1(\mu = \varepsilon_1)$	$6 \left\{ \begin{array}{l} hk \langle P_{xy} \rangle \\ + kl \langle P_{yz} \rangle \\ + lh \langle P_{zx} \rangle \end{array} \right\}$	$5 \left\{ \begin{array}{l} hk(7l^2 - Q^2) \langle O_4^{\varepsilon_1,1} \rangle \\ + kl(7h^2 - Q^2) \langle O_4^{\varepsilon_1,2} \rangle \\ + lh(7k^2 - Q^2) \langle O_4^{\varepsilon_1,3} \rangle \end{array} \right\}$	$\frac{105}{16} \left\{ \begin{array}{l} hk(33l^4 - 18Q^2 l^2 + Q^4) \langle O_6^{\varepsilon_1,1} \rangle \\ + kl(33h^4 - 18Q^2 h^2 + Q^4) \langle O_6^{\varepsilon_1,2} \rangle \\ + lh(33k^4 - 18Q^2 k^2 + Q^4) \langle O_6^{\varepsilon_1,3} \rangle \end{array} \right\}$
$\Gamma_5^2(\mu = \varepsilon_2)$	-	-	$\frac{231}{32} \left\{ \begin{array}{l} hk(3h^4 - 10h^2 k^2 + 3k^4) \langle O_6^{\varepsilon_2,1} \rangle \\ + kl(3k^4 - 10k^2 l^2 + 3l^4) \langle O_6^{\varepsilon_2,2} \rangle \\ + lh(3l^4 - 10l^2 h^2 + 3h^4) \langle O_6^{\varepsilon_2,3} \rangle \end{array} \right\}$

Tableau III.2. Expressions des amplitudes de diffusion multipolaires pour un vecteur de diffusion  $Q = (h \ k \ l)[3]$ . Chaque ligne correspond à une représentation irréductible du groupe du cube et chaque colonne à un ordre donné (2, 4 et 6) de diffusion.

### III.3.2. Diffraction des neutrons

Les neutrons thermiques présentent deux processus d'interaction avec les atomes, l'interaction nucléaire avec le noyau et l'interaction magnétique avec les spins des électrons et des nucléons. De manière générale l'énergie des neutrons thermiques ( $E \leq 0,1eV$ ) est trop faible pour perturber l'énergie interne du noyau. De plus les potentiels nucléaires sont de courte portée ( $10^{-13}$  cm), comparés à la longueur d'onde des neutrons thermiques ( $\lambda = 1-3 \text{ \AA} = 1-3 \cdot 10^{-8}$  cm). En conséquence la diffusion par le noyau peut être traitée comme une diffusion élastique et isotrope caractérisée par un seul paramètre,  $b$ , la longueur de diffusion. Nous ne tiendrons pas compte ici de la diffusion incohérente provenant d'effets de désordre : distribution aléatoire des isotopes sur les sites du cristal, dégénérescence des états de spin nucléaire. Par contre l'interaction nucleon-nucleon dépend, elle, fortement du spin. Ceci conduit à des longueurs de diffusion assez différentes suivant le couplage entre le spin du neutron incident et le spin des isotopes. L'interaction magnétique entre le spin du neutron et celui du noyau est très faible. Elle est généralement négligée devant les autres processus.

Pour un cristal, la section efficace différentielle pour la diffraction nucléaire d'un faisceau non polarisé de neutrons est donnée par [4]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_N(\vec{Q}) = N \frac{(2\pi)^3}{V_0} |F_N(\vec{Q})|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{H}) \quad (\text{III.13})$$

où  $N$  est le nombre des mailles élémentaires de volume  $V_0$  dans la cible.  $\vec{H}$  est un vecteur du réseau réciproque et  $F_N(\vec{Q})$  le facteur de structure nucléaire, qui est égal à:

$$F_N(\vec{Q}) = \sum_{j,s}^{maille} b_j^s \cdot e^{i\vec{Q}\vec{R}_j^s} \cdot e^{-W_j^s} \quad (\text{III.14})$$

Le neutron possède le spin intrinsèque  $\vec{\sigma}(\pm 1/2)$  et donc un moment magnétique,  $\vec{\mu} = -\gamma\mu_N\vec{\sigma}$ .  $\gamma$  est le facteur gyromagnétique du neutron il vaut 1,9132 et  $\mu_N$  le magnéton nucléaire ( $\mu_N = \frac{|e|\hbar}{2m_p c} = 5,058 \cdot 10^{-27} \text{ J/T}$ ). Le moment magnétique interagit d'une part avec le moment magnétique de spin des électrons non appariés de l'atome, d'autre part avec le champ

magnétique créée par le mouvement de ces mêmes électrons. La section efficace différentielle pour la diffraction magnétique d'un faisceau de neutrons non polarisés, est donnée par [4] :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_M(\vec{Q}) = N \frac{(2\pi)^3}{V_0} |\vec{F}_M(\vec{Q})|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{H}) \quad (\text{III.15})$$

où  $\vec{F}_M(\vec{Q})$  est le facteur de structure magnétique, contrairement au facteur de structure nucléaire c'est une quantité vectorielle. Il s'écrit sous la forme [5] :

$$\vec{F}_M(\vec{Q}) = \gamma \mu_N \sum_{\substack{\text{maille} \\ j,s}} \vec{M}_\perp(\vec{Q}) \cdot e^{i\vec{Q}\vec{R}_j^s} \cdot e^{-W_j^s} \quad (\text{III.16})$$

$\vec{M}_\perp(\vec{Q})$  est la composante perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  de :

$$\vec{M}(\vec{Q}) = \sum_{\vec{k}}^{\text{atome}} \vec{\mu}_{\vec{k}} \cdot e^{i\vec{Q}\vec{r}_{\vec{k}}} = \vec{m}_j^s \cdot f_M^s(\vec{Q}) \quad (\text{III.17})$$

où  $\vec{m}_j^s$  est la valeur moyenne statistique du moment magnétique de l'atome  $s$  sur le site  $\vec{R}_j$  de la maille élémentaire et  $f_M^s(\vec{Q})$  est le facteur de forme magnétique de l'atome  $s$ .  $\vec{m}_j^s = -2\mu_B \langle \vec{s}_j^s \rangle$  pour un moment de spin seul ou  $\vec{m}_j^s = -g_J \mu_B \langle \vec{J}_j^s \rangle$  lorsqu'il y a un couplage spin orbite comme dans le cas des ions 4f.

### III.3.3 Intensité de diffraction expérimentale

Dans la réalité les réflexions de Bragg ne sont jamais des fonctions delta. Elles ont une largeur finie en raison de la mosaïque du cristal et de la résolution instrumentale. Pour mesurer l'intensité totale il est nécessaire d'intégrer sur l'ensemble de l'angle solide  $\Omega$  pour lequel l'intensité de diffraction reste appréciable. Pour mesurer l'intensité intégrée d'un pic de diffraction par un monocristal, on utilise des scans  $\omega$ . Le détecteur est positionné à l'angle  $2\theta$

de la réflexion considérée, le cristal est ensuite tourné à une vitesse constante  $\omega$  autour de l'axe perpendiculaire au plan de diffraction.

Que ce soit pour les monocristaux ou les poudres l'intensité intégrée peut toujours s'écrire sous la forme :

$$P(\vec{Q}) = C \cdot L(\vec{Q}) \cdot I(\vec{Q})$$

où  $C$  représente l'ensemble des facteurs de normalisation qui restent constants dans l'expérience ;  $L(\vec{Q})$  est le facteur de Lorentz qui dépend de la géométrie expérimentale. Son expression est différente selon que les mesures sont faites sur un monocristal ou sur une poudre :

- pour un scan  $\omega$  sur un monocristal :  $L(\vec{Q}) = \frac{1}{\sin(2\theta_B)}$  et  $I(\vec{Q}) = |F(\vec{Q})|^2$
- pour un diagramme de poudre :  $L(\vec{Q}) = \frac{1}{2 \sin(\theta_B) \sin(2\theta_B)}$  et  $I(\vec{Q}) = N_Q |F(\vec{Q})|^2$ ,  $N_Q$  étant la multiplicité de la réflexion de Bragg.

Dans certains cas il est aussi nécessaire d'effectuer des corrections supplémentaires, corrections d'extinction et/ou corrections d'absorption. Toutefois ces corrections n'ayant pas été nécessaires pour l'analyse de nos résultats, nous ne les aborderons pas ici.

### *III.3.3.1. Traitement des diagrammes de diffraction des rayons X ou de neutrons par poudre*

Les diagrammes de diffraction (des rayons X ou des neutrons) sur poudre ont été traités en utilisant le programme FullProf, développé par J.R Carvajal [6]. Il utilise l'algorithme de Rietveld [7]. Plutôt que de considérer les intensités intégrées individuelles des pics de Bragg pour l'affinement structural, la méthode de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales et les paramètres structuraux et microstructuraux de l'échantillon.

L'intensité à la position  $\theta_i$  est calculée en faisant la somme du fond continu et des contributions de tous les pics qui se superposent en ce point :

$$I_i = I_{bcg_i} + \sum_l S_l \sum_k N_k L_{pk} A_{lk} E_{lk} O_{lk} |F_k| \Omega_{ilk}$$

- $I_{bcg_i}$  - Intensité du bruit de fond continu à la position  $\theta_i$  ;  
 $l$  - Indice de sommation des différentes phases ;  
 $k$  - Indice de sommation sur toutes les réflexions contribuant à la position  $\theta_i$  ;  
 $S$  - Facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de la phase  $l$  ;  
 $N_k$  - Facteur de multiplicité de la réflexion  $k$  ;  
 $L_{pk}$  - Facteur de Lorentz (incluant le facteur de polarisation pour les rayons X) ;  
 $O_{lk}$  - Facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle ;  
 $A_{lk}$  - Fonction de correction de l'absorption ;  
 $E_{lk}$  - Facteur permettant de corriger les effets de l'extinction ;  
 $|F_k|$  - Facteur de structure (incluant la contribution de l'agitation thermique)  
 $\Omega_{ilk}$  - Fonction décrivant le profil des pics.

Le programme d'affinement minimise le résidu  $M = \sum_i w_i |I_{obs_i} - I_{calc_i}|$ . Le résultat de l'affinement est apprécié à l'aide des différents résidus cristallographiques et du facteur de confiance (ou « goodness of fit ») :  $\chi^2 = M / (N - P + C)$  où  $N$  est le nombre d'observations indépendantes,  $P$  le nombre de paramètres affinés,  $C$  le nombre de contraintes entre ces paramètres. Il est également habituel de calculer le facteur « R de Bragg » :  $R_{Bragg} = \sum |I_k^{exp} - I_k^{calc}| / I_k^{exp}$  où  $I_k$  représente l'intensité intégrée (calculée et expérimentale respectivement) de la  $k^{ième}$  réflexion. Pour la phase magnétique on définit  $R_{magn}$  selon le même principe.

### III.3.4. Les installations expérimentales

#### *III.3.4.1. Diffraction des rayons X*

Dans les études que nous avons effectuées nous avons utilisé plusieurs méthodes de diffraction et plusieurs sources des rayons X.

La qualité des composés, c'est-à-dire la phase cristallographique, la proportion des impuretés a été testée par diffraction des rayons X sur poudre en géométrie Debye- Scherrer. La méthode de Laué a été également utilisée pour tester la qualité des surfaces et pour orienter les monocristaux. Ces mesures ont été effectuées au Laboratoire Louis Néel.

Dans le but d'observer la diffusion multipolaire ou les ondes de déplacement nous avons utilisé plusieurs instruments de l'ESRF.

### **BM16- Diffraction sur poudre**

La ligne BM16 de l'ESRF est dédiée à l'étude des solides par diffraction de poudre. La haute résolution sur cette ligne est obtenue grâce à un collimateur vertical placé avant le double monochromateur. Le parallélisme du faisceau est assuré par un miroir courbe et un système de fentes permet son centrage sur l'échantillon.

L'échantillon, réduit en poudre fine, a été introduit dans un capillaire de diamètre 0,9 mm. Nous avons travaillé en faisceau monochromatique à la longueur d'onde  $\lambda = 0,35435 \text{ \AA}$  sélectionnée par le double monochromateur en Si (111). La détection est réalisée par un ensemble de neuf monocristaux en Ge, disposés en arc de cercle dans le plan vertical et séparés par des intervalles de  $2^\circ$ . Ils sont associés à des photomultiplicateurs. Lors de l'acquisition des données le balayage est effectué en continu et neuf diffractogrammes sont enregistrés simultanément. Ils sont ensuite recalibrés angulairement et sommés pour fournir un diffractogramme à pas constant en  $2\theta$ .

### **D2AM- Spectromètre à sept cercles**

La ligne CRG française D2AM est située sur l'élément de courbure BM2. Elle est utilisée pour les études structurales des monocristaux. Pour les études que nous avons effectuées, nous avons utilisé le goniomètre à 7 cercles.

Les énergies accessibles, comprises entre 5 keV et 25 keV sont sélectionnées par un système de double monochromateur en Si (111) et deux miroirs. Nous avons travaillé à des énergies incidentes de 13,85 keV et 11,3 keV (qui étaient loin des seuils d'absorption des éléments constituants des composés étudiés, Tb, Nd et Mg). Le plan de diffraction est le plan vertical. La détection se réalise à l'aide d'un cristal scintillateur en NaI, associé à des photomultiplicateurs. Afin de réduire le bruit de fond des spectres collectés, nous avons placé devant le détecteur un cristal analyseur en Ge (111).

L'échantillon, orienté, est monté sur une petite tête goniométrique, qui peut être insérée dans un dispex, la température pouvant être ajustée entre 18 K et 300 K.

### **ID 20 La ligne de diffraction magnétique**

Cette ligne est essentiellement dédiée à la diffraction magnétique des rayons X. Les énergies accessibles pour les rayons X incidents se trouvent entre 3,2 keV et 30 keV. La sélection de l'énergie se fait par un système de doubles monochromateurs (Si (111) et Si (311)) et deux miroirs focalisant. Nous avons travaillé à une énergie incidente de 18 keV, sélectionnée par la réflexion (111) du Si. Cette énergie est loin du seuil d'absorption des éléments constituants (Gd et B) du système étudié. Le faisceau incident peut être atténué à l'aide d'un système d'atténuateurs, de différentes épaisseurs, placés entre deux moniteurs. La taille du faisceau incident est de  $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ .

L'échantillon orienté est collé sur un support en cuivre. Le goniomètre permet des mesures de diffraction dans le plan horizontal ou vertical. Pour atteindre des températures jusqu'à 1,5 K, il est possible de monter un cryostat orange. Dans ces conditions, on ne peut accéder qu'au plan horizontal de diffraction. C'est cette disposition que nous avons été obligés d'utiliser pour l'étude sur  $\text{GdB}_6$ .

La détection se fait avec un cristal scintillateur (NaI).

#### *III.3.4.2. La diffraction des neutrons*

Nous avons utilisé plusieurs instruments de diffraction de neutrons sur poudre, pour déterminer la structure magnétique des systèmes étudiés.

### **7C2 – Diffractomètre à deux axes**

Le diffractomètre à deux axes (monochromateur et échantillon) 7C2 est implanté sur la source chaude du réacteur ORPHEE du Laboratoire Léon Brillouin. Il est principalement destiné aux études des systèmes amorphes et liquides. Trois monochromateurs (Ge (111), Cu (111) et Ge (311)) permettent d'obtenir les longueurs d'ondes de 1,1 Å, 0,7 Å et 0,57 Å respectivement. Puisque pour l'étude de  $\text{GdB}_6$  nous avons eu besoin de neutrons très énergétiques, nous avons utilisé la réflexion (311) du Ge qui sélectionne une énergie de  $E =$

238,79 meV ( $\lambda = 0,581 \text{ \AA}$ ). Les spectres de diffraction sont mesurés à l'aide d'un multidétecteur composé de 640 cellules couvrant un domaine angulaire de  $\Delta(2\theta) = 128^\circ$ . Le gaz de détection est du  $^{10}\text{BF}_3$ . L'échantillon, réduit en poudre, est placé dans un porte-échantillon en vanadium. Nous avons utilisé un porte-échantillon de forme annulaire, pour diminuer l'absorption due au Gd. Il peut être placé dans un cryostat qui permet l'ajustement de la température entre 1,5 K et 300 K.

### **D1B - Multicompteur à poudre**

D1B est un diffractomètre à deux axes à haut flux, situé sur le guide d'onde des neutrons H22, à l'Institut Laue Langevin. Les longueurs d'ondes utilisées sont  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$  obtenue par la réflexion (002) du graphite et  $\lambda = 1,92 \text{ \AA}$  obtenue par la réflexion (311) du germanium. La taille du faisceau est d'environ  $2 \times 5 \text{ cm}^2$ . Les neutrons diffractés sont collectés par un multidétecteur courbe au  $^3\text{He}$ , comprenant 400 cellules actives qui couvrent un domaine angulaire  $\Delta(2\theta) = 80^\circ$ . Le flux des neutrons très important ( $6,5 \times 10^6 \text{ neutrons/cm}^2/\text{s}$  à  $2,52 \text{ \AA}$ ) couplé au système multidétecteur permet l'enregistrement d'un spectre exploitable en 1-2 minutes. Ce diffractomètre possède un faible bruit de fond, car il est situé loin du réacteur. Un cryostat orange donne accès à une plage de températures comprise entre 1,5 K et 300 K. Le porte-échantillon est un tube en vanadium.

### **III.4. Diffusion inélastique des neutrons**

L'énergie des neutrons thermiques est du même ordre de grandeur que de nombreux types d'excitations de la matière condensée : niveau d'énergie de rotation ou de vibration des molécules, excitations de modes collectifs des phonons (acoustiques ou optiques), d'ondes de spins (ou magnons) ou encore excitations du champ cristallin. Par irradiation avec des neutrons thermiques il est alors possible d'induire des transitions entre les différents niveaux d'énergie du système physique considéré.

Lors d'une expérience de diffusion inélastique on mesure la section efficace différentielle  $d^2\sigma/[d\Omega d\omega]$  qui représente la probabilité, par unité d'énergie et d'angle solide, qu'un neutron d'énergie incidente  $E_i$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  émerge de la cible avec l'énergie

$E_f$  et le vecteur d'onde  $\vec{k}_f$ . L'énergie transférée sera donc  $\hbar\omega = E_i - E_f$ . En général les potentiels d'interaction du neutron thermique dans la matière condensée sont faibles et la diffusion peut être traitée dans l'approximation de Born. La section efficace différentielle s'écrit sous la forme suivante:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{\sigma,a} p_\sigma p_a \sum_{\sigma',b} \left| \langle \vec{k}_f, \sigma', b | V | \vec{k}_i, \sigma, a \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_i - E_f) \quad (\text{III.18})$$

Dans cette expression  $p_a$  est la probabilité d'occupation de l'état initial  $|a\rangle$  de la cible,  $p_\sigma$  la probabilité que le neutron incident soit dans l'état de spin initial  $|\sigma\rangle$ .  $V$  est le potentiel d'interaction et la fonction  $\delta$  exprime la conservation de l'énergie totale lors du processus de diffusion. Les spectres d'ondes de spin ou d'excitations de champ cristallin peuvent être sondés, comme les structures magnétiques, grâce à l'interaction entre le moment magnétique du neutron et celui des électrons non appariés des atomes magnétiques. Le potentiel d'interaction s'écrit alors :

$$V = \gamma\mu_N 2\mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}) \quad (\text{III.19})$$

où  $\vec{M}(\vec{Q}) = \vec{\mu}_j^s f_M^s(\vec{Q})$ , avec  $\vec{\mu}_j^s = -2\mu_B \vec{s}_j^s$  pour un moment de spin seul pour l'atome  $s$  sur le site  $\vec{R}_j$ , ou  $\vec{\mu}_j^s = -g_J \mu_B \vec{J}_j^s$  lorsqu'il y a couplage spin orbite.

### III.4.1. Les installations expérimentales

#### IN4 - Spectromètre à temps de vol

Le principe du temps de vol est de déterminer l'énergie perdue ou gagnée par les neutrons lors d'un processus inélastique en mesurant le temps mis par le neutron pour parcourir la distance connue cible- détecteur.

Le spectromètre IN4 se trouve sur la source de neutrons thermiques de l'Institut Laue Langevin. L'énergie incidente est sélectionnée par un système constitué de deux choppers et d'un monochromateur focalisant composé de plusieurs lames monocristallines de graphite.

Une couronne de détecteurs à  $^3\text{He}$  couvrant un domaine angulaire de  $\Delta(2\theta) = 120^\circ$  détecte les neutrons diffusés. La température est réglée par une circulation d'hélium et la plage accessible s'étend de 1,5 K jusqu'à 300 K.

Dans une expérience de diffusion inélastique de neutrons sur un spectromètre à temps de vol, il est nécessaire de prendre en compte :

1. les différences d'efficacités des détecteurs, évalués à partir du spectre d'un échantillon en vanadium ; il diffuse les neutrons d'une manière isotrope car sa section efficace de diffusion incohérente est plus importante que celle cohérente
2. l'absorption des neutrons par l'échantillon
3. la diffusion des autres éléments comme le cryostat, le porte-échantillon, etc. Cela peut être évalué en mesurant la diffusion du porte-échantillon vide et la diffusion d'un échantillon en cadmium.

### **IN22 – Spectromètre à trois axes**

La ligne CRG française IN22 est installée sur le guide des neutrons thermiques H25 de l'ILL. Cet instrument est un trois axes habituellement utilisé pour les études de diffusion sur les monocristaux. L'énergie des neutrons incidents est sélectionnée par des monochromateurs focalisant dans le plan vertical soit en graphite (002) pour les neutrons non polarisés, soit en alliage de Heusler pour les neutrons polarisés. L'analyseur est constitué par le même matériau.

Les spectres inélastiques sont mesurés pour différentes valeurs du vecteur de diffusion  $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ . Le multidétecteur en  $^3\text{He}$  donne accès à une plage d'angles de diffusion qui s'étend de  $-70^\circ < 2\theta < 120^\circ$ . Un cryostat orange permet d'accéder à des températures de jusqu'à 1,5 K.

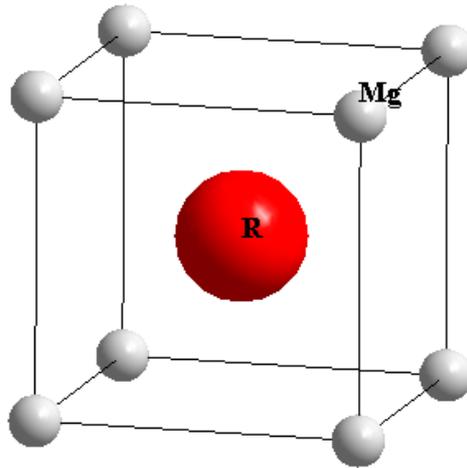
***Bibliographie***

1. Amara M, Morin P., *X-ray scattering by rare-earth multipoles in multiaxial structures*. Journal of Physics: Condensed Matter **10**, 1998: p. 9875-9888.
2. Stevens, K.W.H., *Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions*. Proc. Phys. Soc, 1952.
3. Amara M, Luca S.E., Galéra R.M, *Magnetic structures and X-ray 4f multipolar scattering in cubic systems*. Journal of Physics: Condensed Matter **13**, 2001 : p. 9621-9634.
4. Rossat-Mignod, J., *Magnetic structures*, in *Neutron scattering in condensed matter research*, K. Sköld and D.L. Price, Editors. 1986, Academic Press: New York.
5. Bacon, G.E., *Neutron Diffraction*. 1962: Oxford University Press.
6. Carvajal, J.R., *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B **192**, 1993 : p. 55-69.
7. Rietveld, H.M., *Line profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinement*. Acta Crystallografica **22**, 1967 : p. 151.

## **Chapitre IV**

### **Etude de la diffraction multipolaire des rayons X dans des composés de la série RMg**

Les composés intermétalliques de la série RMg cristallisent dans la structure cubique simple de type CsCl. La maille élémentaire de cette structure est schématisée sur la figure IV.1 : l'atome de terre rare est sur le site  $[1/2 \ 1/2 \ 1/2]$  alors que le magnésium occupe le site  $[0 \ 0 \ 0]$ .



*Fig.IV.1. Structure cristalline de type CsCl.*

En raison de la haute symétrie et de la simplicité de leur structure cristalline, les composés de type CsCl se sont avérés être des systèmes « modèles » pour la compréhension des couplages entre moments multipolaires dans les composés intermétalliques à base de terres rares. L'existence d'un ordre purement ferroquadrupolaire a été mise en évidence pour la première fois dans le composé TmZn [1]. D'autres systèmes pour lesquels les interactions quadrupolaires restent d'un ordre de grandeur inférieur à l'échange bilinéaire, offrent de nombreuses illustrations des effets de la coexistence entre ces deux types de couplages. Par exemple la description quantitative des diagrammes de phases magnétiques de NdZn a été à l'origine de l'extension du modèle de champ moyen périodique [2, 3, 4] aux interactions quadrupolaires [5, 6]. C'est enfin sur le composé NdMg, que l'ordre antiferroquadrupolaire a été observé de manière directe par diffraction des rayons X [7].

Le choix de NdMg a été motivé par plusieurs raisons. L'état d'ordre antiferroquadrupolaire est caractérisé par une périodicité des quadrupôles différente de celle de la maille cristallographique. Par conséquent les satellites attendus lors d'une expérience de diffraction des rayons X apparaissent à des nœuds du réseau réciproque interdits par la structure. Néanmoins la démonstration de faisabilité pouvait être grandement facilitée par la connaissance de la périodicité des quadrupôles, ce qui était cas pour NdMg. En effet, dans la phase basse température de NdMg, à la structure magnétique double  $\vec{k}$  ( $\vec{k} \in \langle 1/2 0 0 \rangle$ ) avec les moments le long des axes binaires, est associée une structure quadrupolaire dans laquelle la composante  $P_{xy}$  se propage avec un vecteur  $\vec{q} = [1/2 1/2 0]$ . Il s'ensuit que les satellites d'origine purement quadrupolaire ne peuvent apparaître qu'aux nœuds du réseau réciproque tels que  $\vec{Q} = [h k l] \pm [1/2 1/2 0]$  et qu'ils ne peuvent pas être confondus avec d'éventuels satellites magnétiques. Les températures de transitions magnétiques relativement élevées de NdMg ( $T_N = 61$  K, la transition état désordonné – ordonné, et  $T_R = 35$  K, entre les deux phases antiferromagnétiques) sont assez facilement accessibles sur la plupart des lignes de lumière de l'ESRF dédiées à la diffraction. Enfin la résistance à l'oxydation dans la série et la qualité des surfaces obtenues par clivage faisaient de NdMg un excellent candidat pour les premières études de diffraction multipolaire des rayons X.

Lors de la première expérience deux satellites mutipolaires ont été mesurés à  $\vec{Q} = [5/2 5/2 0]$  et  $[3/2 5/2 0]$  [7]. A ce stade, il était néanmoins nécessaire de valider complètement la technique en confirmant expérimentalement la variation en fonction de  $\sin\theta/\lambda$  de l'amplitude de diffusion quadrupolaire prévue théoriquement. D'autre part, il était important de montrer que la technique permettait d'accéder aux valeurs des composantes quadrupolaires de manière analogue à ce qui est obtenu pour les composantes magnétiques par diffraction de neutrons sur monocristal. C'est dans ce sens que nous avons poursuivi l'étude de NdMg.

En raison des relations qui existent entre la structure magnétique et la structure multipolaire induite par l'ordre magnétique, il est apparu que dans certains cas, où des ambiguïtés subsistent sur la structure magnétique, la diffraction multipolaire des rayons X était une technique alternative pour accéder à des informations déterminantes pour le choix de la structure magnétique exacte. Une telle approche peut être particulièrement intéressante lorsqu'il est difficile d'obtenir de gros monocristaux ou que le composé est très absorbant aux neutrons. C'est dans cette optique que nous avons abordé l'étude de TbMg.

## IV.1. Etude du composé NdMg

## IV.1.1. Structures multipolaires associées aux structures magnétiques dans les deux phases ordonnées de NdMg

Le composé NdMg s'ordonne antiferromagnétiquement à  $T_N = 61$  K et présente une seconde transition magnétique à  $T_R = 35$  K [8]. Une structure colinéaire avec les moments selon un axe quaternaire se stabilise entre  $T_N$  et  $T_R$ . En dessous de  $T_R$  la structure devient *double-k*, avec les moments selon des directions binaires. Sur la figure IV.2 nous présentons le diagramme de phase magnétique pour une direction quaternaire d'application du champ magnétique, ainsi que la schématisation des structures magnétiques correspondantes aux deux phases ordonnées.

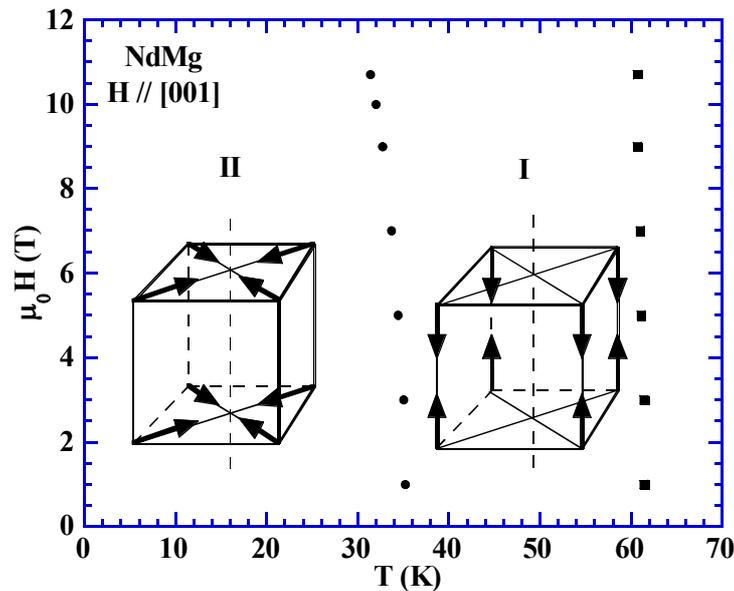


Fig. IV.2. Diagramme de phase magnétique de NdMg pour un champ appliqué selon une direction quaternaire. Les structures magnétiques des deux phases ordonnées sont représentées en inset.

En termes de séries de Fourier, les deux structures magnétiques se décrivent ainsi :

- $T_R < T < T_N$ :  $\vec{M}(\vec{R}) = \vec{m}_1 e^{i\vec{k}_1 \vec{R}}$  avec  $\vec{m}_1 = m[001]$  et  $\vec{k}_1 = [00 \ 1/2]$  (IV.1)

- $T < T_R$ :  $\vec{M}(\vec{R}) = \vec{m}_1 e^{i\vec{k}_1 \vec{R}} + \vec{m}_2 e^{i\vec{k}_2 \vec{R}}$  (IV.2)

avec  $\vec{m}_1 = m \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} \ 00 \right]$ ;  $\vec{k}_1 = \left[ \frac{1}{2} \ 00 \right]$  et  $\vec{m}_2 = m \left[ 0 \ \frac{1}{\sqrt{2}} \ 0 \right]$ ;  $\vec{k}_2 = \left[ 0 \ \frac{1}{2} \ 0 \right]$ .

$m$  étant l'amplitude du moment magnétique.

Le modèle développé dans le chapitre II.2 permet d'exprimer les moments multipolaires à partir des composantes du moment magnétique.

Dans la phase I (haute température) les moments magnétiques s'alignent selon une direction quaternaire et par conséquent la seule représentation qui intervient est la  $\Gamma_3$  ( $\gamma$ ). D'après le tableau II.2 les seules composantes non nulles des moments multipolaires sont :

$$\begin{aligned} \langle O_2^0 \rangle_j &= 2c_2^\gamma m_z^2 = \langle O_2^0 \rangle_0 \\ \langle O_4^{\gamma,1} \rangle_j &= 2c_4^\gamma m^2 m_z^2 = 2c_4^\gamma m_z^4 = \langle O_4^{\gamma,1} \rangle_0 \\ \langle O_6^{\gamma,1} \rangle_j &= 2c_6^\gamma m^4 m_z^2 = 2c_6^\gamma m_z^6 = \langle O_6^{\gamma,1} \rangle_0 \end{aligned} \quad (IV.3)$$

La structure multipolaire qui se développe présente des composantes de Fourier uniquement en centre de zone (type ferroquadrupolaire). Les couplages magnétoélastiques déterminent un abaissement de symétrie du mode quadratique, le mode  $\varepsilon_1^\gamma$ . D'après les équations II.2, en se restreignant à l'ordre des quadrupoles, on relie directement la déformation du mode au moment quadrupolaire :

$$\varepsilon_1^\gamma = \frac{B^\gamma}{C_0^\gamma} \langle O_2^0 \rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} (\lambda_{//} - \lambda_{\perp}) \quad (IV.4)$$

$\lambda_{//}$  et  $\lambda_{\perp}$  sont les élongations relatives parallèle et perpendiculaire à l'axe quatre de la structure quadratique. Pour cette phase la mesure du mode de magnétostriction spontanée permettra d'accéder à la composante quadrupolaire active dans la déformation.

