



HAL
open science

Ordres conjugués à l'antiferromagnétisme dans les composés cubiques de terres rares

Mehdi Amara

► **To cite this version:**

Mehdi Amara. Ordres conjugués à l'antiferromagnétisme dans les composés cubiques de terres rares. Electrons fortement corrélés [cond-mat.str-el]. Université de Grenoble, 2011. tel-00968333

HAL Id: tel-00968333

<https://theses.hal.science/tel-00968333>

Submitted on 31 Mar 2014

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.

Ordres conjugués à l'antiferromagnétisme dans les
composés cubiques de terres rares

Mehdi AMARA

Institut Néel, CNRS et Université Joseph Fourier

Mémoire d'habilitation à diriger des recherches
Ecole doctorale de Physique

Travail présenté publiquement le 16 novembre 2011 devant le jury
composé de :

Jesus Angel BLANCO RODRIGUEZ,
Professeur à l'Université d'Oviedo (Espagne), Rapporteur

Claudine LACROIX,
Directrice de recherche du CNRS, Institut Néel, Grenoble

Jean-Michel MIGNOT,
Directeur de recherche du CNRS, Lab. Léon Brillouin, Saclay, Rapporteur

Alain SCHUHL,
Professeur à l'Université Joseph Fourier, Institut Néel, Grenoble

Urs STAUB,
Directeur de recherche, Institut Paul Scherrer, Villingen (Suisse), Rapporteur



Table des matières

I	MODELISATION ET FORMALISME	5
1	Multipôles $4f$ et ordre magnétique	7
1.1	Multipôles $4f$ induits par une structure magnétique	8
1.1.1	Description de la Méthode	8
1.1.2	Exploitation de l'anisotropie magnétique	11
1.2	Effets de l'émergence de termes multipolaires $4f$	11
1.2.1	L'effet magnétoélastique : la magnétostriction spontanée	12
1.2.2	Couplages quadrupolaires et sélection de la structure magnétique	13
2	Déplacements d'échange et ordre magnétique	17
2.1	Relation entre déplacements et structure magnétique	17
2.1.1	Modélisation en champ moyen	17
2.1.2	Utilisation du champ moyen périodique	19
2.2	Influence des déplacements sur l'ordre magnétique	20
2.2.1	Sélection du vecteur d'onde magnétique	20
2.2.2	Déplacements d'échange et criticalité à T_N	23
II	APPROCHE EXPERIMENTALE	27
3	Méthodes expérimentales	29
3.1	Diffraction des rayons X	29
3.1.1	Diffusion multipolaire des rayons X	29
3.1.2	Diffusion par une onde de déplacements	35
3.2	Etude macroscopique de l'abaissement de symétrie	37
3.2.1	L'anisotropie de la susceptibilité magnétique	37
3.2.2	La magnétostriction spontanée	39
4	Applications à des systèmes réels	45
4.1	Ordres multipolaires induits dans la série RMg	45
4.1.1	L'archétype NdMg	45
4.1.2	La structure magnétique de TbMg	52
4.2	Déplacements d'échange dans la série des RB ₆	58
4.2.1	Application aux vecteurs d'onde magnétiques $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$	58
4.2.2	L'exemple de GdB ₆	62
4.2.3	Multipôles et déplacements dans TbB ₆	67
III	PERSPECTIVES	77
5	Atomes magnétiques en cage et phénomènes d'ordre	79
5.1	Influence des déplacements	79
5.1.1	Modification des couplages de paires	79
5.1.2	Effets reliés à la dégénérescence d'orbite	80
5.2	Systèmes prometteurs	81

5.2.1	Les hexaborures de terre-rare	81
5.2.2	Les skuttérudites remplies	82
5.2.3	Les dodécaborures de terre-rare	82
5.2.4	Autres clathrates de Si et Ge	82
5.3	Etapes expérimentales	83
5.3.1	Elaboration	83
5.3.2	Caractérisations macroscopiques	83
5.3.3	Caractérisations microscopiques	84
5.4	Théorie et Modélisation	85
6	Développements en magnéto-	87
	métrie	
A	Multipôles électriques $4f$ en équivalents de Stevens	92
A.1	Quadrupôles	92
A.2	Hexadécapôles	92
A.3	Hexacontatétrapôles	92
B	Multipôles électriques $4f$ adaptés à la symétrie cubique	94
B.1	Quadrupôles	94
B.2	Hexadécapôles	94
B.3	Hexacontatétrapôles	94

Introduction

Les composés intermétalliques de terre-rare sont un terrain d'investigation privilégié des fondements microscopiques du magnétisme. A la différence des systèmes métalliques $3d$, le caractère localisé du magnétisme $4f$ y facilite les analyses, ce qui permet d'envisager le détail des mécanismes d'interaction au sein des phases ordonnées. C'est ainsi l'un des rares contextes de physique du solide où l'on peut confronter, jusqu'à un niveau quantitatif, les modèles avec l'expérience.

Dans le cas de l'antiferromagnétisme des systèmes de symétrie multiaxiale, plus particulièrement cubique, une description fondée sur une anisotropie à un ion associée à des couplages de paires isotropes conduit à un état fondamental de dégénérescence élevée. Celle-ci étant systématiquement levée, il faut envisager des schémas de couplage plus élaborés entre les ions magnétiques. Cet impératif est confirmé par la complexité des phénomènes observés dans ces systèmes : transitions magnétiques du premier ordre à T_N , successions de phases antiferromagnétiques, structures exotiques (notamment multiaxiales), effets magnétoélastiques, anisotropie autre que celle du champ cristallin, etc.. Ces comportements, impossibles à appréhender sur la seule base de l'échange de type Heisenberg, mettent en cause d'autres acteurs que les spins électroniques. En recherchant d'autres degrés de liberté, susceptibles d'intervenir dans les mécanismes d'interaction, on est forcé de s'intéresser aux modifications de la distribution de charge dans le cristal.

Ce travail est consacré à l'étude théorique et expérimentale de deux modes de redistribution de cette charge : la déformation de la couche $4f$ et le déplacement des ions terre-rare. Ils correspondent à l'émergence de paramètres d'ordre secondaires au côté d'un paramètre d'ordre principal magnétique : ce sont, respectivement, les composantes multipolaires $4f$ et le vecteur déplacement de l'ion terre-rare.

Dans une première partie théorique sont exposés des modèles, reposant sur l'approximation du champ moyen, qui permettent d'explicitier la relation entre la distribution de la charge et l'ordre magnétique. Pour une structure magnétique donnée, il est ainsi possible de déduire les structures multipolaires et/ou de déplacements qui l'accompagnent, ainsi que la correction énergétique associée. Celle-ci permet d'expliquer la levée de dégénérescence qui conduit à la stabilisation d'un état antiferromagnétique particulier. L'intervention de cette correction peut aussi déterminer l'existence de plus d'une phase antiferromagnétique et celle d'une transition magnétique du premier ordre à T_N .

L'aspect expérimental est ensuite développé par l'introduction d'outils nécessaires à la caractérisation de la redistribution de charge dans l'état antiferromagnétique. La diffraction des rayons X doit permettre d'en révéler les nouvelles périodicités. Pour l'étude de celles dues aux multipôles $4f$, nous avons développé le formalisme en opérateurs de Stevens de la diffusion Thomson. Bien que les amplitudes de diffusion prévues soient faibles, elles restent mesurables grâce au flux du rayonnement synchrotron. Celui-ci permet de détecter, par les outils classiques de la cristallographie, les déplacements atomiques organisés en ondes statiques. Au niveau macroscopique, nous montrons l'importance d'une étude systématique de l'anisotropie magnétique des états ordonnés. Celle-ci est révélatrice du type d'abaissement de symétrie qui survient avec l'ordre magnétique et elle permet, lors d'autres investigations sur monocristal, de résoudre les difficultés dues à la partition en domaines : une orientation bien choisie du champ magnétique appliqué induit un état monodomaine. Cette méthode est exploitée pour la mesure de la magnétostriction spontanée de l'état antiferromagnétique. Celle-ci repose sur une technique de dilatométrie qui, via la déformation du réseau, donne accès aux modifications de la distribution $4f$ en centre de zone.

La mise en oeuvre de ces outils théoriques et expérimentaux est ensuite exposée pour quelques exemples de composés antiferromagnétiques parmi les séries RMg et RB₆.

Une dernière partie est consacrée à des perspectives d'étude inspirées par l'observation de phénomènes displacifs dans les hexaborures de terre-rare. Il s'agira d'étudier, de façon plus générale, l'influence des déplacements atomiques au sein des états d'ordre de composés à cages.

Première partie

**MODELISATION ET
FORMALISME**

Chapitre 1

Multipôles $4f$ et ordre magnétique

En plus de ses degrés de liberté de spin, un ion terre rare possède¹ une dégénérescence orbitale qui laisse à la couche $4f$ la possibilité de se déformer. Cette déformation consiste en une redistribution angulaire de la densité électronique, décrite via des composantes multipolaires électriques (voir la figure 1). Dans un cristal, elle apparaît dès l'état paramagnétique, le champ cristallin forçant la distribution $4f$ à adopter les symétries du site occupé (figure 1c). Hormis le cas d'une anisotropie uniaxiale (figure 1b), cette déformation due au champ cristallin ne correspond généralement pas à une levée totale de la dégénérescence orbitale. Les niveaux de champ cristallin qui sont formés peuvent ainsi conserver une aptitude à la déformation. Celle-ci est d'autant plus marquée que le système est de haute symétrie. C'est en particulier le cas de la symétrie cubique pour laquelle les moments quadripolaires de la distribution $4f$ sont nuls à l'état paramagnétique. Ils restent ainsi disponibles vis-à-vis de toute sollicitation pouvant abaisser l'énergie du système. S'il existe un mécanisme mettant en relation les moments quadripolaires de site à site, on peut envisager le développement d'états d'ordre quadripolaires à basse température.

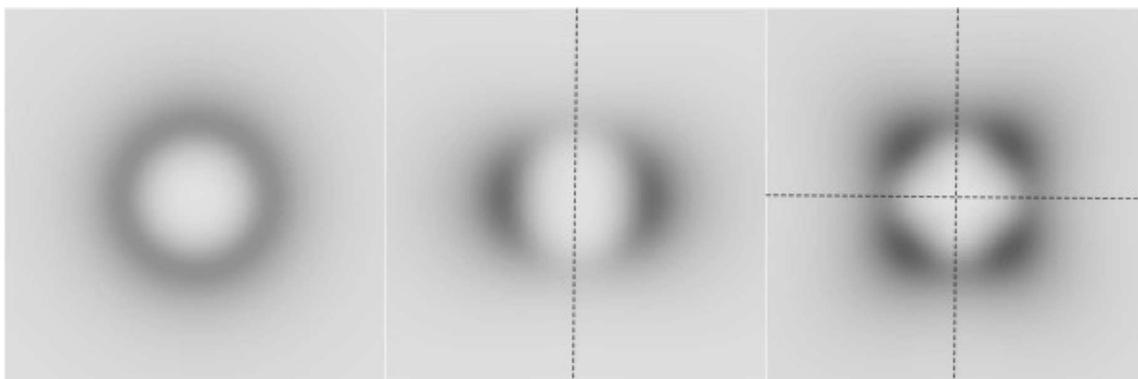


FIGURE 1.1 – Coupes équatoriales schématisant la densité électronique $4f$ d'un ion terre-rare de moment orbital non nul. Gauche : cas d'un ion libre, Centre : cas d'un ion en symétrie uniaxiale provoquant l'apparition d'une composante quadripolaire, Droite : cas d'un ion en symétrie multiaxiale avec apparition d'une composante hexadécapolaire (multipôle d'ordre 4).

Si l'existence de ceux-ci a été effectivement constatée pour certains systèmes de terres rares [1, 2], ils relèvent cependant de l'exception. Ils sont alors la conséquence de mécanismes de type Jahn-Teller ou de couplages dits quadripolaires, selon que les vecteurs principaux de l'interaction sont des phonons ou des électrons de conduction. La rareté de ces états s'explique par la faiblesse des couplages entre quadripôles, peu compétitifs avec les couplages d'échange entre spins. Dans ces conditions, la très grande majorité des systèmes métalliques de terres rares s'ordonne magnétiquement à une température nettement supérieure à celle d'un éventuel ordre quadripolaire. Du fait du couplage spin-orbite, cette mise en ordre des spins

1. Sauf cas des ions ayant un terme fondamental de moment orbital total $L = 0$.

est indissociable de celles des orbites : l'ordre magnétique qui s'établit est également un ordre quadrupolaire. En revanche, la symétrie des multipôles électriques dans le renversement du cours du temps interdit la réciproque : un ordre quadrupolaire n'induit aucun ordre magnétique.

On s'intéresse ici au rôle joué par cet ordre quadrupolaire qui accompagne l'ordre magnétique. L'émergence de moments multipolaires contraint le réseau du cristal qui se déforme en accord avec la symétrie de la structure magnétique : c'est le phénomène de magnétostriction spontanée. En plus de ce couplage avec le réseau, les quadrupôles $4f$ des différents sites sont en interaction : à l'arrangement quadrupolaire qu'ils forment correspond un terme d'énergie collective qui intervient dans la stabilisation de la structure magnétique. Les couplages entre quadrupôles étant souvent de nature antiferroquadrupolaire, on explique ainsi la fréquence des structures magnétiques multiaxiales dans les composés cubiques de terres rares. En plus de cette sélectivité vis-à-vis des structures magnétiques [3], les couplages quadrupolaires affectent l'ordre des transitions magnétiques ainsi que les valeurs de leurs températures et champs critiques. Dans une approche de type Landau des transitions magnétiques, les termes quadrupolaires interviennent en effet à partir de l'ordre 4 du développement de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre magnétique.

1.1 Multipôles $4f$ induits par une structure magnétique

Le but est ici d'établir une méthode permettant de définir, pour une structure magnétique de haute symétrie donnée, la structure multipolaire $4f$ avec laquelle elle coexiste. On entend par structure magnétique de haute symétrie, les organisations magnétiques telles que :

- une seule étoile de vecteurs d'onde intervient,
- les moments sont d'amplitude uniforme,
- les moments pointent selon des directions d'une seule famille d'axes de haute symétrie.

Ces conditions, qui tendent à concilier minimum d'énergie d'échange et d'anisotropie, ne sont pas aussi restrictives qu'il y paraît. Elles sont d'ailleurs vérifiées pour la très large majorité des états ordonnés observés dans ces systèmes cubiques.

La relation de cause, la structure magnétique, à l'effet, la structure multipolaire, n'a pas ici l'ambition d'être quantitative. Il s'agit, en considérant les symétries de la structure magnétique, d'identifier les composantes multipolaires qui apparaissent et de préciser les vecteurs d'onde selon lesquels elles se propagent. Pour résoudre cette question, nous avons proposé deux méthodes : l'une est basée sur l'identification systématique des symétries perdues par le site de terre rare dans l'état magnétique. Elle est donc semblable au traitement d'un problème de champ cristallin [4]. L'autre envisage les multipôles comme la conséquence du champ moyen qui s'exerce sur le site considéré [3]. Toutes deux rendent compte de l'abaissement magnétique de la symétrie locale et sont heureusement équivalentes dans leurs prédictions. On préférera ici la seconde qui est analytiquement la plus souple, particulièrement lorsqu'il s'agit d'étendre l'analyse aux termes multipolaires d'ordre 4 et 6.

1.1.1 Description de la Méthode

Elle est basée sur les propriétés de transformation des multipôles qui sont vus comme le résultat de l'action du champ moyen d'échange. Pour les structures magnétiques de haute symétrie, seules considérées ici, le champ moyen est une simple proportion du moment magnétique et tous les sites magnétiques sont équivalents au site origine à une transformation du groupe du cube près. Il en va donc pour les moments multipolaires comme pour le moment magnétique ; si l'on connaît ceux du site origine O , on peut les déduire pour un site quelconque i par la même transformation que celle appliquée au moment magnétique. Toute composante multipolaire est au départ définie à partir des coordonnées cartésiennes x , y et z des électrons $4f$. Pour déduire les composantes multipolaires au site i , il suffit donc de savoir comment se transforment (x, y, z) lorsque l'on passe de O à i .

Prenons pour exemple la représentation irréductible Γ_3 (γ) du cube pour le cas des quadrupôles. En notation de Stevens, les composantes multipolaires γ sont représentées par le vecteur $\{(O_2^0), \sqrt{3}\langle O_2^2 \rangle\}$. Celui-ci 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 i , mais ce qu'il advient des valeurs statistiques (m_x, m_y, m_z) des composantes du moment magnétique \mathbf{m} . On peut cependant observer que $\{3z^2 - r^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2)\}$ 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, contrairement à celles impaires, se transforment identiquement à leurs homologues magnétiques.