En dessous de  $T_R$ , phase II, les moments magnétiques s'alignent selon deux directions binaires (éq. IV.2). Les seules composantes multipolaires non nulles sont (cf. tableau II.3):

$$\bullet \text{ dans la représentation } \Gamma_3 : \begin{cases} \langle O_2^0 \rangle_j = -c_2^\gamma m^2 = \langle O_2^0 \rangle_0 \\ \langle O_4^{\gamma,1} \rangle_j = \frac{5}{2} c_4^\gamma m^4 = \langle O_4^{\gamma,1} \rangle_0 \\ \langle O_6^{\gamma,1} \rangle_j = -\frac{1}{4} c_6^\gamma m^6 = \langle O_6^{\gamma,1} \rangle_0 \end{cases} \quad (\text{IV.5})$$

$$\bullet \text{ dans la représentation } \Gamma_5 : \begin{cases} \langle P_{xy} \rangle_j = \frac{c_2^\varepsilon}{2} m^2 e^{i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \cdot \vec{R}_j} = \langle P_{xy} \rangle_0 e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} & \vec{q} = \left[ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right] \\ \langle O_4^{\varepsilon,1} \rangle_j = -\frac{2}{3} c_4^\varepsilon m^4 e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} = \langle O_4^{\varepsilon,1} \rangle_0 e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \\ \langle O_6^{\varepsilon_1,1} \rangle_j = \frac{c_6^{\varepsilon_1}}{2} m^6 e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} = \langle O_6^{\varepsilon_1,1} \rangle_0 e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \\ \langle O_6^{\varepsilon_2,1} \rangle_j = -\frac{c_6^{\varepsilon_2}}{2} m^6 e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} = \langle O_6^{\varepsilon_2,1} \rangle_0 e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \end{cases} \quad (\text{IV.6})$$

Ici aussi les termes appartenant à la représentation  $\Gamma_3$  se propagent en centre de zone. Ils déterminent, comme précédemment, un abaissement de symétrie quadratique. Par contre les termes appartenant à la représentation  $\Gamma_5$  se propagent selon  $\vec{q} = \left[ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right]$  dans le plan  $(xy)$ . La nouvelle périodicité de charge doit donner lieu à des satellites de diffraction des rayons X aux positions :  $\vec{Q} = [hkl] \pm \left[ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right]$ , où  $[hkl]$  est un vecteur du réseau réciproque.

### IV.1.2. Mesures en centre de zone : études dilatométriques

#### IV.1.3.1. Mesures de la parastriction

La parastriction en mode quadratique, H // [0 0 1], a été mesurée sur un échantillon monocristallin de forme sphérique. Il a été orienté et collé de telle sorte que le plan horizontal (plan du champ magnétique) contient deux axes d'ordre quatre. Il est alors possible de mesurer les élongations parallèle et perpendiculaire au champ appliqué par une rotation de la cellule de 90° autour de l'axe vertical. Sur la figure IV.3 nous présentons la variation thermique de  $\frac{H}{\sqrt{\lambda_{||} - \lambda_{\perp}}}$  pour la symétrie quadratique.  $\lambda_{||}$  et  $\lambda_{\perp}$  sont les élongations relatives mesurées respectivement parallèlement et perpendiculairement à la direction d'ordre quatre d'application du champ.

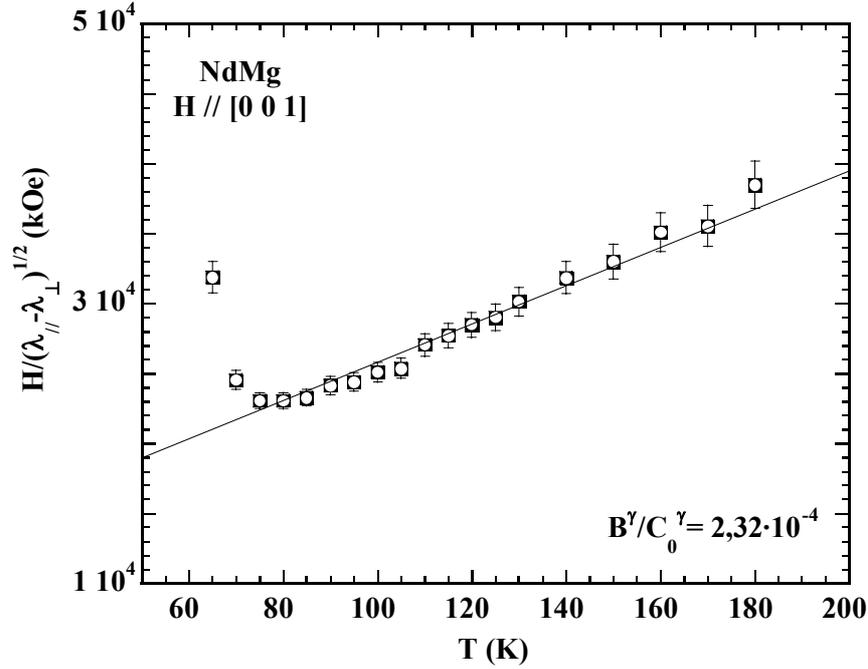


Fig. IV.3. Courbe de parastriction du mode quadratique.

Les points expérimentaux varient linéairement avec la température pour  $T > 80$  K. En dessous de 80 K la déviation à la linéarité est probablement due aux corrélations magnétiques près de  $T_N$ .

Pour le mode de déformation quadratique  $\lambda_{||}$  et  $\lambda_{\perp}$  sont reliées au champ appliqué par la relation suivante [9]:

$$\frac{H}{\sqrt{\lambda_{||} - \lambda_{\perp}}} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/4} \cdot \left(\frac{C_0^{\gamma}}{B_2^{\gamma}}\right)^{1/2} \cdot |\chi_Q|^{-1/2}$$

où  $\chi_Q$  est la susceptibilité quadrupolaire qui couple les opérateurs quadrupolaires et le champ magnétique. Son expression, donnée dans la référence [9], est :

$$\chi_Q = g_J^2 \mu_B^2 \frac{C_Q T}{6(T - \theta_P)^2 (T - \theta_Q^*)}$$

$C_Q$  est la constante de Curie quadrupolaire et  $\theta_P$  et  $\theta_Q^*$  sont respectivement la température de Curie paramagnétique et quadrupolaire. A haute température  $\chi_Q^{-1/2}$  suit une loi du type Curie

Weiss [9], la pente de la droite permettant d'accéder à  $\frac{B^\gamma}{C_0^\gamma}$ . L'intersection de cette droite avec l'axe des températures donne la valeur de la température « paraquadrupolaire »,  $\theta_Q$ , définie comme  $\theta_Q = \theta_p + \frac{1}{2}\theta_Q^*$  [9]. La pente expérimentale est trouvée de l'ordre de 136 kOe/K (ligne continue sur la figure). Cette pente conduit à une valeur de  $\theta_Q$  de -90 K et  $\frac{B^\gamma}{C_0^\gamma}$  de l'ordre de  $2,32 \cdot 10^{-4}$ . La valeur très négative de  $\theta_Q$  met clairement en évidence une incohérence dans les déductions expérimentales. La valeur de  $\theta_p$  dans NdMg étant de l'ordre de -12 K [8], cela conduit à une valeur de  $\theta_Q^*$  très peu vraisemblable. Si on remarque que les effets de parastriction sont très faibles, de l'ordre de  $10^{-6}$ , ce désaccord peut s'expliquer par l'existence de contraintes internes. Ces effets parasites peuvent être de même ordre de grandeur que la déformation induite par le champ dans la gamme de température considérée.

#### IV.1.2.2. Mesures de magnétostriction dans le domaine d'ordre

Comme nous l'avons vu plus haut les deux structures magnétiques de NdMg conduisent à une déformation de la structure cristallographique du mode quadratique. Les déformations associées à chaque structure magnétique sont présentées sur la figure IV.4. La déformation dans chacune des phases préservant un seul axe quaternaire, chaque phase présentera trois domaines qui contribueront à la magnétostriction totale. Dans la phase I, les trois domaines magnétiques sont :  $\mathcal{O}_x$ ,  $\mathcal{O}_y$  et  $\mathcal{O}_z$  dans lesquels les moments sont alignés respectivement selon  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ . Dans la phase II, les trois domaines magnétiques sont :  $\mathcal{O}_{xy}$ ,  $\mathcal{O}_{xz}$  et  $\mathcal{O}_{yz}$  et correspondent respectivement à des moments magnétiques dans les plans  $xy$ ,  $xz$  et  $yz$ .

Pour déterminer la magnétostriction spontanée, il faut connaître la distribution en domaines de l'échantillon. Ceci est a priori impossible sauf à imposer soi-même cette distribution. Dans un antiferromagnétique la susceptibilité magnétique est maximale lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à la direction des moments magnétiques. Il est alors possible de favoriser certains domaines en choisissant judicieusement la direction d'application d'un champ externe.

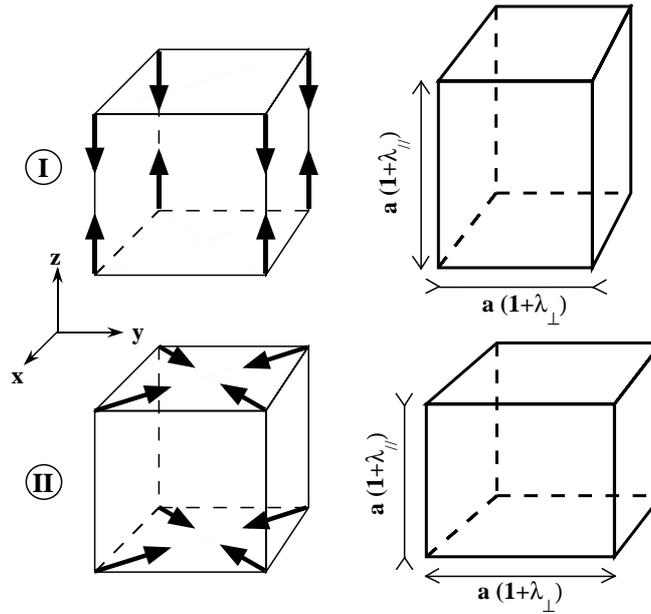


Fig. IV.4. Structures magnétiques de NdMg (à gauche) et déformations de mode quadratique correspondantes (à droite).

Les mesures de magnétostriction ont été effectuées sur la même bille que les mesures de parastriction. Elle a été collée de telle sorte que la capacité soit sensible à l'élongation selon  $[0\ 0\ 1]$ . Son orientation est telle que les directions  $[0\ 0\ 1]$  et  $[1\ 1\ 0]$  appartiennent au plan horizontal (celui du champ appliqué) (fig. IV. 5). Dans ces conditions, pour les deux valeurs,  $\alpha=0^\circ$  et  $\alpha=90^\circ$ , de l'angle de la cellule, le champ est appliqué selon  $[0\ 0\ 1]$  et  $[1\ 1\ 0]$ . La magnétostriction a été mesurée sous des champs de 2 T, 4 T et 6 T.

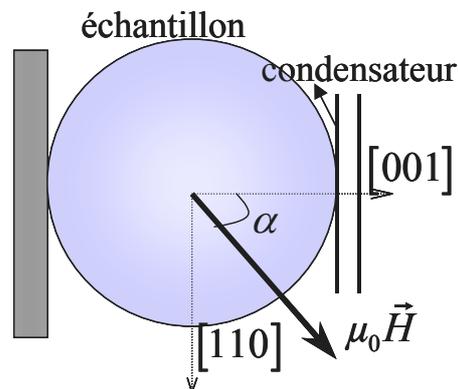


Fig. IV.5. Illustration du collage de l'échantillon pour les mesures de magnétostriction de NdMg.

Phase I

Pour  $\mathbf{H} // [0\ 0\ 1]$ ,  $\alpha = 0^\circ$ , le champ magnétique va favoriser les domaines  $\mathcal{D}_x$  et  $\mathcal{D}_y$  dans lesquels la direction des moments magnétiques est perpendiculaire au champ. Ceux ci contribuent de manière équivalente à l'élongation  $\lambda_\perp$ , l'élongation perpendiculaire à l'axe d'ordre quatre de la structure quadratique, mesurée selon  $[0\ 0\ 1]$ .

Pour  $\mathbf{H} // [1\ 1\ 0]$ ,  $\alpha = 90^\circ$ , le champ magnétique sélectionne le seul domaine  $\mathcal{D}_z$  et selon la direction  $[0\ 0\ 1]$  on mesure  $\lambda_\parallel$ .

Phase II

Pour  $\mathbf{H} // [0\ 0\ 1]$ ,  $\alpha = 0^\circ$ , le champ magnétique sélectionne le domaine  $\mathcal{D}_{xy}$ , dont les moments lui sont perpendiculaires. L'élongation mesurée selon  $[0\ 0\ 1]$  correspond alors à  $\lambda_\parallel$ .

Pour  $\mathbf{H} // [1\ 1\ 0]$  ( $\alpha = 90^\circ$ ), aucun domaine n'a les moments magnétiques perpendiculaires au champ appliqué. Cependant, les moments des domaines  $\mathcal{D}_{xz}$  et  $\mathcal{D}_{yz}$  font un angle de  $45^\circ$  avec la direction du champ magnétique. Le champ sélectionne alors ces deux domaines qui contribuent également à l'élongation  $\lambda_\perp$  mesurée selon  $[0\ 0\ 1]$ .

L'effet de sélection des domaines dans les phases I et II pour les deux directions d'application du champ magnétique est résumé dans le tableau IV.1.

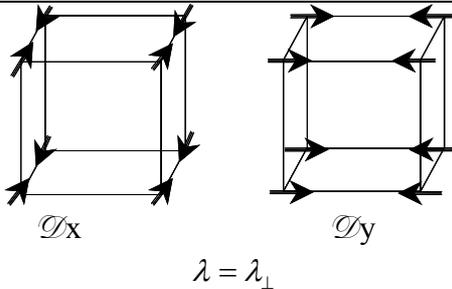
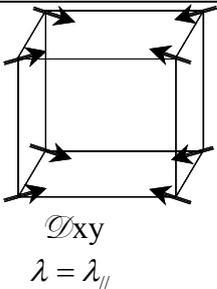
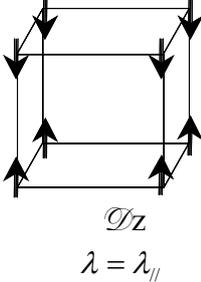
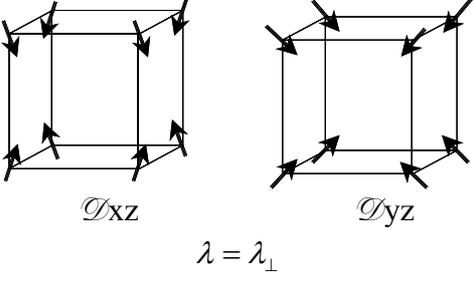
	<i>Phase I</i>	<i>Phase II</i>
$\mathbf{H} // [001]$	 <p style="text-align: center;"><math>\lambda = \lambda_\perp</math></p>	 <p style="text-align: center;"><math>\lambda = \lambda_\parallel</math></p>
$\mathbf{H} // [110]$	 <p style="text-align: center;"><math>\lambda = \lambda_\parallel</math></p>	 <p style="text-align: center;"><math>\lambda = \lambda_\perp</math></p>

Tableau IV.1. Domaines sélectionnés pour le champ appliqué selon  $[0\ 0\ 1]$  et  $[1\ 1\ 0]$  et identification de l'élongation  $\lambda$  mesurée pour les phases I et II de NdMg.

Sur la figure IV.6. nous présentons la différence  $\lambda_{//} - \lambda_{\perp}$  caractéristique du mode quadratique, obtenue pour les différents champs appliqués. L'amplitude de la courbe sous 2 T est nettement inférieure à celles des autres courbes, ce qui signifie que la valeur du champ magnétique est encore insuffisante pour une sélection complète des domaines. Ceci est confirmé par les courbes sous 4 T et 6 T qui sont presque identiques. La légère différence entre ces deux courbes est probablement due à la magnétostriction forcée.

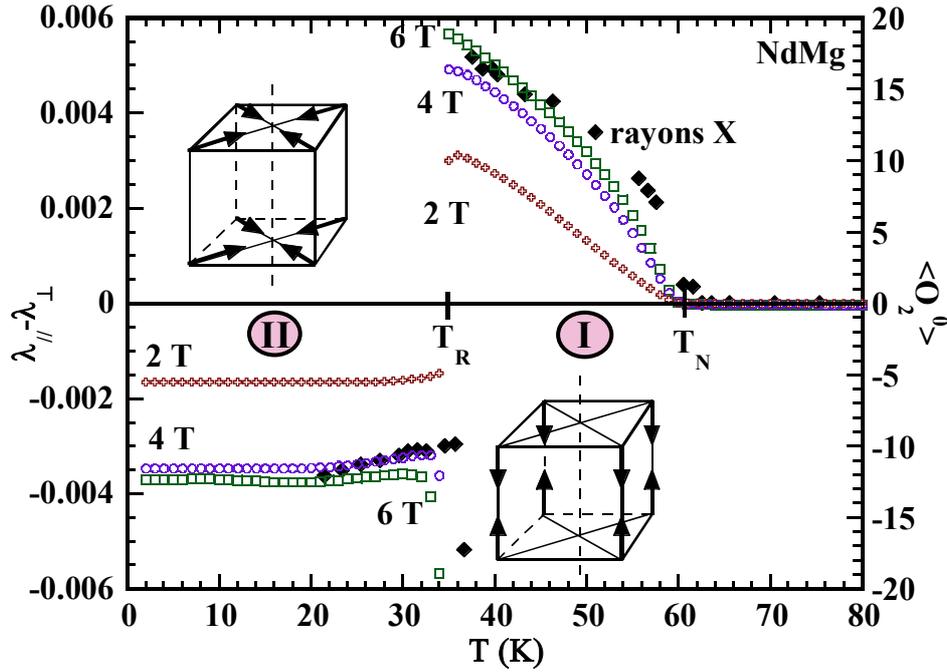


Fig. IV.6. Courbes de magnétostriction du mode quadratique pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué. Les points noirs représentent les résultats des mesures de diffraction des rayons X

En utilisant la relation IV.4 nous avons déduit la valeur du moment quadrupolaire  $\langle O_2^0 \rangle$  dans chacune des phases à partir des courbes de magnétostriction spontanée. Sur la figure IV.6, l'échelle de droite donne les valeurs du moment quadrupolaire  $\langle O_2^0 \rangle$ , calculées avec  $B^{\gamma} / C_0^{\gamma} = 2,32 \cdot 10^{-4}$ , valeur déduite de mesures de parastriction.

Les signes de la magnétostriction spontanée dans chaque phase sont en accord avec les signes attendus de  $\langle O_2^0 \rangle$ , positif en phase I, négatif en phase II (éq. IV.3 et IV.5).

Ces courbes sont à comparer avec celle obtenue à partir des mesures de diffraction des rayons X sur un monocristal. Ces mesures ont été effectuées au Laboratoire Louis Néel, sur un dispositif à anode tournante. La valeur de  $(\lambda_{//} - \lambda_{\perp})$  a été déduite par l'analyse du

dédoublage de la raie [0 0 4] en fonction de la température. On observe que la courbe à 4 T est presque identique avec celle déduite des mesures de diffraction des rayons X. Ceci signifie qu'une fois la sélection en domaines achevée, la technique macroscopique est en parfait accord avec la technique microscopique, de diffraction des rayons X.

### ***IV.1.3. Mesures en bord de zone : diffraction multipolaire des rayons X***

Une première série de mesures de diffraction multipolaire des rayons X avait confirmé l'existence des satellites associés à  $\vec{q} = \left\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right\rangle$  dans la phase II de NdMg [7]. L'amplitude de diffusion multipolaire de l'ion Nd<sup>3+</sup> étant la plus faible parmi les terres rares, l'intensité des satellites est très faible. Le temps d'acquisition d'un spectre étant de l'ordre de 20 min/point pour un moniteur de 10<sup>8</sup> coups/sec, seulement deux réflexions ont pu être mesurées, [5/2 5/2 0] et [3/2 5/2 0], au cours de la première expérience.

Nous avons effectué une nouvelle série de mesures afin de vérifier la dépendance en  $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$  de l'amplitude de diffusion multipolaire. L'expérience a été réalisée sur la ligne BM2. Une longueur d'onde de  $\lambda = 0,8952 \text{ \AA}$  a été choisie de manière à être loin d'un seuil d'absorption des deux éléments. La surface irradiée de l'échantillon est une surface naturelle de clivage, perpendiculaire à un axe quaternaire ([1 0 0] dans ce qui suit). Cette surface contient les deux autres axes d'ordre quatre, qui sont [0 0 1] et [0 1 0]. L'échantillon a été orienté et collé de manière à ce que la direction [1 1 0], qui fait un angle de 45° avec la surface, soit alignée selon l'axe  $\phi$  du goniomètre. Le plan de diffraction vertical est alors le plan défini par les directions [1 0 0] et [0 1 0]. Cette géométrie permet d'accéder aux réflexions du type  $(h k 0)$  avec  $h$  et  $k$  positifs et donc aux réflexions multipolaires du domaine  $\mathcal{D}_{xy}$ . Ces réflexions sont attendues aux positions  $\vec{Q} = [hk0] \pm \left[ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right]$ . Les pics multipolaires ayant une intensité très faible, il est important de construire une matrice d'orientation fiable. Il faut en effet distinguer les raies de charge principales du domaine  $\mathcal{D}_{xy}$ . En cela nous avons été aidés par la forte déformation quadratique dans la phase II qui a permis d'isoler proprement les réflexions principales associées à chaque domaine. Pour la plaquette utilisée le domaine  $\mathcal{D}_{xy}$  est clairement minoritaire.

La recherche des satellites a été réalisée à  $T = 18,5$  K pour les positions suivantes  $[1/2 \ 1/2 \ 0]$ ,  $[3/2 \ 3/2 \ 0]$ ,  $[5/2 \ 3/2 \ 0]$ ,  $[5/2 \ 5/2 \ 0]$ ,  $[7/2 \ 3/2 \ 0]$  et  $[7/2 \ 7/2 \ 0]$ . Afin d'obtenir l'intensité intégrée de ces réflexions nous avons réalisé des  $(h \ k)$  scans parallèles à la direction  $[1 \ 1 \ 0]$ , centrés sur des positions  $\left[ \frac{2n+1}{2} \ \frac{2m+1}{2} \ 0 \right]$ . Pour calibrer ces intensités le même type de scans a été mesuré pour les deux réflexions de charge principales de part et d'autre du satellite considéré,  $[n \ m \ 0]$  et  $[n+1 \ m+1 \ 0]$ . Comme le montre la figure IV.7 aucune intensité notable n'est observée aux positions  $[1/2 \ 1/2 \ 0]$  et  $[7/2 \ 7/2 \ 0]$ . Pour toutes les autres positions qui correspondent à des valeurs intermédiaires de  $\sin\theta/\lambda$  des pics multipolaires bien définis sont mesurés. Le même type de collecte effectuée dans le domaine paramagnétique, à 73 K, confirme la disparition des satellites (fig. IV.8).

A partir des intensités intégrées nous avons déterminé les amplitudes de diffusion des différentes réflexions multipolaires. Nous avons vu dans le chapitre II que les multipoles d'ordre 4 et 6 contribuent à la diffraction multipolaire aux mêmes positions que les quadrupoles. Leur contribution est a priori faible par rapport à la contribution quadrupolaire. Dans la suite de l'analyse nous nous limiterons donc à l'ordre des quadrupoles. L'amplitude de diffusion quadrupolaire,  $A_2(\vec{Q})$ , est égale à (cf. tableau III.2):

$$A_2(\vec{Q}) = \alpha_J F_2(\vec{Q}) \cdot \frac{6hk}{h^2 + k^2 + l^2} \langle P_{xy}(\vec{q}) \rangle$$

Sur la figure IV.7 on montre la variation de  $A_2(\vec{Q}) \cdot (h^2 + k^2 + l^2) / (hk)$  avec  $\sin\theta/\lambda$ . Nous avons choisi ce type de représentation pour éliminer la dépendance de l'amplitude vis-à-vis des indices de diffraction  $(h, k, l)$ .

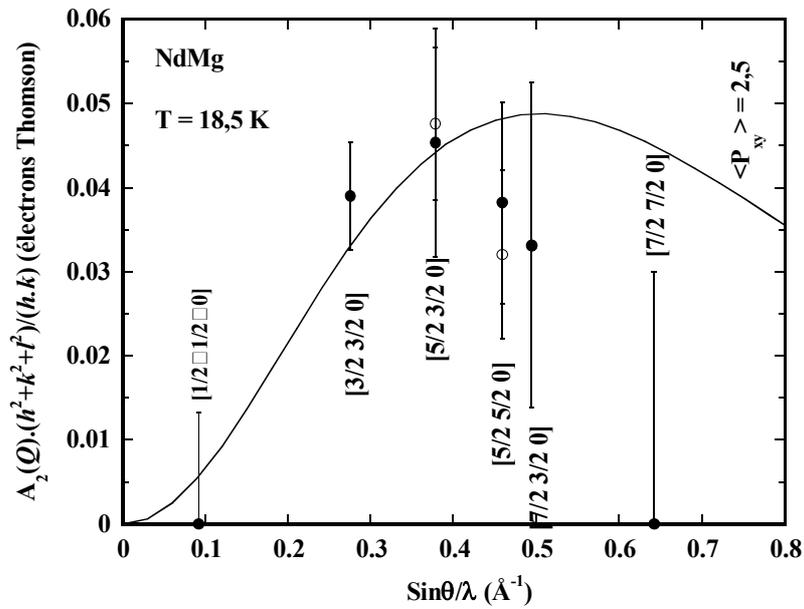


Fig. IV.7. Variation de  $A_2(\vec{Q}) \cdot (h^2 + k^2 + l^2) / (hk)$  avec  $\sin\theta/\lambda$ . Les points noirs représentent les résultats de notre dernière expérience et les points blancs, ceux de la première expérience. La ligne représente le calcul avec  $\langle P_{xy} \rangle = 2,5$ .

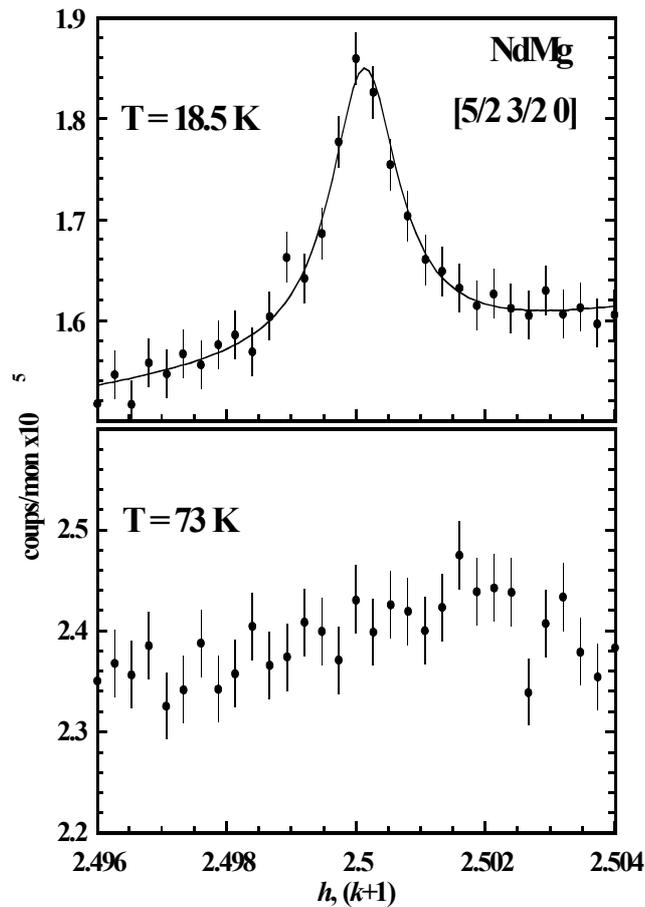


Fig. IV.8. Exemple de scan en  $(h, (k+1), 0)$  autour de la raie multipolaire  $Q = [5/2 3/2 0]$  à deux températures :  $T = 18,5$  K et  $T = 73$  K.

Nous avons essayé de reproduire cette variation, pour différentes valeurs de  $\langle P_{xy} \rangle$ , le meilleur accord étant obtenu pour  $\langle P_{xy} \rangle = 2,5 \pm 0,5$ . Malgré les barres d'erreurs très grandes, le comportement de l'amplitude de diffusion quadrupolaire expérimentale est relativement en bon accord avec celui du facteur de forme quadrupolaire,  $\alpha_j F_2(\vec{Q})$  [10]. L'amplitude expérimentale semble s'annuler lorsque  $\sin \theta/\lambda$  tend vers zéro et elle présente un maximum à une valeur intermédiaire de  $\sin \theta/\lambda$ . Toutefois ce maximum est observé à des valeurs de  $\sin \theta/\lambda$  inférieures à ce qui est prévu par le calcul,  $\sin \theta/\lambda \cong 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ . Il est important de noter ici qu'il est difficile de mesurer avec précision les intensités intégrées par diffraction des rayons X sur des cristaux massifs. D'une part les X pénètrent peu dans le volume, d'autre part les désorientations du cristal, même faibles, font que le faisceau n'irradie pas toujours le même volume pour des réflexions différentes. A ce problème s'ajoute le fait que les intensités quadrupolaires ont été calibrées à l'aide des réflexions de charge principales,  $10^5$  fois plus intenses, et pour lesquelles nous n'avons pas tenu compte des phénomènes d'extinction qui peuvent les affecter. Il est donc très probable que la détermination des amplitudes de diffusion soit entachée d'erreurs, ce qui expliquerait aisément le désaccord entre le calcul et l'expérience. Un autre argument pourrait aussi expliquer ce désaccord. En effet le calcul du facteur de forme quadrupolaire a été obtenu à partir des fonctions d'ondes Hartree- Fock non relativistes. Les effets relativistes sur les fonctions d'ondes 4f, donnent une distribution spatiale plus élargie de celles-ci ce qui conduit au déplacement du facteur de forme vers des valeurs plus petites de  $\sin \theta/\lambda$  [11].

#### ***IV.1.4. Description des propriétés dans le domaine d'ordre par le calcul***

Nous venons de voir que les mesures de la magnétostriction spontanée et de la diffraction multipolaire permettaient d'accéder à des valeurs quantitatives des composantes quadrupolaires actives en centre de zone ou en bord de zone. Dans le but de valider complètement ces deux techniques, il faut confronter les résultats avec ceux obtenus à l'aide de la modélisation en champ moyen périodique. L'ingrédient primordial pour cette modélisation est la connaissance du champ cristallin.

IV.1.4.1. Détermination du champ cristallin

Pour déterminer le schéma de champ électrique cristallin, des mesures de diffusion inélastique des neutrons ont été effectuées sur le spectromètre à temps de vol IN4. L'échantillon est un polycristal de  $\text{Nd}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{Mg}$ . La dilution du néodyme par le lanthane est nécessaire pour réduire la température d'ordre élevée du NdMg.

Les mesures d'aimantation sur le composé dilué montrent qu'il n'y a pas d'ordre magnétique jusqu'à  $T = 1,6$  K, limite en température de nos mesures. L'inverse de la susceptibilité magnétique, déduite des plots d'Arrot, présente une déviation non négligeable par rapport à la droite de Curie-Weiss en dessous de 50 K (fig. IV.9).

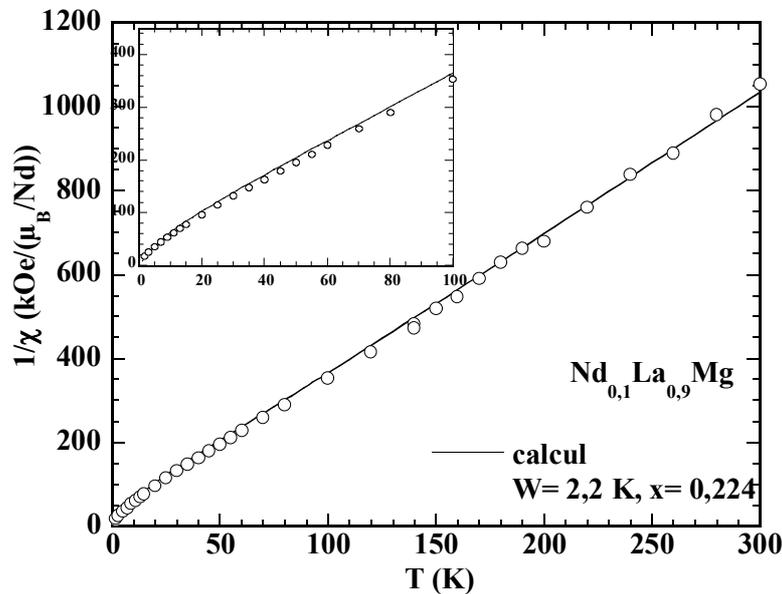


Fig. IV.9. L'inverse de la susceptibilité magnétique du premier ordre dans  $\text{Nd}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{Mg}$  confrontée au calcul obtenu pour les paramètres de champ cristallin donnés sur la figure.

Les spectres ont été obtenus pour deux énergies incidentes :  $E_i = 12,1$  meV ( $\lambda_1 = 2,6$  Å) et  $E_i = 67,6$  meV ( $\lambda_2 = 1,1$  Å), entre 10 K et 50 K.

La contribution des phonons a été mesurée sur un échantillon de LaMg : deux pics de phonons sont observés à 8,5 meV et 23,9 meV (fig. IV.10).

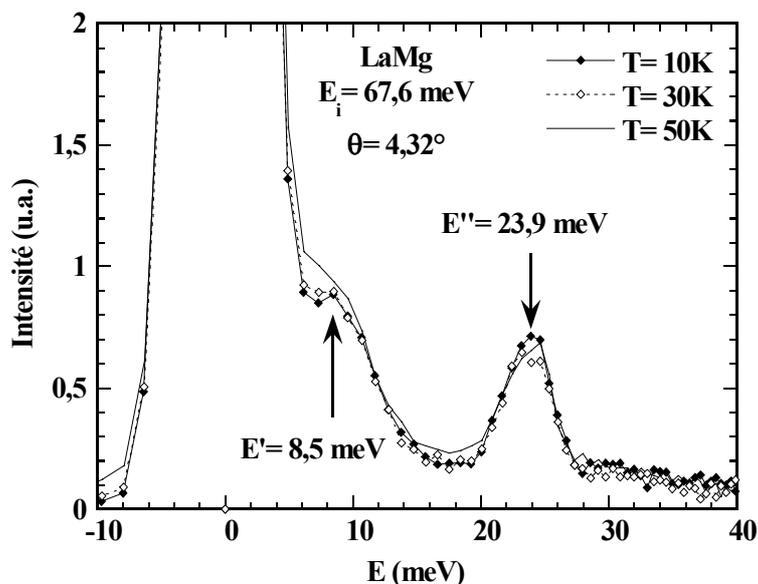


Fig. IV.10. Spectres de diffusion inélastique des neutrons mesurés sur LaMg à différentes températures.

Les spectres mesurés sur  $\text{Nd}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{Mg}$  montrent à basse température l'existence de deux excitations à :  $E_1 = 3,34 \text{ meV}$  et  $E_2 = 16 \text{ meV}$  (fig. IV.11 et IV.12).

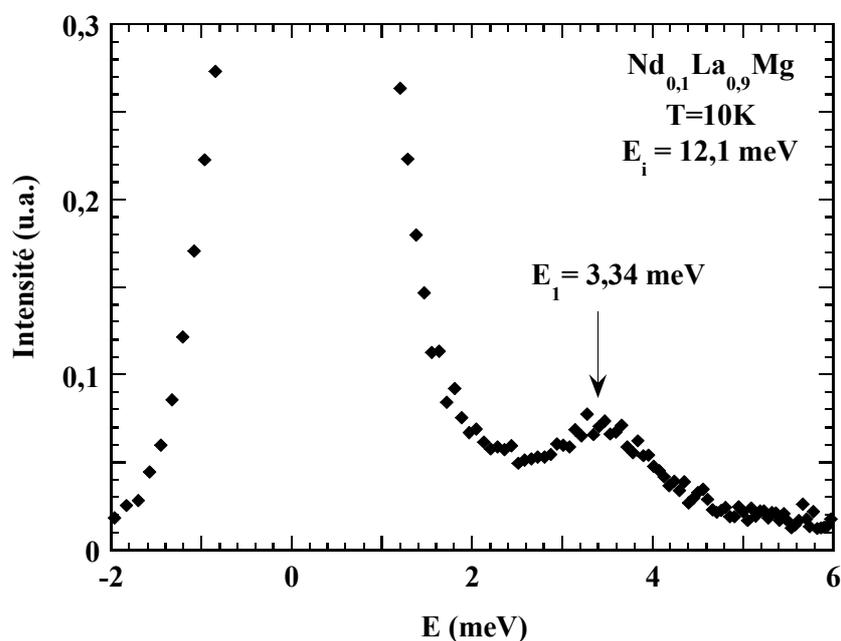


Fig. IV.11. Spectre de diffusion inélastique mesuré à  $T = 10 \text{ K}$ , pour une énergie des neutrons incidents  $E_i = 12,1 \text{ meV}$ , à l'angle de diffusion  $\theta = 4,32^\circ$ .

La nature magnétique de ces deux pics est confirmée par leur comportement vis-à-vis de la température et de l'angle de diffusion. En effet, à cause de la diminution du facteur de

forme magnétique avec l'augmentation de l'angle de diffusion, le signal magnétique doit diminuer aussi. Ceci est effectivement observé en comparant les diagrammes mesurés à différents angles de diffusion. La dépendance thermique du signal inélastique est compatible avec des transitions à partir du niveau fondamental vers les niveaux excités, car il diminue avec l'augmentation de la température (figure IV.12). Aucune autre excitation n'est observée lorsque la température augmente.

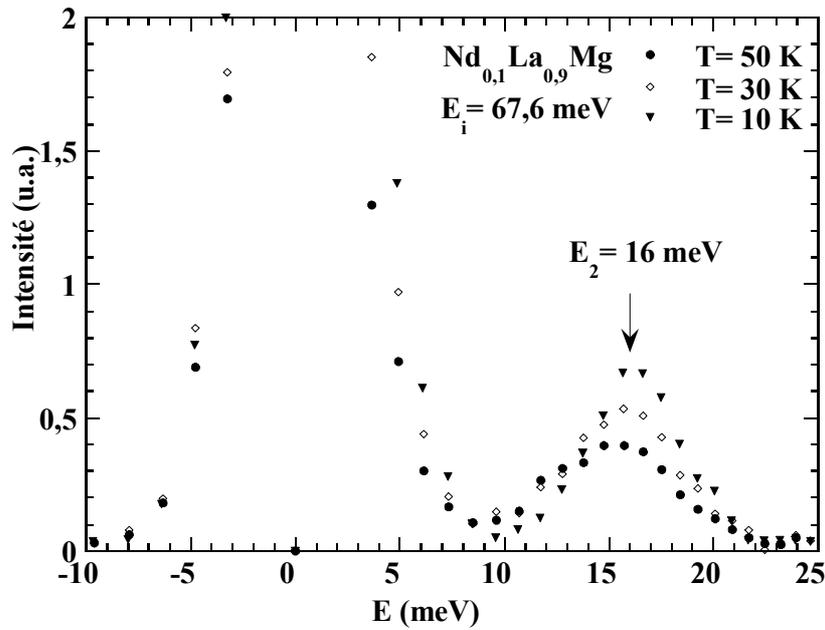


Fig. IV.12. Dépendance thermique du pic inélastique à 16 meV.

Avec ces deux excitations, et en accord avec le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Nd}^{+3}$ , calculé par Lea, Leask et Wolf [12] (fig. IV.13) quatre schémas de champ cristallin, précisés dans le tableau IV.2, peuvent être retenus.

$W$	$x$	$A_4 \langle r^4 \rangle$	$A_6 \langle r^6 \rangle$	$\Gamma_6$ (K)	$\Gamma_8^{(1)}$ (K)	$\Gamma_8^{(2)}$ (K)
2,2 K	0,224	-28,21 K	-17,83	0	38,6	186,3
3,06 K	0,482	-84,44 K	-16,55	38,5	0	186
-3,32 K	0,747	141,98 K	8,774	38,7	186,1	0
-2,73 K	0,94	146,92 K	1,711	0	186,4	38,8

Tableau IV.2. Valeurs des paramètres de CEC compatibles avec les excitations observées et énergies correspondantes des différents niveaux.

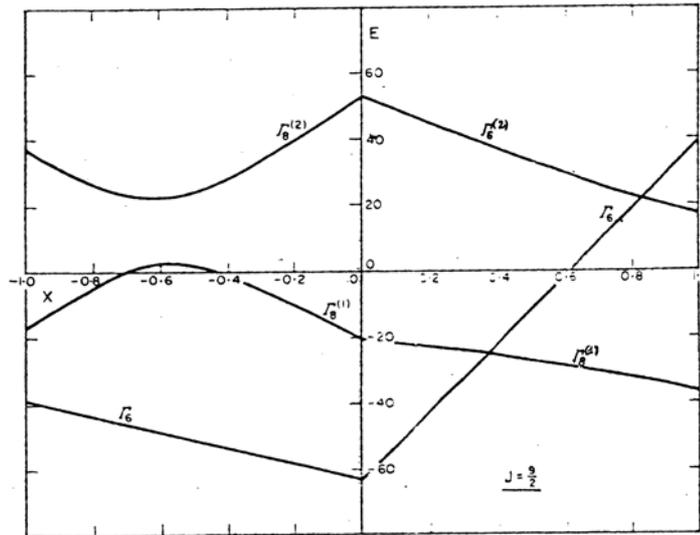


Fig. IV.13. Niveaux d'énergies, d'après Lea, Leask et Wolf [12] pour l'ion  $Nd^{3+}$ .

Nous avons calculé la susceptibilité magnétique du premier ordre à l'aide de ces différents schémas, en utilisant le formalisme donné dans Morin et Schmitt [13]. Le seul accord satisfaisant entre le calcul et l'expérience est obtenu pour  $W = 2,2$  K et  $x = 0,224$  (ou  $A_4 \langle r^4 \rangle = -28,21$  K et  $A_6 \langle r^6 \rangle = -17,83$  K) (fig. IV.9), qui correspond à l'étagement des niveaux d'énergie présenté sur la figure IV.14, avec le doublet  $\Gamma_6$  fondamental.

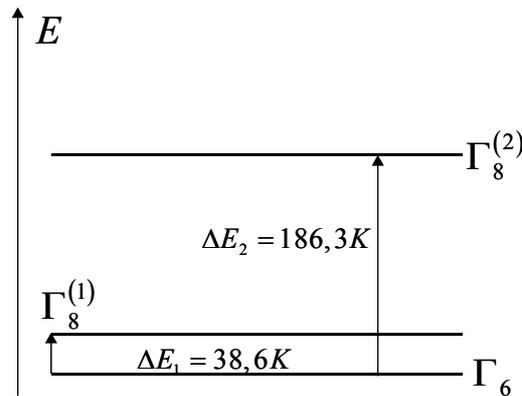


Fig. IV.14. Schéma de champ cristallin dans NdMg.

A l'aide de ce schéma nous avons aussi calculé la susceptibilité magnétique du premier ordre du composé concentré, NdMg (fig. IV.15). Ceci permet d'ajuster la valeur de la température de Curie paramagnétique. A haute température, on observe un bon accord entre le calcul et l'expérience pour  $\theta_p = -12$  K. A basse température le meilleur accord est obtenu pour  $\theta_p = -3$  K.

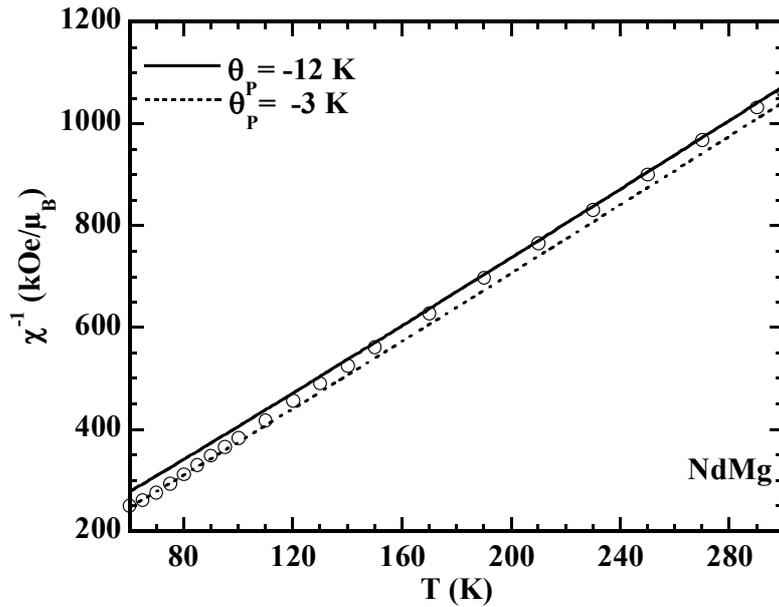


Fig. IV.15. Comparaison entre la susceptibilité expérimentale (cercles vides) et les calculs à l'aide des paramètres de champ cristallin  $W = 2,2$  K et  $x = 0,224$  et pour différentes valeurs de  $\theta_P$ .

La valeur de  $A_6 \langle r^6 \rangle$  s'inscrit dans la continuité de la série RMg, où ce paramètre prend des valeurs négatives, autour de  $-13$  K. Cependant,  $A_4 \langle r^4 \rangle$  présente de fortes variations, avec des valeurs négatives (CeMg, TmMg), mais aussi des valeurs positives (HoMg et ErMg), (tableau IV.3).

Paramètre	CeMg	<b>NdMg</b>	HoMg	ErMg	TmMg
$A_4 \langle r^4 \rangle$ (K)	-83,2	<b>-28,21</b>	+41,6	+4	-6
$A_6 \langle r^6 \rangle$ (K)	-	<b>-17,83</b>	-13,2	-10,8	-12,6

Tableau IV.3. Valeurs des coefficients du CEC dans la série RMg [14, 15, 16].

#### IV.1.4.2. Calculs en champ moyen périodique

Les calculs en champ moyen périodique ont été effectués avec un programme qui procède de manière autocohérente [5]. Après avoir déterminé les valeurs des paramètres de champ cristallin, magnétoélastiques et fixé les valeurs utiles des transformées de Fourier des

constantes d'interaction, l'hamiltonien est diagonalisé pour chacun des sites de la maille. On évalue les valeurs statistiques des opérateurs composant les champs d'interaction, en passant par la transformée de Fourier de celles ci ; les champs moyens sont calculés pour chaque site. Ce processus se répète jusqu'à la stabilisation des champs d'interaction, qui marque la convergence du calcul.

- la constante de couplage bilinéaire  $J(\vec{k})$  en bord de zone est  $J\left(\frac{1}{2}00\right)$ . Elle est déterminée à partir de la susceptibilité magnétique du premier ordre, en sachant que :

$$\frac{1}{\chi_{CEC}(T_N)} = J(\vec{k})$$

- le schéma de champ cristallin seul donne des axes ternaires de facile aimantation à  $T_N$ . Pour stabiliser un axe quaternaire de facile aimantation dans la phase I, il faut pénaliser les axes ternaires, en favorisant les *couplages quadrupolaires du mode quadratique*, via la constante de couplage quadrupolaire  $K^\gamma(0)$ . Dans cette phase c'est la seule constante de couplage quadrupolaire qui intervient, car les seuls opérateurs multipolaires qui apparaissent sont tous en centre de zone, appartenant à la représentation  $\Gamma_3(\gamma)$ . Sa valeur est ajustée pour obtenir un moment magnétique de  $2,1 \mu_B$  à  $T_R$ , valeur trouvée expérimentalement [8].

- dans la phase II, les moments multipolaires non nuls sont caractéristiques du centre de zone ( $\langle O_2^0(\vec{q}=0) \rangle$ ) mais aussi du bord de celle-ci ( $\langle P_{xy}(\vec{q}) \rangle$ ). Interviennent alors dans le calcul deux constantes quadrupolaires,  $K^\gamma(0)$  (représentation  $\Gamma_3$ , déjà déterminée), et  $K^\varepsilon\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$  (représentation  $\Gamma_5$ ). Cette dernière est ajustée pour obtenir la transition à  $T_R = 35$  K. Pour cela on vérifie l'égalité des énergies libres à  $T_R$ .

Les valeurs de tous ces paramètres étant établies, nous avons vérifié la valeur du moment magnétique à basse température. Le schéma retenu donne  $2,68 \mu_B$  à  $T = 2$  K, en bon accord avec la valeur expérimentale,  $m = 2,56 \pm 0,1 \mu_B$ , obtenue à partir des mesures de diffraction des neutrons sur poudre [8], mais légèrement supérieure.

Les valeurs des paramètres utilisées pour décrire le comportement dans le domaine d'ordre de NdMg sont regroupées dans le tableau IV.4.

Paramètre	Valeur utilisée	Détermination
(W, x)	(2,2 K , 0,224)	expérimentale : spectroscopie et susceptibilité magn.
$G_{me}^\gamma = (B^\gamma)^2 / C_0^\gamma$	11 mK	expérimentale : parastriction et constante élastique
$J(\vec{k})$	241 kOe/ $\mu_B$	$J(\vec{k}) = 1/\chi_{CEC}(T_N)$
$K^\gamma(\theta)$	-23 mK	moment magnétique $m = 2,1 \mu_B$ à $T_R = 35$ K
$K^\varepsilon(1/2 \ 1/2 \ 0)$	-275 mK	transition I - II à $T_R = 35$ K

Tableau IV.4. Paramètres utilisés pour la description des propriétés des états ordonnés de NdMg.

Les calculs en champ moyen périodique permettent de calculer la variation thermique des moments quadrupolaires  $\langle O_2^0 \rangle$  et  $\langle P_{xy} \rangle$ . Ces variations sont reportées sur la figure IV.16 ; les valeurs de  $\langle O_2^0 \rangle$  sont comparées avec le résultat des mesures de magnétostriction. Pour arriver à une bonne concordance entre les mesures de magnétostriction et le calcul de  $\langle O_2^0 \rangle$ , nous avons utilisé la valeur  $B^\gamma / C_0^\gamma = 3,8 \cdot 10^{-4}$ . Cette valeur est supérieure à la valeur trouvée à partir de mesures de parastriction ( $B^\gamma / C_0^\gamma = 2,32 \cdot 10^{-4}$ ). La détermination dans le domaine paramagnétique est clairement entachée d'erreurs. Comme nous l'avons déjà dit les effets parasites de contraintes internes influencent cette détermination. Dans la phase ordonnée la magnétostriction est très importante ( $10^{-3}$ ) et les effets « parasites » n'influencent plus les mesures. C'est pour cela que nous avons choisi de garder la valeur  $B^\gamma / C_0^\gamma = 3,8 \cdot 10^{-4}$  pour la suite de nos calculs.

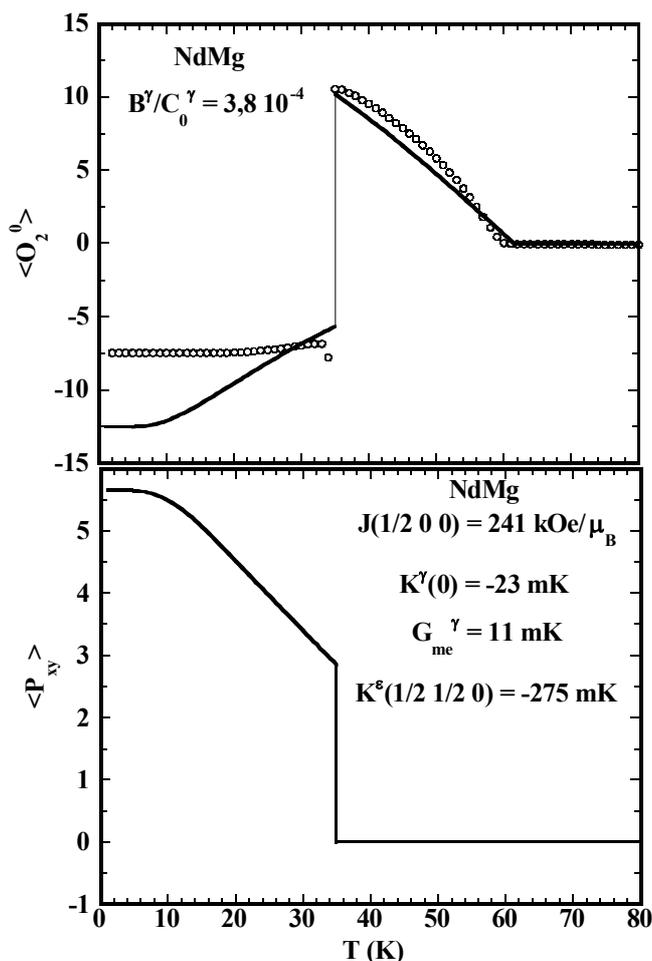


Fig. IV.16 Variation thermique des moments quadrupolaires  $\langle O_2^0 \rangle$  et  $\langle P_{xy} \rangle$  calculés. Les valeurs de  $\langle O_2^0 \rangle$  sont comparées aux mesures de magnétostriction sous  $\mu_0 H = 4 \text{ T}$  (cercles vides sur la partie haute de la figure).

Entre  $T_N$  et  $T_R$  la valeur calculée de  $\langle O_2^0 \rangle$  décrit bien les points expérimentaux, mais en dessous de  $T_R$  sa variation est plus importante que celle observée expérimentalement. Plusieurs explications peuvent être suggérées :

- l'approximation du champ moléculaire pourrait en être responsable. En effet le moment magnétique à basses températures est plus fort dans le calcul, il en va donc de même pour le champ moyen d'échange et pour les amplitudes quadrupolaires calculées.
- une contribution plus importante des termes multipolaires d'ordre quatre et six dans les couplages magnétoélastiques, à plus basses températures. En effet les calculs

montrent que les moments multipolaires d'ordre quatre et six sont non négligeables dans cette région de température.

$\langle P_{xy} \rangle$  atteint la valeur de 5,5 à  $T = 2$  K, il décroît avec l'augmentation de la température pour s'annuler à  $T_R = 35$  K. A 18,5 K sa valeur est autour de 4,5. Cette valeur est plus forte que celle déduite des résultats de diffraction multipolaire,  $\langle P_{xy} \rangle = 2,5$ . Les deux valeurs ont néanmoins le même ordre de grandeur. On rappelle ici que la détermination des amplitudes de diffusion quadrupolaires est elle aussi très entachée d'erreurs en raison de la faiblesse du signal de diffraction.

Les mesures effectués sur NdMg nous ont permis d'une part d'aboutir à la validation de la technique de diffraction multipolaire des rayons X, d'un autre part de décrire par le calcul les états ordonnés de ce composé, en bon accord avec les résultats expérimentaux.

### IV.2. Etude du composé TbMg

A la suite d'une première étude des propriétés magnétiques de TbMg qui montrait l'apparition d'un ordre ferromagnétique à  $T_C = 81$  K [17], une expérience de diffraction de neutrons sur poudre réalisée à la température de l'hélium liquide, révélait la stabilisation d'une structure cantée avec coexistence dans les diagrammes de poudres de pics de diffraction ferromagnétiques ( $\vec{k} = 0$ ) et de pics antiferromagnétiques dont le vecteur de propagation appartient à l'étoile  $\langle 1/2 \ 0 \ 0 \rangle$  [18]. Une première analyse a montré qu'à 4,2 K les composantes ferro et antiferromagnétiques sont de même amplitude,  $5,2 \mu_B/\text{Tb}$ , et que la composante antiferromagnétique est perpendiculaire au vecteur de propagation. Du fait des indéterminations intrinsèques aux techniques de poudre [19] plusieurs modèles magnétiques de haute symétrie restaient compatibles avec l'expérience.

Partant du fait que le champ cristallin sur les sites de terbium détermine comme axe de facile aimantation les axes associés à une des directions de haute symétrie du cube,  $\langle 1 \ 0 \ 0 \rangle$ ,  $\langle 1 \ 1 \ 0 \rangle$  ou  $\langle 1 \ 1 \ 1 \rangle$ , trois structures magnétiques de haute symétrie sont compatibles avec le spectre expérimental. Ces structures sont reportées sur la figure IV.17 et leurs description en termes de série de Fourier dans le tableau IV.5.

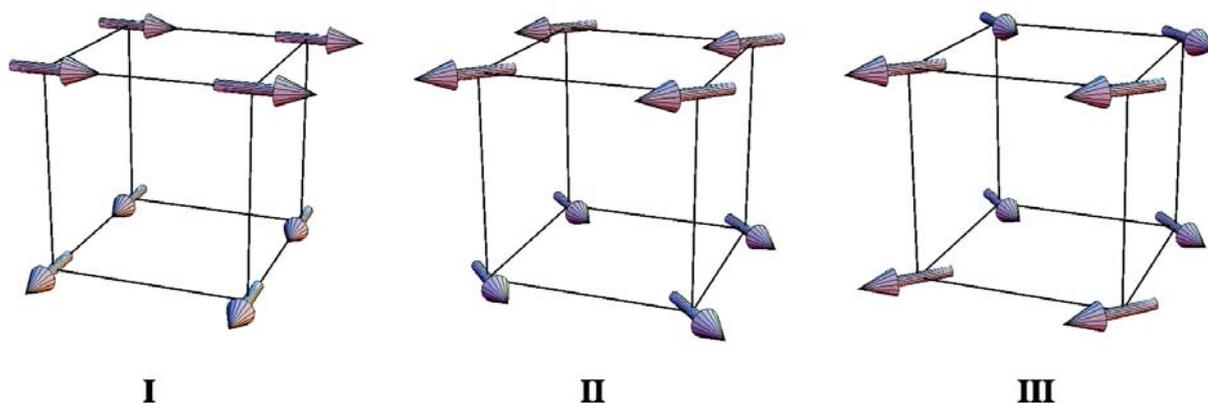


Fig. IV.17 Structures magnétiques de TbMg compatibles avec l'expérience de diffraction de neutrons sur poudre. Pour le modèle I les axes faciles sont les axes quaternaires alors que pour les modèles II et III les axes faciles sont les axes binaires.

Modèle	Vecteur de propagation	Moment magnétique
I	$[000]$ $[00 \frac{1}{2}]$	$m \begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \end{bmatrix}$ $m \begin{bmatrix} 1/2 & \bar{1}/2 & 0 \end{bmatrix}$
II	$[000]$ $[00 \frac{1}{2}]$	$m \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \end{bmatrix}$ $m \begin{bmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix}$
III	$[000]$ $[\frac{1}{2} 00]$	$m \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \end{bmatrix}$ $m \begin{bmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix}$

Tableau IV.5. Description en termes de séries de Fourier des trois structures magnétiques proposées pour TbMg.  $m$  représente l'amplitude du moment magnétique.

Le but poursuivi dans ce qui suit est de montrer que la diffraction multipolaire des rayons X permet de sélectionner la structure magnétique réelle. L'absence de spectres à des températures intermédiaires ne permettait pas de préciser si, comme dans GdMg [20], les ordres ferro- et antiferromagnétique apparaissent à des températures distinctes. C'est pourquoi nous avons entrepris également des expériences de diffraction de neutrons sur poudre.

#### IV.2.1. Elaboration des échantillons

L'alliage de TbMg a été préparé par fusion des éléments, d'une pureté 99,99%, dans un creuset scellé en tantale, à l'aide d'un four à induction. L'utilisation du creuset scellé a été nécessaire pour éviter l'évaporation du Mg. Afin d'éviter la formation d'un trop grand nombre de germes lors de la croissance ultérieure du monocristal le creuset a été choisi avec un fond conique. Puisque la fusion de l'alliage est non congruente, pour démarrer la solidification au point péritectique de TbMg, la concentration de départ a été légèrement déplacée vers une zone plus riche en Mg, en accord avec le diagramme présenté par Saccone [21] (fig. IV.18). Nous avons préparé le monocristal de TbMg en utilisant une méthode dérivée de la technique de Bridgman. La croissance est obtenue par refroidissement contrôlé dans un gradient thermique avec un fuite thermique qui débouche sur la pointe du cône.

Les clichés Laue montrent l'existence d'une partie monocristalline dans la partie basse du creuset. La qualité du monocristal se détériore au fur et à mesure que l'on s'éloigne vers le haut du lingot. Les observations en microscopie optique montrent l'apparition d'inclusions d'une phase étrangère sous forme dendritique. Les diagrammes de Debye Scherrer ont permis d'identifier cette phase comme étant du  $TbMg_2$ . Néanmoins la proportion de la phase  $TbMg_2$  reste faible.

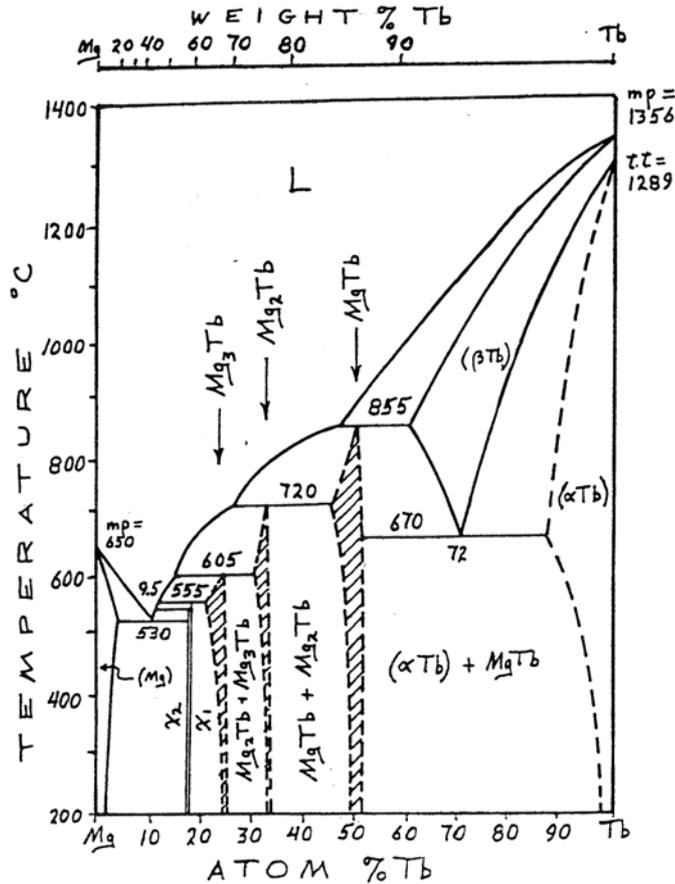


Fig. IV.18. Diagramme de phase de Tb- Mg, d'après [21].

Dans la partie monocristalline du lingot nous avons découpé une plaquette d'épaisseur inférieure à 0,5 mm et dont la plus grande longueur,  $\approx 5$  mm, coïncide avec un axe quaternaire. La surface ( $\approx 5 \times 3 \text{ mm}^2$ ) est aussi perpendiculaire à un axe d'ordre quatre. Cette plaquette a été utilisée ultérieurement pour les mesures d'aimantation et de diffraction des rayons X. Des tests de diffraction sur une poudre issue de la partie basse du creuset ont été réalisés sur la ligne BM16 de l'ESRF. Ils montrent que cette partie est exempte de toute impureté. Sur la figure IV.19 on montre un diagramme de diffraction à  $T = 80$  K.

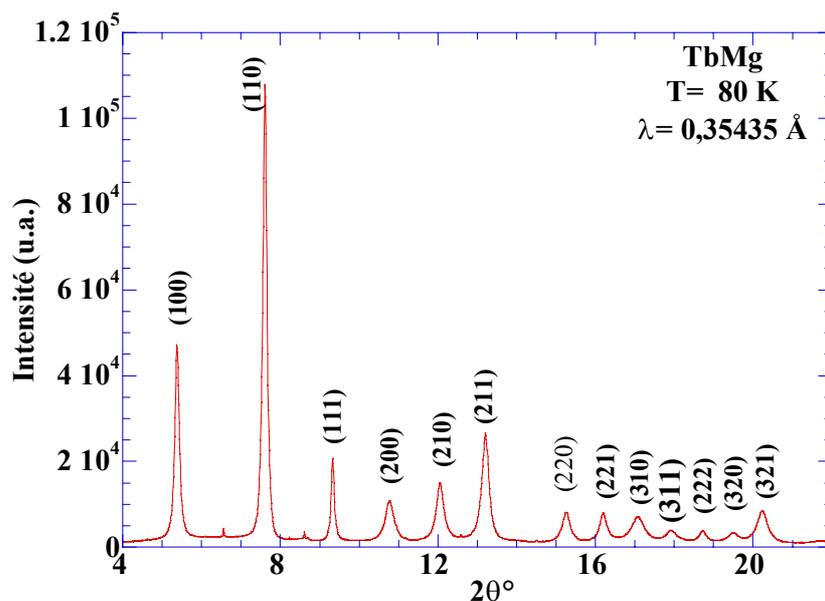


Fig. IV.19. Diagramme de diffraction des rayons X sur une poudre issue de la pointe du lingot de TbMg.

La partie intermédiaire du lingot a été utilisée pour les expériences de neutrons sur poudre.

Pour les mesures de diffusion inélastique de neutrons nous avons préparé un polycristal de  $(Tb_{0,1}La_{0,9})Mg$ , par fusion des éléments, de pureté 99,99%, dans un four à induction. La dilution de lanthane est nécessaire pour diminuer les interactions magnétiques. Les diagrammes Debye-Scherrer X réalisés au laboratoire montrent la présence d'une seule phase cristallographique.

#### IV.2.2. Mesures d'aimantation

Les mesures d'aimantation ont été effectuées sur la même plaquette monocristalline utilisée pour les études de diffraction de rayons X. Le champ magnétique a été appliqué selon la direction quaternaire correspondant à la plus grande direction de la plaquette.

## Domaine paramagnétique

A chaque température la susceptibilité magnétique du premier ordre a été déduite de l'extrapolation en champ nul des courbes d'Arrott  $M^2 = f(H/M)$ . La figure IV.20 montre quelques exemples des tracés d'Arrott.