À partir des coordonnées magnétiques, il est donc possible de fabriquer des expressions des composantes multipolaires possédant les propriétés de transformation requises. Toujours dans l'exemple choisi des composantes quadrupolaires γ , considérant un site quelconque i , on pourra écrire :

$$\begin{aligned} \langle O_2^0 \rangle_i &= c_2^\gamma (3 m_{z_i}^2 - m^2) \\ \langle O_2^2 \rangle_j &= c_2^\gamma (m_{x_i}^2 - m_{y_i}^2) \end{aligned} \quad (1.1)$$

où $(m_{x_i}, m_{y_i}, m_{z_i})$ sont les composantes du moment magnétique au site i . Le scalaire c_2^γ , commun à tous les sites de terre rare, est un facteur dépendant de la température. À une température donnée, il peut être déterminé à partir des valeurs à l'origine des composantes quadrupolaires et magnétiques. Dans le cas où le champ moyen d'échange tend vers zéro, soit au voisinage d'une transition magnétique du deuxième ordre, c_2^γ peut s'identifier avec une susceptibilité quadrupolaire [5].

En utilisant des polynômes magnétiques appropriés, cette méthode s'applique à toutes les composantes multipolaires d'ordres 2, 4 et 6. Si l'on veut espérer quelques simplifications, le choix des définitions de ces composantes n'est pas indifférent. De ce point de vue, il faut rappeler que la périodicité d'une structure 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 périodicités et vecteurs d'onde. Il est donc avantageux d'utiliser des définitions des composantes multipolaires qui se transforment selon les représentations irréductibles du groupe O_h . Comme nous le verrons, pour une même représentation, les résultats de l'analyse à l'ordre 2 s'appliquent immédiatement aux ordres 4 et 6. Les définitions des composantes multipolaires cubiques que nous utilisons sont celles données par Morin et Schmitt [5] qui complètent celles de Hutchings [6]. Leurs expressions sont reportées dans l'annexe A.

Pour exprimer les 27 composantes multipolaires, il faut écrire leurs polynômes magnétiques associés, c'est-à-dire ayant les mêmes propriétés de transformation. Dans les expressions des polynômes multipolaires des coordonnées d'espace, on remplace donc x par m_x , y par m_y et z par m_z , pour obtenir les 27 polynômes magnétiques de base des représentations $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$. Leurs définitions sont rassemblées dans le tableau 1.1. 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.

Chaque composante multipolaire s'écrit ainsi en proportion de son polynôme associé² via une constante c_n^μ propre à l'ordre n et à la représentation μ . Les composantes pleinement symétriques Γ_1 sont déjà ordonnées par le champ cristallin. Par définition, elles ne peuvent changer lorsque l'on passe d'un site à un autre et relèvent uniquement du centre de zone. Cela n'est pas forcément le cas des composantes des représentations $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ et Γ_5 . Les vecteurs d'onde mis en jeu dépendent alors des caractéristiques de la structure magnétique.

Dans le cadre simplificateur des structures magnétiques de haute symétrie, on peut encore réduire les expressions du tableau 1.1 en limitant les directions des moments à la famille d'axes qu'impose l'anisotropie.

2. Les expressions obtenues ne traduisent qu'une relation de principe (symétrie) avec le magnétisme. Il ne faudrait pas en déduire, par exemple, que des termes multipolaires d'ordre 6 existent pour un composé du cérium.

TABLE 1.1 – Relations, pour une structure magnétique de haute symétrie, entre les valeurs statistiques des composantes multipolaires cubiques et celles des composantes du moment magnétique $\mathbf{m} = (m_x, m_y, m_z)$. Les lignes correspondent aux représentations irréductibles du cube et les colonnes aux trois ordres pairs des multipôles. Le symbole Δ des expressions Γ_1 rappelle que les composantes en question sont déjà ordonnées par le champ cristallin. Les facteurs c_n^μ sont, à une température donnée, communs à tous les sites de terre rare.

	Quadrupôles	Hexadécapôles	Hexacontatétrapôles
Γ_1	-	$\Delta\langle O_4^\alpha \rangle = c_4^\alpha (m_x^4 + m_y^4 + m_z^4 - \frac{2}{3}m^4)$	$\Delta\langle O_6^\alpha \rangle = c_6^\alpha [2(m_x^6 + m_y^6 + m_z^6) + 180 m_x^2 m_y^2 m_z^2 - 15(m_x^2 m_z^4 + m_y^2 m_z^4 + m_x^2 m_y^4 + m_y^2 m_x^4 + m_x^2 m_x^4 + m_y^2 m_y^4 + m_z^2 m_z^4)]$
Γ_2	-	-	$\langle O_6^\beta \rangle = c_6^\beta [m_x^4(m_y^2 - m_z^2) + m_y^4(m_z^2 - m_x^2) + m_z^4(m_x^2 - m_y^2) - m_y^2]$
Γ_3	$\langle O_2^0 \rangle = c_2^0 (3 m_z^2 - m^2)$	$\langle O_4^{\gamma,1} \rangle = c_4^\gamma [7 m_z^4 + 14 m_x^2 m_y^2 - 4 m^2 m_z^2 - m^4]$	$\langle O_6^{\gamma,1} \rangle = c_6^\gamma [2 m_z^6 - m_x^6 - m_y^6 + 15(m_x^4 + m_y^4) m_z^2 - 15(m_x^2 + m_y^2) m_z^4]$
	$\langle O_2^2 \rangle = c_2^2 (m_x^2 - m_y^2)$	$\langle O_4^{\gamma,2} \rangle = c_4^\gamma (m_x^2 - m_y^2)(m^2 - 7 m_z^2)$	$\langle O_6^{\gamma,2} \rangle = c_6^\gamma (m_x^2 - m_y^2)(m^4 - 7 m^2 m_z^2 + 11 m_z^4 - 11 m_x^2 m_y^2)$
Γ_4	-	$\langle O_4^{\delta,1} \rangle = c_4^\delta m_x m_y (m_x^2 - m_y^2)$	$\langle O_6^{\delta,1} \rangle = c_6^\delta m_x m_y (m_x^2 - m_y^2) (11 m_z^2 - m^2)$
	-	$\langle O_4^{\delta,2} \rangle = c_4^\delta m_z m_x (m_z^2 - m_x^2)$	$\langle O_6^{\delta,2} \rangle = c_6^\delta m_y m_z (m_y^2 - m_z^2) (11 m_x^2 - m^2)$
	-	$\langle O_4^{\delta,3} \rangle = c_4^\delta m_y m_z (m_y^2 - m_z^2)$	$\langle O_6^{\delta,3} \rangle = c_6^\delta m_z m_x (m_z^2 - m_x^2) (11 m_y^2 - m^2)$
Γ_5	$\langle P_{xy} \rangle = c_2^\varepsilon m_x m_y$	$\langle O_4^{\varepsilon,1} \rangle = c_4^\varepsilon m_x m_y (7 m_z^2 - m^2)$	$\langle O_6^{\varepsilon,1,1} \rangle = c_6^{\varepsilon,1} m_x m_y (33 m_z^4 - 18 m^2 m_z^2 + m^4)$
	$\langle P_{yz} \rangle = c_2^\varepsilon m_y m_z$	$\langle O_4^{\varepsilon,2} \rangle = c_4^\varepsilon m_y m_z (7 m_x^2 - m^2)$	$\langle O_6^{\varepsilon,2,1} \rangle = c_6^{\varepsilon,2} m_x m_y (3 m_x^4 - 10 m_x^2 m_y^2 + 3 m_y^4)$
	$\langle P_{zx} \rangle = c_2^\varepsilon m_z m_x$	$\langle O_4^{\varepsilon,3} \rangle = c_4^\varepsilon m_z m_x (7 m_y^2 - m^2)$	$\langle O_6^{\varepsilon,1,2} \rangle = c_6^{\varepsilon,1} m_y m_z (33 m_x^4 - 18 m^2 m_x^2 + m^4)$
			$\langle O_6^{\varepsilon,2,2} \rangle = c_6^{\varepsilon,2} m_y m_z (3 m_y^4 - 10 m_y^2 m_z^2 + 3 m_z^4)$
			$\langle O_6^{\varepsilon,1,3} \rangle = c_6^{\varepsilon,1} m_z m_x (33 m_y^4 - 18 m^2 m_y^2 + m^4)$
			$\langle O_6^{\varepsilon,2,3} \rangle = c_6^{\varepsilon,2} m_z m_x (3 m_z^4 - 10 m_z^2 m_x^2 + 3 m_x^4)$

TABLE 1.2 – Réduction du tableau 1.1 dans le cas de structures avec des moments selon des axes quaternaires (Γ_3) ou ternaires (Γ_5).

	Quadrupôles	Hexadécapôles	Hexacontatétrapôles
Γ_3	$\langle O_2^0 \rangle = c_2^\gamma (3 m_z^2 - m^2)$	$\langle O_4^{\gamma,1} \rangle = c_4^\gamma m^2 (3 m_z^2 - m^2)$	$\langle O_6^{\gamma,1} \rangle = c_6^\gamma m^4 (3 m_z^2 - m^2)$
	$\langle O_2^2 \rangle = c_2^\gamma (m_x^2 - m_y^2)$	$\langle O_4^{\gamma,2} \rangle = c_4^\gamma m^2 (m_x^2 - m_y^2)$	$\langle O_6^{\gamma,2} \rangle = c_6^\gamma m^4 (m_x^2 - m_y^2)$
Γ_5	$\langle P_{xy} \rangle = c_2^\varepsilon m_x m_y$	$\langle O_4^{\varepsilon,1} \rangle = \frac{4}{3} c_4^\varepsilon m^2 m_x m_y$	$\langle O_6^{\varepsilon,1,1} \rangle = -\frac{4}{3} c_6^{\varepsilon,1} m^4 m_x m_y$
	$\langle P_{yz} \rangle = c_2^\varepsilon m_y m_z$	$\langle O_4^{\varepsilon,2} \rangle = \frac{4}{3} c_4^\varepsilon m^2 m_y m_z$	$\langle O_6^{\varepsilon,2,1} \rangle = -\frac{4}{9} c_6^{\varepsilon,2} m^4 m_x m_y$
	$\langle P_{zx} \rangle = c_2^\varepsilon m_z m_x$	$\langle O_4^{\varepsilon,3} \rangle = \frac{4}{3} c_4^\varepsilon m^2 m_z m_x$	$\langle O_6^{\varepsilon,1,2} \rangle = -\frac{4}{3} c_6^{\varepsilon,1} m^4 m_y m_z$
			$\langle O_6^{\varepsilon,2,2} \rangle = -\frac{4}{9} c_6^{\varepsilon,2} m^4 m_y m_z$
			$\langle O_6^{\varepsilon,1,3} \rangle = -\frac{4}{3} c_6^{\varepsilon,1} m^4 m_z m_x$
			$\langle O_6^{\varepsilon,2,3} \rangle = -\frac{4}{9} c_6^{\varepsilon,2} m^4 m_z m_x$

1.1.2 Exploitation de l'anisotropie magnétique

Dans les systèmes cubiques, l'anisotropie magnétocristalline impose aux moments magnétiques de s'orienter selon une seule famille d'axes, ternaires, binaires ou quaternaires. Dans ces conditions, les expressions du tableau 1.1 montrent que les termes multipolaires des représentations Γ_2 et Γ_4 s'annulent. En outre, pour une structure de haute symétrie, tous les ions terre-rare sont dans des situations équivalentes par symétrie et ils ont donc en commun les multipôles de la représentation Γ_1 .

Les termes qui ne sont pas nécessairement nuls et qui peuvent varier de site à site relèvent des représentations Γ_3 et Γ_5 . Ils présentent des simplifications drastiques qui sont regroupées dans les tableaux 1.2 et 1.3. Le tableau 1.2 concentre les expressions des multipôles pour des moments selon des axes quatre et trois. Lorsque les moments s'alignent selon des axes quaternaires, la seule représentation en cause est Γ_3 (γ), tandis que pour des axes ternaires seuls subsistent les termes en Γ_5 (ε). Le cas des moments alignés selon des axes binaires (tableau 1.3) est celui d'une situation intermédiaire mélangeant les représentations Γ_3 et Γ_5 .

En suivant une ligne donnée des tableaux 1.2 et 1.3, on peut vérifier que la dépendance vis-à-vis des composantes magnétiques est la même quel que soit l'ordre du moment multipolaire considéré. Les moments multipolaires des ordres 4 et 6 se propageront donc selon les mêmes vecteurs d'onde que leur homologue quadrupolaire. En raison de la relation quadratique des quadrupôles avec la structure magnétique, ces vecteurs d'onde \mathbf{q} seront tels que $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{k}'$, où \mathbf{k} et \mathbf{k}' appartiennent à l'étoile des propagations magnétiques. La description d'une distribution de charge $4f$, associée à une structure magnétique de haute symétrie, ne fait donc appel qu'à un petit nombre de points de la première zone de Brillouin. Les termes d'ordre 4 et 6 contribuent à l'asphéricité $4f$ de l'état d'ordre, mais n'introduisent pas de nouvelles périodicités par rapport celles des quadrupôles.

1.2 Effets de l'émergence de termes multipolaires $4f$

Parmi les termes de l'hamiltonien usuel décrivant les ions terre-rare d'un composé intermétallique en symétrie cubique (référence [5]), il s'en trouve trois qui mettent directement en cause les multipôles $4f$ via des opérateurs multipolaires :

- le champ électrique cristallin.
- le couplage magnétoélastique à un ion.
- les couplages de paires quadrupolaires.

Le premier terme, déjà actif en phase paramagnétique, ne fait intervenir que les multipôles pleinement symétriques d'ordre 4 et 6. Sur une échelle d'énergie, il est en général largement dominant par rapport aux couplages d'échange responsables de l'ordre magnétique. Les modifications d'ordre 4 et 6 qui accom-

TABLE 1.3 – Réduction du tableau 1.1 dans le cas de structures de haute symétrie avec des moments selon des axes binaires.

	Quadrupôles	Hexadécapôles	Hexacontatétrapôles
Γ_3	$\langle O_2^0 \rangle = c_2^\gamma (3 m_z^2 - m^2)$	$\langle O_4^{\gamma,1} \rangle = -\frac{5}{2} c_4^\gamma m^2 (3 m_z^2 - m^2)$	$\langle O_6^{\gamma,1} \rangle = \frac{1}{4} c_6^\gamma m^4 (3 m_z^2 - m^2)$
	$\langle O_2^2 \rangle = c_2^\gamma (m_x^2 - m_y^2)$	$\langle O_4^{\gamma,2} \rangle = -\frac{5}{2} c_4^\gamma m^2 (m_x^2 - m_y^2)$	$\langle O_6^{\gamma,2} \rangle = \frac{1}{4} c_6^\gamma m^4 (m_x^2 - m_y^2)$
Γ_5	$\langle P_{xy} \rangle = c_2^\varepsilon m_x m_y$	$\langle O_4^{\varepsilon,1} \rangle = -c_4^\varepsilon \frac{4}{3} m^2 m_x m_y$	$\langle O_6^{\varepsilon,1,1} \rangle = c_6^{\varepsilon,1} m^4 m_x m_y$
	$\langle P_{yz} \rangle = c_2^\varepsilon m_y m_z$	$\langle O_4^{\varepsilon,2} \rangle = -c_4^\varepsilon \frac{4}{3} m^2 m_y m_z$	$\langle O_6^{\varepsilon,2,1} \rangle = -c_6^{\varepsilon,2} m^4 m_x m_y$ $\langle O_6^{\varepsilon,1,2} \rangle = c_6^{\varepsilon,1} m^4 m_y m_z$
	$\langle P_{zx} \rangle = c_2^\varepsilon m_z m_x$	$\langle O_4^{\varepsilon,3} \rangle = -c_4^\varepsilon \frac{4}{3} m^2 m_z m_x$	$\langle O_6^{\varepsilon,2,2} \rangle = -c_6^{\varepsilon,2} m^4 m_y m_z$ $\langle O_6^{\varepsilon,1,3} \rangle = c_6^{\varepsilon,1} m^4 m_z m_x$ $\langle O_6^{\varepsilon,2,3} \rangle = -c_6^{\varepsilon,2} m^4 m_z m_x$

pagent ce dernier sont donc, en relatif, de peu d'amplitude. Elles peuvent en principe se manifester par de faibles variations de volume de l'échantillon dues aux couplages magnétoélastiques aux ordres 4 et 6 [5].

Les second et troisième termes mettent en cause les multipôles dès l'ordre 2, celui des quadrupôles. On peut donc en attendre une influence plus significative sur les propriétés de l'état d'ordre magnétique. Ces effets restent cependant relativement faibles par rapport aux échelles de l'échange bilinéaire ou du champ cristallin. Dans ce qui suit, on les envisagera sous la forme de corrections du premier ordre apportées à un état magnétique de haute symétrie qui satisfait à la fois l'anisotropie et l'échange isotrope.

1.2.1 L'effet magnétoélastique : la magnétostriction spontanée

On considère, pour une assemblée de N sites, le terme magnétoélastique à un ion, restreint à l'ordre des quadrupôles et auquel participent les énergies élastiques [5] :

$$H_{me} = \sum_{i=1}^N [-B^\gamma (\varepsilon_1^\gamma O_{2i}^0 + \sqrt{3} \varepsilon_2^\gamma O_{2i}^2) - B^\varepsilon (\varepsilon_1^\varepsilon P_{xy_i} + \varepsilon_2^\varepsilon P_{yz_i} + \varepsilon_3^\varepsilon P_{zx_i})] + \frac{1}{2} N C_0^\gamma (\varepsilon_1^{\gamma 2} + \varepsilon_2^{\gamma 2}) - \frac{1}{2} N C_0^\varepsilon (\varepsilon_1^{\varepsilon 2} + \varepsilon_2^{\varepsilon 2} + \varepsilon_3^{\varepsilon 3}) \quad (1.2)$$

où les ε_n^μ désignent les composantes des modes propres de déformation du cube (voir le tableau 1.4) et les C_0^μ sont les constantes élastiques du réseau, ramenées à l'atome magnétique, en l'absence d'effet magnétoélastique et que l'on suppose indépendantes de la température. On peut remettre en forme l'hamiltonien ci-dessus, en prenant ici l'exemple de la partie en ε_1^γ (voir, par exemple, la référence [7]) :

$$H_{me}(\varepsilon_1^\gamma) = -B^\gamma \varepsilon_1^\gamma \sum_{i=1}^N O_{2i}^0 + \frac{1}{2} N C_0^\gamma (\varepsilon_1^\gamma)^2 = \frac{1}{2} N C_0^\gamma (\varepsilon_1^\gamma - \frac{B^\gamma}{C_0^\gamma} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N O_{2i}^0)^2 - \frac{(B^\gamma)^2}{2 C_0^\gamma} \frac{1}{N} (\sum_{i=1}^N O_{2i}^0)^2 \quad (1.3)$$

On voit que la minimisation de l'énergie associée à cet hamiltonien, par rapport à la variable macroscopique ε_1^γ , conduit à la déformation d'équilibre :

$$\varepsilon_1^\gamma = \frac{B^\gamma}{C_0^\gamma} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle O_{2i}^0 \rangle = \frac{B^\gamma}{C_0^\gamma} O_2^0(\mathbf{o}) \quad (1.4)$$

où $O_2^0(\mathbf{o})$ représente la composante de Fourier de $\langle O_2^0 \rangle$ pour le centre de zone.

En étendant cette approche à toutes les composantes de la déformation, on obtient la généralisation présentée dans le tableau 1.4. Toutes les composantes de Fourier figurant dans ce tableau sont donc directement déductibles de la structure magnétique via les relations du tableau 1.1. L'analyse développée en §1.1 permet ainsi de définir simplement le mode de magnétostriction spontanée associé à une structure magnétique.

On constate qu'à la déformation d'équilibre, l'hamiltonien magnétoélastique en ε_1^γ de l'équ. (1.2) peut

TABLE 1.4 – Définition des modes normaux de déformation du cube (ε_n^μ) à partir des éléments symétrisés (ε_{ij}) du tenseur de déformation. La colonne de droite relie ces déformations aux composantes quadrupolaires du centre de zone.

Représentation	Composante(s) des modes normaux	Relation aux quadrupôles en \mathbf{o}
Γ_1	$\varepsilon^\alpha = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$	-
Γ_3	$\varepsilon_1^\gamma = \sqrt{\frac{2}{3}}[\varepsilon_{zz} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})]$ $\varepsilon_2^\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})$	$\varepsilon_1^\gamma = \frac{B^\gamma}{C_0^\gamma} O_2^0(\mathbf{o})$ $\varepsilon_2^\gamma = \sqrt{3} \frac{B^\gamma}{C_0^\gamma} O_2^2(\mathbf{o})$
Γ_5	$\varepsilon_1^\varepsilon = \sqrt{2} \varepsilon_{xy}$ $\varepsilon_2^\varepsilon = \sqrt{2} \varepsilon_{yz}$ $\varepsilon_3^\varepsilon = \sqrt{2} \varepsilon_{zx}$	$\varepsilon_1^\varepsilon = \frac{B^\varepsilon}{C_0^\varepsilon} P_{xy}(\mathbf{o})$ $\varepsilon_2^\varepsilon = \frac{B^\varepsilon}{C_0^\varepsilon} P_{yz}(\mathbf{o})$ $\varepsilon_3^\varepsilon = \frac{B^\varepsilon}{C_0^\varepsilon} P_{zx}(\mathbf{o})$

être remplacé par un terme effectif de couplages de paires [7] auquel s'en ajoute un d'autoénergie :

$$H_{me}(\varepsilon_1^\gamma) = -\frac{B^{\gamma^2}}{C_0^\gamma} \frac{1}{N} \sum_{(i,j)} O_{2i}^0 O_{2j}^0 - \frac{B^{\gamma^2}}{2C_0^\gamma} \frac{1}{N} \sum_{(i=1)}^N (O_{2i}^0)^2 \quad (1.5)$$

Les interactions de paires ainsi mises en évidence sont de portée infinie, ce qui implique que, pour N grand, le terme de paires domine celui d'autoénergie. Il reste alors la forme effective :

$$H_{me}(\varepsilon_1^\gamma) = -\frac{B^{\gamma^2}}{C_0^\gamma} \frac{1}{N} \sum_{(i,j)} O_{2i}^0 O_{2j}^0 \quad (1.6)$$

Ce terme rend compte des interactions, transmises via la déformation du cristal, susceptibles d'engendrer une transition structurale de type Jahn-Teller coopératif [8, 7]. Dans le cas présent, on ne s'intéresse pas à de tels phénomènes, mais à l'influence de ce terme dans l'état d'ordre magnétique. En utilisant l'approximation du champ moyen et prenant en compte les autres composantes quadrupolaires, le terme magnétoélastique introduit une correction énergétique spécifique E_{me} , ici rapportée à l'atome :

$$E_{me} = -\frac{1}{2} \frac{B^{\gamma^2}}{C_0^\gamma} [O_2^0(\mathbf{o})^2 + 3O_2^2(\mathbf{o})^2] - \frac{1}{2} \frac{B^{\varepsilon^2}}{C_0^\varepsilon} [P_{xy}(\mathbf{o})^2 + P_{yz}(\mathbf{o})^2 + P_{zx}(\mathbf{o})^2] \quad (1.7)$$

C'est un terme qui, au voisinage de la température d'ordre, peut être considéré comme un correctif à l'énergie libre due à l'échange et au champ cristallin. Si l'on ramène tout au paramètre d'ordre principal magnétique m (via les équations des tableaux 1.2 et 1.3), 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, en concurrence ou association avec l'effet du champ cristallin. Parmi les systèmes cubiques présentant une telle transition magnétique du fait des couplages magnétoélastiques, on peut citer les exemples de TbP [9] et TmCu [10].

1.2.2 Couplages quadrupolaires et sélection de la structure magnétique

Le terme correctif de l'équation 1.7 ne fait intervenir que des couplages quadrupolaires en centre de zone, via un mécanisme magnétoélastique. Il n'est donc pas suffisant pour décrire la généralité des interactions quadrupolaires. Dans les métaux, celles-ci interviennent également via d'autres modalités de couplages qui engagent les électrons de conduction. La forme la plus générale, adaptée à la symétrie cubique, de l'hamiltonien décrivant ces interactions de paires (i, j) s'écrit [11] :

$$H_{quad} = -\sum_{(i,j)} K_{ij}^\gamma [O_{2i}^0 O_{2j}^0 + 3O_{2i}^2 O_{2j}^2] - \sum_{(i,j)} K_{ij}^\varepsilon [P_{xy_i} P_{xy_j} + P_{yz_i} P_{yz_j} + P_{zx_i} P_{zx_j}] \quad (1.8)$$

où les K_{ij}^μ , sont les constantes d'interaction quadrupolaire des représentations Γ_3 ($\mu = \gamma$) ou Γ_5 ($\mu = \varepsilon$) du groupe du cube.

La situation quadrupolaire associée à l'une des structures magnétiques dégénérées est immédiatement

déductible des relations des tableaux 1.1, 1.2 ou 1.3. Les constantes c_n^μ qui interviennent peuvent être définies à l'ordre 0 sur la base des seuls termes à un ion de l'hamiltonien, c'est-à-dire ici le champ cristallin. On peut donc, pour toutes les structures en "compétition", évaluer et comparer les termes correctifs d'énergie quadrupolaire. L'emploi du champ moyen périodique permet de tirer profit du faible nombre de vecteurs d'onde quadrupolaires introduits par les structures magnétiques de haute symétrie. On écrit donc l'énergie d'interaction à partir des séries de Fourier quadrupolaires [3] dont le nombre de termes est limité, ce qui, rapporté à l'atome magnétique, restitue :

$$E_{quad} = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{\mathbf{q}} K^\gamma(\mathbf{q}) [O_2^0(\mathbf{q})^2 + 3O_2^2(\mathbf{q})^2] + \sum_{\mathbf{q}} K^\varepsilon(\mathbf{q}) [P_{xy}(\mathbf{q})^2 + P_{yz}(\mathbf{q})^2 + P_{zx}(\mathbf{q})^2] \right\} \quad (1.9)$$

où $K^\mu(\mathbf{q})$ représente la transformée de Fourier des couplages quadrupolaires de symétrie μ et $O_2^0(\mathbf{q})$ (à titre d'exemple) la composante de Fourier de $\langle O_2^0 \rangle$ pour le vecteur d'onde \mathbf{q} . Le terme magnétoélastique de l'équ. (1.7) peut être intégré dans celui des couplages quadrupolaires : il contribuera alors à la correction de centre de zone. L'ensemble intervient à l'ordre 4 du développement de l'énergie en puissances de m , ce qui montre qu'il est susceptible d'influencer l'ordre de la transition à T_N .

Pour un ensemble énergétiquement dégénéré de structures magnétiques, on peut définir les composantes quadrupolaires associées à chacun des membres (via les relations des tableaux 1.2 et 1.3) et en déduire la correction quadrupolaires de l'équ. (1.9). Il est ainsi possible d'identifier celle(s) qui représente(nt) un minimum d'énergie [3].

Pour une étoile donnée $\langle \mathbf{k} \rangle$ de vecteurs d'onde magnétiques, les propagations quadrupolaires \mathbf{q} , telles que $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{k}'$, sont peu nombreuses. Une fois prise en compte l'anisotropie de champ cristallin, c'est-à-dire la famille de directions des moment, la hiérarchie énergétique repose entièrement sur celle des constantes de couplage $K^\mu(\mathbf{q})$ pour les différentes étoiles de vecteurs \mathbf{q} qui interviennent.

Si les moments magnétiques s'alignent selon les directions d'une unique famille d'axes, quaternaires ou ternaires, une seule représentation quadrupolaire μ est en cause : si $K^\mu(\mathbf{o})$ est dominant, la structure la plus stable est ferroquadrupolaire, ce qui veut dire colinéaire d'un point de vue magnétique. Sinon, lorsque le couplage est maximum en dehors du centre de zone, la structure sera antiferroquadrupolaire et magnétiquement multiaxiale. Quand l'anisotropie favorise des axes binaires, la situation est plus compliquée puisque les deux représentations quadrupolaires, γ et ε , sont mises en jeu. La hiérarchie de couplage entre le centre de zone et les étoiles quadrupolaires n'ayant pas de raison d'être identique pour les deux représentations, le minimum d'énergie n'est plus nécessairement celui d'une structure purement ferroquadrupolaire ou antiferroquadrupolaire. Il peut aussi correspondre à une configuration ferroquadrupolaire pour l'une des représentations et antiferroquadrupolaire pour l'autre. C'est d'ailleurs une telle structure multiaxiale d'axes binaires qui est observée dans les exemples de NdZn [12] et NdMg [13].

Il faut cependant noter que cette levée de dégénérescence quadrupolaire n'est que partielle : l'énergie introduite est en effet invariante vis-à-vis des permutations des vecteurs d'onde d'une même étoile. Ceci apparaît plus clairement en factorisant l'expression 1.9 pour regrouper les termes d'une même étoile $\langle q \rangle$ de vecteurs q :

$$E_{quad} = -\frac{1}{2} \sum_{\langle q \rangle} K_{\langle q \rangle}^\gamma \sum_{\mathbf{q} \in \langle q \rangle} [O_2^0(\mathbf{q})^2 + 3O_2^2(\mathbf{q})^2] - \frac{1}{2} \sum_{\langle q \rangle} K_{\langle q \rangle}^\varepsilon \sum_{\mathbf{q} \in \langle q \rangle} [P_{xy}(\mathbf{q})^2 + P_{yz}(\mathbf{q})^2 + P_{zx}(\mathbf{q})^2] \quad (1.10)$$

où $K_{\langle q \rangle}^\mu$ n'est qu'une notation différente de $K^\mu(\mathbf{q})$ pour marquer l'égalité de cette constante pour tous les vecteurs \mathbf{q} appartenant à $\langle q \rangle$.

On voit qu'en conservant les mêmes composantes de Fourier quadrupolaires, mais en les associant différemment aux vecteurs d'onde d'une même étoile, on opère une permutation des termes des sommes $\mathbf{q} \in \langle q \rangle$ sans changer l'énergie E_{quad} . On peut envisager une telle opération comme une transformation R du groupe du cube appliquée aux seuls vecteurs d'onde, magnétiques et quadrupolaires. On obtient ainsi une structure magnétique de haute symétrie (et son associée quadrupolaire) qui est généralement différente de celle de départ : en ayant "oublié" d'appliquer la transformation R aux composantes de Fourier, les deux structures ne sont a priori pas équivalentes. Comme le type de factorisation du terme quadrupolaire (1.10) s'applique également à celui de l'énergie d'échange isotrope, toutes les structures ainsi générées ont une même énergie d'interaction.

Cependant l'expérience montre que cette dégénérescence est systématiquement levée dans les systèmes cubiques qui nous intéressent. La dégénérescence constatée ici n'a en fait d'autre origine que le choix des formes décrivant les interactions de paires. Elles sont, tant pour les moments magnétiques que quadrupolaires, bilinéaires et isotropes. Les couplages sont ainsi réductibles à une simple transformée de Fourier, commune à tous les vecteurs d'onde d'une même étoile, ce qui conduit à la factorisation introduite entre les équations (1.9) et (1.10).

A quelqu'ordre que ce soit, des couplages de forme isotrope ne peuvent donc lever la dégénérescence associée à des permutations de vecteurs d'onde. Pour introduire une dépendance de l'énergie vis-à-vis des associations $(\mathbf{k}, \mathbf{m}_{\mathbf{k}})$, il faudrait inclure dans la description une certaine anisotropie des couplages, ce qui en alourdirait considérablement le traitement mathématique.

En résumé, la levée partielle de dégénérescence par les couplages quadrupolaires (isotropes) repose sur la mise en compétition de périodicités quadrupolaires différentes via les transformées $K^{\mu}(\mathbf{k})$. C'est ainsi que se distinguent nettement les situations ferroquadrupolaire ($\mathbf{q} = \mathbf{o}$) et antiferroquadrupolaire ($\mathbf{q} \neq \mathbf{o}$) qui correspondent respectivement au magnétisme colinéaire et multiaxial. Cette levée de la dégénérescence ne peut être totale si l'on en reste à des couplages isotropes. Elle ne sera pas non-plus diminuée en envisageant des couplages isotropes entre multipôles d'ordre 4 et 6. Comme il apparaît clairement dans les tableaux 1.2 et 1.3, les multipôles d'ordre 4 et 6 des structures de haute symétrie présentent les mêmes périodicités que les quadrupôles : les structures de même énergie quadrupolaire auront également les mêmes énergies hexadécapolaire et hexacontatétrapolaire. Du point de vue de la discrimination énergétique des structures de haute symétrie, les couplages quadrupolaires réalisent donc le maximum que l'on peut attendre de couplages isotropes.