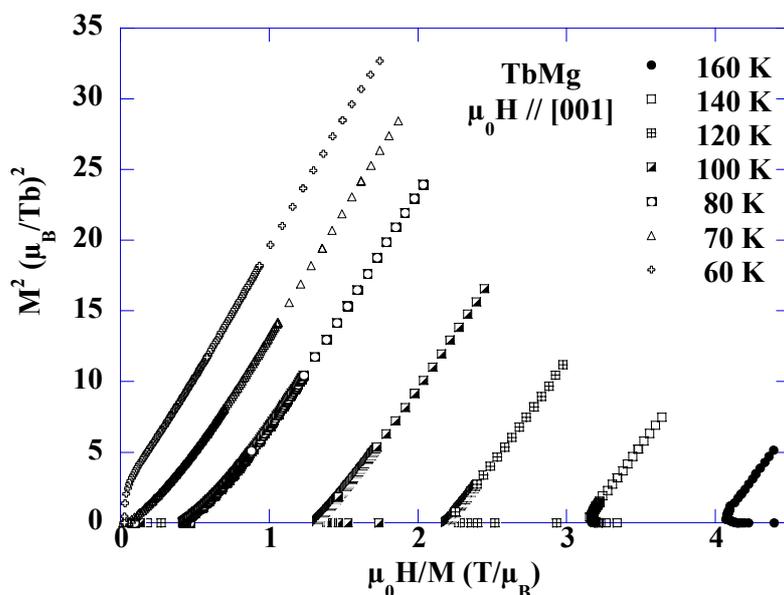


Fig. IV.20. Tracés d'Arrott pour quelques températures ; le champ magnétique est appliqué selon un axe quaternaire.

On peut remarquer sur la figure IV.20 que la courbe à 60 K ne coupe plus l'axe des abscisses. Cela signifie que l'état ordonné est déjà atteint à cette température. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique du premier ordre (fig. IV.21) suit la loi de Curie-Weiss à hautes températures. L'intersection de la droite de Curie-Weiss avec l'axe des températures donne une température de Curie paramagnétique positive et égale à  $\theta_p = 67,9 \pm 1$  K.

La valeur expérimentale du moment magnétique effectif est égale à  $\mu_{eff}^{exp} = 9,94 \pm 0,1 \mu_B$ , en bon accord avec la valeur théorique  $\mu_{eff}^{théorique} = g_J \sqrt{J(J+1)} = 9,72 \mu_B$  ( $g_J = 3/2$  et  $J = 6$ ) de l'ion  $Tb^{3+}$ .

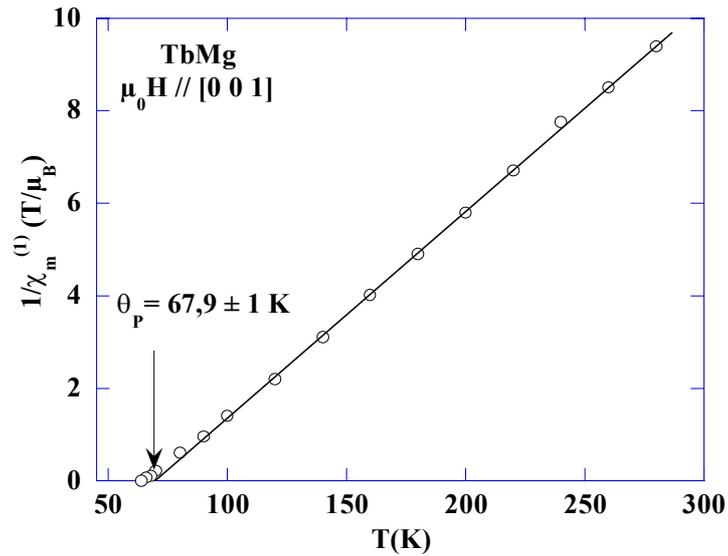


Fig. IV.21. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique du premier ordre dans TbMg. La droite sur la figure représente la droite de Curie Weiss.

Phase ordonnée

Les courbes d'aimantation ont un comportement typique ferromagnétique et présentent une rémanence non négligeable à basse température. Pour tracer les courbes d'aimantation en champ interne, nous avons déterminé le coefficient de champ démagnétisant à l'aide de la courbe d'aimantation à  $T = 40$  K. Quelques exemples de courbes d'aimantation en champ interne sont montrés sur la figure IV.22. A basse température l'aimantation sous un champ de 10 T reste inférieure à  $7 \mu_B$ .

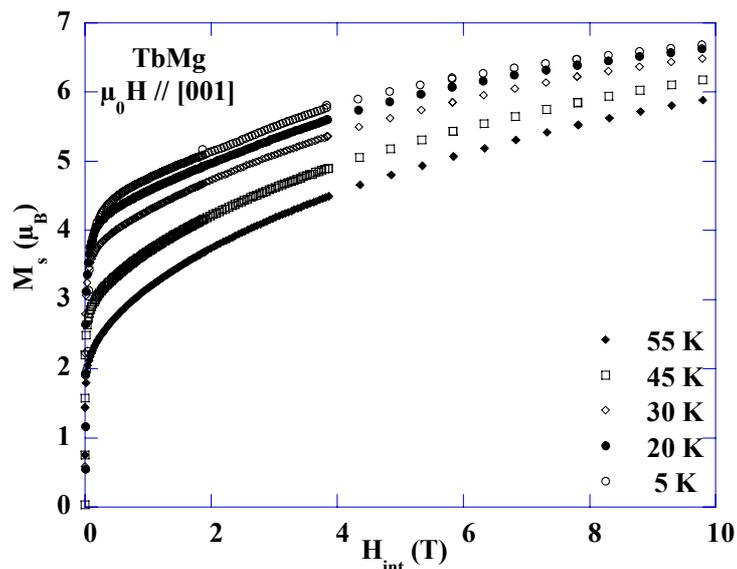


Fig. IV.22. Courbes d'aimantation en champ interne pour différentes températures.

Les valeurs de l'aimantation spontanée ont été déterminées à l'intersection de la partie linéaire, à bas champs, des courbes d'aimantation en champ interne et l'axe des ordonnées. Il a été vérifié que les valeurs de l'aimantation spontanée, déduites de l'intersection des plots d'Arrott avec l'axe des ordonnées, sont complètement en accord avec celles déduites directement des courbes d'aimantation.

La figure IV.23 montre la variation thermique de l'aimantation spontanée de TbMg. A  $T = 1,5$  K, elle atteint la valeur de  $4,3 \pm 0,2 \mu_B / Tb$ . Cette valeur est plus faible que celle déduite de mesures de neutrons sur poudre,  $\mu_{FM} = 5,2 \mu_B$  [18]. L'aimantation spontanée décroît quand la température augmente et s'annule à  $T_C = 65 \pm 1$  K. Cette valeur de  $T_C$  est aussi beaucoup plus faible que toutes les valeurs reportées précédemment dans la littérature [17, 18]. Enfin les valeurs de  $\theta_p$  et de  $T_C$  déterminées dans cette étude diffèrent de presque 3 K. Ce désaccord s'explique par le fait que  $\theta_p$  est déterminé à partir de la pente à haute température de  $1/\chi$  ( $\theta_p = 67,9 \pm 1$  K). Expérimentalement, près de  $T_C$  les corrélations magnétiques tendent à incurver la courbe  $1/\chi$  conduisant à des déterminations de  $\theta_p$  plus faibles.

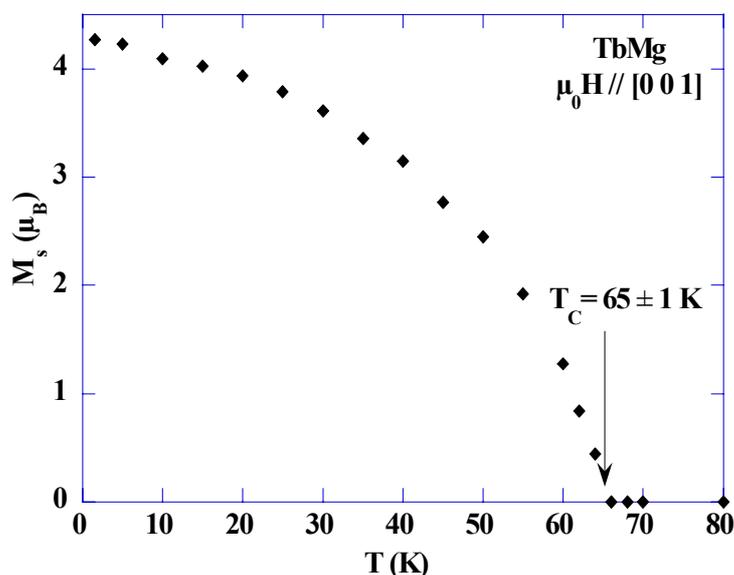


Fig. IV.23. Variation thermique de l'aimantation spontanée.

### IV.2.3. Diffraction des neutrons sur poudre

L'expérience a été effectuée sur la ligne D1B de l'ILL, avec des neutrons incidents de longueur d'onde de  $\lambda = 2,52$  Å. Puisque le premier pic de Bragg attendu se trouve autour de

$2\theta = 18^\circ$ , le détecteur a été positionné de telle sorte que  $2\theta_{\min} = 12^\circ$ . Dans ces conditions, il est possible de mesurer quatre réflexions du réseau réciproque, respectivement  $\{1\ 0\ 0\}$ ,  $\{1\ 1\ 0\}$ ,  $\{1\ 1\ 1\}$  et  $\{2\ 0\ 0\}$ . Les spectres ont été accumulés entre 2 K et 200 K avec un mode de dérive lente de la température, 0,3 K/min ; entre deux spectres consécutifs  $\Delta T = 1,5$  K. Les diagrammes mesurés ont été analysés avec le logiciel FullProf. La fonction spectrale utilisée est du type Lorentz.

Le diagramme mesuré à  $T = 198$  K montre la présence d'une petite proportion de  $\text{TbMg}_2$  (fig. IV.24). Les pics correspondant à  $\{1\ 0\ 0\}$  et  $\{1\ 1\ 1\}$  sont pratiquement éteints. Les longueurs de diffusion très voisines de Tb et Mg conduisent à des facteurs de structure presque nuls pour les réflexions de type  $h+k+l$  impair. On remarque aussi sur la figure IV.24 l'existence d'une bosse autour de  $20^\circ$ , attribuée aux corrélations magnétiques.

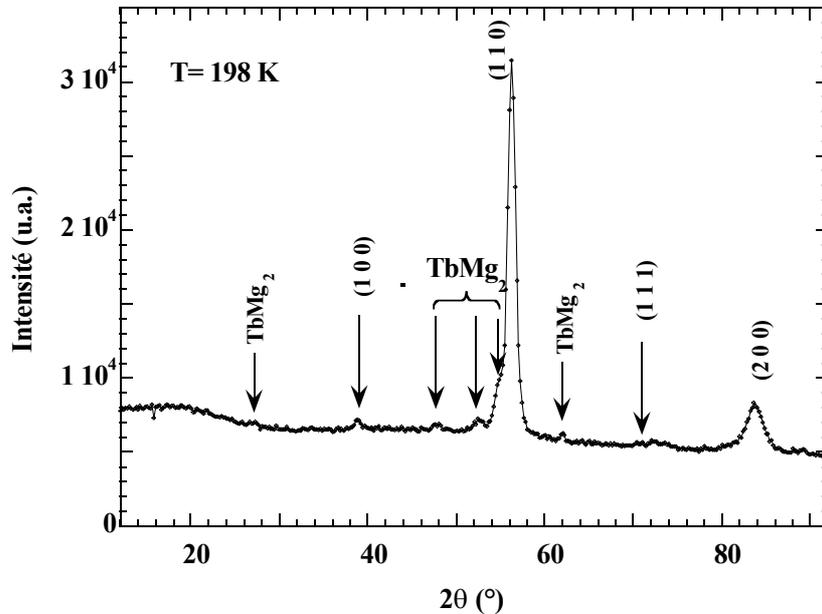


Fig. IV.24. Diagramme de diffraction des neutrons sur poudre de TbMg mesuré à  $T = 198$  K.

Sur la figure IV.25 nous présentons deux diagrammes neutroniques, mesurés à  $T = 110$  K et à  $T = 5$  K, c'est-à-dire respectivement dans l'état paramagnétique et dans l'état d'ordre.

On remarque la différence entre les deux spectres : des pics de Bragg d'origine magnétique apparaissent, qui peuvent être indexés avec un vecteur de propagation du type  $\langle 1/2\ 0\ 0 \rangle$ . Les pics nucléaires ont une intensité plus importante à basse température, ce qui indique la présence d'une composante ferromagnétique. A la place de la bosse (autour de  $20^\circ$ ), apparaît un pic de Bragg bien défini, qui s'indexe comme  $\{1/2\ 0\ 0\}$ . Ce premier pic

antiferromagnétique est le plus intense, ce qui est conforme aux résultats d'Aléonard *et al.* [18] d'une composante antiferromagnétique perpendiculaire à son vecteur de propagation.

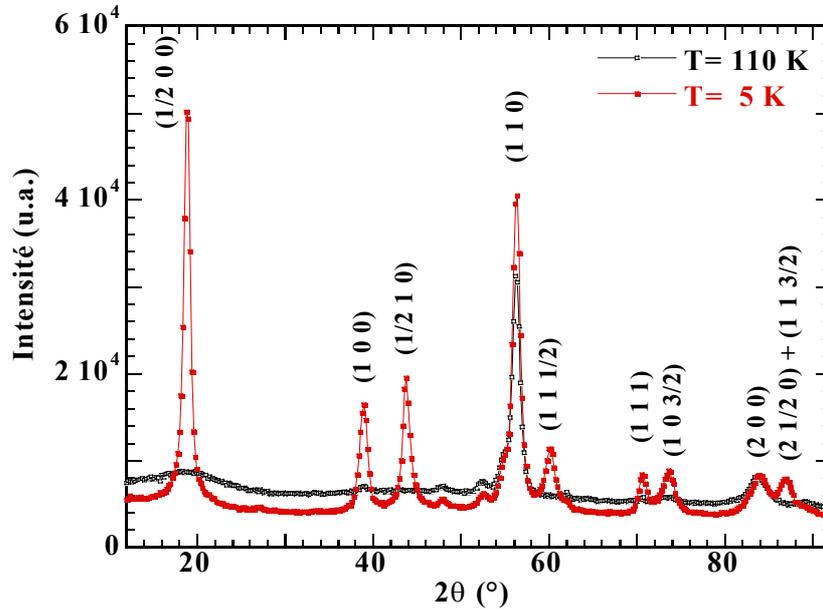


Fig. IV.25. Spectres de diffraction neutroniques sur poudre mesurés à  $T = 110$  K et à  $T = 5$  K.

Dans le but de préciser l'existence éventuelle de températures distinctes pour les ordres ferro- et antiferromagnétique nous avons déterminé la variation thermique de l'intensité intégrée des raies  $\{1\ 0\ 0\}$  et  $\{1/2\ 1\ 0\}$ . Ces raies ont été choisies car elles sont proches en  $2\theta$  et d'intensité comparable. Enfin la raie  $\{1\ 0\ 0\}$  reflète directement la contribution ferromagnétique puisqu'elle est pratiquement éteinte dans l'état paramagnétique.

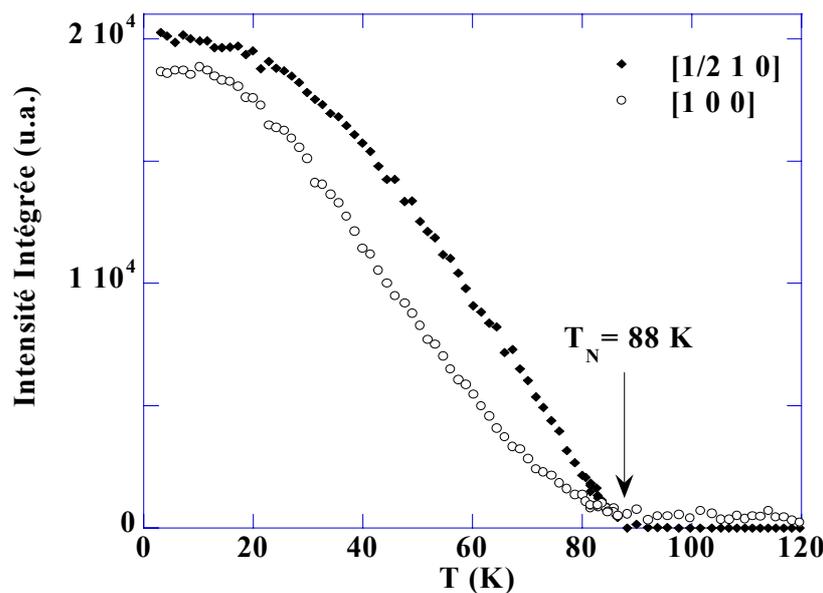


Fig. IV.26. Variation thermique des intensités intégrées des raies  $\{1\ 0\ 0\}$  et  $\{1/2\ 1\ 0\}$ .

On observe qu'à basse température (en dessous de 25 K) les deux raies suivent un comportement similaire, mais qu'à plus haute température elles se différencient nettement. Toutes deux tendent vers zéro pour  $T = 88 \pm 2$  K. Sur la courbe IV.26, on constate que pour des températures proches de la transition, le comportement de l'intensité de la raie  $\{1/2\ 1\ 0\}$  est sensiblement linéaire. Un tel comportement serait en accord avec un modèle de champ moléculaire pour un ion magnétique sans anisotropie, pour lequel le moment varie comme  $(1 - T/T_N)^{1/2}$  au voisinage de  $T_N$  et donc l'intensité de diffraction, proportionnelle au carré du moment magnétique, varie linéairement comme  $(1 - T/T_N)$ . Au contraire, l'intensité de la raie ferromagnétique  $\{1\ 0\ 0\}$  varie plutôt comme  $(1 - T/T_N)^2$  dans la même région de température. La composante ferromagnétique se comporte donc comme un paramètre d'ordre secondaire. Le paramètre d'ordre principal de l'unique transition magnétique qui survient à  $T_N = 88 \pm 2$  K est donc la composante antiferromagnétique. L'apparition du ferromagnétisme est une conséquence de l'ordre antiferromagnétique. TbMg se distingue donc de GdMg [20], ou même de l'archétype HoP [22], pour lesquels l'ordre ferromagnétique s'établit avant l'ordre antiferromagnétique.

Nous venons de voir que si l'ordre ferromagnétique dans TbMg est une conséquence de l'ordre antiferromagnétique, il s'établit néanmoins à la même température  $T_N = T_C = 88 \pm 2$  K. Cette valeur est bien plus forte que la température de Curie déduite des mesures magnétiques sur monocristal. Les poudres étudiées sur D1B et le monocristal proviennent du même lingot. Les spectres de poudre montrent que la proportion de la phase TbMg<sub>2</sub> est faible. Un tel désaccord dans la valeur de  $T_C$  pourrait s'expliquer par une mauvaise thermalisation de la poudre, associée au processus de dérive lente de la température. Néanmoins, on ne peut pas s'attendre dans ce cas à une différence de plus de 5 K entre la température réelle de l'échantillon et la sonde. L'explication la plus probable pourrait être que les mesures macroscopiques d'aimantation sont sensibles à la composante ferromagnétique et que, dans la zone où le ferromagnétisme varie en  $(1 - T/T_N)$ , la composante ferromagnétique est trop faible pour être mesurée correctement.

Ayant les vecteurs de propagation magnétique,  $\vec{k}_1 = 0$  (pour la composante ferromagnétique) et  $\vec{k}_2 = \langle 1/2\ 0\ 0 \rangle$  (pour la composante antiferromagnétique), nous avons ensuite affiné les diagrammes mesurés à chaque température et obtenu ainsi la variation thermique des deux composantes du moment magnétique, antiferromagnétique et ferromagnétique respectivement. Le résultat est montré sur la figure IV.27.

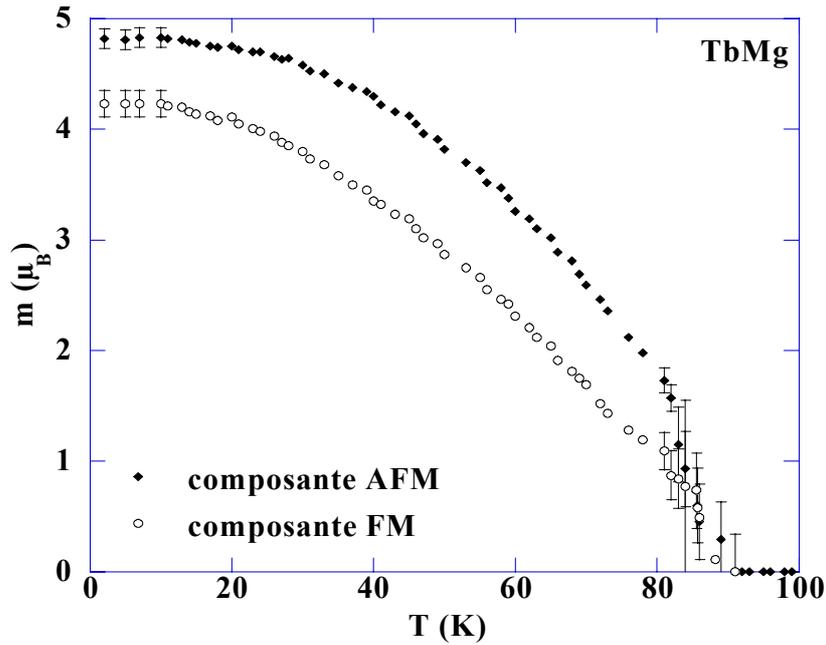


Fig. IV.27. Variation thermique des composantes ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) dans TbMg.

A  $T = 2$  K on trouve une valeur de  $4,82 \pm 0,1 \mu_B$  pour la composante antiferromagnétique et de  $4,23 \pm 0,12 \mu_B$  pour la composante ferromagnétique. Cette dernière est en bon accord avec la valeur trouvée à partir des mesures d'aimantation ( $4,3 \pm 0,2 \mu_B$ ). Le moment total est alors de  $6,4 \mu_B$  beaucoup plus faible que les  $9 \mu_B$  (la valeur de saturation) attendus pour l'ion  $Tb^{+3}$ .

La faible différence ( $0,5 \mu_B$ ) entre la composante antiferromagnétique et celle ferromagnétique traduit le fait que la structure magnétique réelle de TbMg dévie légèrement du modèle parfait de structure magnétique de haute symétrie proposé (ces structures sont basées sur un équilibre parfait entre ferromagnétisme et antiferromagnétisme). L'écart à la réalité peut être pris en compte en introduisant un angle de déviation  $\alpha$  des moments par rapport aux axes de haute symétrie. A  $T = 2$  K, cet angle  $\alpha$  est inférieur à  $4^\circ$ , mais il s'accroît rapidement au-delà de 25 K. Cette variation continue de l'angle  $\alpha$  a également été constatée dans GdMg [20, 23] et confirme la très faible anisotropie du terbium dans TbMg. Les couplages ferro- et antiferromagnétique n'étant pas de même intensité dans TbMg, il faudrait donc une anisotropie très forte pour aligner les moments le long des directions faciles des modèles de haute symétrie à basse température. Le fait que ce ne soit pas le cas signifie que TbMg est très peu anisotrope.

#### IV.2.4. Diffusion inélastique des neutrons : la détermination du CEC

Pour déterminer l'étagement des niveaux du champ électrique cristallin, on a procédé à des études par spectroscopie neutronique. Les mesures ont été effectuées à L'Institut Laue Langevin, Grenoble, sur le spectromètre trois-axes IN22 sur le composé dilué Tb<sub>0,1</sub>La<sub>0,9</sub>Mg.

La méthode opératoire a été de travailler à  $\vec{k}_f$  constant,  $|\vec{k}_f| = 1,55 \text{ \AA}^{-1}$ . Dans ces conditions, il est possible de mesurer des transferts jusqu'à 6 meV. Comme nous l'avons vu pour NdMg, les excitations de phonons ne sont attendues qu'à partir de 8,5 meV (fig. IV.10). Dans ces conditions, les spectres obtenus sur IN22 pour (Tb<sub>0,1</sub>La<sub>0,9</sub>)Mg ne présentent pas de contributions de phonons.

Dans la figure IV.28 sont présentés les spectres neutroniques à T = 1,6 K, mesurés pour deux angles de diffusion différents associés respectivement à  $|\vec{Q}_1| = 2\pi/a (0,0,0,5)$  et  $|\vec{Q}_2| = 2\pi/a (0,0,1,5)$  pour  $\Delta E = 0$  ( $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ ). Les diagrammes ne présentent pas de pics bien résolus en énergie, alors que la résolution expérimentale de l'appareil est de 0,25 meV.

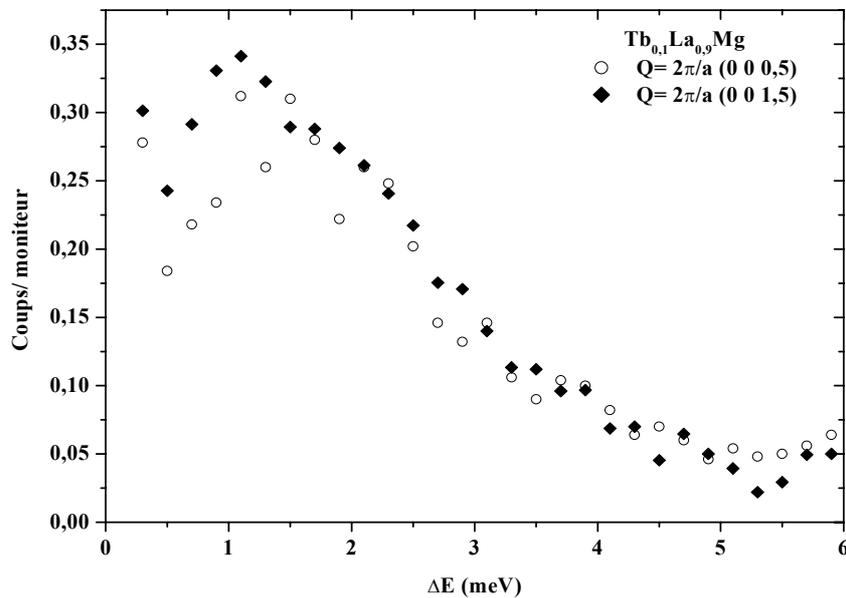


Fig. IV.28. Spectres inélastiques mesurés à T = 1,6 K, pour  $|\vec{Q}_1| = 2\pi/a (0,0,0,5)$  et

$$|\vec{Q}_2| = 2\pi/a (0,0,1,5).$$

Sur la figure IV.29 on présente l'évolution du signal entre 1,6 K et 39 K, pour le même vecteur  $\vec{Q}$ . A haute température le signal diminue pour des transferts au-delà de 1,5 meV,

mais il augmente fortement pour les faibles transferts  $\Delta E < 1,5 \text{ meV}$ . Néanmoins aucun pic n'est clairement résolu.

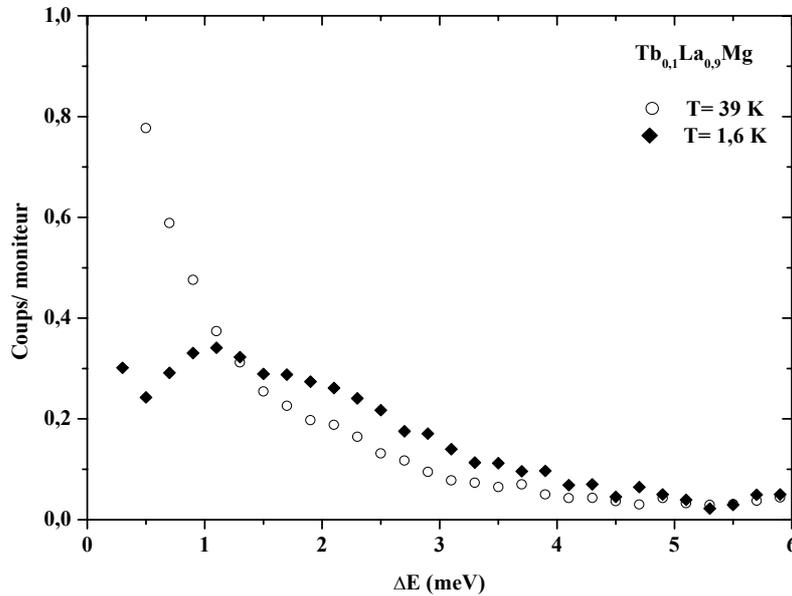


Fig. IV.29. Diagrammes de spectroscopie neutronique à deux températures pour

$$\vec{Q} = 2\pi/a(0,0,0.5).$$

Nous avons tenté de reproduire les spectres expérimentaux en utilisant le logiciel d'affinement des moindres carrés PKFit, développé à l'ILL. Nous avons supposé une fonction spectrale du type Lorentzienne pour le signal inélastique. Le pic élastique est fité par une Lorentzienne, centrée en zéro et de largeur 0,25 meV. Cette largeur correspond à la résolution expérimentale. Les spectres peuvent être bien reproduits, pour toutes les températures, en supposant trois Lorentziennes centrées respectivement en 0,28 meV, 0,8 meV et 1,9 meV. Dans les affinements, la largeur de chaque Lorentzienne est fixée à 1,3 meV.

A la plus basse température l'intensité du pic centré à 0,28 meV est presque nulle. Par contre son intensité augmente progressivement avec la température, alors que parallèlement celle des pics à 0,8 meV et 1,9 meV diminue. L'évolution du pic à 0,28 meV pourrait être cohérente avec une transition à partir d'un niveau excité. Les deux autres excitations ont un comportement en accord avec des excitations à partir du niveau fondamental.

A partir de cette hypothèse plusieurs jeux de paramètres  $A_4 \langle r^4 \rangle$  et  $A_6 \langle r^6 \rangle$  sont compatibles avec le diagramme de Lea *et al.* pour l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  [12] et les probabilités de transition entre niveaux calculées par Birgenau [24] (fig. IV.30).

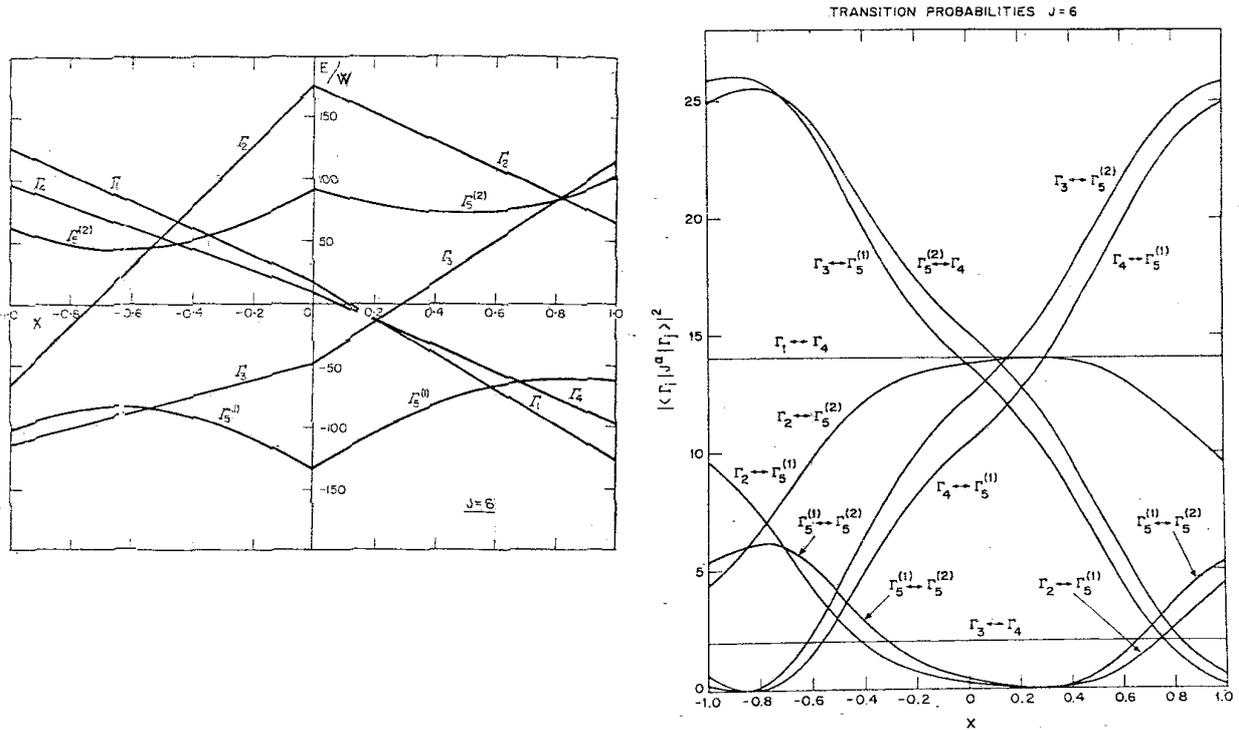


Fig. IV.30. Niveaux d'énergie, d'après [12] et les probabilités de transitions entre les niveaux, d'après [23], dans le cas de l'ion  $Tb^{3+}$ .

En supposant une continuité des signes des paramètres de champ cristallin dans la série,  $A_6 \langle r^6 \rangle$  est alors négatif ( $W$  positif). Il est donc possible de retenir deux jeux de paramètres de champ cristallin pour lesquels l'étagement des niveaux d'énergie est compatible avec les transferts mesurés expérimentalement, comme présentés sur la figure IV.31:

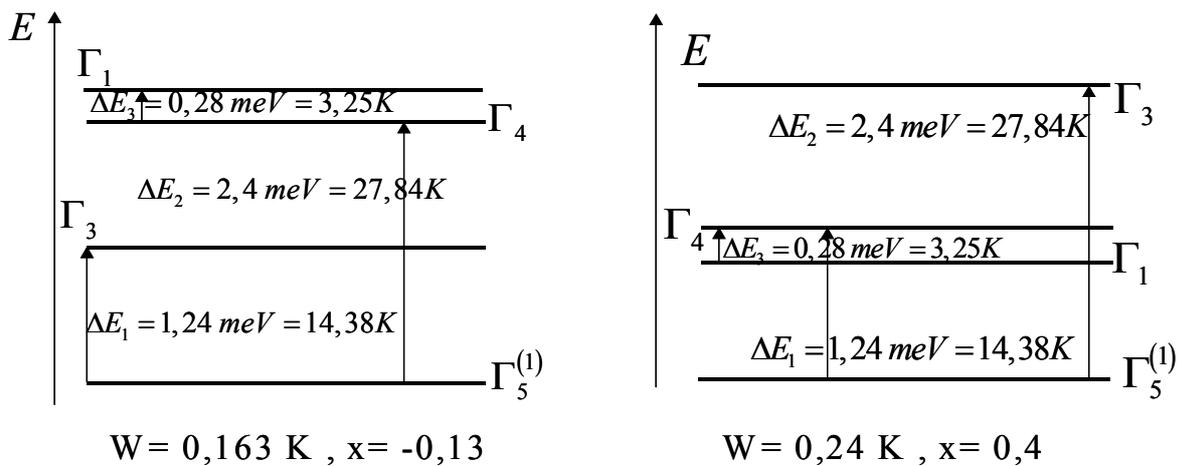


Fig. IV.31. Schémas de CEC compatibles avec les mesures de diffusion inélastique de neutrons dans TbMg.

1.  $W = 0,163K$  et  $x = -0,13$  (ou  $A_4 \langle r^4 \rangle = -2,9K$  et  $A_6 \langle r^6 \rangle = -16,7K$ ) ;
2.  $W = 0,24K$  et  $x = 0,4$  (ou  $A_4 \langle r^4 \rangle = 13,06K$  et  $A_6 \langle r^6 \rangle = -17K$ ).

Pour les deux schémas le fondamental est le triplet  $\Gamma_5^{(1)}$  qui favorise un axe binaire comme axe de facile aimantation. Ces schémas ont été testés en utilisant la même procédure que pour NdMg. Les deux conduisent à des valeurs du moment magnétique à basse température de l'ordre de  $9 \mu_B$ , valeur largement supérieure à celle déduite à partir de la diffraction de neutrons sur poudre  $6,4 \mu_B$ . Par ailleurs la susceptibilité magnétique du premier ordre calculée à partir de ces schémas ne permet aucune sélection des paramètres CEC (fig. IV.32).

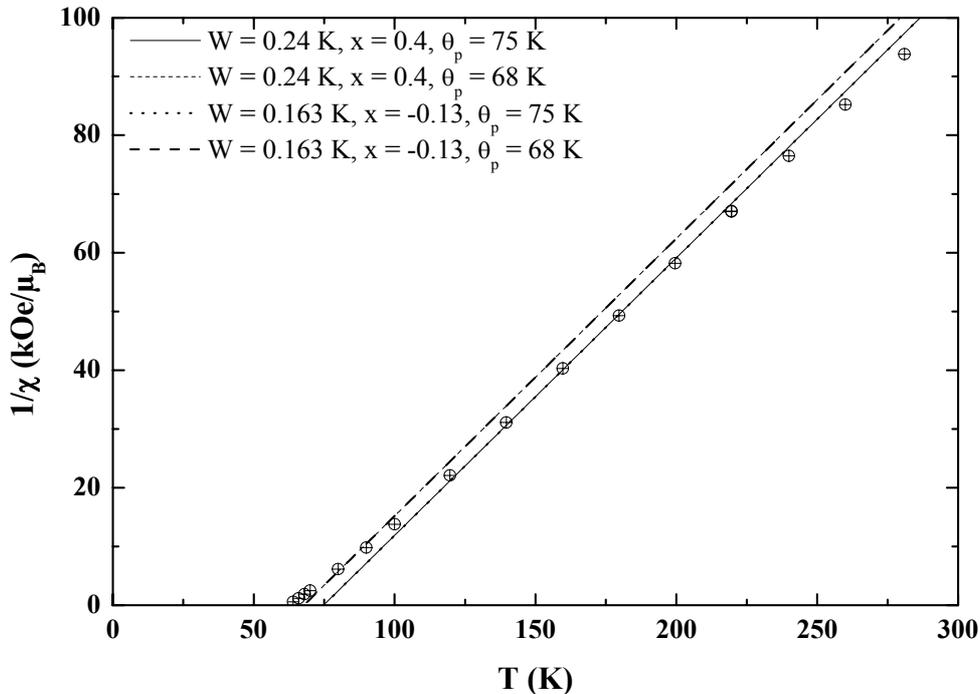


Fig. IV.32. Ajustement des valeurs de l'inverse de la susceptibilité magnétique du premier ordre dans TbMg, avec les paramètres de CEC et les  $\theta_p$  donnés sur la figure.

Nous avons alors testé d'autres couples de paramètres en ne gardant aucune hypothèse quant au signe de  $A_4 \langle r^4 \rangle$  et  $A_6 \langle r^6 \rangle$ . Tous les schémas testés conduisent à des valeurs du moment de Tb à basse température beaucoup trop fortes, de l'ordre de  $8$  à  $9 \mu_B$ . Des mesures complémentaires sur le spectromètre IN4 permettant des transferts d'énergie plus importants ne révèlent aucune nouvelle transition à plus haute énergie. L'étude spectroscopique de TbMg

apparaît particulièrement décevante, puisqu'aucune conclusion définitive sur le schéma de champ cristallin ne peut être tirée de nos résultats. Ceci limite fortement la poursuite d'une étude plus quantitative des différents types d'interactions dans ce composé.

## IV.2.5 Diffraction multipolaire des rayons X

### IV.2.5.1. Structures multipolaires associées aux modèles magnétiques

Nous avons vu au chapitre II que l'ordre magnétique s'accompagne d'un ordre quadrupolaire. A chacune des trois structures magnétiques compatibles avec les spectres de diffraction sur poudre de TbMg (fig. IV.17), on peut associer un arrangement multipolaire en appliquant les méthodes du chapitre II (tableau II.1). Les trois situations multipolaires qui s'en déduisent sont résumées dans le tableau IV.6.

Modèle	Propagations	Magnétique	Quadrupolaire	Hexadécapolaire	Hexacontatétrapolaire
I	[0 0 0]	$(1/2 \ 1/2 \ 0)$	$\langle O_2^0 \rangle$	$\langle O_4^{\gamma,1} \rangle$	$\langle O_6^{\gamma,1} \rangle$
	[0 0 1/2]	$(1/2 \ \bar{1}/2 \ 0)$	$\langle O_2^2 \rangle$	$\langle O_4^{\gamma,2} \rangle$	$\langle O_6^{\gamma,2} \rangle$
II	[0 0 0]	$(1/\sqrt{2} \ 0 \ 0)$	$\langle O_2^0 \rangle$	$\langle O_4^{\gamma,1} \rangle$	$\langle O_6^{\gamma,1} \rangle$
	[0 0 1/2]	$(0 \ 1/\sqrt{2} \ 0)$	$\langle P_{xy} \rangle$	$\langle O_4^{\varepsilon,1} \rangle$	$\langle O_6^{\varepsilon_1,1} \rangle, \langle O_6^{\varepsilon_2,1} \rangle$
III	[0 0 0]	$(1/\sqrt{2} \ 0 \ 0)$	$\langle O_2^0 \rangle$	$\langle O_4^{\gamma,1} \rangle$	$\langle O_6^{\gamma,1} \rangle$
	[1/2 0 0]	$(0 \ 1/\sqrt{2} \ 0)$	$\langle P_{xy} \rangle$	$\langle O_4^{\varepsilon,1} \rangle$	$\langle O_6^{\varepsilon_1,1} \rangle, \langle O_6^{\varepsilon_2,1} \rangle$

Tableau IV.6. Descriptions en séries de Fourier des modèles de structure de TbMg en termes de composantes magnétiques, quadrupolaires, hexadécapolaires et hexacontatétrapolaires.

Les composantes magnétiques sont normalisées pour un moment total unité. La seule différence entre les modèles II et III réside dans une association différente de la composante antiferromagnétique et de son vecteur d'onde.

Pour tous les modèles retenus, il n'intervient qu'un membre de l'étoile  $\langle 1/2 \ 0 \ 0 \rangle$ . Ce vecteur d'onde se retrouve donc également comme seule propagation des termes multipolaires du bord de zone. Notons ici que le cas de TbMg se distingue nettement de celui de NdMg où les deux vecteurs d'ondes magnétiques  $\langle 1/2 \ 0 \ 0 \rangle$  s'associent pour donner une propagation multipolaire de type  $\langle 1/2 \ 1/2 \ 0 \rangle$ . Pour TbMg, on s'attend à l'apparition de satellites multipolaires de type  $\{(2n+1)/2 \ m \ p\}$  où  $(n, m, p)$  sont des entiers. Bien que ces positions soient aussi celles des satellites magnétiques, il n'y a aucune chance de confusion car l'intensité des réflexions magnétiques hors résonance est de trois à quatre ordres de grandeur inférieure à l'intensité des réflexions multipolaires [10]. Les amplitudes de diffusion multipolaire associées aux trois modèles ont été obtenues d'après le tableau III.2. Leurs expressions sont regroupées dans le tableau IV.7.

Modèle/ vecteur de propagation	Amplitude de diffraction des rayons X multipolaire	Conditions
I $\left[ \begin{smallmatrix} 00 \\ 1/2 \end{smallmatrix} \right]$	$(h^2 - k^2) \left\{ \begin{aligned} & \frac{3}{2} \frac{\alpha_J F_2(Q)}{Q^2} \langle O_2^2 \rangle + \frac{5}{8\sqrt{3}} \frac{\beta_J F_4(Q)}{Q^4} (Q^2 - 7l^2) \langle O_4^{\gamma,2} \rangle + \\ & + \frac{7\sqrt{3}}{16} \frac{\gamma_J F_6(Q)}{Q^6} (Q^4 - 7Q^2 l^2 + 11l^4 - 11h^2 k^2) \langle O_4^{\gamma,2} \rangle \end{aligned} \right\}$	$l = \frac{(2n+1)}{2}$ et $h^2 \neq k^2$
II $\left[ \begin{smallmatrix} 00 \\ 1/2 \end{smallmatrix} \right]$	$hk \left\{ \begin{aligned} & 6 \frac{\alpha_J F_2(Q)}{Q^2} \langle P_{xy} \rangle + 5 \frac{\beta_J F_4(Q)}{Q^4} (7l^2 - Q^2) \langle O_4^{\epsilon,1} \rangle + \\ & + \frac{\gamma_J F_6(Q)}{Q^6} \left[ \frac{105}{16} (33l^4 - 18Q^2 l^2 + Q^4) \langle O_6^{\epsilon_1,1} \rangle + \right. \\ & \left. + \frac{231}{32} (3h^4 - 10h^2 k^2 + 3k^4) \langle O_6^{\epsilon_2,1} \rangle \right] \end{aligned} \right\}$	$l = \frac{(2n+1)}{2}$ et $hk \neq 0$
III $\left[ \begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix} \ 00 \right]$	$hk \left\{ \begin{aligned} & 6 \frac{\alpha_J F_2(Q)}{Q^2} \langle P_{xy} \rangle + 5 \frac{\beta_J F_4(Q)}{Q^4} (7l^2 - Q^2) \langle O_4^{\epsilon,1} \rangle + \\ & + \frac{\gamma_J F_6(Q)}{Q^6} \left[ \frac{105}{16} (33l^4 - 18Q^2 l^2 + Q^4) \langle O_6^{\epsilon_1,1} \rangle + \right. \\ & \left. + \frac{231}{32} (3h^4 - 10h^2 k^2 + 3k^4) \langle O_6^{\epsilon_2,1} \rangle \right] \end{aligned} \right\}$	$h = \frac{(2n+1)}{2}$ et $k \neq 0$

Tableau IV.7. Amplitudes de diffusion multipolaires X et conditions d'existence des réflexions pour les modèles I, II et III (chacun étant représenté par un domaine particulier).  $\vec{Q} = [h \ k \ l]$  est le vecteur de diffusion.  $\alpha_J$ ,  $\beta_J$  et  $\gamma_J$  sont les coefficients de Stevens.  $F_2(Q)$ ,  $F_4(Q)$  et  $F_6(Q)$  sont les facteurs de forme multipolaires (chapitre III).

Le modèle I correspond à des composantes multipolaires du bord de zone de la représentation  $\Gamma_3$  et diffère nettement des modèles II et III pour lesquels ces composantes sont de type  $\Gamma_5$ . Cette différence s'exprime directement au travers des conditions d'existence des réflexions données dans la dernière colonne du tableau IV.7. La distinction entre les modèles II et III est plus délicate car ils partagent les mêmes composantes en  $\Gamma_5$ . Ces mêmes composantes sont cependant différemment associées à leurs vecteurs de propagation. D'après les conditions d'existence du tableau IV.7, on peut classer les réflexions de la famille  $\{(2n+1)/2\ m\ p\}$  en trois types:

- i) les réflexions  $\{(2n+1)/2\ 0\ 0\}$  qui s'annulent pour les trois modèles.
- ii) les réflexions  $\{(2n+1)/2\ m\ \pm m\}$  qui s'annulent uniquement pour le modèle I.
- iii) les réflexions  $\{(2n+1)/2\ m\ 0\}$  qui s'annulent pour le modèle II, mais pas pour le modèle III (si tous les domaines sont représentés).

La collecte d'un ensemble de réflexions, où ces trois familles seraient présentes, doit permettre d'identifier la structure magnétique à basse température de TbMg.

#### *IV.2.5.2. Expérience de diffraction X*

L'échantillon utilisé pour les mesures est la plaquette monocristalline découpée dans le bas du creuset. Pour contrôler la partition en domaines de l'échantillon nous avons tiré parti de la composante ferromagnétique. La plaquette a été insérée dans un petit circuit magnétique formé par un aimant en  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alimentant deux pièces en fer doux (encart de la figure IV.33), de façon à ce que le champ soit parallèle à la direction quaternaire  $[1\ 0\ 0]$  qui correspond à la plus grande dimension de la plaquette. L'induction disponible est a priori suffisante pour maintenir la saturation à toute température. L'efficacité du circuit a été testée par la mesure de son moment magnétique en fonction de la température (figure IV.33). Si la plaquette n'était pas saturée, sa contribution au rayonnement du circuit dépendrait essentiellement de sa forme via un coefficient effectif de champ démagnétisant. On s'attend alors à observer un palier dans l'évolution thermique du moment du circuit (dans ce domaine de température, la variation de l'aimantation du  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  est négligeable). La figure IV.33

montre, au contraire, une diminution du moment du circuit reproduisant sensiblement la variation thermique de la composante ferromagnétique de TbMg (figure IV.23). Cette observation, à laquelle s'ajoute le constat d'une "fuite" toujours importante du circuit à basse température, indique que la plaquette est très probablement saturée dans l'état d'ordre, avec comme seuls domaines magnétiques ceux favorisés par un champ selon  $[\pm 1 0 0]$ .

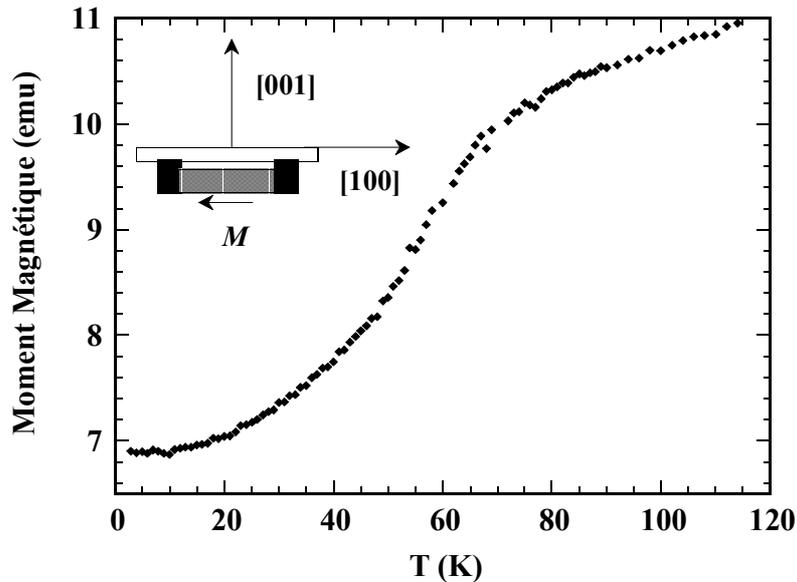


Fig. IV.33. Dépendance thermique du moment magnétique du circuit selon la direction  $[1 0 0]$  du monocristal de TbMg. Encart : schéma du circuit magnétique avec, en gris, l'aimant de  $Nd_2Fe_{14}B$  d'aimantation  $\vec{M}$ , en noir, les pièces en fer doux et, en blanc, le monocristal de TbMg avec ses directions de référence  $[1 0 0]$  et  $[0 0 1]$ .

Les expériences ont été menées sur la ligne D2AM de l'ESRF avec une longueur d'onde de 1,0912 Å, correspondant à une énergie bien supérieure à celle des seuils d'absorption  $L_{2,3}$  du terbium. Un Ge (1 1 1) a été monté en analyseur pour à la fois diminuer le bruit et augmenter la résolution en Q. La surface éclairée par le faisceau X a été préalablement polie chimiquement par une solution d'acide nitrique diluée à l'éthanol, puis l'ensemble circuit magnétique-échantillon a été monté dans un réfrigérateur à circuit fermé d'hélium. L'ensemble a été orienté de sorte que l'axe  $[0 0 1]$  de la plaquette soit à la fois perpendiculaire à sa surface éclairée et vertical lorsque les angles  $\theta$  et  $\chi$  du diffractomètre sont nuls (encart de la figure IV.33). La direction  $[1 0 0]$  (plus grande longueur), parallèle au champ fourni par le circuit magnétique, est quant à elle perpendiculaire au faisceau incident pour un angle azimutal  $\phi$  nul. En supposant une sélection totale des domaines, cette orientation conduit à de

nouvelles conditions d'existence pour les réflexions multipolaires, reportées ainsi que les vecteurs d'onde sélectionnés par le champ dans le tableau IV.8.

Modèle	Propagation	No. de domaines	Condition d'existence
I	[0 0 1/2]	2	$l = (2n+1)/2$ et $h^2 \neq k^2$
	[0 1/2 0]	2	$k = (2n+1)/2$ et $h^2 \neq l^2$
II	[0 0 1/2]	1	$k = (2n+1)/2$ et $hl \neq 0$
	[0 1/2 0]	1	$l = (2n+1)/2$ et $hk \neq 0$
III	[1/2 0 0]	2	$h = (2n+1)/2$ et $(k \neq 0 \text{ xor } l \neq 0)$

Tableau IV.8. Conditions d'existence des réflexions de vecteur de diffusion  $Q = [h k l]$ , selon le modèle de structure, en considérant les seuls domaines sélectionnés par un champ le long de  $[1 0 0]$ .  $n$  est un entier et xor désigne un ou exclusif.

A  $T = 21$  K, température la plus basse atteinte par le displex, les profils des réflexions du réseau cristallin  $[0 0 4]$ ,  $[3 0 3]$  et  $[2 \bar{2} 2]$  confirment que la magnétostriction spontanée ne permet pas de distinguer les différents domaines quadratiques. La matrice d'orientation a donc été établie en considérant un réseau cubique à basse température. Nous avons ensuite débuté la collecte des réflexions de type  $\{(2n+1)/2 m p\}$  en testant leur accessibilité et leur niveau de bruit de fond. Etant donné la faiblesse des réflexions multipolaires (de 5 ordres de grandeur inférieures aux réflexions du réseau cristallin) n'ont été retenues que celles dont le niveau, signal et bruit de fond cumulés, n'excédait pas 3 coups par secondes. Dans les mêmes conditions de mesure, une raie du réseau cristallin telle la  $[2 \bar{2} 2]$  atteint  $4,5 \cdot 10^5$  coups/seconde. On s'attend donc à quelques coups/seconde pour un satellite multipolaire. Les réflexions retenues ont été ensuite longuement mesurées par des scans  $(\theta, 2\theta)$  (figure IV.34) centrés sur les positions calculées. En raison des largeurs angulaires importantes des pics en  $\omega$ , les scans  $(\theta, 2\theta)$  ont parus préférables aux scans  $\omega$  pour augmenter le contraste par rapport au bruit de fond. Leur inconvénient est qu'ils mesurent mal l'intensité intégrée. Mais, dans un premier temps, il s'agit ici de constater l'existence ou l'absence de ces réflexions. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.9 où ils sont comparés aux prédictions pour les trois modèles. Les intensités, reportées dans le tableau IV.9 sont indicatives et correspondent à l'amplitude obtenue au moyen d'un ajustement par une Lorentzienne. Le meilleur accord entre

prévisions et observations est obtenu pour le modèle II pour lequel les deux coïncident 11 fois sur 13. Un résultat « inattendu » reste cependant l'observation de deux réflexions très faibles aux positions  $[1\ 0\ 5/2]$  et  $[2\ 0\ 5/2]$ .

(h k l)	Amplitude	Existence			
		expérimentale	prévue		
			I	II	III
$[2\ -2\ 5/2]$	3	<b>X</b>	-	<b>X</b>	-
$[0\ 0\ 5/2]$	< 0.1	-	-	-	-
$[1\ 0\ 5/2]$	0.35	<b>X</b>	<b>X</b>	-	-
$[0\ -1\ 5/2]$	< 0.1	-	<b>X</b>	-	-
$[2\ 0\ 5/2]$	0.35	<b>X</b>	<b>X</b>	-	-
$[0\ -2\ 5/2]$	< 0.1	-	<b>X</b>	-	-
$[2\ -1\ 5/2]$	0.8	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	-
$[1\ -1\ 3/2]$	0.75	<b>X</b>	-	<b>X</b>	-
$[2\ -5/2\ 2]$	2.2	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	-
$[1\ -5/2\ 3]$	0.7	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	-
$[0\ -5/2\ 2]$	< 0.1	-	<b>X</b>	-	-
$[5/2\ 0\ 2]$	< 0.1	-	-	-	<b>X</b>
$[5/2\ -2\ 2]$	< 0.1	-	-	-	<b>X</b>
coïncidences		(%)	61,5	84,6	30,8

Tableau IV.9. Comparaison semi-quantitative entre les réflexions multipolaires et les prédictions pour les modèles I, II et III. Les valeurs d'amplitude sont en unité  $10^{-5}$  coups détecteur/coups moniteur, l'incertitude typique est  $\pm 0,1$ . X marque l'existence d'une réflexion (prévue ou mesurée) et - une extinction (prévue ou expérimentale lorsque aucun pic n'a été identifié). La dernière ligne donne le pourcentage de coïncidences entre les prédictions pour un modèle et l'observation.

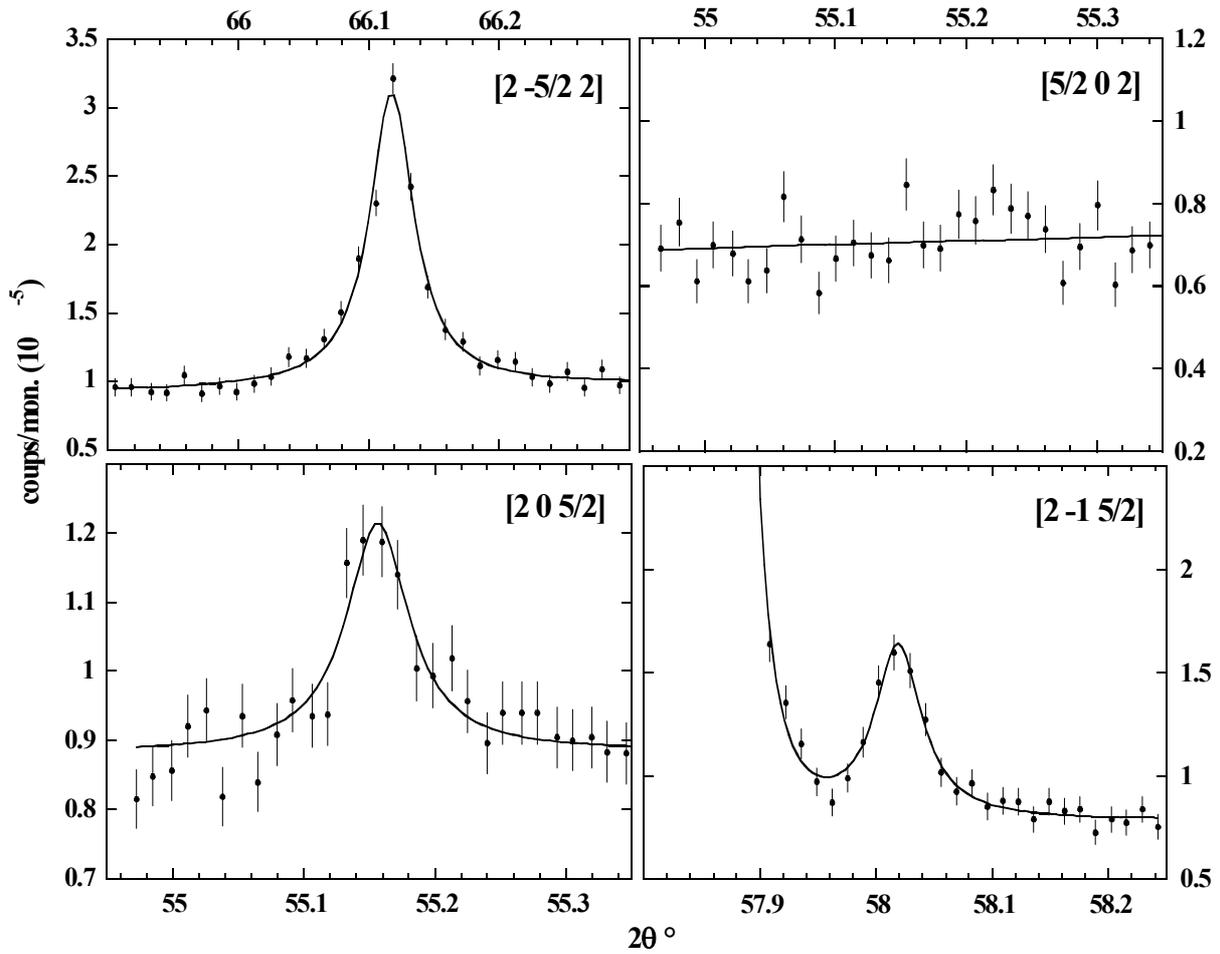


Fig. IV.34. Quelques exemples de scans en  $(\theta, 2\theta)$  autour des positions  $\{(2n+1)/2 m p\}$ . Les lignes pleines représentent (quand c'est possible) un ajustement par une lorentzienne. La réflexion  $[2 -1 5/2]$  illustre les difficultés de la mesure lorsque les faibles satellites multipolaires sont à proximité de fortes réflexions "parasites" issues de la surface de l'échantillon.

La variation thermique de la réflexion  $[2\bar{2} 5/2]$  a été mesurée entre 21 K et 80 K (figure IV.35). La position du satellite a été ajustée à chaque température en se recentrant sur le milieu du segment formé par les réflexions  $[2\bar{2} 2]$  et  $[2\bar{2} 3]$ . L'intensité diminue très rapidement avec l'augmentation de la température : elle est presque nulle à  $T = 50,5$  K et ne peut plus être distinguée du bruit de fond à  $T = 65,6$  K. Le léger décentrage du pic à  $T = 50,5$  K doit être attribué à un faible écart du vecteur d'onde par rapport à l'étoile commensurable  $\langle 1/2 0 0 \rangle$ .

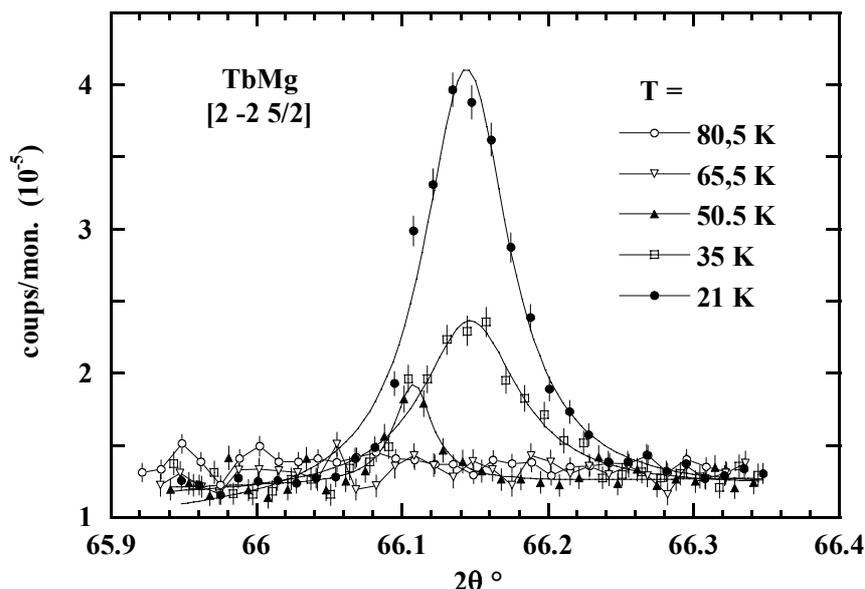


Fig. IV.35. Dépendance thermique du pic multipolaire  $[2 -2 5/2]$  mesuré via des scans ( $\theta$ ,  $2\theta$ ). Pour  $T = 21$  K, 35 K et 50,5 K, des ajustement par un lorentzienne sont figurés en ligne pleine.

### Interprétation

L'accord semi-quantitatif entre l'expérience et les prévisions désigne le modèle II (fig. IV.17) comme le meilleur candidat pour la structure magnétique de TbMg à basse température, même si un recouvrement de 100 % n'est pas atteint. Le seul désaccord provient de l'existence des réflexions  $[1 0 5/2]$  et  $[2 0 5/2]$ , de faible amplitude et pour laquelle on peut avancer quelques hypothèses :

- pics d'origine magnétique.
- diffraction d'un harmonique supérieur du monochromateur.
- sélection imparfaite des domaines par le champ du circuit magnétique.
- léger écart de la structure réelle par rapport au modèle II de haute symétrie.

L'hypothèse a) est facile à rejeter puisque l'amplitude des réflexions  $[1 0 5/2]$  et  $[2 0 5/2]$  est seulement d'un ordre de grandeur inférieur aux réflexions plus intenses comme la  $[2 \bar{2} 5/2]$ . Dans le cas de NdMg, des tentatives de mesure d'une réflexion magnétique n'ont pas permis de déceler le moindre pic pour des temps de comptage équivalents à ceux consacrés aux réflexions multipolaires [7]. La contamination par la  $\lambda/2$  représente moins de  $10^{-6}$  du faisceau

incident pour les réglages des miroirs utilisés sur la ligne. Par ailleurs l'évolution thermique de la réflexion  $[2 \bar{2} 5/2]$  ne montre aucun pic résiduel au-delà de 65,6 K. L'hypothèse b) est donc à écarter. L'hypothèse c) suppose la préservation au niveau du point d'impact du faisceau X de domaines pénalisés par le champ du circuit magnétique. Au vu du tableau IV.8, on constate que les réflexions  $[1 0 5/2]$  et  $[2 0 5/2]$  ne peuvent provenir d'aucun domaine associé au modèle II. Si elles sont attendues pour le modèle I, ces deux réflexions peuvent aussi être attribuées à des domaines minoritaires du modèle III. Dans un cas comme dans l'autre, il faudrait pour expliquer les deux exceptions  $[1 0 5/2]$  et  $[2 0 5/2]$  commencer par rejeter le modèle II, ce qui amènerait de plus nombreuses incohérences. Au vu de nos résultats de diffraction de neutrons sur poudre (paragraphe IV.2.2) c'est l'hypothèse d) qui paraît la plus difficile à rejeter. Nous avons vu que dans TbMg l'antiferromagnétisme est dominant. La variation thermique des composantes ferro- et antiferromagnétique (figure IV. 27) montre que jusqu'à  $T = 2$  K cette dernière reste supérieure de quelques  $0,5 \mu_B$ . A basse température la structure réelle de TbMg est légèrement déformée par rapport aux modèles de haute symétrie et les moments présentent une déviation angulaire d'environ  $4^\circ$  à la direction de haute symétrie. Cette déformation par rapport au modèle II de haute symétrie doit s'accompagner de l'émergence de moments multipolaires supplémentaires. Au niveau quadrupolaire, si les moments magnétiques restent dans le plan (xy), en plus de la composante  $\langle P_{xy} \rangle$ , il faudrait également envisager la composante  $\langle O_2^2 \rangle$  propagée par  $[0 0 1/2]$ . Dans ces conditions, les règles d'extinction établies pour la seule composante  $\langle P_{xy} \rangle$  ne s'appliquent plus strictement et l'on doit s'attendre à l'apparition de réflexions de faible intensité telles la  $[1 0 5/2]$  et  $[2 0 5/2]$ .