Chapitre 2

Déplacements d'échange et ordre magnétique

L'autre mécanisme envisagé pour modifier la distribution de charge au sein de l'état antiferromagnétique est le déplacement des ions terre-rare par rapport à leurs positions d'équilibre paramagnétique. Il existe toujours dans un solide une certaine latitude de déplacement des atomes. Du fait de la délocalisation des électrons de conduction, qui assure une certaine souplesse à l'ensemble cristallin, cette latitude est a priori plus importante dans les métaux que dans les isolants ioniques ou covalents. Le caractère métallique exclut, comme mécanisme de déplacement, les interactions électrostatiques directes qui peuvent induire l'apparition d'un état ferroélectrique ou antiferroélectrique dans les solides ioniques. En revanche, dans les systèmes qui nous intéressent, les interactions d'échange peuvent constituer une alternative de mécanisme de déplacement [14]. L'énergie d'une paire d'ions magnétiques couplés par l'échange dépend de la distance qui les sépare : un déplacement relatif peut l'abaisser. Ces déplacements devraient donc accompagner systématiquement un état d'ordre magnétique. Il existe effectivement un phénomène de striction d'échange, de faible ampleur, qui affecte par une déformation d'ensemble le volume de l'état ordonné. Cet effet n'a pas d'influence notable sur les propriétés de l'état d'ordre. Plutôt qu'un mouvement d'ensemble, on va considérer ici le déplacement individuel des ions terre-rare par rapport à la matrice du cristal. Pour qu'un tel phénomène existe et prenne une ampleur significative, il faut que soient réunies au moins deux conditions :

- la structure magnétique, donc le groupe propre du vecteur d'onde magnétique, ne doit pas être centrosymétrique.
- l'ion magnétique doit se trouver au "large" sur son site cristallographique pour permettre une amplitude non négligeable du déplacement.

Une structure de déplacements atomiques individuels pourra alors accompagner l'ordre magnétique. De même que la structure quadrupolaire, elle participera à la définition de l'énergie de l'état ordonné et influencera ses propriétés, notamment le type de la structure magnétique et les phénomènes critiques.

Il faut noter qu'à la différence de l'ordre quadrupolaire, les déplacements d'échange envisagés ici ne peuvent survenir indépendamment de l'ordre magnétique. En phase paramagnétique, il n'y a pas d'énergie d'échange bilinéaire que ces déplacements puissent abaisser.

2.1 Relation entre déplacements et structure magnétique

2.1.1 Modélisation en champ moyen

On envisage une assemblée d'ions magnétiques, occupant des sites de symétrie cubique, et couplés par des interactions d'échange isotrope. Un ion i quelconque possède trois degrés de liberté de déplacement qui définissent l'écart \mathbf{d}_i par rapport à sa position d'équilibre \mathbf{R}_i de l'état paramagnétique. On suppose qu'aux températures relativement basses où s'établit l'ordre magnétique, les fluctuations de \mathbf{d}_i sont négligeables. Par conséquent, dans les équations qui suivent, on confond \mathbf{d}_i avec sa valeur statistique $\langle \mathbf{d}_i \rangle$. L'interaction des déplacements avec le réseau est décrite par l'intervention d'une énergie élastique E_d . L'hamiltonien le plus élémentaire de cet ensemble d'ions se compose d'un terme d'échange

complété par cette énergie élastique :

$$\mathcal{H} = - \sum_{\substack{(i,j) \\ i \neq j}} J_{ij}^d \mathbf{J}_i \mathbf{J}_j + E_d \quad (2.1)$$

où J_{ij}^d représente le couplage d'échange de la paire d'ions déplacés (i,j) de moments respectifs \mathbf{J}_i et \mathbf{J}_j . L'exposant d est là pour indiquer que cette constante de couplage est modifiée par rapport à l'état paramagnétique en raison des déplacements \mathbf{d}_i et \mathbf{d}_j des ions i et j . Pour expliciter la correction apportée à J_{ij}^d , on développe le couplage d'échange au premier ordre des déplacements :

$$J_{ij}^d = J((\mathbf{R}_i + \mathbf{d}_i), (\mathbf{R}_j + \mathbf{d}_j)) = J(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) + \nabla_i J(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \cdot \mathbf{d}_i + \nabla_j J(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \cdot \mathbf{d}_j \quad (2.2)$$

où $J(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$ est la fonction d'échange qui décrit le couplage entre deux ions repérés par les positions \mathbf{R}_i et \mathbf{R}_j , tandis que ∇_i et ∇_j sont des opérateurs gradient agissant respectivement sur les coordonnées de i et de j . Pour une paire (i,j) , les deux gradients de $J(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$ ne sont pas indépendants. Pour s'en convaincre, on peut imaginer de laisser i en place et de déplacer j de \mathbf{d} . En appliquant à cette situation l'opération d'inversion qui échange i et j , on obtient l'égalité $J(\mathbf{R}_i, (\mathbf{R}_j + \mathbf{d})) = J((\mathbf{R}_i - \mathbf{d}), \mathbf{R}_j)$. En utilisant le développement de l'équ. (2.2) et par identification, on voit que l'on a nécessairement $\nabla_i J(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = -\nabla_j J(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$. Pour une paire (i,j) , il n'intervient en définitive qu'un seul gradient de la fonction d'échange dont on contracte l'écriture sous la forme $\mathbf{g}_{ij} = \nabla_j J(\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_i) = -\mathbf{g}_{ji}$. Utilisant le développement (2.2) et notant J_{ij}^0 le couplage d'échange $J(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$, l'hamiltonien du système prend la forme :

$$\mathcal{H} = - \sum_{\substack{(i,j) \\ i \neq j}} J_{ij}^0 \mathbf{J}_i \mathbf{J}_j - \sum_{\substack{(i,j) \\ i \neq j}} [\mathbf{g}_{ij} \cdot (\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_i)] \mathbf{J}_i \mathbf{J}_j + E_d \quad (2.3)$$

Pour exprimer l'énergie élastique E_d qui rappelle les ions vers leurs positions d'équilibre paramagnétique, on néglige tout couplage entre les déplacements de sites différents. Cette énergie revient alors à une somme de termes à un ion, soit pour N sites :

$$E_d = \sum_{i=1}^N E_{d_i} \quad (2.4)$$

On se limite au premier ordre d'intérêt pour E_{d_i} , c'est-à-dire au terme quadratique en \mathbf{d}_i . En symétrie cubique, il est isotrope et se réduit à :

$$E_{d_i} = A^\alpha d_i^2 \quad (2.5)$$

où A^α est une constante positive caractéristique du système dont on négligera la dépendance thermique.

On procède ensuite à une approximation de champ moyen en singularisant un site i et substituant aux opérateurs des autres sites (j) les valeurs statistiques correspondantes. L'hamiltonien individuel du site i devient alors :

$$\mathcal{H}_i = -\mathbf{H}_i^m \mathbf{J}_i + A^\alpha d_i^2 \quad (2.6)$$

où \mathbf{H}_i^m est le champ moyen actif au site i :

$$\mathbf{H}_i^m = \sum_{j, j \neq i} [J_{ij}^0 + \mathbf{g}_{ij} \cdot (\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_i)] \langle \mathbf{J}_j \rangle \quad (2.7)$$

L'ion du site i doit donc être caractérisé sous les deux aspects, magnétique et displacif. Le déplacement étant traité comme une variable statique du modèle et toutes ses éventualités étant de même poids statistique, sa valeur d'équilibre correspond à la minimisation de l'énergie $\langle E_i \rangle$ par rapport à \mathbf{d}_i . Formellement, cela revient à la minimisation de \mathcal{H}_i . On en déduit immédiatement la relation d'équilibre entre le déplacement \mathbf{d}_i et l'état d'ordre magnétique

$$\mathbf{d}_i = -\frac{1}{2A^\alpha} \sum_{j, j \neq i} (\langle \mathbf{J}_i \rangle \cdot \langle \mathbf{J}_j \rangle) \mathbf{g}_{ij} \quad (2.8)$$

2.1.2 Utilisation du champ moyen périodique

a) Séries de Fourier du champ de déplacement

Il est évidemment peu pratique de définir le champ de déplacement à partir d'une somme infinie de termes telle que celle de l'équation (2.8). Il y 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 (2.8), on remplace les valeurs statistiques du moment total en utilisant la définition de la structure magnétique en série de Fourier (les moments ici considérés sont sans dimension et on ignore le facteur gyromagnétique) :

$$\mathbf{m}_i = \langle \mathbf{J}_i \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{m}_{\mathbf{k}} e^{j\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \quad (2.9)$$

Moyennant quelques transformations, on obtient alors :

$$\mathbf{d}_i = -\frac{1}{2A^\alpha} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \{(\mathbf{m}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{m}_{\mathbf{k}'}) e^{j(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{R}_i} \sum_{j, j \neq i} \mathbf{g}_{ij} e^{j\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)}\} \quad (2.10)$$

On notera :

$$\mathbf{G}_{\mathbf{k}} = \sum_{j, j \neq i} \mathbf{g}_{ij} e^{-j\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \quad (2.11)$$

le vecteur transformée de Fourier pour \mathbf{k} du gradient d'échange \mathbf{g}_{ij} . On peut observer que $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$ est un imaginaire pur puisque : $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}^* = \mathbf{G}_{-\mathbf{k}} = -\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$. Ceci permet d'écrire :

$$\mathbf{d}_i = \frac{1}{2A^\alpha} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \mathbf{G}_{\mathbf{k}} (\mathbf{m}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{m}_{\mathbf{k}'}) e^{j(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{R}_i} \quad (2.12)$$

Les vecteurs d'onde de déplacement qui sont susceptibles d'apparaître sont donc des additions de propagations magnétiques de type $\mathbf{k} + \mathbf{k}'$. On voit également que la transformée de Fourier $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$ sera déterminante vis-à-vis de la polarisation de ces ondes. L'apparente dissymétrie entre \mathbf{k} et \mathbf{k}' dans l'expression (2.12) disparaît si l'on factorise la somme autour des termes $\mathbf{m}_{\mathbf{k}} \mathbf{m}_{\mathbf{k}'}$.

b) Propriétés d'orientation du vecteur $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$

Puisque $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$ représente la transformée de Fourier (équ. (2.11)) d'un gradient qui possède les symétries ponctuelles du site magnétique, il aura également des propriétés de transformation bien particulières :

- pour une symétrie ponctuelle R du site $R(\mathbf{G}_{\mathbf{k}}) = \mathbf{G}_{R(\mathbf{k})}$
- pour une translation de vecteur \mathbf{H} du réseau réciproque $\mathbf{G}_{\mathbf{k}+\mathbf{H}} = \mathbf{G}_{\mathbf{k}}$

Toute opération qui laisse inchangé (ou équivalent à lui-même) \mathbf{k} conserve également $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$: le groupe ponctuel de $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$ s'identifie donc avec le groupe de symétrie propre du vecteur \mathbf{k} . Par rapport au groupe ponctuel de \mathbf{k} , il est donc accru par les éléments R tels que : $R(\mathbf{k}) = \mathbf{k} + \mathbf{H}$. Pour des ions magnétiques situés aux noeuds d'un réseau de Bravais cubique, on traite aisément des éventualités de groupe de symétrie propre de \mathbf{k} . En envisageant un représentant $\mathbf{k} = [\alpha \beta \gamma]$ de la première zone de Brillouin, avec α, β, γ tous positifs, on peut distinguer les situations suivantes :

a) le vecteur \mathbf{k} est équivalent à $-\mathbf{k}$ (c'est-à-dire si $\mathbf{k} = \mathbf{H}/2$ où \mathbf{H} est un vecteur du réseau réciproque, soit α, β, γ individuellement égaux à $1/2$ ou 0) : l'inversion I appartient au groupe du vecteur $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$, ce qui signifie que $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$ s'annule. D'après l'équation (2.12), il en va nécessairement de même pour les déplacements atomiques.

b) le vecteur \mathbf{k} est vraiment quelconque ; $\mathbf{k} = [\alpha \beta \gamma]$, avec α, β, γ tous différents, aucun n'étant égal à $1/2$. Le groupe de \mathbf{k} , comme celui de $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$, se réduit à l'identité. On ne peut alors rien dire de la direction de $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$.

c) le vecteur \mathbf{k} possède un axe de symétrie d'ordre supérieur ou égal à 2, mais n'a pas d'équivalent par translation : $\mathbf{k} = [\alpha \alpha \alpha]$, $\mathbf{k} = [\alpha \alpha 0]$, $\mathbf{k} = [\alpha 0 0]$ ($\alpha \neq 1/2$) ; $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$ est nécessairement aligné selon cet axe.

d) le vecteur \mathbf{k} ne possède pas de plan de symétrie, mais admet un équivalent par translation : $\mathbf{k} = [\alpha \ \beta \ 1/2]$; $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$ a comme plan de symétrie celui perpendiculaire à la direction d'indice 1/2. Il appartient donc à ce plan, sans plus de précision.

e) le vecteur \mathbf{k} possède un plan de symétrie et a un équivalent par translation : $\mathbf{k} = [\alpha \ \alpha \ 1/2]$; par l'équivalence, au plan de symétrie σ_v , s'en ajoute un autre de type σ_h pour $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$. En conséquence, il possède un axe 2 et s'aligne selon celui-ci, soit ici la direction $[1 \ 1 \ 0]$.

f) le vecteur \mathbf{k} possède un plan de symétrie et a plus d'un équivalent par translation : $\mathbf{k} = [\alpha \ 1/2 \ 1/2]$; les équivalences donnent ici un axe 4 à $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$ (ici $[1 \ 0 \ 0]$), selon lequel il ne peut que s'aligner.

2.2 Influence des déplacements sur l'ordre magnétique

Les déplacements atomiques que l'on considère permettent d'abaisser l'énergie d'échange d'une phase magnétique. Puisqu'ils sont eux-mêmes une conséquence de l'ordre magnétique, dans un développement en puissances de l'énergie libre, ils n'interviennent pas à l'ordre 2, mais à partir de l'ordre 4. Ceci apparaît clairement lorsque l'on associe les équations (2.3) et (2.8), qui font ressortir un terme en puissance 4 du moment magnétique. L'intervention d'un terme énergétique négatif d'ordre 4 peut déterminer une transition du premier ordre à T_N , modifier les propriétés d'anisotropie, lever la dégénérescence attendue du seul échange isotrope... Dans les systèmes cubiques de terre-rare, ce sont des effets que l'on attribue en général à l'intervention des degrés de liberté orbitaux (anisotropie de champ cristallin, couplages quadrupolaires/magnétoélastiques [5]) ou à des particularités du couplage d'échange (intervention de termes biquadratiques [15]). Les déplacements que l'on envisage relèvent de cette seconde catégorie en ce qu'ils constituent un mécanisme magnétoélastique de renforcement de l'échange. A ce titre, ils peuvent concerner tous les systèmes métalliques de terre-rare, que celle-ci possède ou non un moment orbital. Dans ce qui suit, on s'intéresse plus particulièrement à leur influence sur l'ordre de la transition à T_N et sur la définition de la structure magnétique la plus stable [16].

2.2.1 Sélection du vecteur d'onde magnétique

Les structures magnétiques que l'on rencontre le plus souvent dans les systèmes cubiques de terres rares ne mettent en cause qu'une seule étoile de vecteurs d'onde magnétiques, celle qui correspond, a priori, à l'extremum de la transformée de Fourier du couplage d'échange :

$$J^0(\mathbf{k}) = \sum_{j,j \neq i} J_{ij}^0 e^{-j\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} . \quad (2.13)$$

Dans ces conditions, ainsi que dans le cas quadrupolaire (1.10), le champ moyen au site i se factorise pour se réduire à :

$$\mathbf{H}_i^m = J^0(\mathbf{k}) \mathbf{m}_i \quad (2.14)$$

Les sites magnétiques étant tous équivalents, ils répondent à cette même équation de champ moyen. Si le terme d'échange bilinéaire est le seul couplage de paire envisagé, considérer le site i suffit à résoudre le problème. Ceci aboutit évidemment à une structure magnétique d'amplitude constante, sans présumer aucunement de son caractère uniaxial ou multiaxial. Toutes les solutions, respectant à la fois l'étoile $\langle \mathbf{k} \rangle$ et l'anisotropie à un ion, sont en effet dégénérées.

Ce que l'on démontre aisément, dans cette situation académique d'échange isotrope traité en champ moyen, s'applique à la plupart des situations concrètes... Hormis les cas très particuliers de frustration topologique, ou de niveau fondamental de champ cristallin non-magnétique, on constate que tous les systèmes d'ions $4f$ cristallographiquement équivalents adoptent à basse température un moment uniforme. On comprend que pour minimiser l'énergie collective d'un ensemble d'individus identiques, il faut pousser chacun d'entre eux dans ses "retranchements". Comme ils ont un même environnement, l'état qu'ils atteignent est le même pour tous, équivalent par symétrie.

On conjecture donc que, en présence de déplacements atomiques, le minimum d'énergie est également atteint lorsque tous les sites sont dans des situations équivalentes. Un seul site i suffit alors à les représenter tous, les autres s'en déduisant par des opérations de symétrie du cube. Comme dans l'équ. (2.14), la

définition du champ moyen au site i doit faire uniquement appel à son moment magnétique \mathbf{m}_i . La modification des couplages d'échange, par l'effet des déplacements, rend la factorisation délicate. En utilisant les composantes de Fourier des déplacements \mathbf{d}_q , telles que $\mathbf{d}_i = \sum_q \mathbf{d}_q e^{j\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i}$, dans l'expression de la constante de couplage corrigée (cf. équ. (2.7)), il apparaît que la transformée de Fourier de l'échange dépend à la fois du site i et du vecteur \mathbf{k} :

$$J_i(\mathbf{k}) = J^0(\mathbf{k}) + \sum_q [\mathbf{d}_q \cdot (\mathbf{G}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \mathbf{G}_{\mathbf{k}})] e^{j\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i} \quad (2.15)$$

dans le cas général, il n'y a donc pas de facteur commun permettant de ramener le champ moyen à une expression du type (2.14). Les cas qui nous intéressent sont évidemment particuliers, puisqu'alors les composantes \mathbf{d}_q sont associées à une structure magnétique stable et bien spécifique. Selon nos hypothèses, celle-ci sera suffisamment particulière pour que l'amplitude des moments y soit constante. On peut mettre le champ moyen s'exerçant au site i sous la forme :

$$\mathbf{H}_i^m = J^0(\mathbf{k})\mathbf{m}_i + d\mathbf{H}_i^m \quad (2.16)$$

où $d\mathbf{H}_i^m$ est la correction due aux déplacements :

$$d\mathbf{H}_i^m = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{m}_{\mathbf{k}} \sum_q [\mathbf{d}_q \cdot (\mathbf{G}_{\mathbf{k}} - \mathbf{G}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})] e^{j(\mathbf{q}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}_i}$$

En utilisant l'équation (2.12), on remplace les composantes \mathbf{d}_q pour faire intervenir les seules composantes magnétiques :

$$d\mathbf{H}_i^m = \frac{1}{2A^\alpha} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} (\mathbf{G}_{\mathbf{k}'} \cdot (\mathbf{G}_{\mathbf{k}} - \mathbf{G}_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'+\mathbf{k}''})) (\mathbf{m}_{\mathbf{k}'} \cdot \mathbf{m}_{\mathbf{k}''}) \mathbf{m}_{\mathbf{k}} e^{j(\mathbf{k}+\mathbf{k}'+\mathbf{k}'')\cdot\mathbf{R}_i} \quad (2.17)$$

Ce qui montre que les déplacements induisent une modulation du champ moyen selon des propagations de type $\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}''$. Ceci devrait provoquer une modification de la structure magnétique par l'apparition d'harmoniques impairs. Pour que la structure magnétique envisagée soit stable, il est donc impératif que les sommes $\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}''$ s'identifient avec des vecteurs d'onde de la structure initiale (c'est une condition nécessaire, mais pas suffisante).

Pour qu'une structure magnétique soit stable, il faut que toute somme de trois vecteurs d'onde magnétiques, $\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}''$, soit une opération interne dans l'ensemble $\{\mathbf{k}\}$ de ses vecteurs d'onde.

$$(2.18)$$

On peut objecter que si le facteur précédant l'exponentielle dans la somme (2.17) s'annule, peu importe où mène $\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}''$. Mais alors, le gain d'échange associé à ce terme est également nul et la structure envisagée ne sera pas compétitive s'il en existe une autre satisfaisant la condition de stabilité ci-dessus. Cette condition est donc nettement limitative quant aux vecteurs d'onde magnétiques compatibles avec les déplacements.

On peut tenter de préciser ces vecteurs d'onde en envisageant une structure magnétique où l'ensemble des propagations est réduit à son minimum, soit $\{\mathbf{k}, -\mathbf{k}\}$. Sur un tel ensemble, les sommes à trois donnent $\{3\mathbf{k}, \mathbf{k}, -\mathbf{k}, -3\mathbf{k}\}$ et il reste à vérifier dans quelles conditions $\pm 3\mathbf{k}$ s'identifie avec $\pm\mathbf{k}$. Ceci conduit à deux possibilités : $3\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{H}$ ou $3\mathbf{k} = -\mathbf{k} + \mathbf{H}$ (où \mathbf{H} est un noeud du réseau réciproque). Soit, respectivement :

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{H}}{2} \quad \text{ou} \quad \mathbf{k} = \frac{\mathbf{H}}{4} \quad (2.19)$$

La première équation conduit, dans la première zone de Brillouin, aux vecteurs d'ondes : $\langle 1/2 \ 0 \ 0 \rangle$, $\langle 1/2 \ 1/2 \ 0 \rangle$, $\langle 1/2 \ 1/2 \ 1/2 \rangle$ qui définissent tous des structures centrosymétriques, incompatibles avec des déplacements d'échange (cf. §2.1.2 a)).

La seconde équation conduit à $\mathbf{k} = \mathbf{H}/4$, ce qui permet d'établir la liste des étoiles compatibles dans la première zone de Brillouin : $\langle 1/4 \ 0 \ 0 \rangle$, $\langle 1/4 \ 1/4 \ 0 \rangle$, $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/4 \rangle$, $\langle 1/4 \ 1/2 \ 0 \rangle$, $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$, $\langle 1/4 \ 1/2 \ 1/2 \rangle$.

Les structures magnétiques associées à ces vecteurs ne peuvent être centrosymétriques et l'on doit donc s'attendre à la formation d'ondes de déplacements d'échange.

Le mécanisme des déplacements atomiques ne renforce les couplages d'échange qu'en des points particuliers de la première zone de Brillouin. Le vecteur d'onde décrivant l'ordre magnétique n'est donc pas nécessairement celui du maximum de $J^0(\mathbf{k})$, mais peut être l'un de ceux privilégiés par les déplacements, du type $\mathbf{k} = \mathbf{H}/4$.

Dans le cas d'une structure magnétique s'accompagnant de déplacements, la condition (2.18) est nécessaire, mais pas suffisante, pour garantir une amplification identique du champ moyen sur tous les sites. Il faut la compléter par d'autres conditions portant sur les composantes de Fourier de la structure magnétique. Reprenant l'équ. (2.17) dans le contexte d'une structure $\{\mathbf{k}, -\mathbf{k}\}$ des étoiles ci-dessus et factorisant les composantes en \mathbf{k} et $-\mathbf{k}$, on obtient pour les composantes de Fourier de la correction de champ moyen :

$$\begin{cases} d\mathbf{H}_{\mathbf{k}}^m = \frac{G_{\mathbf{k}}^2}{A^\alpha} (\mathbf{m}_{-\mathbf{k}}^2 - \mathbf{m}_{\mathbf{k}}^2) \mathbf{m}_{-\mathbf{k}} \\ d\mathbf{H}_{-\mathbf{k}}^m = \frac{G_{\mathbf{k}}^2}{A^\alpha} (\mathbf{m}_{\mathbf{k}}^2 - \mathbf{m}_{-\mathbf{k}}^2) \mathbf{m}_{\mathbf{k}} \end{cases} \quad (2.20)$$

Ces deux composantes de la correction sont croisées, puisque celle en \mathbf{k} est fonction de la composante magnétique en $-\mathbf{k}$ et réciproquement. Pour que la correction du champ moyen soit proportionnelle au moment magnétique, il faut qu'une même constante β permette d'écrire :

$$\begin{cases} d\mathbf{H}_{\mathbf{k}}^m = \beta \mathbf{m}_{\mathbf{k}} \\ d\mathbf{H}_{-\mathbf{k}}^m = \beta \mathbf{m}_{-\mathbf{k}} \end{cases} \quad (2.21)$$

Ce qui conduit aux identifications :

$$\beta = \pm j \frac{G_{\mathbf{k}}^2}{A^\alpha} (\mathbf{m}_{\mathbf{k}}^2 - \mathbf{m}_{-\mathbf{k}}^2) \text{ et } \mathbf{m}_{\mathbf{k}} = \pm j \mathbf{m}_{-\mathbf{k}}.$$

Ecrite en termes de composantes réelles et imaginaires, la deuxième relation équivaut à : $Re(\mathbf{m}_{\mathbf{k}}) = \pm Im(\mathbf{m}_{-\mathbf{k}})$. Ce qui signifie que les composantes réelles, en cosinus et sinus, sont parallèles et de même amplitude. Ce parallélisme force à adopter un arrangement colinéaire plutôt qu'hélicoïdal, l'équilibre des composantes garantissant l'amplitude constante du moment magnétique. Or, en l'absence de déplacements, les solutions colinéaire et hélicoïdale reposant sur la même paire $\{\mathbf{k}, -\mathbf{k}\}$ sont de même énergie (si toutes deux sont adaptées à la même anisotropie à un ion). Ceci est une première indication du rôle joué par les déplacements dans la levée de la dégénérescence de l'état antiferromagnétique : le mécanisme des déplacements favorise la solution colinéaire (voir l'exemple de la figure 2.1).

Désignant par \mathbf{m} le moment au site origine, la solution colinéaire s'écrit :

$$\begin{cases} \mathbf{m}_{\mathbf{k}} = \frac{(1-j)}{2} \mathbf{m} \\ \mathbf{m}_{-\mathbf{k}} = \frac{(1+j)}{2} \mathbf{m} \end{cases} \quad (2.22)$$

(les rôles peuvent être échangés en permutant les signes précédant j). Dans ces conditions, la correction de champ moyen s'exprime comme :

$$d\mathbf{H}_i^m = -\frac{G_{\mathbf{k}}^2}{A^\alpha} m^2 \mathbf{m}_i \quad (2.23)$$

Malgré le signe négatif, il s'agit bien d'un renforcement du champ moyen puisque $G_{\mathbf{k}}$ est un imaginaire pur (cf. équ. (2.11)). En introduisant l'amplitude réelle $G = |G_{\mathbf{k}}|$ de $G_{\mathbf{k}}$, on peut finalement exprimer le champ moyen factorisé du site i :

$$\mathbf{H}_i^m = [J^0(k) + \frac{G^2}{A^\alpha} m^2] \mathbf{m}_i \quad (2.24)$$

Utilisant l'équation 2.12, on déduit aisément l'onde de déplacements qui accompagne cette structure $\{\mathbf{k}, -\mathbf{k}\}$ d'amplitude constante :

$$\mathbf{d}_i = \frac{j m^2}{2 A^\alpha} G_{\mathbf{k}} \cos(2\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i)$$

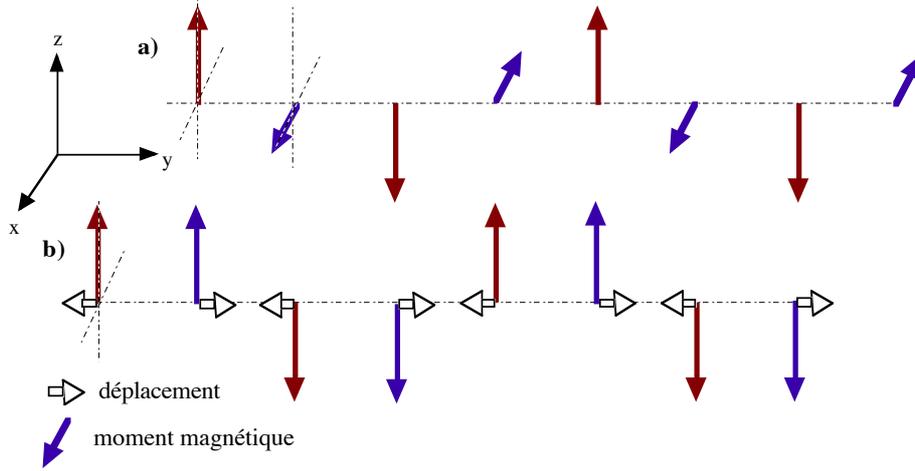


FIGURE 2.1 – Deux structures magnétiques propagées selon $[0 \ 1/4 \ 0]$ et satisfaisant une anisotropie en faveur d'axes 4. Celle du bas b), colinéaire, est énergétiquement favorisée par les déplacements atomiques par rapport à celle du haut a), qui est hélicoïdale (à 90°). L'onde de déplacement associée à a) est longitudinale, propagée par $[0 \ 1/2 \ 0]$.

Cette équation est illustrée par la figure 2.1 b) qui montre l'onde longitudinale de déplacements, de vecteur d'onde $\mathbf{q} = 2\mathbf{k} = [0 \ 1/2 \ 0]$, associée à la structure magnétique de propagations $\{[0 \ 1/4 \ 0], [0 \ -1/4 \ 0]\}$. La polarisation de cette onde est définie par $\mathbf{G}_{[0 \ 1/4 \ 0]}$ qui est dirigé parallèlement à $\mathbf{k} = [0 \ 1/4 \ 0]$, conformément au cas c) de la discussion du §2.1.2.

2.2.2 Déplacements d'échange et criticalité à T_N

La forme (2.24) du champ moyen permet d'analyser précisément l'effet des déplacements d'échange sur l'ordre de la transition à T_N . Il suffit pour cela de recourir à la méthode classique de traitement graphique de l'équation de champ moyen (figure 2.2). Au lieu de rechercher l'intersection de la fonction de réponse de l'ion considéré avec la droite d'échange, on doit s'intéresser à son intersection avec la courbe d'échange de l'équ. (2.24). En abaissant la température, cette courbe rencontre la fonction de réponse de l'ion magnétique (une fonction de Brillouin, dans l'exemple de la figure 2.2) pour une température supérieure ou égale à celle de la mise en ordre due au seul $J^0(k)$. Elle lui est supérieure pour un rapport G^2/A^α suffisamment grand. Sur la figure 2.2, l'intersection avec la fonction de Brillouin a alors lieu pour une valeur non nulle du moment (quelque part entre les points 1 et 2 de la figure 2.2) et la transition est évidemment discontinue, c'est-à-dire du premier ordre. La solution de plus basse énergie correspondrait, dans l'exemple de la figure, au point 2.

On peut exprimer analytiquement la condition sur G^2/A^α déterminant une transition de premier ordre à T_N . La situation critique est celle pour laquelle, en plus de l'identité des pentes initiales, les courbures de la susceptibilité magnétique du troisième ordre et de la courbe d'échange d'identifient à T_N (cf. référence [16]). Cette approche graphique est mathématiquement équivalente à celle d'un traitement de type Landau au voisinage du point d'ordre. On obtient ainsi les deux identités :

$$\begin{cases} 1/J^0(k) = \chi_1(T_N) \\ -G^2/(A^\alpha \cdot J^0(k)^4) = \chi_3(T_N) \end{cases} \quad (2.25)$$

où $\chi_1(T_N)$ et $\chi_3(T_N)$ sont respectivement les susceptibilités ioniques du premier et du troisième ordre à T_N . Pour que la transition soit du premier ordre, il suffit que la courbe d'échange s'incurve plus que celle de la réponse magnétique, soit, en faisant disparaître $J^0(k)$ au profit de $\chi_1(T_N)$,

$$\frac{G^2}{A^\alpha} > -\frac{\chi_3(T_N)}{\chi_1(T_N)^4} \quad (2.26)$$

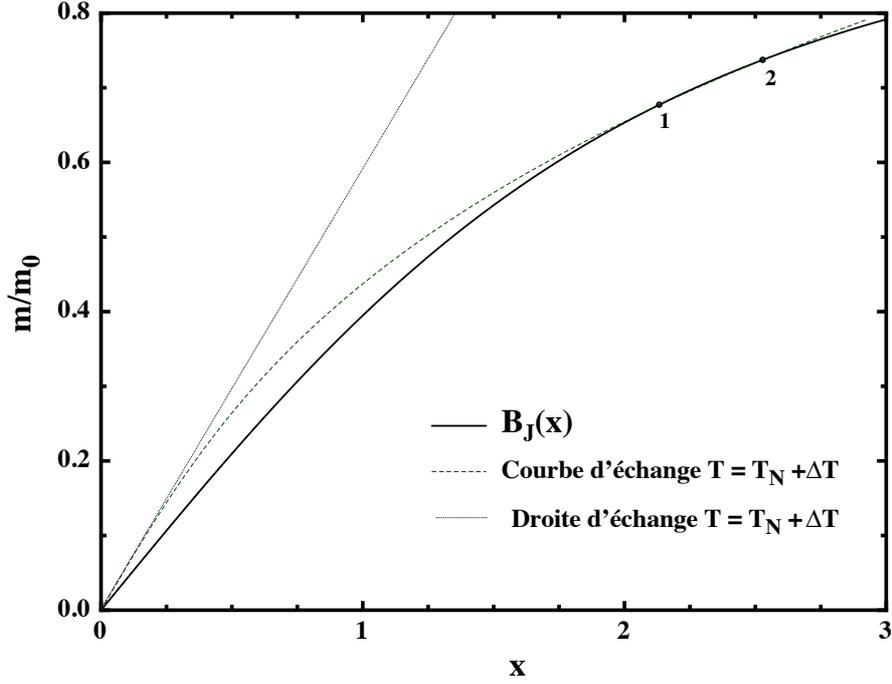


FIGURE 2.2 – Schéma du traitement graphique des équations de champ moyen en présence de déplacements d'échange. T_N serait la température de transition en l'absence de déplacements. On a pris ici une fonction de Brillouin, $B_J(x)$, pour décrire la réponse magnétique.