La température de Curie et la température de Curie paramagnétique mesurées sur la plaquette sont  $65 \pm 1$  K et  $67,9 \pm 1$  K respectivement. Sur cette base l'amplitude de la réflexion  $[2 \bar{2} 5/2]$  présente une diminution relativement rapide avec l'augmentation de la température. La contribution principale à cette intensité étant quadrupolaire, on s'attend en effet à une variation thermique grossièrement en puissance quatre du moment magnétique. A cette première explication, on peut ajouter la déformation thermiquement dépendante de la structure magnétique. Cette déformation s'accroît avec la température et affaiblit les réflexions multipolaires attendues pour le modèle II en redistribuant l'intensité vers des réflexions multipolaires supplémentaires comme la  $[1 0 5/2]$  et  $[2 0 5/2]$ . Nous n'avons pu, faute de temps, vérifier la dépendance thermique d'une autre réflexion.

**Bibliographie**

1. Morin P., Rouchy J., Schmitt D., *Cooperative Jahn Teller effect in TmZn*. Phys. Rev. B **17**, 1978: p. 3684
2. Blanco J.A., Gignoux D., Schmitt D., *Specific heat in some gadolinium compounds. II. Theoretical model*. Phys. Rev. B **43**, 1991 : p. 13145
3. Blanco J.A., Schmitt D., Gomez-Sal J.C., *Metamagnetism and thermodynamical properties in modulated systems: modelisation and application to PrNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>*. J. Magn. Mater. **116**, 1992 : p. 128
4. Ball A.R., Gignoux D., Murani A.P., Schmitt D., *Crystal field and complex phase diagram in hexagonal PrGa<sub>2</sub>*. Physica B **190**, 1993 : p. 214.
5. M. Amara, *Thèse* 1994
6. Amara M, Morin P., *Description of the magnetic phase diagram in NdZn*. Physica B **222**, 1996 : p. 61
7. Amara M., Galéra R.M., Morin P., Bézar J.F., *Observation of multipolar X-ray diffraction peaks in NdMg*. J. Phys. Cond. Matter **10**, 1998 : p. L743-L748
8. Deldem M., Amara M., Galéra R.M., Morin P., Schmitt D., Ouladdiaf B., *Multiaxial magnetic ordering in NdMg*. J. Phys. Cond. Matter **10**, 1998 : p. 165-174
9. Morin P., Schmitt D., du Tremolet de Lacheisserie E., *Parastriction: A new probe for quadrupolar interactions in rare earth compounds*. Phys. Rev. B. **21**, 1980 : p. 1742
10. Amara M., Morin P., *X ray scattering by rare earth multipoles in multiaxial structures*. J. Phys. Condens. Matter. **10**, 1998 : p. 9875- 9888
11. Freeman A.J., Desclaux J.P., *Dirac- Fock studies of some electronic properties of rare earth ions*. J. Magn. Mater. **12**, 1979 : p. 11-21
12. Lea, K.R., M.J.M. Leask, and W.P. Wolf, *The raising of angular momentum degeneracy of f-electron terms by cubic crystal fields*. J. Phys. Chem. Solids **23**, 1962: p. 1381.
13. Morin P., Schmitt D., *Quadrupolar interactions and magneto-elastic effects in rare earth intermetallic compounds*, in *Ferromagnetic Materials*, K.H.J. Buschow and E.P. Wohlfarth, Editors, 1990, North Holland: Amsterdam p: 1
14. Schmitt D., Morin P., Pierre J., *Crystal field and magnetic properties in some cubic holmium compounds*, Phys. Rev. B. **15**, 1977: p. 1698-1705
15. Schmitt D., *Thèse*, 1979

16. Giraud M., *Thèse*, 1986
17. Buschow K.H.J., *Magnetic properties of CsCl- type rare earth- magnesium compounds*. J. of Less Comm. Metals **33**, 1973: p. 239- 244
18. Aléonard R. Morin P., Pierre J., Schmitt D., *Magnetic properties, magnetic structure of GdMg and TbMg compounds*. Solid State Comm. **17**, 1975 : p. 599-603
19. Wintenberg M., Chamard- Bois R., *Indéterminations sur les Dimensions de la Maille Magnétique dans l'Etude par diffraction neutronique sur poudre des Corps cubiques ou uniaxes*. Acta Crystallographica **A28**, 1972 : p. 341- 344
20. Morin P., Pierre J., Schmitt D., Givord D., *A canted magnetic structure in an S- ion compound: GdMg*. Phys. Lett. **65A**, 1978 : p. 156
21. Saccone, A., Delfino, S., Maccio, D. Ferro, R., *Determination of the Tb- Mg Phase Diagram*. J. Phase Equil. **14**, 1993 : p. 479-484
22. P. Fischer, A. Furrer, E. Kaldis, D. Kim, J.K. Kjems et P.M. Levy, *Phase diagrams and magnetic excitations in holmium phosphide*. Phys. Rev. B **31**, 1985 : p. 456.
23. Pierre J., Combarieu A.d, Lagnier R., *Specific heat, magnetisation and stability of canted structure GdMg and related compounds*. J. Phys. **F9**, 1979 : p. 1271
24. Birgeneau R.J., *Transition probabilities for f-electron J- multiplet in cubic crystal fields*. J. Phys. Chem. Solids **33** : p. 59

## Chapitre V

### Ondes de déplacement d'échange dans $GdB_6$

Au chapitre II, nous avons introduit les déplacements atomiques comme pouvant être une conséquence de l'établissement de l'ordre magnétique. Ceci à la condition que pour cette structure magnétique, le site de la terre rare ne soit plus centre d'inversion et que celle-ci puisse s'écarter relativement aisément de sa position d'équilibre paramagnétique. L'étude du composé  $GdB_6$ , que nous présentons dans ce dernier paragraphe, est une illustration de tels mécanismes.

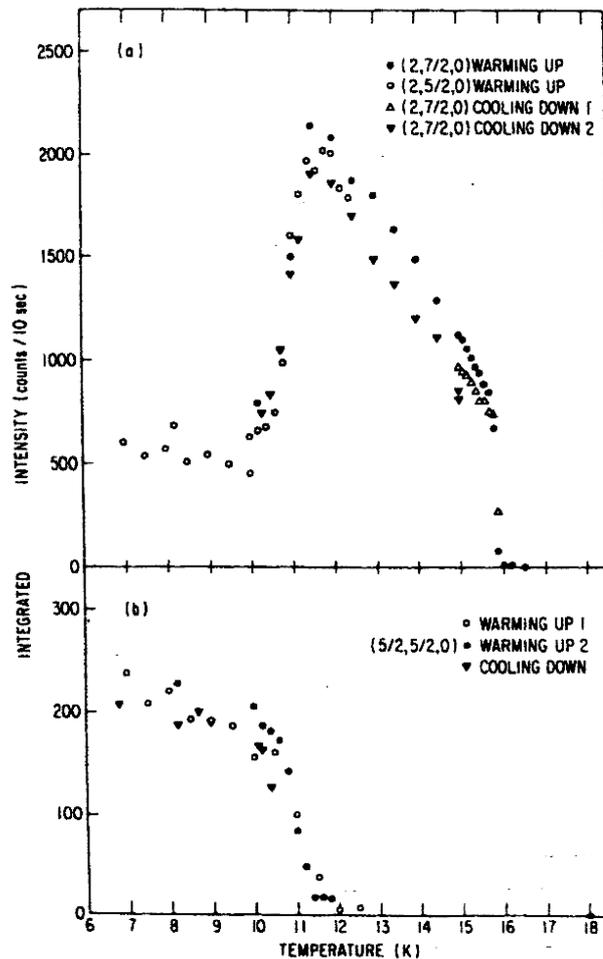


Fig. V.1. Variations thermiques des intensités des satellites de charge dans les deux phases antiferromagnétiques de  $GdB_6$ , d'après [1].

Si dans la série des hexaborures de terres rares les propriétés particulières de  $CeB_6$  ont suscité de nombreux travaux depuis plus de deux décennies, celles tout aussi intrigantes de  $GdB_6$  avaient été très peu étudiées.  $GdB_6$  présente deux transitions antiferromagnétiques spontanées du premier ordre à  $T_N = 15$  K et  $T^* = 8$  K. La forte valeur négative de la température de Curie paramagnétique,  $\theta_p = -60$  K, révèle une frustration non négligeable des interactions antiferromagnétiques. L'ensemble de ces propriétés apparaît très paradoxal pour un ion S comme le Gd. La structure magnétique de  $GdB_6$  n'avait pas encore été explorée du fait de la forte absorption des neutrons thermiques du Gd et du B. Par contre des mesures de diffraction des rayons X sur monocristal avaient révélé l'existence de satellites de charge, associés à l'apparition de l'ordre magnétique [1]. Dans la phase haute température, entre  $T_N$  et  $T^*$ , les satellites sont compatibles avec une périodicité  $\vec{q} \in \langle 1/2 0 0 \rangle$ . En dessous de  $T^*$ , deux familles de satellites coexistent, associées respectivement à  $\vec{q}_1 \in \langle 1/2 0 0 \rangle$  et  $\vec{q}_2 \in \langle 1/2 1/2 0 \rangle$ . La figure V.1 présente la variation thermique des satellites de chacune des deux familles. L'origine des satellites est longtemps restée inexplicée. En 1997, T. Kasuya propose le modèle de « Exchange-pair Jahn-Teller effects » [2] dans lequel les nouvelles périodicités de charge sont dues à une formation de paires Jahn-Teller de Gd. La possibilité d'un déplacement de la terre rare apparaît envisageable en raison de la structure particulière des  $RB_6$ .

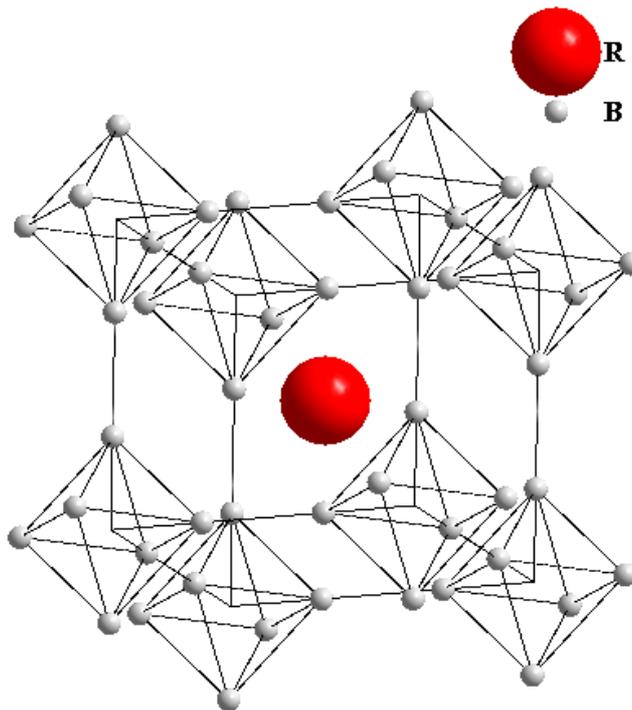


Fig. V.2. Structure cristalline de type  $CaB_6$ .

Les hexaborures de terres rares cristallisent sous la forme cubique de type  $CaB_6$  : les ions terres rares sont dans la position  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$  et les six bores dans les positions  $(\pm x \ 0 \ 0) + p.c.$  avec  $x = 0,3 \ a$  (fig. V.2). Dans la série le paramètre de maille varie très peu avec la terre rare, et reste presque constant, de l'ordre de  $a \approx 4.1 \text{ \AA}$  (fig. V.3. a). Si l'on suppose que les octaèdres de bore restent figés et que seule la terre rare peut se déplacer, on peut évaluer « l'espace libre » pour ces déplacements comme la distance entre le rayon ionique de l'ion terre rare et celui de son premier voisin de bore. Cette évaluation est présentée sur la figure V.3. b. En raison de la contraction des lanthanides, cet « espace libre » devient d'autant plus important que la terre rare est lourde.

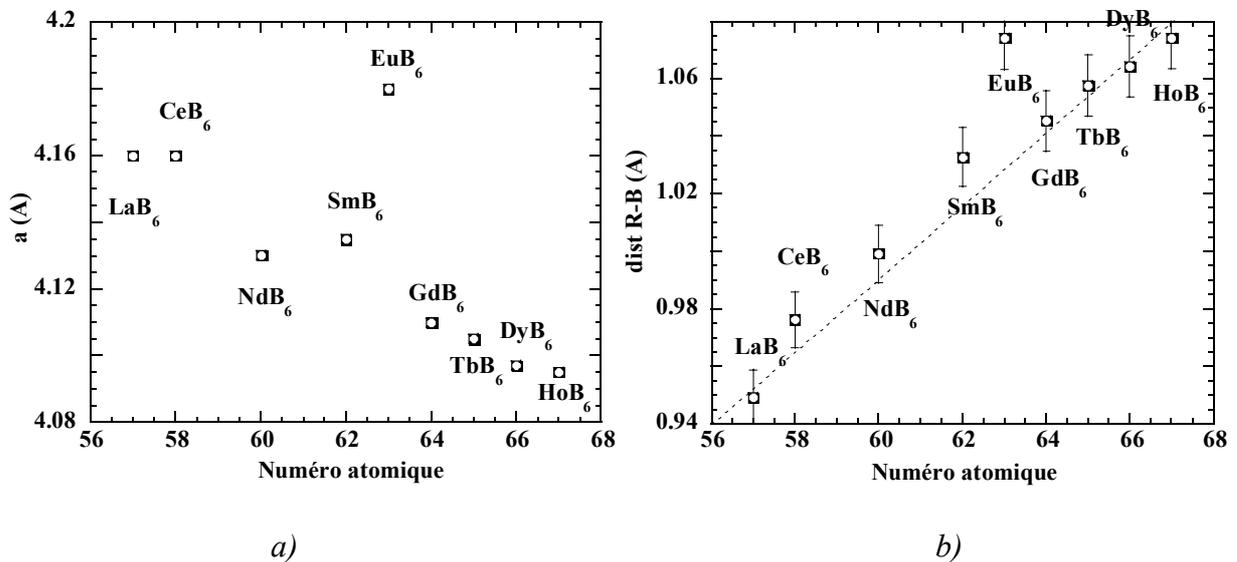


Fig. V.3 a) Valeurs des paramètres de la maille cristalline et b) « espace » de déplacement pour les éléments de la série de  $RB_6$ .

### V.1. Diffraction des neutrons sur poudre

Nous avons dans un premier temps entrepris une étude de diffraction de neutrons sur poudre dans le but de déterminer directement les propagations de la structure magnétique. Cette étude a été menée sur des poudres issues d'un polycristal élaboré dans le groupe de P. Canfield, par une technique de flux avec du bore enrichi à 99% de  $^{11}B$ . La qualité de l'échantillon ainsi préparé est attestée par une première série de mesures de diffraction de poudres aux rayons X menées sur la ligne BM16 à l'ESRF ( $\lambda = 0,35435 \text{ \AA}$ ). Tous les pics de diffraction obtenus appartiennent au seul réseau cristallin de  $GdB_6$  et leur largeur correspond à la résolution expérimentale de l'appareil :  $0,015^\circ$  en  $2\theta$  (fig. V.4).

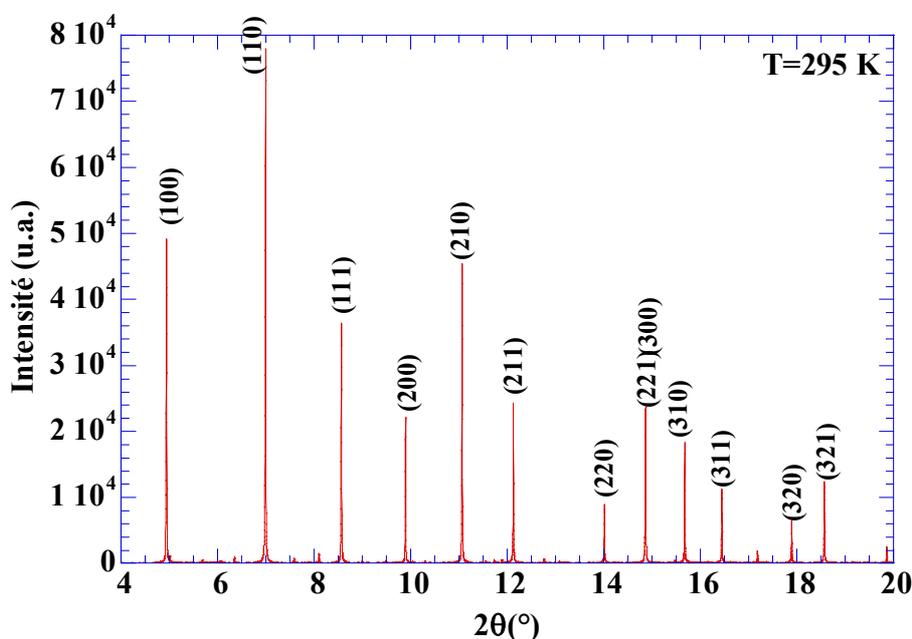


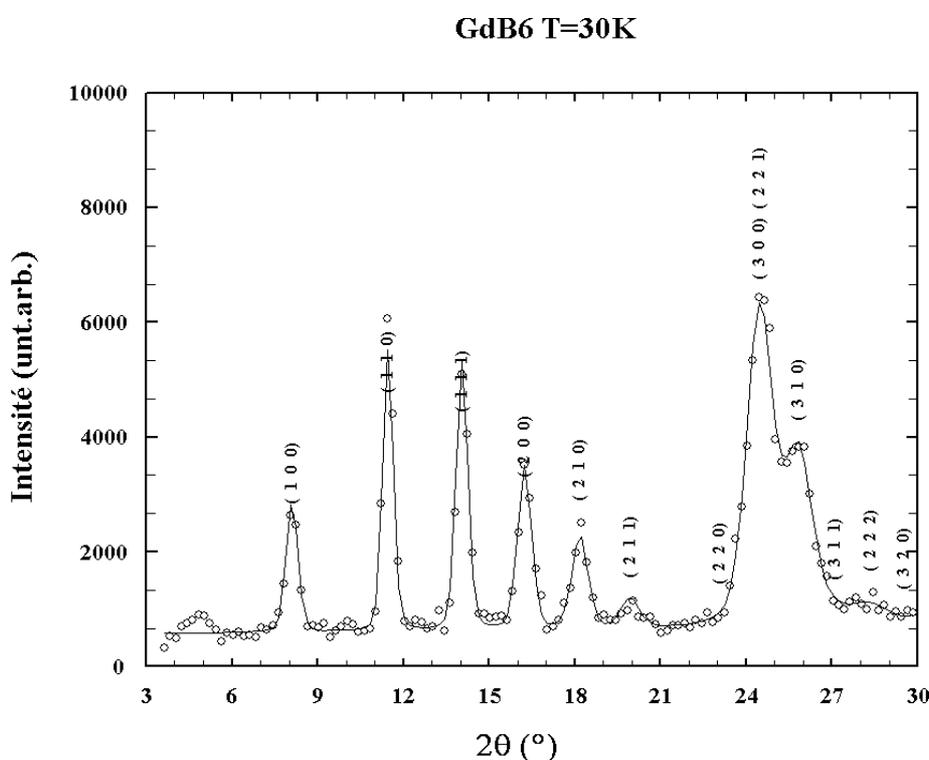
Fig. V.4. Spectre de diffraction des rayons X sur poudre de  $GdB_6$  à 295 K

Les mesures de diffraction des neutrons ont été effectuées à l'Institut Léon-Brillouin sur le diffractomètre 7C2. Ce diffractomètre habituellement utilisé pour les études dans les liquides, n'est pas optimisé pour les études de diffraction. Par contre, situé sur la source chaude, il permet d'accéder à des énergies supérieures aux seuils d'absorption du Gd dans la région des neutrons thermiques. La longueur d'onde utilisée est  $\lambda = 0,581 \text{ \AA}$ . Les spectres de diffraction ont été collectés à température constante pour plusieurs valeurs entre 2 et 20 K. Les spectres corrigés du bruit de fond et de la contribution du porte échantillon en vanadium ont été analysés à l'aide du logiciel FullProf. La fonction spectrale choisie est du type Pseudo Voigt, qui est le mélange d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne. Elle s'écrit sous la forme :

$$\Omega(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta, H_L) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta, H_G)$$

où  $\eta$  est le coefficient de mélange de deux contributions ( $0 \leq \eta \leq 1$ ) ;  $H_L$  et  $H_G$  sont les largeurs du pic à mi-hauteur des composantes Lorentzienne et Gaussienne.

Dans le domaine paramagnétique, les diagrammes de diffraction confirment la présence d'une seule phase cristallographique, celle de  $GdB_6$ . Toute la largeur des pics correspond à la résolution expérimentale de l'instrument car, comme on le voit sur la figure V.4, l'échantillon est très bien cristallisé. Sur la figure V.5 nous présentons le diffractogramme à 30 K et le résultat du traitement avec FullProf.



*Fig. V.5 Diagramme de diffraction de neutrons sur poudre de  $GdB_6$  dans la phase paramagnétique. Les cercles représentent les points expérimentaux et la ligne continue le spectre calculé avec  $b_B = 0,665 \cdot 10^{-12}$  cm et  $b_{Gd} = 0,873 \cdot 10^{-12}$  cm.*

Dans l'affinement, nous avons utilisé la longueur de diffusion du  $^{11}B$ ,  $b_B = 0,665 \cdot 10^{-12}$  cm et ajusté celle de Gd pour tenir compte des effets des seuils d'absorption ; la nouvelle valeur est  $b_{Gd} = 0,873 \cdot 10^{-12}$  cm. Une bosse vers  $2\theta \approx 5^\circ$  n'est pas reproduite par l'affinement. En dessous de 16 K, on observe l'émergence de nouveaux pics de Bragg. Sur le spectre à 2 K, figure V.6, la bosse vers  $5^\circ$  est devenue un pic bien défini qui s'indexe comme  $\{1/4 \ 1/4 \ 1/2\}$ .

Les autres satellites peuvent aussi être indexés avec  $\{h k l\} \pm \{1/4 1/4 1/2\}$ . On a donc une propagation magnétique  $\vec{k} \in \langle 1/4 1/4 1/2 \rangle$ .

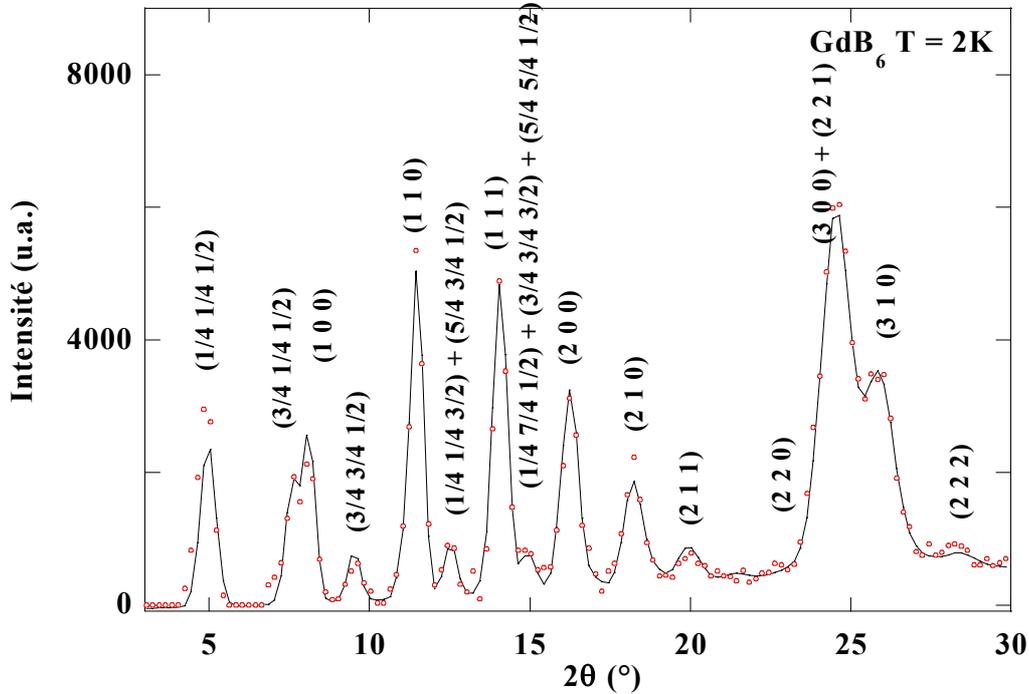


Fig. V.6 Diagramme de diffraction de neutrons sur poudre de  $GdB_6$  à  $T = 2$  K. Les cercles représentent le spectre expérimental et la ligne continue le spectre calculé pour une valeur du moment de  $6,86 \pm 0,27 \mu_B$ .

La valeur du moment magnétique déduite des affinements à 2 K est  $m = 6,86 \pm 0,27 \mu_B$ , valeur en bon accord avec celle attendue pour un ion  $Gd^{3+}$ . Afin de déterminer la direction du moment magnétique par rapport à l'axe quaternaire préservé par le système, c'est-à-dire l'axe correspondant à l'indice demi-entier du vecteur de propagation, on a fait plusieurs affinements, en mettant le moment magnétique selon différentes directions. Le meilleur facteur de confiance  $\chi^2$  est obtenu lorsque le moment se trouve dans le plan perpendiculaire à l'axe correspondant à l'indice demi-entier du vecteur de propagation. A 12 K, dans la phase haute température de  $GdB_6$ , un spectre a été collecté avec la même statistique que celui à 2 K. Exceptée une baisse de l'intensité des satellites magnétiques, ce spectre ne révèle aucune modification par rapport à celui obtenu à basse température. Un affinement mené avec les mêmes hypothèses qu'à 2 K conduit à une valeur du moment de  $5,94 \pm 0,24 \mu_B$ . Les calculs reproduisent mal l'intensité du premier satellite magnétique : l'intensité calculée est toujours

trop faible. Ce désaccord pourrait être expliqué par une contribution due à la polarisation des électrons  $5d$  du gadolinium. Le facteur de forme magnétique des électrons  $5d$  décroissant plus rapidement avec  $\sin\theta/\lambda$  que celui des électrons  $4f$ , la contribution  $5d$  est visible seulement aux petits angles. Il est aussi très possible que la bosse observée vers  $5^\circ$  sur le spectre à 30K provienne d'une mauvaise correction du bruit de fond et non pas, comme on pourrait le supposer, des corrélations magnétiques. Dans ce cas elle subsiste à toute température et contribue à augmenter le signal du premier satellite.

L'affinement des spectres collectés à différentes températures, mais avec une moins bonne statistique a permis de suivre la variation thermique du moment. Cette variation est reportée sur la figure V.7.

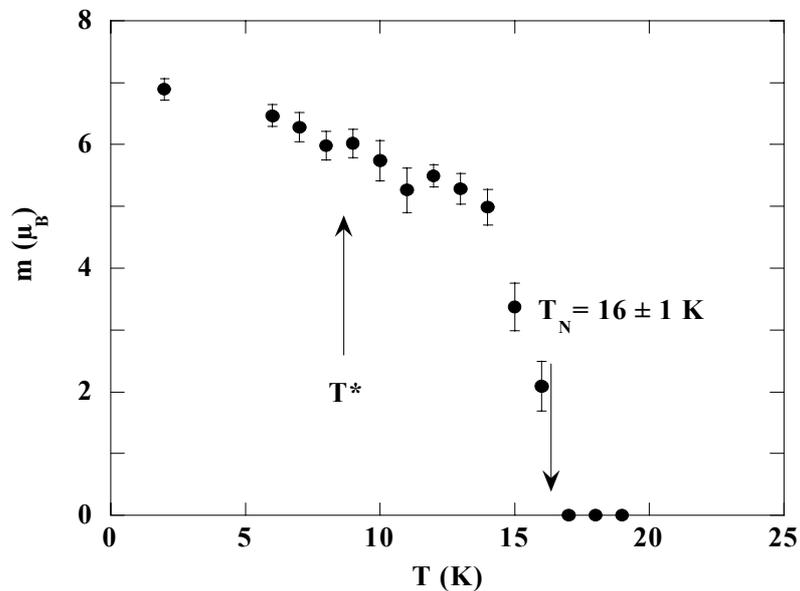


Fig. V.7. Variation thermique du moment magnétique du  $Gd^{3+}$ .

En dépit de la mauvaise statistique, la variation thermique est cohérente avec la transition du premier ordre à  $T_N$ , mais ne révèle aucune anomalie à  $T^*$ .

## V.2. Mesures d'aimantation

Les mesures d'aimantation ont été réalisées au Laboratoire Louis Néel sur une sphère monocristalline élaborée par S. Kunii. Dans le domaine paramagnétique, la susceptibilité magnétique du premier ordre a été déduite par l'extrapolation des courbes d'Arrot  $M^2 =$

$f(H/M)$  en champ nul (encart de la figure V.8). L'inverse de la susceptibilité magnétique suit la loi de Curie-Weiss à hautes températures (fig. V.8) et confirme une valeur de  $\theta_p$  de  $-60$  K. La valeur du moment magnétique effectif déduit des mesures est  $\mu_{eff}^{exp} = 7,98 \pm 0,06 \mu_B$ , en excellent accord avec la valeur théorique  $\mu_{eff}^{théorique} = g_J J \sqrt{J+1} = 7,94 \mu_B$  ( $g_J = 2$  et  $J = S = 7/2$ ). En dessous de  $70$  K, on observe une déviation à la droite de Curie-Weiss attribuée aux corrélations magnétiques.

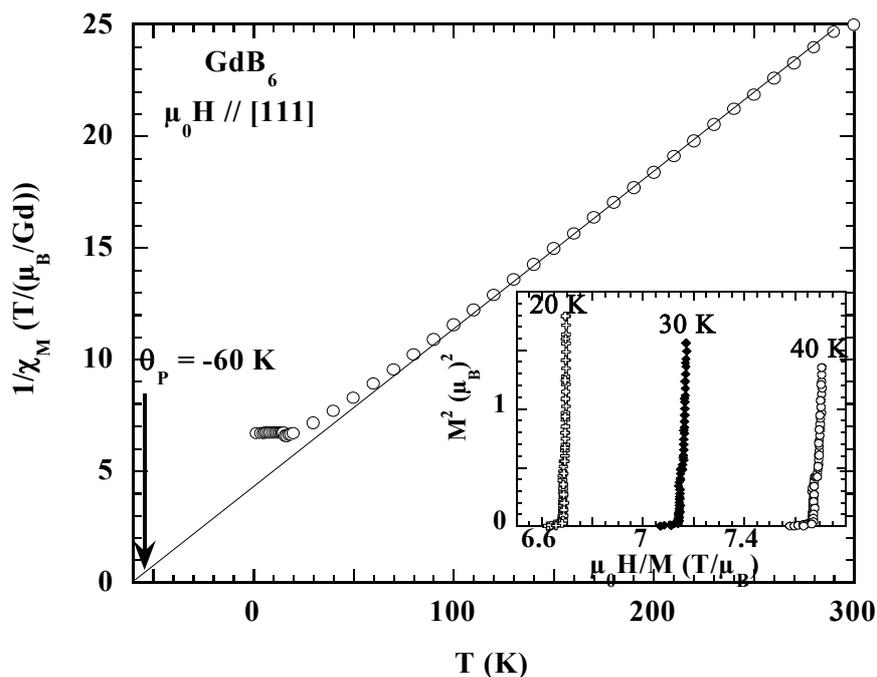


Fig. V.8. Inverse de la susceptibilité magnétique du premier ordre pour une direction ternaire d'application du champ magnétique. La ligne en pointillé représente la droite de Curie expérimentale ; en encart, quelques exemples de plots d'Arrot.

Dans le domaine d'ordre nous avons complété les diagrammes de phases magnétiques (H-T) pour des directions d'ordre 2 et 3 d'application du champ. Les diagrammes de phases magnétiques (H-T) pour des champs appliqués respectivement selon un axe 4, 2 et 3 sont regroupés sur la figure V.9. Le diagramme selon la direction quaternaire est tiré de la référence [3]. En extrapolant les lignes de transition en champ nul, on obtient les températures de transition, respectivement  $T_N = 15,5 \pm 0,5$  K et  $T^* = 8,5 \pm 1$  K. La ligne de transition à  $T_N$  dépend peu de la valeur et de la direction du champ magnétique appliqué. Cela signifie que l'énergie Zeeman est faible comparée à l'énergie d'échange entre les spins magnétiques. Sur les diagrammes, on observe la présence de seulement deux phases spontanées. La ligne horizontale, vers  $\mu_0 H \approx 1,5$  T, indiquée sur le diagramme de phase pour le champ selon l'axe

3 (les cercles vides sur la figure V.9 c) traduit l'existence de petits sauts sur les courbes d'aimantation. Nous attribuons ces sauts aux modifications de la distribution des domaines magnétiques avec le champ appliqué dans cette direction. L'apparition d'effets de domaines dans la phase haute température pour une direction d'ordre 3 d'application du champ n'est pas cohérente avec une structure magnétique à symétrie cubique. Pour une symétrie cubique, tous les domaines seraient équivalents vis-à-vis du champ magnétique appliqué suivant un axe 3.