Dans le cas d'une réponse magnétique du type Brillouin, ceci devient :

$$\begin{cases} \chi_1(T) = \frac{J(J+1)}{3kT} \\ \chi_3(T) = -\frac{(2J+1)^4 - 1}{720(kT)^3} \end{cases} \quad (2.27)$$

d'où la condition :

$$\frac{G(k)^2}{A^\alpha} > \frac{9}{80} \frac{(2J+1)^4 - 1}{J^4(J+1)^4} k T_N \quad (2.28)$$

, pour que la transition soit du premier ordre. Il faut bien noter que la température T_N qui y apparaît serait celle d'une transition du deuxième ordre. Cette valeur de T_N caractérise la force du couplage d'échange indirect et devrait varier, au sein d'une série de composés, selon la loi de de Gennes $T_N \propto (g_J - 1)^2 J(J+1)$ [17]. Cette même loi doit s'appliquer à G qui est l'amplitude de la transformée de Fourier du gradient de l'échange, à ceci près que G , comme $J^0(k)$ est proportionnelle à $(g_J - 1)^2$.

En supposant que le paramètre environnemental A^α varie de façon négligeable à l'intérieur d'une série, la relation de de Gennes conduit à l'inégalité critique :

$$\frac{J^2(J+1)^2}{2J^2 + 2J + 1} (g_J - 1)^2 > \frac{A^\alpha}{\sigma} \quad (2.29)$$

où σ est une constante positive, caractéristique, comme A^α , de la série. Cette constante étant a priori indéterminée, cette relation ne permet pas de prévoir quel composé de la série présente une transition magnétique du premier ordre. Cependant, si parmi les éléments d'une série, il en est un qui présente une telle transition, on peut en désigner d'autres qui, a fortiori, se comportent de même. Ces éléments seront ceux dont la valeur de la constante de "criticalité" :

$$C_J = \frac{J^2(J+1)^2}{2J^2 + 2J + 1} (g_J - 1)^2 \quad (2.30)$$

excède celle de l'élément dont on sait que la transition est discontinue. Sur la figure 2.3, on a représenté l'évolution de cette constante pour une série de composés de terres-rares. On y retrouve à peu près le

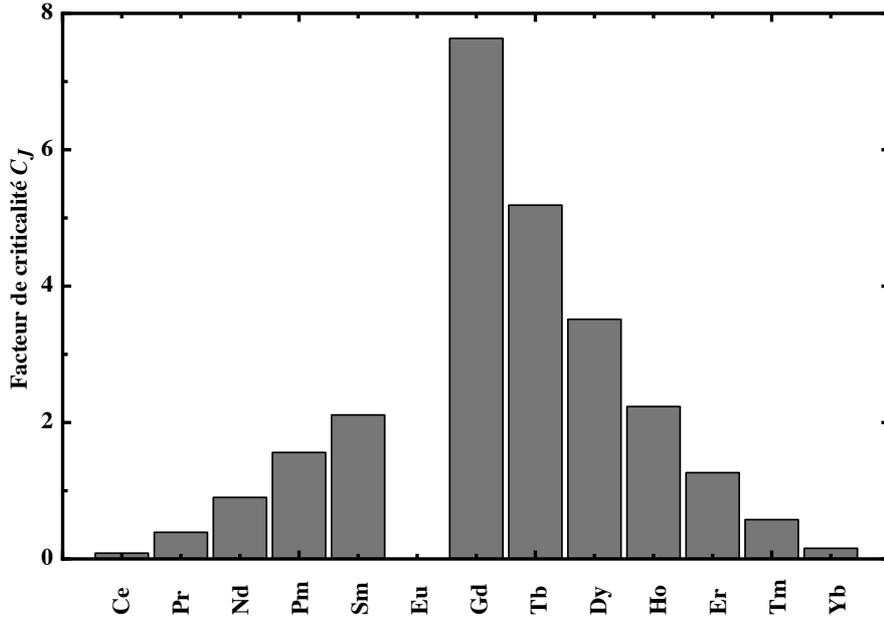


FIGURE 2.3 – Evolution du facteur de criticalité C_J pour les ions tripositifs d’une série de composés de terres rares (cf. équ. 2.30). Il est représentatif de la tendance à présenter une transition du premier ordre à T_N ainsi que de l’amplitude à 0 K des déplacements d’échange.

comportement de la loi de de Gennes des températures d’ordre, avec un pic marqué pour le gadolinium et un effet plus net pour les terres rares lourdes. Considérant l’expression (2.8), on voit qu’à la limite classique (en confondant $J(J+1)$ avec J^2), le graphe de la figure 2.3 est également représentatif de la valeur maximale, obtenue à très basse température, du déplacement atomique. La prise en compte de la contraction des lanthanides devrait, en diminuant A^α , faciliter le déplacement des terres-rares lourdes ce qui les rendraient encore plus favorables aux déplacements d’échange.

Deuxième partie

APPROCHE EXPERIMENTALE

Chapitre 3

Méthodes expérimentales

3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est le moyen le plus direct d'étude des modifications de la distribution de charge qui accompagnent un ordre magnétique. Elle permet de détecter aussi bien les abaissements de symétrie ponctuelle que les changements dans la périodicité du réseau. C'est de ces derniers que traite ce chapitre : on s'y intéresse aux réflexions de Bragg traduisant l'apparition de nouvelles périodicités dues soit à l'asphéricité $4f$, soit aux déplacements atomiques. Dans tous les cas, on n'envisage que des phénomènes de diffusion élastique de type Thomson. L'essentiel de ce travail se retrouve dans deux de nos publications [4, 18] pour les aspect multipolaires et dans un troisième pour la diffraction par les ondes de déplacements [16].

3.1.1 Diffusion multipolaire des rayons X

Les méthodes usuelles de la cristallographie par rayons X envisagent les atomes comme des objets à symétrie sphérique. Ils diffusent de façon élastique et isotrope les photons X, seul l'aspect radial de la distribution électronique intervenant dans l'amplitude de diffusion. Si l'ion terre-rare présente une distribution $4f$ asphérique, l'amplitude de diffusion doit aussi refléter la répartition angulaire des électrons. Puisque c'est uniquement la sous-couche $4f$ qui définit l'asphéricité du processus de diffusion, il suffit, pour le décrire, de considérer l'amplitude de diffusion partielle due à cette sous-couche. Cette amplitude, $A_{4f}(\mathbf{Q})$, s'identifie avec la transformée de Fourier¹ de la distribution électronique de la couche $4f$, ρ_{4f} , pour le vecteur de diffusion \mathbf{Q} :

$$A_{4f}(\mathbf{Q}) = \iiint \rho_{4f}(\mathbf{r}) \cdot e^{j\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} \cdot d^3r \quad (3.1)$$

Partant d'une description quantique de l'atome, cette amplitude s'exprime via l'opérateur :

$$\tilde{A}_{4f}(\mathbf{Q}) = \sum_i e^{j(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i)} \quad (3.2)$$

, agissant sur les états atomiques de l'ensemble des n_{4f} électrons $4f$ (individuellement repérés par les vecteurs \mathbf{r}_i). Pour un atome dans l'état propre $|a\rangle$, l'amplitude associée serait $A_{4f}^a(\mathbf{Q}) = \langle a | \tilde{A}_{4f}(\mathbf{Q}) | a \rangle$. A température finie, plus d'un état atomique est à envisager et l'amplitude de diffusion effective sera une moyenne. Comme de nombreux atomes interviennent dans la formation de l'onde diffusée, cette moyenne pourra se confondre avec la valeur statistique $\langle \tilde{A}_{4f}(\mathbf{Q}) \rangle = A_{4f}(\mathbf{Q})$.

On vient de voir que le calcul de l'amplitude de diffusion $4f$ revient à l'évaluation d'éléments de matrice $\langle a | \tilde{A}(\mathbf{Q}) | a \rangle$ sur les états atomiques. Ceux-ci peuvent être construits à partir de fonctions d'onde hydrogénoïde dont la parité est telle que l'on aura toujours :

$$\langle a | \tilde{A}_{4f}(\mathbf{Q}) | a \rangle = \langle a | \sum_i e^{j(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i)} | a \rangle = \langle a | \sum_i \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i) | a \rangle$$

1. Cette définition d'usage est en fait celle d'une transformée inverse.

TABLE 3.1 – Développement en polynômes de Legendre d'ordre n de $\cos(Q.r.\cos\theta)$. Les coefficients radiaux s'identifient avec des fonctions de Bessel sphériques d'ordre n .

n	Polynôme	Coefficient radial $f_n(Qr)$
0	1	$\sin(Q.r)/(Q.r) = j_0(Q.r)$
2	$3 \cdot \cos^2 \theta - 1$	$-\frac{5}{2} \left[\left(\frac{3}{Q^2.r^2} - 1 \right) \frac{\sin(Q.r)}{Q.r} - \frac{3}{Q.r} \frac{\cos(Q.r)}{Q.r} \right] = -\frac{5}{2} j_2(Q.r)$
4	$35 \cdot \cos^4 \theta - 30 \cdot \cos^2 \theta + 3$	$\frac{9}{8} \left[\left(\frac{10}{Q.r} - \frac{105}{Q^3.r^3} \right) \frac{\cos(Q.r)}{Q.r} + \left(\frac{105}{Q^4.r^4} - \frac{45}{Q^2.r^2} + 1 \right) \frac{\sin(Q.r)}{Q.r} \right]$ $= \frac{9}{8} j_4(Q.r)$
6	$231 \cdot \cos^6 \theta - 315 \cdot \cos^4 \theta + 105 \cdot \cos^2 \theta - 5$	$\frac{13}{16} \left[\left(\frac{10395}{Q^5.r^5} - \frac{1260}{Q^3.r^3} + \frac{21}{Q.r} \right) \frac{\cos(Q.r)}{Q.r} - \left(\frac{10395}{Q^6.r^6} - \frac{4725}{Q^4.r^4} + \frac{210}{Q^2.r^2} + 1 \right) \frac{\sin(Q.r)}{Q.r} \right] = \frac{13}{16} j_6(Q.r)$

Soit, en prenant la direction du vecteur de diffusion \mathbf{Q} comme axe de référence formant un angle θ_i avec \mathbf{r}_i :

$$\langle a | A_{4f}(\mathbf{Q}) | a \rangle = \langle a | \sum_i \cos(Q.r_i \cdot \cos\theta_i) | a \rangle \quad (3.3)$$

La fonction angulaire et radiale $\cos(Q.r.\cos\theta)$ apparaissant dans la somme peut être écrite sous la forme d'un développement en harmoniques sphériques. Plus précisément, puisque seul intervient l'angle θ , il s'agit d'un développement en polynômes de Legendre, les coefficients étant des fonctions de Bessel sphériques de $Q.r$. Les termes intéressants du développement de $\cos(Q.r.\cos\theta)$ sont détaillés dans le tableau 3.1. Les seuls ordres pairs contribuent à ce développement et il n'est pas nécessaire d'aller au delà de l'ordre 6 pour des ions de terres-rares. En effet, les fonctions d'onde $4f$ reposant sur des harmoniques sphériques de nombre $l = 3$, les intégrales angulaires intervenant dans l'évaluation des éléments de matrices s'annulent pour des polynômes de Legendre de degré supérieur à $2l = 6$.

a) Utilisation des opérateurs équivalents de Stevens

Une fois écrit le développement de $\cos(Q.r.\cos\theta)$, on peut l'appliquer à l'opérateur amplitude de diffusion $\tilde{A}_{4f}(\mathbf{Q})$. Il se décompose ainsi en une somme de quatre opérateurs, chacun apparaissant sur une ligne du tableau 3.2. Ces opérateurs prennent la forme d'une somme sur tous les électrons $4f$ et, hormis l'opérateur d'ordre 0 qui est purement radial, chaque terme est le produit d'une partie radiale et d'une partie angulaire. Pour un atome décrit dans une approche de type Hartree-Fock, les aspects radiaux sont communs à tous les électrons $4f$ et se factorisent lors de l'évaluation d'éléments de matrices. La spécificité de l'état atomique considéré n'apparaît qu'au travers de sa partie angulaire. Comme cet état relève du multiplet fondamental associé au moment total \mathbf{J} , tout opérateur agissant sur lui peut-être écrit à partir des composantes de \mathbf{J} . C'est la méthode systématisée par Stevens [19] pour l'écriture des opérateurs agissant sur les multiplets des ions terre rare. L'opérateur équivalent est construit de telle sorte qu'il se transforme identiquement à son analogue en variables angulaires. Un coefficient de "raccordement", le facteur de Stevens, a été calculé une bonne fois pour toute pour chaque multiplet et ordre, 2, 4 ou 6, du développement. Dès lors, on se dispense de tout calcul d'intégrales sur des fonctions d'onde à n_{4f} électrons : les éléments de matrice utiles sont directement évalués à partir des opérateurs de moment cinétique total.

Pour un axe de référence (Oz) dirigé selon le vecteur de diffusion \mathbf{Q} , les opérateurs équivalents intervenant dans la définition de l'amplitude de diffusion sont O_2^0 , O_4^0 et O_6^0 (cf. tableau 3.2). L'amplitude de diffusion effective, en électrons Thomson, s'écrit à partir de leurs valeurs statistiques :

$$A_{4f}(\mathbf{Q}) = n_{4f} F_0(Q) + \alpha_J F_2(Q) \langle O_2^0 \rangle + \beta_J F_4(Q) \langle O_4^0 \rangle + \gamma_J F_6(Q) \langle O_6^0 \rangle \quad (3.4)$$

Les facteurs $F_n(Q)$ sont les facteurs de forme multipolaires des ordres $n = 0, 2, 4, 6$. Ils correspondent aux intégrales des fonctions $f_n(Qr)$ sur la répartition radiale $4f$:

$$F_n(Q) = \int_0^\infty |R_{4f}(r)|^2 \cdot f_n(Qr) \cdot r^2 \cdot dr \quad (3.5)$$

Où $R_{4f}(r)$ est la partie radiale des fonctions d'onde $4f$ de type Hartree-Fock. Celles que nous utilisons sont des formes non-relativistes dues à Freeman et Watson [20]. Ces intégrales radiales sont tabulées dans

TABLE 3.2 – Opérateurs intervenant dans la définition de l’amplitude de diffusion $4f$ et leurs équivalents de Stevens. $\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$ sont respectivement les facteurs de Stevens des ordres 2, 4 et 6. n_{4f} est le nombre d’électrons $4f$ de l’ion considéré.

n	Opérateur en (r, θ, φ)	Equivalent de Stevens
0	$\sum_i f_0(Q r_i)$	$n_{4f} F_0(Q)$
2	$\sum_i f_2(Q r_i)(3 \cdot \cos^2 \theta_i - 1)$	$\alpha_J F_2(Q) [3J_z^2 - J(J+1)] = \alpha_J F_2(Q) O_2^0$
4	$\sum_i f_4(Q r_i)(35 \cdot \cos^4 \theta_i - 30 \cdot \cos^2 \theta_i + 3)$	$\beta_J F_4(Q) [35 J_z^4 - [30 J(J+1) - 25] J_z^2 - 6 J(J+1) + 3 J^2(J+1)^2]$ $= \beta_J F_4(Q) O_4^0$
6	$\sum_i f_6(Q r_i)(231 \cdot \cos^6 \theta_i - 315 \cdot \cos^4 \theta_i$ $+ 105 \cdot \cos^2 \theta_i - 5)$	$\gamma_J F_6(Q) \left\{ \begin{array}{l} 231 J_z^6 - 105 [3 J(J+1) - 7] J_z^4 \\ + [105 J^2(J+1)^2 - 525 J(J+1) + 294] J_z^2 \\ - 5 J^3(J+1)^3 + 40 J^2(J+1)^2 - 60 J(J+1) \end{array} \right\}$ $= \gamma_J F_6(Q) O_6^0$

la référence [21] en utilisant la notation $\langle j_n \rangle$ pour désigner l’intégrale radiale de la fonction de Bessel sphérique $j_n(Q \cdot r)$. Les facteurs faisant correspondre F_n et $\langle j_n \rangle$ apparaissent dans la troisième colonne du tableau 3.1.