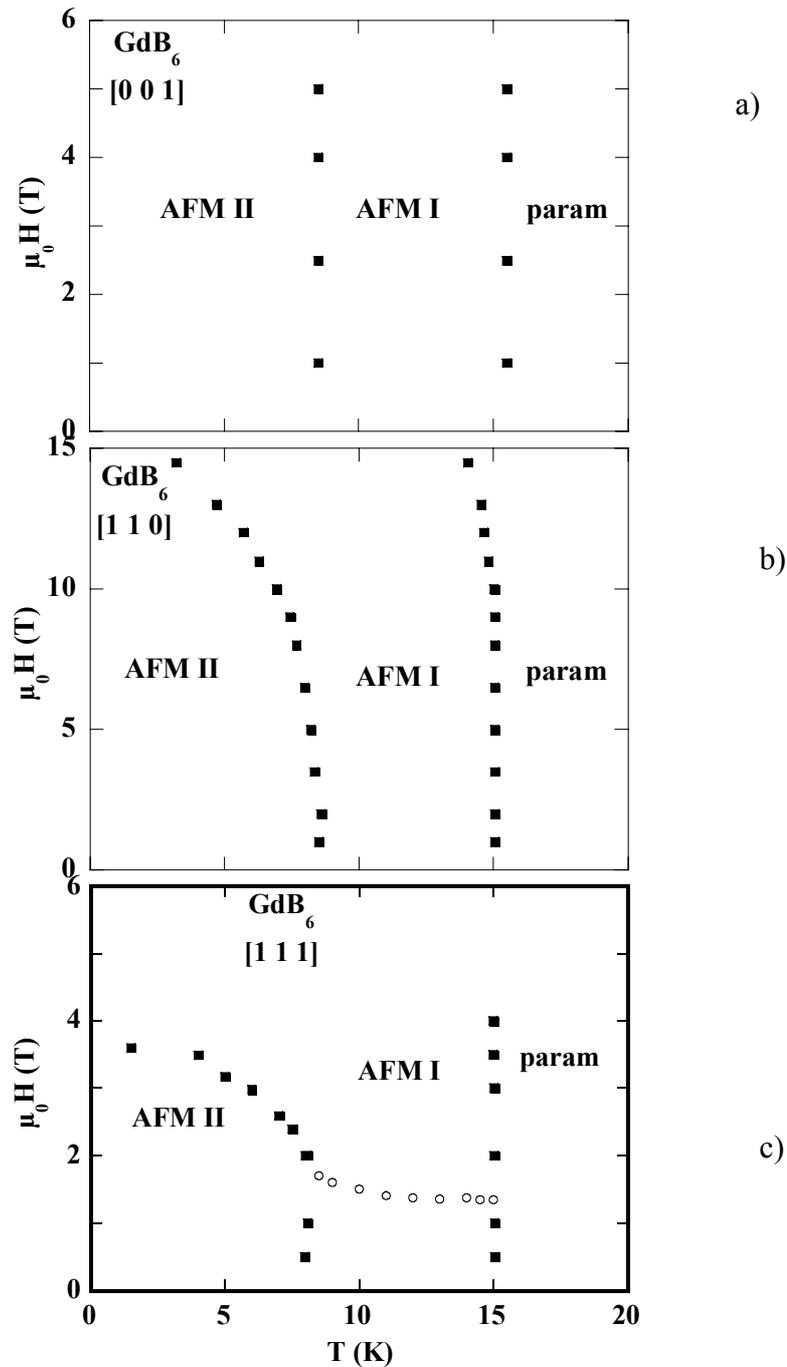


Fig. V.9 Diagrammes de phase magnétiques pour un champ appliqué selon une direction a) quaternaire d'après [3], b) binaire et c) ternaire.

La phase basse température est très clairement moins stable lorsque le champ est appliqué selon des directions ternaires. Pour la direction ternaire la ligne de transition entre les deux phases tend vers  $\mu_0 H \approx 3,5$  T lorsque la température tend vers 0 K, alors que pour la direction binaire cette même ligne tend vers des valeurs supérieures à 15 T pour  $T \rightarrow 0$  K. Bien que les mesures n'aient pas été effectuées au-delà de 5 T pour la direction quaternaire, les diagrammes pour les directions quaternaires et binaires apparaissent assez similaires.

Pour les trois directions d'application du champ magnétique, nous avons établi la variation thermique de la susceptibilité magnétique dans l'état d'ordre. Les valeurs ont été déterminées à partir des tracés d'Arrott pour des valeurs du champ magnétique supérieures à 1,5 T, dans la phase haute température, correspondant à la ligne de purification des domaines. La comparaison entre les trois susceptibilités :  $\chi_{(100)}$ ,  $\chi_{(110)}$  et  $\chi_{(111)}$ , est illustrée sur la figure V.10.

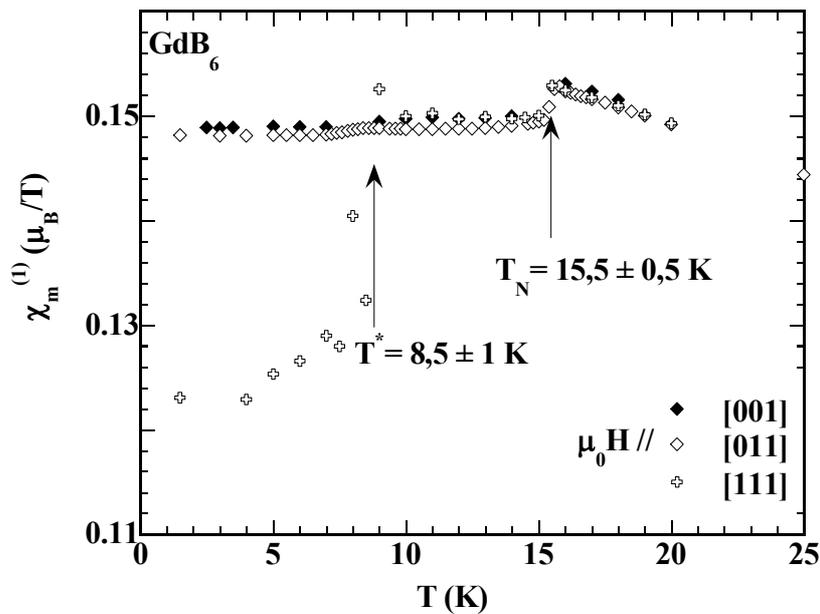


Fig. V.10. Variation thermique de la susceptibilité magnétique du premier ordre, mesurée pour des champs magnétiques appliqués selon un axe d'ordre quatre, deux et trois.

Dans la phase paramagnétique les trois susceptibilités se superposent, ce qui est normal pour un système cubique. Dans la phase haute température, la susceptibilité est pratiquement isotrope, mais les effets de domaines indiquent que cette phase n'a plus la structure cubique. En dessous de  $T^*$ , les susceptibilités selon les axes binaires et quaternaires restent similaires et bien supérieures à la susceptibilité selon l'axe ternaire. L'anisotropie de la susceptibilité dans la phase basse température est compatible avec une déformation

quadratique de la structure et pour laquelle la susceptibilité perpendiculaire à l'axe quatre,  $\chi_{\perp}$ , est supérieure à la susceptibilité parallèle,  $\chi_{\parallel}$ . Pour obtenir l'égalité entre  $\chi_{(100)}$  et  $\chi_{(110)}$ , la susceptibilité doit être maximale dans le plan de base.

### V.3. Mesures de magnétostriction

Généralement, dans les systèmes cubiques à base de terre rare les couplages magnéto-élastiques à un ion induisent des modes de déformations quadratique et rhomboédrique. Ces couplages font intervenir les opérateurs de Stevens d'ordre deux (éq. I.7). Dans le cas des ions gadolinium, il faut faire intervenir les couplages à deux ions associés à l'émergence d'interactions bilinéaires anisotropes sous l'effet d'une déformation. Dans le but de déterminer l'abaissement de symétrie dans les deux phases ordonnées de  $GdB_6$ , nous avons effectué des mesures de magnétostriction sur la même bille que les mesures magnétiques. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire Louis Néel avec le système de détection capacitive présenté dans le chapitre III.2.

La dilatation mesurée le long d'un axe quaternaire en champ nul confirme l'existence de deux transitions magnétiques, du premier ordre, à  $T_N = 15$  K et à  $T^* = 8,5$  K (fig. V.11).

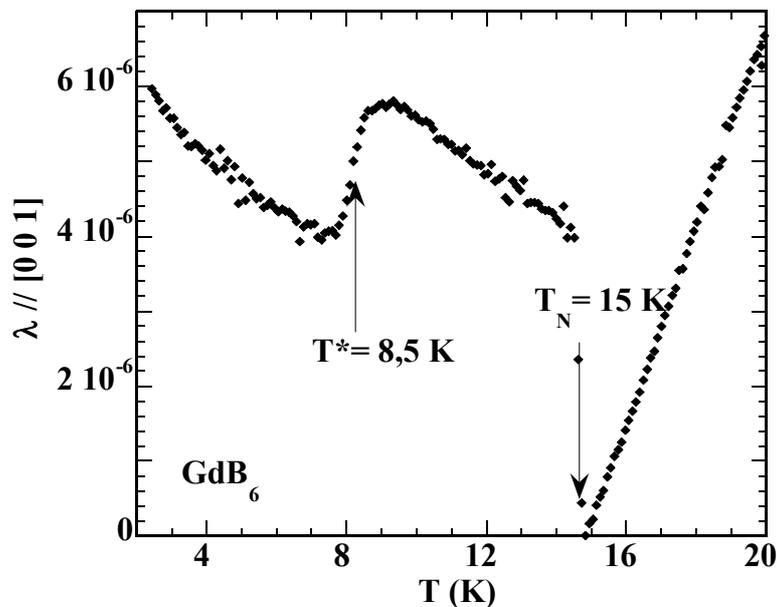


Fig. V.11. Dilatation thermique de  $GdB_6$ . L'échantillon est collé avec un axe quaternaire parallèle à l'axe du condensateur.

Nous venons de voir que l'anisotropie de la susceptibilité magnétique dans la phase basse température serait compatible avec une déformation du mode quadratique. L'abaissement de la symétrie qui se manifeste comme un effet de l'ordre magnétique, détermine la division de l'échantillon en plusieurs domaines. Si les domaines sont uniformément repartis dans le volume de l'échantillon, les effets macroscopiques de la déformation s'annulent pour un système antiferromagnétique. Comme dans le cas de  $NdMg$  (chapitre IV.1), on peut tenter d'imposer une structure en domaines donnée par l'effet du champ magnétique.

Dans un premier temps, l'échantillon a été collé avec un axe quaternaire parallèle à l'axe du condensateur ([0 0 1]) et orienté de telle sorte qu'un second axe quaternaire [0 1 0] définisse avec lui le plan horizontal qui contient le champ (fig. V.12). La rotation de la cellule entre,  $\alpha = 0^\circ$  et  $\alpha = 90^\circ$ , permet de mesurer l'élongation lorsque le champ est successivement parallèle et perpendiculaire à la direction de mesure.

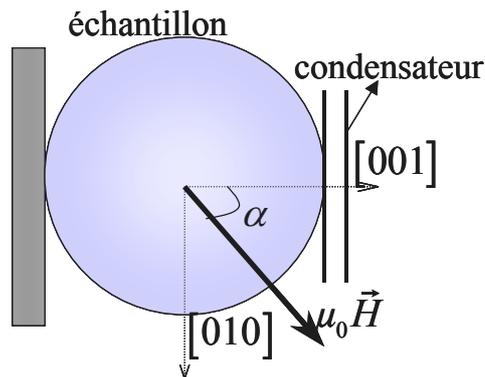


Fig. V.12. Illustration du collage de l'échantillon, avec l'axe [0 0 1] perpendiculaire à un plan du type  $\sigma_h$ .

Dans la phase haute température la magnétostriction est presque nulle en champ faible (fig. V.13) et son augmentation sous des champs de 4 et 5 T traduit la magnétostriction forcée liée à une forte susceptibilité magnétique. La magnétostriction devient négative et plus forte en valeur absolue dans la phase basse température. L'analyse de l'effet du champ sur la distribution en domaines avec ce collage montre que ce n'est pas le plus judicieux pour la mise en évidence du mode de déformation quadratique attendu d'après l'anisotropie de la susceptibilité magnétique. En effet pour un champ appliqué selon [0 0 1], la susceptibilité perpendiculaire plus forte conduit à la sélection des domaines  $\mathcal{O}_x$ , associés à l'axe quaternaire

$[1\ 0\ 0]$ , et  $\mathcal{D}_y$ , associés à l'axe quaternaire  $[0\ 1\ 0]$ . L'élongation relative mesurée le long de  $[0\ 0\ 1]$  correspond donc à  $\lambda_{\perp}$ . Lorsque le champ est appliqué selon  $[0\ 1\ 0]$ , ce sont alors les domaines  $\mathcal{D}_x$  et  $\mathcal{D}_z$  (associé à l'axe  $[0\ 0\ 1]$ ) qui sont sélectionnés et, dans la direction  $[0\ 0\ 1]$ , on mesure alors un mélange de  $\lambda_{\perp}$  ( $\mathcal{D}_x$ ) et de  $\lambda_{\parallel}$  ( $\mathcal{D}_z$ ).

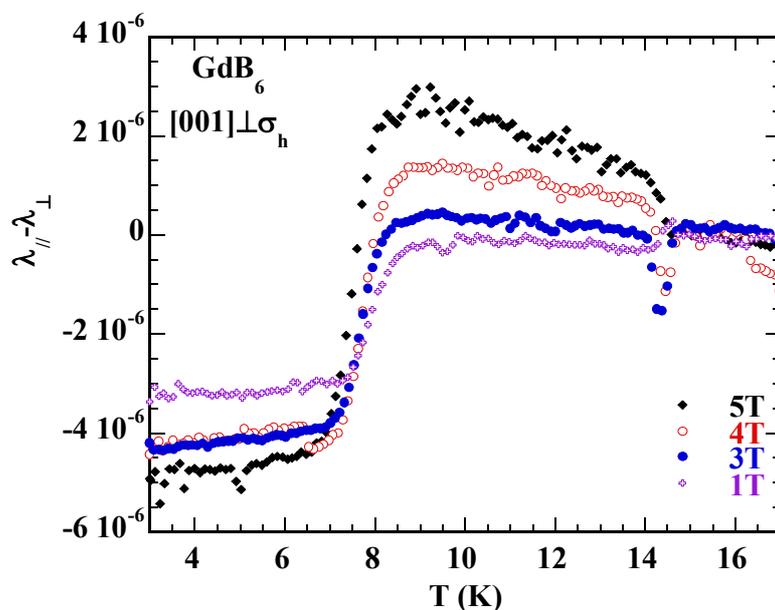


Fig. V.13 Variation thermique de la magnétostriction mesurée selon  $[0\ 0\ 1]$  pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué successivement selon  $[0\ 0\ 1]$ , ( $\lambda_{\parallel}$ ), et  $[0\ 1\ 0]$ , ( $\lambda_{\perp}$ ).

Nous avons effectué de nouvelles mesures avec un autre collage. La mesure de l'élongation se fait toujours suivant la direction  $[0\ 0\ 1]$ , mais l'échantillon est orienté tel que, dans le plan horizontal (plan du champ appliqué), cet axe est perpendiculaire à la direction  $[1\ 1\ 0]$ . En utilisant le raisonnement mené plus haut, l'application d'un champ selon  $[1\ 1\ 0]$  conduit à la sélection du domaine  $\mathcal{D}_z$ , associé à l'axe quaternaire  $[0\ 0\ 1]$ , et la mesure de l'élongation selon  $[0\ 0\ 1]$  correspond exactement à  $\lambda_{\parallel}$ . C'est seulement dans ces conditions que l'on peut espérer mesurer la magnétostriction spontanée. La figure V.14 montre que l'amplitude de la variation de la magnétostriction est plus importante pour le deuxième collage, ce qui signifie que la sélection en domaine est plus efficace pour ce collage.

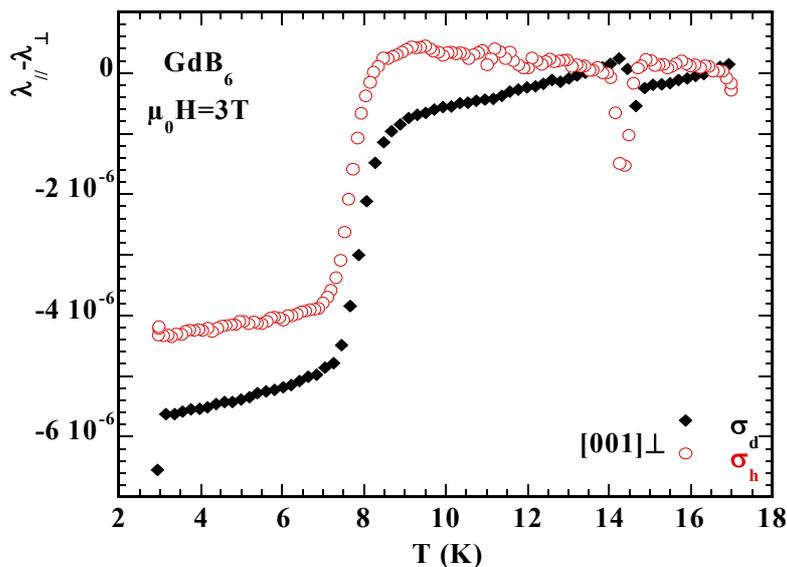


Fig. V.14. Variation thermique de la magnétostriction pour les deux types de collages, sous un champ de 3 T. Les cercles correspondent au collage avec les axes  $[0 0 1]$  et  $[0 1 0]$  dans le plan horizontal, les losanges au collage avec les axes  $[0 0 1]$  et  $[1 1 0]$  dans le plan horizontal.

#### V.4. Etude par diffraction des rayons X : mise en évidence des ondes de déplacement

Une première expérience de diffraction des rayons X sur un monocristal de  $GdB_6$  avait mis en évidence des pics de diffraction du type  $[(2n+1)/2 (2m+1)/2 0]$  et  $[(2n+1)/2 0 0]$ , dans la phase basse température, et des pics du type  $[(2n+1)/2 0 0]$  dans la phase haute température (fig. V.1) [1]. L'intensité de ces réflexions était beaucoup trop importante pour pouvoir être attribuée à un phénomène de diffraction magnétique des rayons X. Comme l'a avancé plus tard T. Kasuya [2], l'apparition de ces réflexions est la manifestation d'une nouvelle périodicité de charge qui accompagne l'ordre magnétique.

A partir du modèle présenté dans le chapitre II.2, on peut effectivement prévoir, pour des vecteurs d'onde magnétiques  $\langle 1/4 1/4 1/2 \rangle$ , l'apparition d'ondes de déplacement se propageant avec des vecteurs d'onde de type  $\langle 1/2 0 0 \rangle$  et  $\langle 1/2 1/2 0 \rangle$ , mais également  $\langle 1/4 1/4 1/2 \rangle$  et  $\langle 1/4 1/4 0 \rangle$  (même si ce dernier est exclu pour une amplitude des moments uniforme). L'existence de réflexions liées à ces deux étoiles,  $\langle 1/4 1/4 1/2 \rangle$  et  $\langle 1/4 1/4 0 \rangle$ , reste donc à vérifier. En outre, on prévoit, pour des ondes de déplacement, une évolution bien particulière de l'intensité diffractée avec l'angle de diffusion (cf. paragraphe V.2.4.1, ci-dessous).

Nous avons donc entrepris une nouvelle étude de diffraction X, afin de confirmer l'existence d'onde de déplacement dans GdB<sub>6</sub> et de confronter à l'expérience les prédictions du modèle proposé au chapitre II. Les autres ambitions de cette étude sont d'apporter un éclairage quantitatif en ce qui concerne l'amplitude des déplacements atomiques et, même, de parvenir à une détermination des structures magnétiques.

#### V.4.1. Diffraction par une onde de déplacement

Dans un modèle simple, on considère que seuls les ions de terres rares se déplacent dans la structure, le réseau des octaèdre de bore étant considéré comme indéformable. L'amplitude de l'onde qui résulte de la diffusion par le réseau des atomes de gadolinium légèrement déplacés, peut s'écrire comme un développement en puissance des déplacements :

$$F(Q) = \frac{1}{N} \sum_i f_R(Q) \cdot e^{j\vec{Q} \cdot (\vec{R}_i + \vec{\delta}_i)} \cong \frac{1}{N} \sum_i f_R(Q) \cdot e^{j\vec{Q} \cdot \vec{R}_i} \left( 1 + j(\vec{Q} \cdot \vec{\delta}_i) - \frac{1}{2}(\vec{Q} \cdot \vec{\delta}_i)^2 + \dots \right) \quad (V.1)$$

La normalisation par N, le nombre de centres diffuseurs, permet de rapporter l'amplitude ainsi exprimée au facteur de structure cristallographique (il n'y a qu'un atome de Gd par maille). Les déplacements attendus étant faibles, on limite le développement à l'ordre deux.

En raison de la périodicité de la structure de déplacement,  $\delta$  peut s'écrire en termes de série de Fourier :  $\vec{\delta}_i = \sum_{\vec{q}} \vec{\delta}_{\vec{q}} \cdot e^{j\vec{q} \cdot \vec{R}_i}$ . En remplaçant  $\vec{\delta}_i$  dans l'équation V.1, on obtient :

$$F(Q) \cong \frac{1}{N} \left\{ \begin{array}{l} \sum_i f_R(Q) \cdot e^{j\vec{Q} \cdot \vec{R}_i} + j \sum_i \sum_{\vec{q}} f_R(Q) (\vec{Q} \cdot \vec{\delta}_{\vec{q}}) \cdot e^{j(\vec{Q} + \vec{q}) \cdot \vec{R}_i} \\ - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\vec{q}_n, \vec{q}_m} f_R(Q) (\vec{Q} \cdot \vec{\delta}_{\vec{q}_n}) (\vec{Q} \cdot \vec{\delta}_{\vec{q}_m}) e^{j[\vec{Q} + (\vec{q}_n + \vec{q}_m)] \cdot \vec{R}_i} \end{array} \right\} \quad (V.2)$$

A l'ordre 0, on retrouve la diffusion par un réseau (cubique simple) d'ions terre rare pour des vecteur de diffusion appartenant au réseau réciproque.

Le terme du premier ordre en  $\delta$  sera celui prépondérant pour la description des satellites liés à la nouvelle périodicité de charge. Ceux-ci apparaîtront pour des vecteurs de diffusion  $\vec{Q}$  tels que  $\vec{Q} + \vec{q} = \vec{H}$ , où  $\vec{H}$  appartient au réseau réciproque. On constate que

l'amplitude diffusée n'est sensible qu'à la projection de la composante du déplacement  $\vec{\delta}_q$  sur le vecteur de diffusion. Le facteur de forme apparent de l'ion terre rare devient  $f_R(Q) \cdot Q$ , ce qui conduit à une dépendance en  $Q$  de l'intensité des satellites bien caractéristique, puisqu'elle s'annule lorsque  $Q$  tend vers 0.

Du fait de sa faiblesse, le terme du deuxième ordre devrait être difficile à mettre en évidence expérimentalement. L'amplitude de diffusion est ici proportionnelle au carré de la projection du déplacement sur le vecteur de diffusion. Des satellites apparaissent pour des vecteurs de diffusion qui ne sont plus directement liés à la périodicité des déplacements. Les vecteurs de diffusion  $\vec{Q}$  de ces réflexions seront tels que  $\vec{Q} + \vec{q}_n + \vec{q}_m = \vec{H}$ , où  $\vec{q}_n$  et  $\vec{q}_m$  sont deux vecteurs d'onde des déplacements et  $\vec{H}$  appartient au réseau réciproque.  $\vec{q}_n + \vec{q}_m$  ne coïncide pas nécessairement avec un vecteur d'onde de déplacement et les satellites associés pourront être bien distincts de ceux de la diffraction du premier ordre. Il est peu probable qu'ils puissent être confondus, d'abord en raison d'une nette différence dans leurs intensités et ensuite par une dépendance de celles-ci bien différentes en  $\delta$  (en  $\delta^4$  et en  $\delta^2$ ) de même qu'en  $Q$ . Le facteur de forme apparent de la terre rare au deuxième ordre est en effet  $f_R(Q) \cdot Q^2$ , ce qui laisse envisager l'apparition des satellites du deuxième ordre pour des angles de diffusion relativement importants. L'observation des satellites du deuxième ordre peut être, dans certains cas, une indication de la structure multi- $q$  des ondes de déplacement.

#### V.4.2. Expérience de diffraction des rayons X

L'expérience a été réalisée sur la ligne ID20 de l'ESRF, dans une géométrie de diffraction horizontale. Une longueur d'onde relativement courte,  $\lambda = 0,688637 \text{ \AA}$ , a été choisie de façon à pouvoir atteindre des réflexions de  $Q$  élevés tout en évitant la proximité de seuils d'absorption des deux éléments. L'échantillon utilisé est une plaquette de  $4 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ , la surface exposée aux rayons X étant un carré de  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  (la taille du faisceau est de  $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ ). Cette surface est perpendiculaire à un axe binaire ( $[1 \ 1 \ 0]$  dans ce qui suit). L'échantillon a été orienté et collé de telle sorte que l'axe  $[0 \ 0 \ 1]$ , qui se trouve dans le plan de la surface de l'échantillon, soit aligné selon l'axe  $\chi$  du goniomètre. L'utilisation du cryostat orange (qui permet d'atteindre des températures jusqu'à 1,7 K), limitant beaucoup les déplacements en  $\chi$  et  $\phi$ , nous a imposé de travailler dans un seul plan du réseau réciproque,

confondu avec l'horizontale. Cette géométrie permet d'accéder aux réflexions du type  $(h, h, \pm l)$ , avec  $h$  positif.

Dans toute la gamme de température des mesures, aucun effet sensible de magnétostriction n'a été constaté, les seuls dédoublements de pics observés sont dus à la mosaïque du cristal. Dans ces conditions, une seule matrice d'orientation, établie à  $T = 1,7$  K en considérant un système cubique, a été utilisée.

Les satellites caractéristiques des ondes de déplacement associées aux différentes propagations attendues :  $\vec{q} \in \langle \frac{1}{2} 0 0 \rangle$ ,  $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \rangle$ ,  $\langle \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2} \rangle$  et  $\langle \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 \rangle$  et accessibles dans la géométrie expérimentale ont été collectés dans les deux phases magnétiques à  $T = 1,7$  K et  $T = 12$  K. Les intensités intégrées de tous les satellites observés ont été mesurés par des scans en  $\omega$ . La dépendance en  $Q$  caractéristique des ondes de déplacement a été testée en mesurant, dans la phase basse température, l'ensemble des réflexions spéculaires accessibles de type  $[(2n+1)/2 (2n+1)/2 0]$ . L'évolution thermique de pics de déplacement représentatifs des familles observées a ensuite été enregistrée entre 1,7 K et 20 K.

#### Mesures dans la phase basse température : AFM II

Dans la phase basse température, on constate que les réflexions liées aux propagations  $\langle \frac{1}{2} 0 0 \rangle$ ,  $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \rangle$  et  $\langle \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2} \rangle$  ont des intensités substantielles, tandis que pour  $\langle \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 \rangle$  aucun pic n'est observé dans les mêmes conditions de comptage (maximum 30 000 coups/moniteur par point). Cette absence de réflexions pour la propagation  $\langle \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 \rangle$  correspond à ce que l'on attend pour une structure magnétique où les moments sont d'amplitude uniforme, ainsi que nous l'avons vu dans le chapitre II.2.3.2. Pour les déplacements du type  $\langle \frac{1}{2} 0 0 \rangle$  et  $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \rangle$  les plus grandes intensités observées (correspondant respectivement à  $Q = [5 5 7/2]$  et  $Q = [11/2 11/2 2]$ ) sont de l'ordre de  $10^{-4}$  par rapport aux réflexions du réseau. Les satellites de déplacement en  $\langle \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2} \rangle$  sont plus faibles d'un ordre de grandeur. Ils restent cependant d'au moins trois ordres de grandeur supérieurs à ce que l'on attendrait de la diffraction magnétique. De plus, leur intensité tend à augmenter avec l'angle de diffusion.

Ce type de dépendance de l'intensité des réflexions, caractéristique de la diffraction par des ondes de déplacement, a été étudié de façon plus précise pour des vecteurs d'onde du type  $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \rangle$ . Les réflexions spéculaires  $[(2n+1)/2 (2n+1)/2 0]$  ont l'avantage de pouvoir être mesurées dans des conditions géométriques équivalentes. Il est donc possible de mettre en

relation leurs intensités sur des bases quantitatives, sans avoir, entre autres, à effectuer de délicates corrections d'absorption. Elles peuvent être calibrées en absolu en s'appuyant sur les réflexions spéculaires  $[h h 0]$  du réseau (en négligeant, il est vrai, les effets d'extinction).

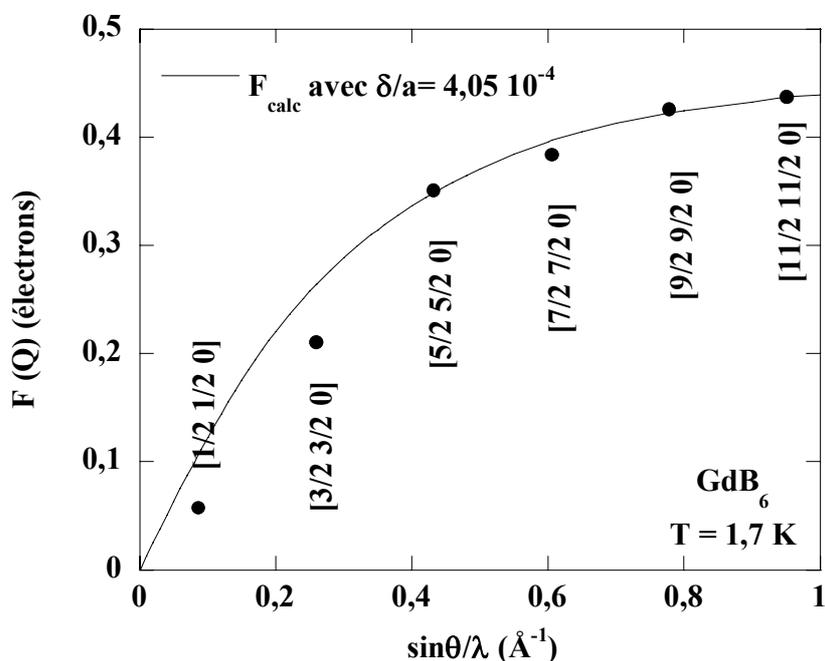


Fig. V.15. Amplitudes calibrées des réflexions  $[(2n+1)/2 (2n+1)/2 0]$  en fonction de  $\sin\theta/\lambda$ . La ligne représente un calcul, d'après l'équation V.2, en considérant une projection  $\delta/a$  du déplacement selon  $\vec{Q}$  égale à  $4,05 \cdot 10^{-4}$ .

L'amplitude diffractée pour des réflexions  $[(2n+1)/2 (2n+1)/2 0]$  est représentée en fonction de  $\sin\theta/\lambda$  sur la figure V.15. L'intensité semble s'annuler lorsque l'angle de diffusion tend vers zéro et culmine à une valeur d'environ 0,45 électrons lorsque  $\sin\theta/\lambda$  approche  $1 \text{ \AA}^{-1}$ , la limite de nos mesures. Les intensités de ces satellites de déplacement restent donc importantes jusqu'à des valeurs d'angle de diffusion excédant les possibilités du diffractomètre.

Sur la figure V.15, la ligne représente le résultat du calcul en utilisant l'équation V.1 dans l'approximation du premier ordre. Le meilleur accord avec les résultats expérimentaux est obtenu pour une projection du déplacement relatif selon la direction  $[1 1 0]$  d'environ  $\delta/a \approx 4 \cdot 10^{-4}$ . Rappelons que le modèle du chapitre II.2 permet de fixer le plan  $(0 0 1)$  comme étant le plan de la polarisation des ondes de déplacement en  $[1/2 1/2 0]$ , mais ne permet pas de fixer leur direction. La quantité  $\delta/a$  déterminée représente donc un minorant de l'amplitude réelle des déplacements. On pourrait en conclure qu'elle est sans intérêt quantitatif puisqu'une

projection peut aller jusqu'à s'annuler. Il faut cependant tenir compte d'un autre effet : celui des domaines. Pour un même vecteur d'onde de déplacement  $[1/2 \ 1/2 \ 0]$ , on peut envisager de 2 à 4 directions de polarisation équivalentes par symétrie dans le plan  $(0 \ 0 \ 1)$ . La valeur observée pour  $\delta/a$  est en fait une moyenne sur ces domaines de la projection du déplacement relatif. Dans l'hypothèse d'une équipartition des domaines la valeur mesurée de  $\delta/a$  représenterait l'amplitude réelle du déplacement divisée par  $\sqrt{2}$ . Il paraît donc légitime de considérer que la valeur  $\delta/a \approx 4 \cdot 10^{-4}$  est bien représentative de l'ordre de grandeur de l'amplitude relative du déplacement en  $\langle 1/2 \ 1/2 \ 0 \rangle$  dans la phase basse température de GdB<sub>6</sub>.

Le développement d'ondes de déplacement atomiques dans GdB<sub>6</sub> a ainsi été confirmé par l'observation de la dépendance caractéristique de l'intensité diffractée vis-à-vis de l'angle de diffusion. Un modèle simple, qui ne considère que les déplacements des ions de terre rare, s'avère suffisant pour décrire les observations et restitue un ordre de grandeur vraisemblable pour l'amplitude des déplacements. Ceux-ci restent faibles, de l'ordre de  $10^{-3}$  Å, mais conduisent néanmoins à des intensités diffractées aisément mesurables sur un instrument comme ID20.