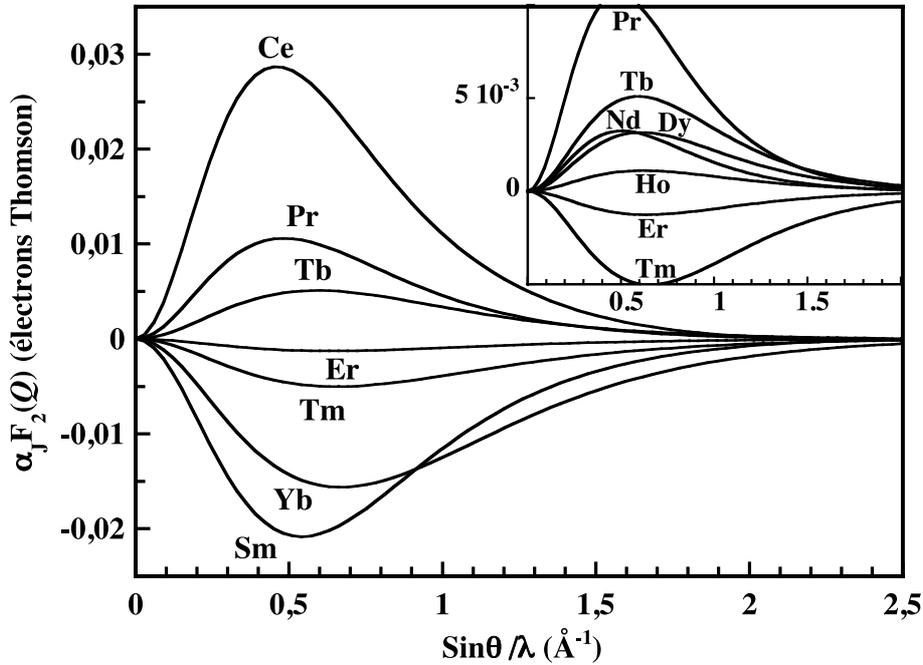


FIGURE 3.1 – Facteurs de forme quadrupolaires des ions trivalents de terre-rare [4], tels que calculés à partir des répartitions radiales de Freeman et Watson [20]. La figure insérée est à une échelle mieux adaptée aux courbes de faible amplitude.

La figure 3.1 montre l’évolution, en fonction de $\sin\theta/\lambda$, des facteurs de forme quadrupolaires des ions terre-rare trivalents calculés à partir des distribution radiale de la réf. [20]. Ils s’annulent en $Q = 0$ et présentent un extremum pour une valeur intermédiaire de $\sin\theta/\lambda$, aux alentours de $0,5 \text{ \AA}^{-1}$. Ce comportement se retrouve à l’ordre 4 et 6, à ceci près que, plus l’ordre est élevé, plus l’extremum se déplace vers les grands angles de diffusion.

Pour un ion en symétrie cubique, les modifications les plus spectaculaires de la distribution $4f$ sont attendues au niveau quadrupolaire. En se restreignant au terme quadrupolaire de l’amplitude de diffusion, on peut estimer l’ordre de grandeur d’un phénomène de diffraction multipolaire. Aux températures les plus basses, négligeant les effets de champ cristallin, la valeur de la composante $\langle O_2^0 \rangle$ tend vers

un maximum de $3J^2 - J(J+1) = J(2J-1)$. En l'associant avec la valeur extrême du facteur de forme, on obtient une évaluation de l'amplitude de diffusion quadrupolaire maximale, exprimée en équivalent d'électrons Thomson. C'est celle-ci qui est représentée sur la figure (3.2). Cette amplitude culmine aux marges et au centre de la série des lanthanides, à quelques dixièmes d'électron. En rapportant cette quantité au nombre des électrons de l'ion terre-rare, passant cela au carré, on peut estimer le rapport d'une intensité diffractée quadrupolaire à celle d'une réflexion du réseau primitif. Soit $(0,3/60)^2 = 2,5 \times 10^{-5}$ ce qui est peu, mais qui reste cependant très supérieur à ce que l'on peut attendre de la diffraction magnétique non résonante des rayons X. Pour celle-ci, un rapport équivalent culmine à 10^{-7} pour le gadolinium. Grâce au flux disponible sur les lignes de lumière synchrotron, des études expérimentales fondées sur la diffraction multipolaire des rayons X sont donc réalisables.

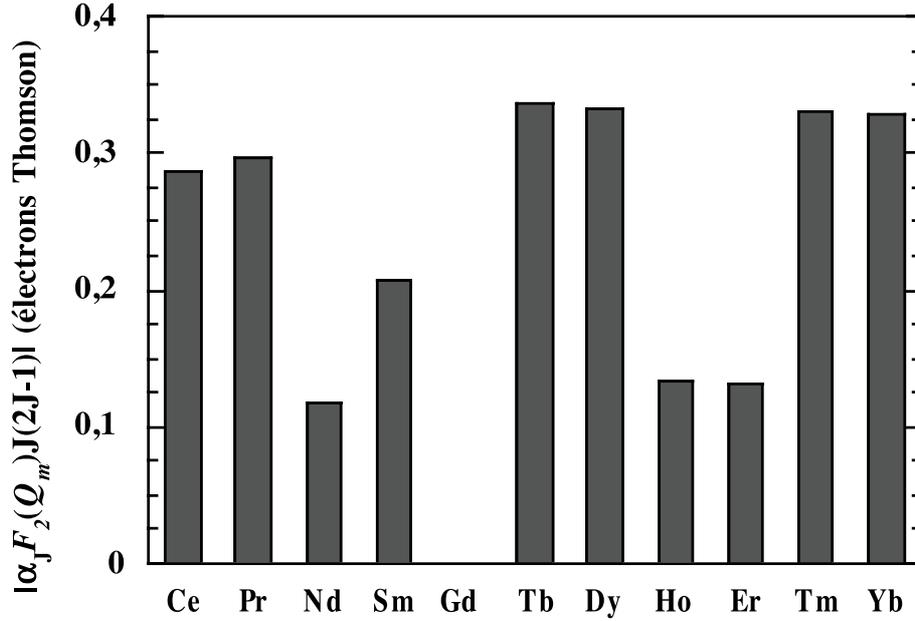


FIGURE 3.2 – Evolution de l'amplitude maximale de diffusion quadrupolaire dans la série des ions trivalents de lanthanides [4].

b) Formulation adaptée à la symétrie cubique

L'expression de l'amplitude de diffusion $A_{4f}(\mathbf{Q})$ de l'équ. (3.4) est obtenue pour un axe de référence selon le vecteur de diffusion. Cette forme simple n'est donc guère adaptée à une situation concrète de diffraction des rayons X par un monocristal, où les références de direction seront celles du cristal. Il est donc nécessaire de pouvoir exprimer $A_{4f}(\mathbf{Q})$ pour un vecteur de diffusion \mathbf{Q} quelconque, défini à partir d'indices $(h \ k \ l)$ du réseau réciproque. Ceci revient à amener par rotation le vecteur de diffusion selon $(h \ k \ l)$ avec les transformations associées de O_2^0 , O_4^0 et O_6^0 . Dans le cas général, on obtient ainsi une expression mettant en cause pas moins de 27 composantes multipolaires. Comme vu au paragraphe 1.1, la mise en ordre des multipôles se fera le plus souvent selon des motifs de symétrie élevée. Dans ces conditions, peu de composantes multipolaires seront ordonnées, particulièrement si l'on prend soin de les définir selon les représentations irréductibles du cube.

C'est donc en utilisant ces formes symétrisées des opérateurs multipolaires (annexe B) que nous allons réécrire l'amplitude de diffusion $4f$ [18].

L'expression (3.4), peut être décomposée de telle sorte que :

$$A_{4f}(\mathbf{Q}) = A_0(Q) + A_2(\mathbf{Q}) + A_4(\mathbf{Q}) + A_6(\mathbf{Q})$$

avec

$$\begin{cases} A_0(\mathbf{Q}) = n_{4f} F_0(\mathbf{Q}) \\ A_2(\mathbf{Q}) = \alpha_J F_2(\mathbf{Q}) \langle O_2^0 \rangle \\ A_4(\mathbf{Q}) = \beta_J F_4(\mathbf{Q}) \langle O_4^0 \rangle \\ A_6(\mathbf{Q}) = \gamma_J F_6(\mathbf{Q}) \langle O_6^0 \rangle \end{cases} \quad (3.6)$$

Le terme $A_0(\mathbf{Q})$ représente la partie sphérique de la diffusion $4f$. Il a peu d'intérêt pour nous puisqu'il conservera en toutes circonstances les périodicités du cristal paramagnétique. On s'intéressera donc aux termes asphériques, c'est-à-dire : $A_2(\mathbf{Q})$, $A_4(\mathbf{Q})$ et $A_6(\mathbf{Q})$. En symétrie cubique, ces amplitudes de diffusion, respectivement quadrupolaire, hexadécapolaire et hexacontatétrapolaire (les pôles se retrouvent au nombre de 2^n , soit 4, 16 et 64!), se décomposent à leur tour selon les représentations irréductibles du groupe de symétrie ponctuelle O_h .

- Terme quadrupolaire : La représentation quadrupolaire se décompose en $\Gamma_3 + \Gamma_5$. L'amplitude de diffusion associée est donc la somme de deux termes, l'un pour la représentation Γ_3 (γ) et l'autre pour Γ_5 (ε) :

$$A_2(\mathbf{Q}) = A_2^\gamma(\mathbf{Q}) + A_2^\varepsilon(\mathbf{Q}) \quad (3.7)$$

-Terme hexadécapolaire : Cette représentation se décompose en $\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$, ce qui aboutit à quatre termes respectivement désignés par $\alpha, \gamma, \delta, \varepsilon$:

$$A_4(\mathbf{Q}) = A_4^\alpha(\mathbf{Q}) + A_4^\gamma(\mathbf{Q}) + A_4^\delta(\mathbf{Q}) + A_4^\varepsilon(\mathbf{Q}) \quad (3.8)$$

-Terme hexacontatétrapolaire : Cette fois, on obtient 6 termes : $\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$, dont deux pour la représentation Γ_5 (ε_1 et ε_2) :

$$A_6(\mathbf{Q}) = A_6^\alpha(\mathbf{Q}) + A_6^\beta(\mathbf{Q}) + A_6^\gamma(\mathbf{Q}) + A_6^\delta(\mathbf{Q}) + A_6^{\varepsilon_1}(\mathbf{Q}) + A_6^{\varepsilon_2}(\mathbf{Q}) \quad (3.9)$$

Chacune des amplitudes de diffusion introduites ci-dessus est détaillée dans le tableau 3.3. On y retrouve, comme dans l'équation (3.3), que la diffusion des rayons X constitue une sonde axiale des distributions de charges. Ces expressions montrent que les indices de diffraction $(h \ k \ l)$ sélectionnent les composantes multipolaires sondées. Par exemple, en choisissant une réflexion multipolaire telle que $h = l = 0$ et $k \neq 0$, le seul terme quadrupolaire intervenant dans la diffusion est celui en $\langle O_2^0 \rangle$. Il y a donc là un moyen d'identification des composantes multipolaires ordonnées.

TABLE 3.3 – Expressions des amplitudes de diffusion multipolaire $A_n^\mu(\mathbf{Q})$ des ordres $n=2, 4$ et 6 , des représentations $\mu = \alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon_1, \varepsilon_2$, pour un vecteur de diffusion $\mathbf{Q} = (h, k, l)$. Chaque ligne correspond à la contribution d'une représentation irréductible de O_h . $\alpha_J, \beta_J, \gamma_J$ et γ_J sont les facteurs de Stevens [19] tandis que $F_2(Q), F_4(Q)$ et $F_6(Q)$ désignent les facteurs de forme des ordres respectifs (équation (3.5)). L'acronyme p.c. indique qu'il faut ajouter les termes déduits par les permutations circulaires de h, k, l .

	$A_2^\mu(\mathbf{Q}) \times \frac{Q^2}{\alpha_J F_2(Q)}$	$A_4^\mu(\mathbf{Q}) \times \frac{Q^4}{\beta_J F_4(Q)}$	$A_6^\mu(\mathbf{Q}) \times \frac{Q^6}{\gamma_J F_6(Q)}$
Γ_1 ($\mu = \alpha$)	-	$\frac{35}{24}(h^4 + k^4 + l^4 - \frac{3}{5}Q^4) \langle O_4^\alpha \rangle$	$\frac{1}{16}[2(h^6 + k^6 + l^6) - 15(h^2l^4 + l^2h^4 + p.c.) + 180h^2k^2l^2] \langle O_6^\alpha \rangle$
Γ_2 ($\mu = \beta$)	-	-	$\frac{1155}{32}[h^4(k^2 - l^2) + k^4(l^2 - h^2) + l^4(h^2 - k^2)] \langle O_6^\beta \rangle$
Γ_3 ($\mu = \gamma$)	$\frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{l} (3l^2 - Q^2) \langle O_2^0 \rangle \\ + 3(h^2 - k^2) \langle O_2^2 \rangle \end{array} \right\}$	$\frac{5}{24} \left\{ \begin{array}{l} [7l^4 + 14h^2k^2 - 4Q^2l^2 - Q^4] \langle O_4^{\gamma,1} \rangle \\ + \sqrt{3}(h^2 - k^2)(Q^2 - 7l^2) \langle O_4^{\gamma,2} \rangle \end{array} \right\}$	$\frac{7}{16} \left\{ \begin{array}{l} [2l^6 - h^6 - k^6 + 15(h^4 + k^4)l^2 - 15(h^2 + k^2)l^4] \langle O_6^{\gamma,1} \rangle \\ + \sqrt{3}(h^2 - k^2)(Q^4 - 7Q^2l^2 + 11l^4 - 11h^2k^2) \langle O_6^{\gamma,2} \rangle \end{array} \right\}$
Γ_4 ($\mu = \delta$)	-	$\frac{35}{2} \left\{ \begin{array}{l} hk(h^2 - k^2) \langle O_4^{\delta,1} \rangle \\ + lh(l^2 - h^2) \langle O_4^{\delta,2} \rangle \\ + kl(k^2 - l^2) \langle O_4^{\delta,3} \rangle \end{array} \right\}$	$\frac{63}{4} \left\{ \begin{array}{l} hk(h^2 - k^2)(11l^2 - Q^2) \langle O_6^{\delta,1} \rangle \\ + lh(l^2 - h^2)(11k^2 - Q^2) \langle O_6^{\delta,2} \rangle \\ + kl(k^2 - l^2)(11h^2 - Q^2) \langle O_6^{\delta,3} \rangle \end{array} \right\}$
$\Gamma_5^{(1)}$ ($\mu = \varepsilon_1$)	$6 \left\{ \begin{array}{l} hk \langle P_{xy} \rangle \\ + kl \langle P_{yz} \rangle \\ + lh \langle P_{zx} \rangle \end{array} \right\}$	$5 \left\{ \begin{array}{l} hk(7l^2 - Q^2) \langle O_4^{\varepsilon,1} \rangle \\ + kl(7h^2 - Q^2) \langle O_4^{\varepsilon,2} \rangle \\ + lh(7k^2 - Q^2) \langle O_4^{\varepsilon,3} \rangle \end{array} \right\}$	$\frac{105}{16} \left\{ \begin{array}{l} hk(33l^4 - 18Q^2l^2 + Q^4) \langle O_6^{\varepsilon,1,1} \rangle \\ + kl(33h^4 - 18Q^2h^2 + Q^4) \langle O_6^{\varepsilon,1,2} \rangle \\ + lh(33k^4 - 18Q^2k^2 + Q^4) \langle O_6^{\varepsilon,1,3} \rangle \end{array} \right\}$
$\Gamma_5^{(2)}$ ($\mu = \varepsilon_2$)	-	-	$\frac{231}{32} \left\{ \begin{array}{l} hk(3h^4 - 10h^2k^2 + 3k^4) \langle O_6^{\varepsilon,2,1} \rangle \\ + kl(3k^4 - 10k^2l^2 + 3l^4) \langle O_6^{\varepsilon,2,2} \rangle \\ + lh(3l^4 - 10l^2h^2 + 3h^4) \langle O_6^{\varepsilon,2,3} \rangle \end{array} \right\}$

3.1.2 Diffusion par une onde de déplacements

On se base ici sur le modèle le plus simple décrivant les ondes de déplacements. Par rapport à la situation paramagnétique, on envisage uniquement le déplacement des ions terre rare, les autres atomes du cristal conservant leur position. Cette approche s'est avérée réaliste dans le cas des hexaborures de terre rare [16], où la forte cohésion du réseau des octaèdres de bore permet de l'envisager comme infiniment rigide. Dans ces conditions, le processus de diffraction d'une onde de rayons X fait ressortir une apparente modification de l'amplitude de diffusion des ions terre rare. L'ion qui, à l'état paramagnétique, occupait la position d'équilibre repérée par \mathbf{R}_i , se retrouve en $\mathbf{R}_i + \mathbf{d}_i$. Par rapport à cette référence, l'onde diffusée, associée au vecteur de diffusion \mathbf{Q} et d'amplitude de diffusion sphérique $A(Q)$, est légèrement déphasée de $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}_i$. En présence de déplacements cohérents constitués en ondes, ces déphasages donnent lieu à la formation de pics de Bragg caractéristiques. Pour les décrire, on peut très simplement définir le facteur de structure associé à l'onde de déplacement :

$$F_d(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_i(\mathbf{Q}) e^{j\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_i} \quad (3.10)$$

avec comme amplitude de diffusion apparente $A_i(\mathbf{Q})$ du site i :

$$A_i(\mathbf{Q}) = A(Q) \cdot e^{j\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}_i} \quad (3.11)$$

où la somme est étendue à l'ensemble des N atomes déplacés, supposés d'une seule et même espèce, à l'intérieur de la maille décrivant le motif des déplacements. Le facteur $1/N$ est ici pour des besoins de normalisation, lorsque l'on veut se rapporter à une maille primitive qui ne comporte qu'un seul atome de terre rare.