La prise en compte des déplacements, déformations, des octaèdres de bore pourrait améliorer la description des mesures pour les faibles angles de diffusion (cf. fig. V.15). L'amplitude de diffusion du bore est en effet très "piquée" vers les petits angles. Ce gain se payerait d'un surcroît de difficulté qui paraît injustifié au stade actuel de ces études.

#### *Mesures dans la phase haute température : AFMI*

Tous les pics mesurés dans la phase basse température ont également été mesurés dans la phase haute température, à  $T = 12$  K. Les réflexions associées à  $\langle 1/2 \ 0 \ 0 \rangle$  ont une intensité sensiblement plus forte que dans la phase basse température. Celles liées à  $\langle 1/2 \ 1/2 \ 0 \rangle$  subsistent, mais leurs intensités sont de  $10^2$  à  $10^3$  fois plus petites qu'en phase basse température. Les représentants de l'étoile  $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$  ont pratiquement disparu. Seules certaines réflexions aux petits angles de diffusion conservent une intensité mesurable de l'ordre  $10^{-7} - 10^{-8}$  fois celles de réflexions du réseau. C'est exactement ce qui est attendu pour la diffraction magnétique non résonnante. Il n'y a donc plus trace, en phase haute température, de déplacements en  $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$ . Comme en phase basse température, on constate l'absence de réflexions liées à l'étoile  $\langle 1/4 \ 1/4 \ 0 \rangle$ , ce qui peut encore s'interpréter comme le marque d'une structure magnétique à amplitude des moments uniforme.

La présence de faibles intensités en  $\langle 1/2 \ 1/2 \ 0 \rangle$  peut laisser penser à un effet de diffraction au deuxième ordre par une onde de déplacement (dernier terme de l'éq. V.2). On constate dans cette phase une forte intensité des réflexions en  $\langle 1/2 \ 0 \ 0 \rangle$ , donc de forts déplacements associés. Si la structure de déplacement est double ou triple-q en  $\langle 1/2 \ 0 \ 0 \rangle$ , on peut donc s'attendre à de faibles réflexions en  $\langle 1/2 \ 1/2 \ 0 \rangle$ . Un moyen simple de vérifier cette hypothèse est de vérifier dans cette phase la dépendance en  $\sin\theta/\lambda$  de l'amplitude de diffusion par les réflexions spéculaires  $[(2n+1)/2 \ (2n+1)/2 \ 0]$ . D'après l'équation V.2, on doit s'attendre à une variation en  $f_R(Q) \cdot Q^2$  bien différente de celle en  $f_R(Q) \cdot Q$  de la diffraction au premier ordre.

Cette dépendance de l'amplitude de diffusion pour les réflexions en  $[(2n+1)/2 \ (2n+1)/2 \ 0]$  est présentée sur la figure V.16. Å

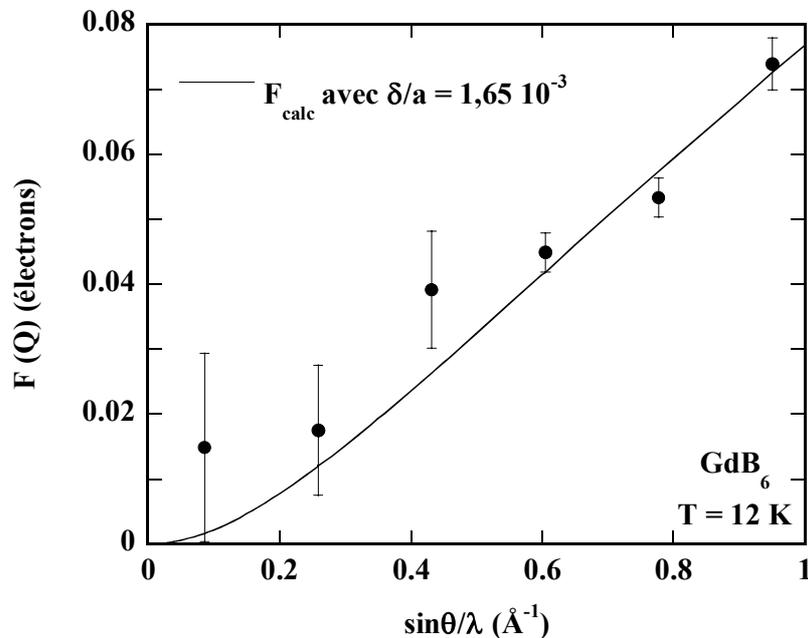


Fig. V.16. Amplitudes calibrées des ondes dues aux réflexions  $[(2n+1)/2 \ (2n+1)/2 \ 0]$  en fonction de  $\sin\theta/\lambda$ . La ligne représente un calcul, d'après l'équation V.2, en considérant un déplacement relatif  $\delta/a$  égal à  $1,65 \cdot 10^{-3}$ .

On observe un comportement en  $\sin\theta/\lambda$  bien distinct de celui de la phase basse température (figure V.15). L'ajustement par une amplitude calculée sur la base de l'équation V.2 est satisfaisant, ce qui confirme qu'il s'agit d'un effet du deuxième ordre et donc que la structure de déplacement est multi-q  $\langle 1/2 \ 0 \ 0 \rangle$ . On considère dans le calcul que la polarisation des ondes en  $\langle 1/2 \ 0 \ 0 \rangle$  est, conformément au modèle du chapitre II.2, longitudinale. On obtient ainsi une évaluation de l'amplitude relative du déplacement  $\delta/a \approx$

$1,65 \cdot 10^{-3}$ . Il ne s'agit plus d'une projection, mais cette valeur peut ici encore avoir été diminuée par des effets de domaines. Le mauvais accord aux faibles angles de diffusion peut également être dû au fait que l'on néglige les déplacements et/ou déformations des octaèdres de bore. Une autre possibilité serait la contribution aux intensités mesurées de réflexions du réseau pour l'harmonique supérieur ( $\lambda/2$ ) du faisceau incident.

La structure de déplacements de la phase haute température (AFM I) est donc assez précisément caractérisée par ces mesures de diffraction X :

- elle est basée uniquement sur l'étoile  $\langle 1/2 \ 0 \ 0 \rangle$ ,
- elle est multi-q, c'est-à-dire double-q ou triple-q.

Si on ajoute à ces observations :

1. la polarisation longitudinale déduite du modèle du chapitre V,
2. une hypothèse de haute symétrie, identique à celle utilisée pour les structures magnétiques,

il ne reste que deux modèles de structure de déplacement acceptables (dédits de leur homologues magnétiques [4]). Ces modèles sont représentés sur la figure V.17.

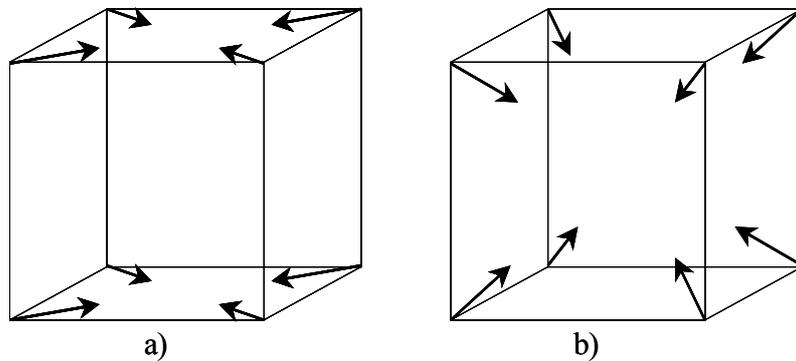


Fig. V.17 Structures de déplacement double-q a) et triple-q b) avec  $\vec{q} \in \langle 1/2 \ 0 \ 0 \rangle$  compatibles avec les résultats de l'expérience de diffraction X, dans la phase haute température de  $GdB_6$ .

### Variation thermique

Pour déterminer la variation thermique des réflexions de déplacement, on a choisi trois représentants des étoiles d'intérêt :  $[9/2 \ 9/2 \ 0]$ ,  $[4 \ 4 \ -1/2]$  et  $[17/4 \ 17/4 \ -1/2]$ . Les intensités intégrées de ces réflexions ont été ensuite mesurées entre 1,7 et 20 K. Les résultats sont montrés sur la figure V.18.

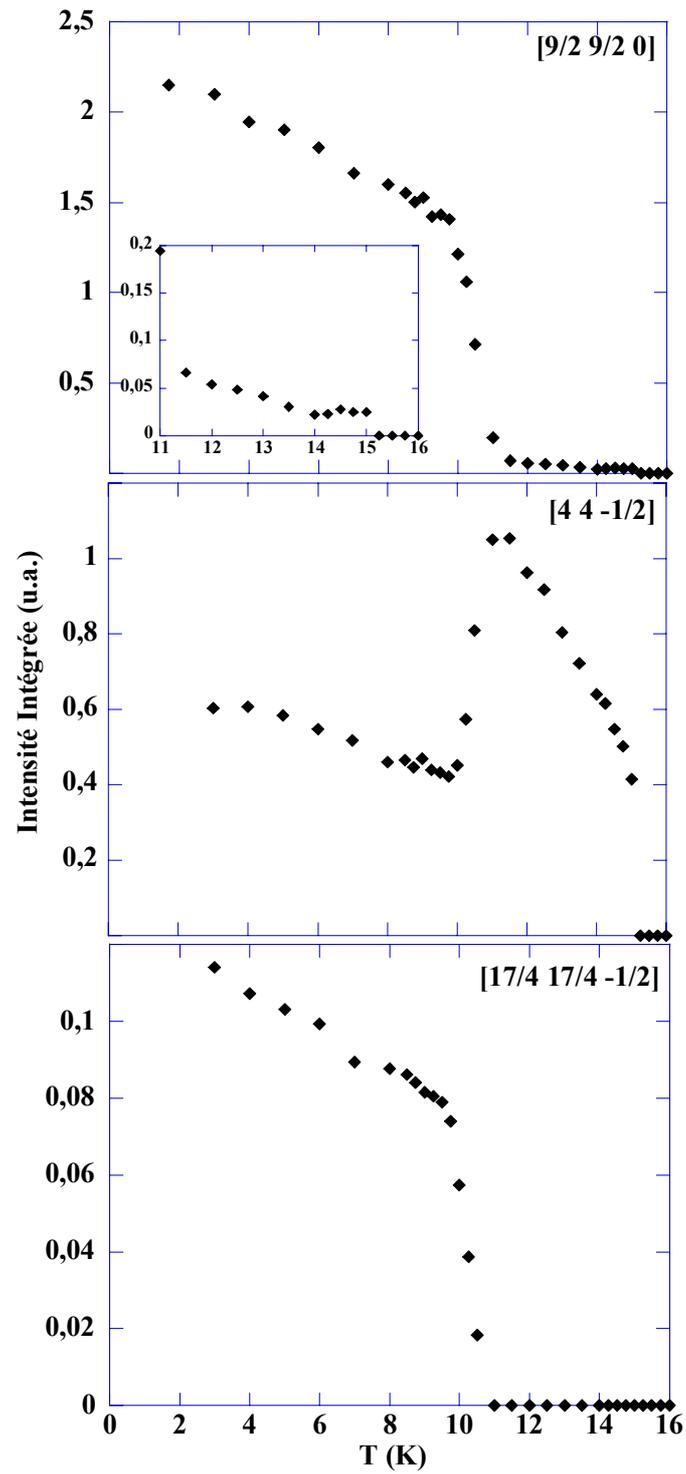


Fig. V.18 Variations thermiques des intensités intégrées des réflexions  $[9/2 \ 9/2 \ 0]$ ,  $[4 \ 4 \ -1/2]$  et  $[17/4 \ 17/4 \ -1/2]$ .

On observe que la transition entre les deux phases ordonnées est ici observée à  $T^* = 10,5$  K. Comme  $T_N$  est toujours observée à 15 K, il est difficile de mettre en cause la thermométrie ; il semblerait que  $T^*$  soit dépendant de l'échantillon. Elle présente une largeur notable, bien supérieure à celle constatée à  $T_N$ . Ceci n'est pas particulier à la diffraction des rayons X puisque le même phénomène est observé lors des mesures macroscopiques d'aimantation et de magnétostriction.

En dessous de 10 K, les trois intensités intégrées ont un comportement similaire (fig. V.19), ce qui confirme qu'elles sont toutes des expressions d'un même phénomène : la diffraction au premier ordre par les ondes de déplacement de  $GdB_6$ . Dans la phase haute température, la réflexion  $[4\ 4\ -1/2]$  devient très largement dominante et diminue de façon quasi linéaire jusqu'à la transition du premier ordre à  $T_N = 15,2$  K. Celle en  $[9/2\ 9/2\ 0]$ , bien que très faible, montre une évolution thermique sensiblement différente. Cela n'est pas surprenant puisque, cette réflexion étant du deuxième ordre, elle doit varier comme la puissance quatre du déplacement au lieu d'une puissance deux pour les réflexions du premier ordre.

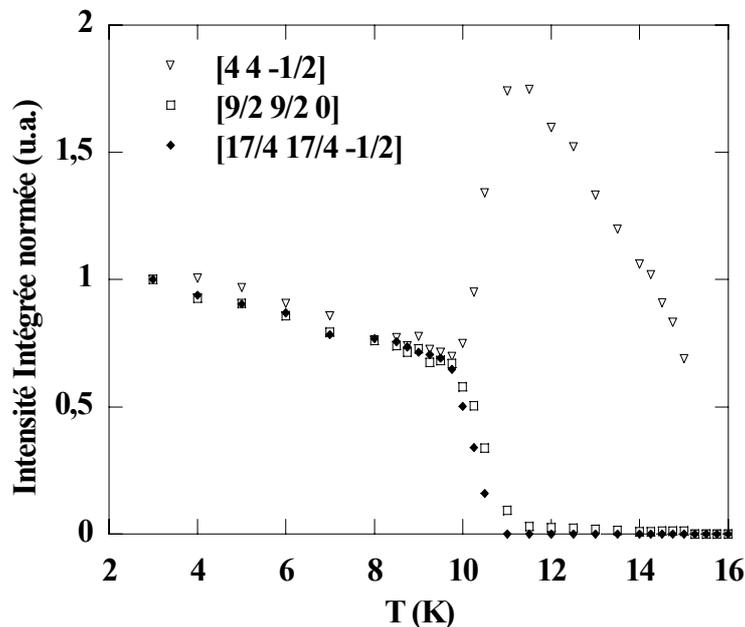


Fig. V.19 Variations thermiques des intensités intégrées normées des réflexions  $[9/2\ 9/2\ 0]$ ,  $[4\ 4\ -1/2]$  et  $[17/4\ 17/4\ -1/2]$ .

***Bibliographie***

1. Galéra, R.M., *et al.*, *X-ray scattering study of the magnetic phase transformation in  $GdB_6$* . Journal of Applied Physics **63**, 1988: p. 3580-3582.
2. Kasuya, T., *Exchange pair Jahn-Teller effect*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **174**, 1997: p. L28-L32
3. Galéra, R.M., *et al.*, *Magnetic properties and phase diagrams in  $PrB_6$  and  $GdB_6$* . Journal of Magnetism and Magnetic Materials **104-107**, 1992: p. 1336-1338.
4. Amara M., Morin P., *Multiaxial magnetic structures and quadrupolar interactions*. Physica B **205**, 1995: p. 379

## Conclusions

Au cours de ce travail ont été développés deux formalismes, qui dans une approche de champ moyen, relient analytiquement la structure magnétique aux structures multipolaires ou de déplacement. Dans l'état ordonné magnétiquement les nouvelles périodicités de charge se déduisent ainsi très directement de la périodicité magnétique. Dans le cas des modifications de l'asphéricité de la couche 4f, la modélisation permet l'identification des composantes multipolaires en cause. Lorsque la redistribution de la charge intervient par des déplacements des ions magnétiques, un second modèle prévoit les composantes de Fourier des ondes de déplacement et leur polarisation.

L'observation des phénomènes de charge prévus a nécessité le développement d'un formalisme spécifique pour décrire la diffusion multipolaire des rayons X. Les expressions des amplitudes de diffusion multipolaire ont été adaptées à la symétrie cubique. Elles s'expriment comme des combinaisons des valeurs statistiques des opérateurs de Stevens et définissent directement les règles d'extinction. La modélisation de la diffraction multipolaire permet, à partir des intensités intégrées expérimentales, d'accéder aux valeurs des composantes multipolaires qui se propagent hors du centre de zone. Avec la puissance des sources actuelles de rayonnement synchrotron, la diffraction multipolaire devient une technique directe pour l'étude des ordres « antiferroquadrupolaires ». Jusqu'à présent l'existence de tels ordres n'était mise en évidence que de manière très indirecte.

Lorsque des composantes multipolaires se propagent en centre de zone, au travers des couplages magnétoélastiques, cet ordre « ferroquadrupolaire » induit des phénomènes spontanés de magnétostriction. Des relations linéaires entre les modes propres de déformation et les composantes multipolaires sont ainsi définies par le même formalisme reliant la structure multipolaire à la structure magnétique. Il est alors possible d'accéder aux valeurs des composantes multipolaires actives dans la déformation par la mesure de la magnétostriction spontanée.

Le composé NdMg a été choisi comme système de référence pour confronter modèles et expériences. Du point de vue de la diffraction multipolaire, l'existence de satellites aux positions prévues par le modèle a été confirmée, en dépit de l'extrême faiblesse du signal

multipolaire du néodyme. La variation de l'intensité des satellites multipolaires en fonction du vecteur de diffusion est en bon accord avec la variation très particulière du facteur de forme multipolaire. La valeur du moment multipolaire  $\langle P_{xy} \rangle$  déduite de cette analyse est tout à fait cohérente avec celle calculée de manière indépendante dans un modèle de champ moyen périodique. Tirant profit de la particularité des structures magnétiques des deux phases de NdMg, il a été possible de mesurer avec précision la magnétostriction spontanée d'un système antiferromagnétique. Les valeurs des moments ferroquadrupolaires  $\langle O_2^0 \rangle$ , déduites de la magnétostriction spontanée, sont, elles aussi, en bon accord avec celles obtenues dans le calcul de champ moyen périodique.

Par l'étude de TbMg, il est montré que la diffraction multipolaire des rayons X peut devenir une alternative à la diffraction de neutrons sur monocristal pour la détermination de la structure magnétique. Les incertitudes dans la détermination du schéma de champ cristallin n'ont pas permis de pousser plus loin l'analyse des propriétés de ce composé. En particulier, la faible valeur du moment magnétique à basse température et l'absence d'anisotropie de TbMg, restent inexplicables.

L'existence d'ondes de déplacement des atomes magnétiques induites par l'échange a été clairement confirmée dans le composé GdB<sub>6</sub>. A partir de la connaissance des propagations de la structure magnétique, déduites de la première étude de diffraction de neutrons sur poudre dans ce composé, les différentes propagations attendues pour les ondes de déplacement ont été déterminées. La collecte des satellites de diffraction de rayons X associés à ces propagations confirme ces périodicités de charge. La dépendance en fonction du vecteur de diffusion des satellites démontre sans ambiguïté qu'il s'agit d'ondes de déplacement atomique. Pour la phase haute température de GdB<sub>6</sub>, l'analyse de la diffraction X désigne deux modèles de structures de déplacement. La stabilisation d'ondes de déplacement explique le caractère du premier ordre de la transition magnétique à T<sub>N</sub>. Toutefois, au stade actuel de l'étude de GdB<sub>6</sub>, l'origine de la transition à T\* reste inconnue. Pour avancer dans la compréhension des propriétés particulières de GdB<sub>6</sub>, la détermination des structures magnétique par diffraction de neutrons sur monocristal et sous champ magnétique reste indispensable.

## Annexes

1. Opérateurs multipolaires d'ordre 4 et 6 définis dans Morin et Schmitt, 1990 [1] et écrits ici à partir des harmoniques sphériques de Buckmaster, 1962 [2]. Les derniers termes des égalités relient ces expressions aux définitions données par Hutchings [3].

### Ordre 4

$$\begin{aligned}
 O_4^0 &= 35J_z^4 - [30J(J+1) - 25]J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 \\
 O_4^{1c} &= \sqrt{10} \left\{ [7J_z^2 - 3J(J+1) - 1]J_z J_x + J_x J_z [7J_z^2 - 3J(J+1) - 1] \right\} = 2\sqrt{10}O_4^1 \\
 O_4^{1s} &= \sqrt{10} \left\{ [7J_z^2 - 3J(J+1) - 1]J_z J_y + J_y J_z [7J_z^2 - 3J(J+1) - 1] \right\} = 2\sqrt{10}O_4^1(s)^b \\
 O_4^{2c} &= \sqrt{5} \left\{ [7J_z^2 - J(J+1) - 5]O_2^2 + O_2^2 [7J_z^2 - J(J+1) - 5] \right\} = 2\sqrt{5}O_4^2 \\
 O_4^{2s} &= \sqrt{5} \left\{ [7J_z^2 - J(J+1) - 5]P_{xy} + P_{xy} [7J_z^2 - J(J+1) - 5] \right\} = 2\sqrt{5}O_4^2(s)^b \\
 O_4^{3c} &= \sqrt{\frac{35}{2}} \left\{ J_z (J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z \right\} = 2\sqrt{70}O_4^3 \\
 O_4^{3s} &= \sqrt{\frac{35}{2}} i \left\{ J_z (J_-^3 - J_+^3) + (J_-^3 - J_+^3)J_z \right\} = 2\sqrt{70}O_4^3(s)^b \\
 O_4^{4c} &= \frac{\sqrt{35}}{2} (J_-^4 + J_+^4) = \sqrt{35}O_4^4 \\
 O_4^{4s} &= \frac{\sqrt{35}}{2} i (J_-^4 - J_+^4) = \sqrt{35}O_4^4(s)^b
 \end{aligned}$$

### Ordre 6

$$\begin{aligned}
 O_6^0 &= \left\{ \begin{aligned} &231J_z^6 - 105[3J(J+1) - 7]J_z^4 + [105J^2(J+1)^2 - 525J(J+1) + 294]J_z^2 \\ &- 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1) \end{aligned} \right\} \\
 O_6^{1c} &= \frac{\sqrt{21}}{2} \left( \left\{ \begin{aligned} &33J_z^5 - 15[2J(J+1) - 1]J_z^3 + [5J^2(J+1)^2 - 10J(J+1) + 12]J_z \end{aligned} \right\} (J_- + J_+) \right. \\
 &\quad \left. + (J_- + J_+) \left\{ \begin{aligned} &33J_z^5 - 15[2J(J+1) - 1]J_z^3 + [5J^2(J+1)^2 - 10J(J+1) + 12]J_z \end{aligned} \right\} \right) \\
 &= 2\sqrt{21}O_6^1
 \end{aligned}$$

$$O_6^{1s} = \frac{\sqrt{21}}{2} i \left( \begin{array}{l} \left\{ 33J_z^5 - 15[2J(J+1)-1]J_z^3 + [5J^2(J+1)^2 - 10J(J+1)+12]J_z \right\} (J_- - J_+) \\ + (J_- - J_+) \left\{ 33J_z^5 - 15[2J(J+1)-1]J_z^3 + [5J^2(J+1)^2 - 10J(J+1)+12]J_z \right\} \end{array} \right) \\ = 2\sqrt{21}O_6^1(s)^b$$

$$O_6^{2c} = \frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{2}} \left( \begin{array}{l} \left\{ 33J_z^4 - [18J(J+1)+123]J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1)+102 \right\} (J_-^2 + J_+^2) \\ + (J_-^2 + J_+^2) \left\{ 33J_z^4 - [18J(J+1)+123]J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1)+102 \right\} \end{array} \right) \\ = \frac{\sqrt{105}}{\sqrt{2}} O_6^2$$

$$O_6^{2s} = \frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{2}} i \left( \begin{array}{l} \left\{ 33J_z^4 - [18J(J+1)+123]J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1)+102 \right\} (J_-^2 - J_+^2) \\ + (J_-^2 - J_+^2) \left\{ 33J_z^4 - [18J(J+1)+123]J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1)+102 \right\} \end{array} \right) \\ = \frac{\sqrt{105}}{\sqrt{2}} O_6^2(s)^b$$

$$O_6^{3c} = \frac{\sqrt{105}}{2\sqrt{2}} \left( \begin{array}{l} \left\{ 11J_z^3 - [3J(J+1)J_z - 59]J_z \right\} (J_-^3 + J_+^3) \\ + (J_-^3 + J_+^3) \left\{ 11J_z^3 - [3J(J+1)J_z - 59]J_z \right\} \end{array} \right) = \sqrt{210}O_6^3$$

$$O_6^{3s} = \frac{\sqrt{105}}{2\sqrt{2}} i \left( \begin{array}{l} \left\{ 11J_z^3 - [3J(J+1)J_z - 59]J_z \right\} (J_-^3 - J_+^3) \\ + (J_-^3 - J_+^3) \left\{ 11J_z^3 - [3J(J+1)J_z - 59]J_z \right\} \end{array} \right) = \sqrt{210}O_6^3(s)^b$$

$$O_6^{4c} = \frac{3\sqrt{7}}{4} \left( \begin{array}{l} \left\{ 11J_z^2 - J(J+1) - 38 \right\} (J_-^4 + J_+^4) \\ + (J_-^4 + J_+^4) \left\{ 11J_z^2 - J(J+1) - 38 \right\} \end{array} \right) = 3\sqrt{7}O_6^4$$

$$O_6^{4s} = \frac{3\sqrt{7}}{4} i \left( \begin{array}{l} \left\{ 11J_z^2 - J(J+1) - 38 \right\} (J_-^4 - J_+^4) \\ + (J_-^4 - J_+^4) \left\{ 11J_z^2 - J(J+1) - 38 \right\} \end{array} \right) = 3\sqrt{7}O_6^4(s)^b$$

$$O_6^{5c} = \frac{3\sqrt{77}}{2\sqrt{2}} \left\{ J_z (J_-^5 + J_+^5) + (J_-^5 + J_+^5) J_z \right\} = 3\sqrt{154}O_6^5$$

$$O_6^{5s} = \frac{3\sqrt{77}}{2\sqrt{2}} i \left\{ J_z (J_-^5 - J_+^5) + (J_-^5 - J_+^5) J_z \right\} = 3\sqrt{154}O_6^5(s)^b$$

$$O_6^{6c} = \frac{\sqrt{231}}{2\sqrt{2}} (J_-^6 + J_+^6) = \frac{\sqrt{231}}{\sqrt{2}} O_6^6 \quad O_6^{6s} = \frac{\sqrt{231}}{2\sqrt{2}} i (J_-^6 - J_+^6) = \frac{\sqrt{231}}{\sqrt{2}} O_6^6(s)^b$$

2. Opérateurs multipolaires symétrisés d'ordre quatre et six adaptés à la symétrie cubique d'après Morin et Schmitt 1990 [1].

**Ordre 4**

$$O_4^\alpha = O_4^0 + 5O_4^4 = O_4^0 + \sqrt{\frac{5}{7}}O_4^{4c} \quad \left. \vphantom{O_4^\alpha} \right\} \Gamma_1$$

$$O_4^{\gamma,1} = O_4^0 - 7O_4^4 = O_4^0 - \sqrt{\frac{7}{5}}O_4^{4c} \quad \left. \vphantom{O_4^{\gamma,1}} \right\} \Gamma_3$$

$$O_4^{\gamma,2} = -4\sqrt{3}O_4^2 = -2\sqrt{\frac{3}{5}}O_4^{2c}$$

$$O_4^{\delta,1} = O_4^4 (s)^b = \frac{1}{\sqrt{35}}O_4^{4s}$$

$$O_4^{\delta,2} = O_4^1 - O_4^3 = \frac{1}{2\sqrt{10}}O_4^{1c} - \frac{1}{2\sqrt{70}}O_4^{3c}$$

$$O_4^{\delta,3} = -O_4^1 (s)^b - O_4^3 (s)^b = -\frac{1}{2\sqrt{10}}O_4^{1s} - \frac{1}{2\sqrt{70}}O_4^{3s}$$

$$O_4^{\varepsilon,1} = O_4^2 (s)^b = \frac{1}{2\sqrt{5}}O_4^{2s}$$

$$O_4^{\varepsilon,2} = -\frac{1}{2}O_4^1 (s)^b + \frac{7}{2}O_4^3 (s)^b = -\frac{1}{4\sqrt{10}}O_4^{1s} + \frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{10}}O_4^{3s}$$

$$O_4^{\varepsilon,3} = -\frac{1}{2}O_4^1 - \frac{7}{2}O_4^3 = -\frac{1}{4\sqrt{10}}O_4^{1c} - \frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{10}}O_4^{3c}$$

**Ordre 6**

$$O_6^\alpha = O_6^0 - 21O_6^4 = O_6^0 - \sqrt{7}O_6^{4c} \quad \left. \vphantom{O_6^\alpha} \right\} \Gamma_1$$

$$O_6^\beta = O_6^2 - O_6^6 = \sqrt{\frac{2}{105}}O_6^{2c} - \sqrt{\frac{2}{231}}O_6^{6c} \quad \left. \vphantom{O_6^\beta} \right\} \Gamma_2$$

$$O_6^{\gamma,1} = O_6^0 + 3O_6^4 = O_6^0 + \frac{1}{\sqrt{7}}O_6^{4c}$$

$$O_6^{\gamma,2} = \frac{5\sqrt{3}}{2}O_6^2 + \frac{11\sqrt{3}}{2}O_6^6 = \sqrt{\frac{5}{14}}O_6^{2c} + \sqrt{\frac{11}{14}}O_6^{6c} \quad \left. \vphantom{O_6^{\gamma,2}} \right\} \Gamma_3$$

$$O_6^{\delta,1} = O_6^4 (s)^b = \frac{1}{3\sqrt{7}}O_6^{4s}$$

$$O_6^{\delta,2} = -\frac{1}{2}O_6^1 - \frac{5}{4}O_6^3 + \frac{11}{4}O_6^5 = -\frac{1}{4\sqrt{21}}O_6^{1c} - \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{42}}O_6^{3c} + \frac{\sqrt{11}}{12\sqrt{14}}O_6^{5c}$$

$$O_6^{\delta,3} = \frac{1}{2}O_6^1 (s)^b - \frac{5}{4}O_6^3 (s)^b + \frac{11}{4}O_6^5 (s)^b = \frac{1}{4\sqrt{21}}O_6^{1s} - \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{42}}O_6^{3s} - \frac{\sqrt{11}}{12\sqrt{14}}O_6^{5s} \quad \left. \vphantom{O_6^{\delta,3}} \right\} \Gamma_4$$

$$\left. \begin{aligned}
O_6^{\varepsilon_1,1} &= O_6^2(s)^b = \sqrt{\frac{2}{105}} O_6^{2s} \\
O_6^{\varepsilon_1,2} &= \frac{1}{4} O_6^1(s)^b - \frac{9}{8} O_6^3(s)^b + \frac{33}{8} O_6^5(s)^b = \frac{1}{8\sqrt{21}} O_6^{1s} - \frac{9}{8\sqrt{210}} O_6^{3s} + \frac{\sqrt{11}}{8\sqrt{14}} O_6^{5s} \\
O_6^{\varepsilon_1,3} &= \frac{1}{4} O_6^1 + \frac{9}{8} O_6^3 + \frac{33}{8} O_6^5 = \frac{1}{8\sqrt{21}} O_6^{1c} + \frac{9}{8\sqrt{210}} O_6^{3c} + \frac{\sqrt{11}}{8\sqrt{14}} O_6^{5c}
\end{aligned} \right\} \Gamma_5$$

$$\left. \begin{aligned}
O_6^{\varepsilon_2,1} &= O_6^6(s)^b = \sqrt{\frac{2}{231}} O_6^{6s} \\
O_6^{\varepsilon_2,2} &= \frac{3}{4} O_6^1(s)^b + \frac{5}{8} O_6^3(s)^b + \frac{3}{8} O_6^5(s)^b = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{7}} O_6^{1s} + \frac{1}{8} \sqrt{\frac{5}{42}} O_6^{3s} + \frac{1}{8} \sqrt{\frac{1}{154}} O_6^{5s} \\
O_6^{\varepsilon_2,3} &= \frac{3}{4} O_6^1 - \frac{5}{8} O_6^3 + \frac{3}{8} O_6^5 = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{7}} O_6^{1c} - \frac{1}{8} \sqrt{\frac{5}{42}} O_6^{3c} + \frac{1}{8} \sqrt{\frac{1}{154}} O_6^{5c}
\end{aligned} \right\} \Gamma_5$$

### Bibliographie

1. Morin, P. and D. Schmitt, *Quadrupolar interactions and magneto-elastic effects in rare earth intermetallics compounds*, in *Ferromagnetic materials*, K.H.J. Buschow and E.P. Wohlfarth, Editors. 1990, North-Holland: Amsterdam. p. 1.
2. Buckmaster H.A. *Tables of matrix elements for the operators  $O_2^{\pm 1}$ ,  $O_4^{\pm 1}$ ,  $O_6^{\pm 1}$ ,  $O_6^{\pm 5}$* . Can. J. Phys. **49**, 1962 : p. 1670
3. Hutchings, M.T., *Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields*. Sol. Stat. Phys. **23**, 1964 : p. 283.