La forme ci-dessus du facteur de structure suppose le schéma de déplacements parfaitement défini. Ainsi que nous l'avons vu au chapitre 2, les vecteurs de propagation des déplacements résultant d'une structure magnétique peuvent être nombreux et relever de plusieurs étoiles. Si la structure magnétique est elle-même indéterminée, il paraît très délicat de confronter directement la mesure à un modèle arbitraire des déplacements. Il est plus pratique de considérer d'emblée la structure de déplacements comme une superposition d'ondes statiques. Il n'est alors pas nécessaire de définir une maille unique, puisque la diffraction par l'une de ces ondes doit s'exprimer à partir de la composante de Fourier associée. On considère donc que le déplacement \mathbf{d}_i s'écrit comme une série de Fourier :

$$\mathbf{d}_i = \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{d}_{\mathbf{q}} e^{j\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i} \quad (3.12)$$

Comme cette série de Fourier intervient dans l'exponentielle de l'amplitude de diffusion (3.11), les vecteurs d'onde \mathbf{q} des déplacements ne s'identifient pas directement avec ceux du phénomène de diffusion. On peut cependant supposer que l'amplitude du déplacement restera très faible par rapport au paramètre de maille et, plus généralement, par rapport à n'importe quel espacement inter-réticulaire associé à \mathbf{Q} . Un développement de l'exponentielle au premier ordre, voire au second, devrait donc constituer une bonne approximation :

$$A_i(\mathbf{Q}) = A(Q) \left(1 + j(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}_i) - \frac{1}{2}(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}_i)^2 + \dots \right) = A_i^0(\mathbf{Q}) + A_i^1(\mathbf{Q}) + A_i^2(\mathbf{Q}) + \dots \quad (3.13)$$

le terme du premier ordre, $A_i^1(\mathbf{Q}) = j A(Q) (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}_i)$, est évidemment linéaire vis-à-vis de \mathbf{d}_i . On a donc effectivement des pics de diffraction pour des vecteurs de diffusion en relation directe avec l'un des vecteurs d'onde \mathbf{q} des déplacements (soit $\mathbf{Q} = \mathbf{H} - \mathbf{q}$, où \mathbf{H} est un noeud du réseau réciproque). Ces pics seront, dans cette approximation, décrits par le facteur de structure du premier ordre :

$$F_1(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N j A(Q) (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}_i) e^{j(\mathbf{H}-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}_i} = j A(Q) \mathbf{Q} \cdot \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{d}_i e^{-j\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i} \right) = j A(Q) \mathbf{Q} d_{\mathbf{q}}^{\parallel} \quad (3.14)$$

où $d_{\mathbf{q}}^{\parallel}$ désigne la projection de la composante du déplacement selon le vecteur de diffusion. Cependant, l'amplitude de diffusion du deuxième ordre, $A_i^2(\mathbf{Q}) = -\frac{1}{2} A(Q) (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}_i)^2$, montre que les

périodicités de $(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}_i)^2$ se manifesteront également dans la diffraction. Si l'on développe $(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}_i)^2$ en série de Fourier :

$$(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}_i)^2 = Q^2 \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} (d_{\mathbf{q}}^{\parallel} d_{\mathbf{q}'}^{\parallel}) e^{j(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_i} \quad (3.15)$$

il apparaît que les vecteurs d'onde actifs pour le deuxième ordre sont du type $\mathbf{p} = \mathbf{q} + \mathbf{q}'$. Ces vecteurs d'ondes seront en général distincts de ceux de \mathbf{d}_i . Par exemple, dans le cas d'une structure de déplacements colinéaire, d'amplitude constante, $(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}_i)^2$ sera identique pour tous les sites ($\mathbf{p} = \mathbf{o}$) et affectera légèrement les réflexions primitives du réseau en interférant avec $A_i^0(\mathbf{Q})$. Pour des structures de déplacements plus complexes, particulièrement multi- q , des réflexions spécifiques du deuxième ordre pourront apparaître pour des vecteurs de diffusion $\mathbf{Q} = \mathbf{H} - \mathbf{p}$ où \mathbf{p} n'est plus le centre de zone. Leur premier ordre de description correspond au facteur de structure du deuxième ordre :

$$F_2(\mathbf{Q}) = -\frac{1}{2} A(\mathbf{Q}) Q^2 \sum_{\substack{\mathbf{q}, \mathbf{q}' \\ \mathbf{q} + \mathbf{q}' \equiv \mathbf{p}}} d_{\mathbf{q}}^{\parallel} d_{\mathbf{q}'}^{\parallel} \quad (3.16)$$

où la somme regroupe tous les couples de vecteurs $(\mathbf{q}, \mathbf{q}')$ dont l'addition est équivalente à \mathbf{p} et où $d_{\mathbf{q}}^{\parallel}$ est la projection de $\mathbf{d}_{\mathbf{q}}$ selon \mathbf{Q} . L'apparition de satellites du deuxième ordre est donc une signature du caractère multi- q (donc multiaxial) de la structure de déplacements. La faible amplitude de ce phénomène du deuxième ordre risque cependant d'en rendre l'observation délicate. Au delà de l'ordre 2 du développement, les conditions d'observation seront plus exigeantes encore, ce qui nous dispense d'en discuter l'éventualité.

3.2 Etude macroscopique de l'abaissement de symétrie

L'ordre antiferromagnétique qui s'instaure en dessous de T_N s'accompagne le plus souvent d'un abaissement de la symétrie ponctuelle du cristal. Par le biais du couplage magnétoélastique, cet abaissement de symétrie conduit à une déformation de l'échantillon : c'est le phénomène de magnétostriction spontanée (cf. §1.2.1) qui est une traduction macroscopique d'une modification microscopique de la distribution de charge. Une autre conséquence immédiate de cet abaissement de symétrie est la division de l'échantillon en domaines antiferromagnétiques. Dans ces conditions, la détermination expérimentale d'une propriété anisotrope de l'état antiferromagnétique, telle que la déformation, sera surtout révélatrice d'un déséquilibre dans la distribution des domaines. Pour qu'une mesure restitue une propriété intrinsèque, il est donc impératif de connaître cette distribution. Celle-ci, qui se développe sur des dimensions bien inférieures à celle de l'échantillon, est inaccessible par des moyens macroscopiques. Il est néanmoins possible de l'influencer par l'action d'un champ anisotrope, en profitant justement de l'anisotropie de l'état antiferromagnétique. Dans le cas des systèmes magnétiques que nous étudions, c'est par un champ magnétique que l'on agit le plus efficacement, via des contrastes de susceptibilité magnétique, sur la distribution en domaines. Le contrôle de la distribution nécessite donc une analyse préalable de l'anisotropie de la susceptibilité antiferromagnétique. Une fois celle-ci réalisée, la distribution en domaines du monocristal peut être en principe contrôlée jusqu'à atteindre un état monodomaine. Une détermination précise des propriétés de l'état antiferromagnétique devient alors possible, notamment celle de la magnétostriction spontanée. Comme nous l'avons vu au §1.2.1, cette dernière est révélatrice de la redistribution de la densité $4f$ en centre de zone.

3.2.1 L'anisotropie de la susceptibilité magnétique

En symétrie cubique, c'est-à-dire dans l'état paramagnétique des systèmes qui nous intéressent, la susceptibilité magnétique du premier ordre est isotrope. En dessous de la température d'ordre, cette isotropie est perdue lorsque la phase ordonnée possède une symétrie ponctuelle inférieure à celle du cube. Dans la discussion qui suit, on envisage deux situations d'abaissement de symétrie, de type quadratique ou rhomboédrique. En principe, les symétries plus basses, orthorhombique, monoclinique ou triclinique, ne peuvent être exclues, mais elles sont exceptionnelles en partant d'un état paramagnétique cubique. Du point de vue de l'anisotropie de la susceptibilité magnétique, dans le cas quadratique comme rhomboédrique, le système devient uniaxe et la susceptibilité χ_{\parallel} , selon l'unique axe 4 ou 3, se distingue de celle, χ_{\perp} , selon les directions perpendiculaires à cet axe. Pour un domaine i dont l'axe 4 ou 3 forme un angle α_i avec la direction du champ appliqué, le développement de l'énergie libre (par unité de volume) s'écrit :

$$F_i(H, T) = F(0, T) - \mu_0 \frac{1}{2} (\chi_{\parallel} \cos^2 \alpha_i + \chi_{\perp} \sin^2 \alpha_i) H^2 \quad (3.17)$$

Ce qui correspond à une susceptibilité effective du domaine i selon la direction $[xyz]$ du champ :

$$\chi_{xyz}^i = \chi_{\parallel} \cos^2 \alpha_i + \chi_{\perp} \sin^2 \alpha_i \quad (3.18)$$

Pour une direction donnée du champ, il s'établit donc une hiérarchie énergétique entre domaines qui dépend uniquement des deux susceptibilités χ_{\parallel} et χ_{\perp} . La composition en domaines à l'équilibre est ainsi définie dès lors que l'on sait si $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$ ou $\chi_{\parallel} < \chi_{\perp}$. Pour un abaissement de symétrie de type quadratique (figure 3.3), trois types de domaines sont à prendre en compte dans le bilan de susceptibilité. On les désigne ici par la direction de leurs axes 4, soit : 100, 010 et 001. Dans le cas rhomboédrique (figure 3.4), il y a quatre types de domaines à envisager, repérés par leurs axes 3 : 111, -111, 1-11 et 11-1. Dans ce qui suit, on suppose que l'efficacité du champ appliqué est totale, c'est-à-dire que le champ est d'amplitude suffisante pour dominer les causes d'hystérésis et imposer la distribution d'équilibre. Le tableau 3.4 résume, dans le cas d'une symétrie quadratique, cette sélection des domaines et son effet attendu (via l'équ. (3.18)) sur la susceptibilité mesurée pour un champ appliqué selon les trois directions de haute symétrie du cube (respectivement [001], [110] et [111], soit les susceptibilités χ_{001} , χ_{110} et χ_{111}). Le tableau 3.5 rassemble l'analyse des situations équivalentes pour un abaissement de symétrie rhomboédrique.

Les deux tableaux prévoient, en fonction de la hiérarchie entre χ_{\parallel} et χ_{\perp} , celles entre les susceptibilités expérimentales χ_{001} , χ_{110} et χ_{111} . Réciproquement, l'observation de l'une de ces inégalités (ou, parfois, égalité) doit permettre d'identifier la symétrie de la phase antiferromagnétique et laquelle des deux

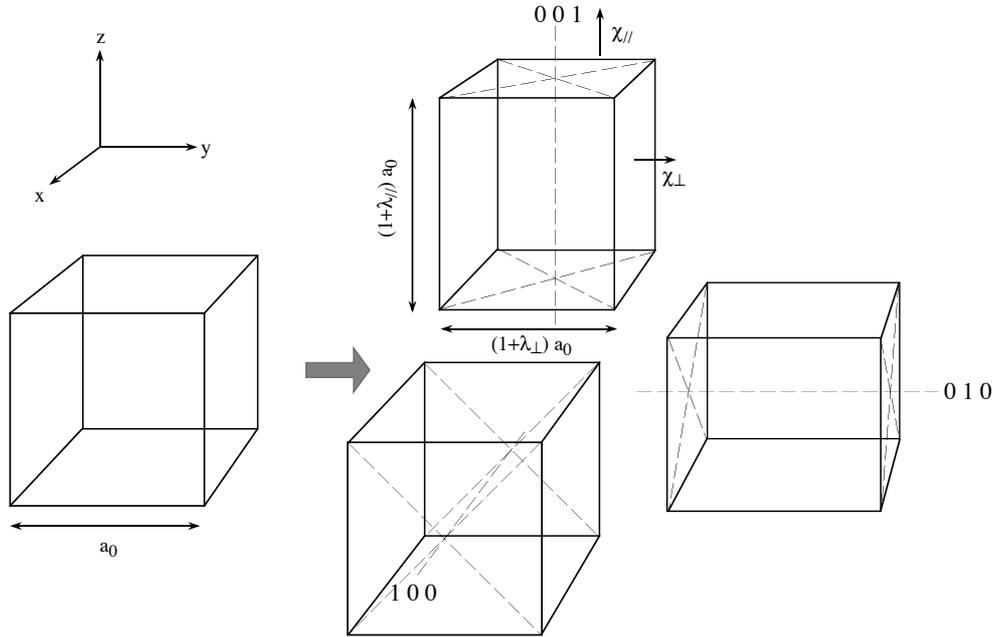


FIGURE 3.3 – Les trois domaines quadratiques issus du cube. Chacun est repéré par les indices de l’axe 4 qu’il conserve. χ_{\parallel} et χ_{\perp} désignent respectivement les susceptibilités parallèle et perpendiculaire à cet axe 4. On a arbitrairement choisi de représenter un allongement plutôt qu’un rétrécissement selon l’axe quaternaire soit, en termes d’allongements relatifs, $\lambda_{\parallel} > \lambda_{\perp}$ (a_0 est la largeur originale d’un côté du cube).

TABLE 3.4 – Abaissement de symétrie quadratique : sélection des domaines et susceptibilités magnétiques d’équilibre χ_{xyz} pour les trois direction $[xyz]$ de haute symétrie du cube initial, selon que $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$ ou $\chi_{\parallel} < \chi_{\perp}$. Les domaines sélectionnés sont désignés par la direction de leur axe 4 (001, par exemple). L’inégalité et la relation caractéristique entre les susceptibilités pour les deux situations apparaissent sur la 5^e et 6^e ligne. Les deux dernières lignes donnent les définitions expérimentales de χ_{\parallel} et χ_{\perp} .

	$\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$		$\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$	
$[xyz]$	Domaines	χ_{xyz}	Domaines	χ_{xyz}
[001]	{001}	χ_{\parallel}	{100,010}	χ_{\perp}
[110]	{100,010}	$\frac{1}{2}(\chi_{\parallel} + \chi_{\perp})$	{001}	χ_{\perp}
[111]	{100,010,001}	$\frac{1}{3}(\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})$	{100,010,001}	$\frac{1}{3}(\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})$
Hiérarchie	$\chi_{001} > \chi_{110} > \chi_{111}$		$\chi_{110} = \chi_{001} > \chi_{111}$	
Egalité	$\chi_{110} = \frac{3}{4}\chi_{111} + \frac{1}{4}\chi_{001}$		$\chi_{110} = \chi_{001}$	
χ_{\parallel}	χ_{001}		$2\chi_{001} - \chi_{110}$	
χ_{\perp}	$\frac{1}{2}(3\chi_{111} - \chi_{001})$		χ_{110}, χ_{001}	

susceptibilités, χ_{\parallel} ou χ_{\perp} , est dominante. Une égalité caractéristique entre les susceptibilités mesurées permet d'éprouver quantitativement l'identification fondée sur les inégalités. Les deux dernières lignes des tableaux 3.4 et 3.5 livrent les définitions de χ_{\parallel} et χ_{\perp} en fonction des susceptibilités expérimentales χ_{001} , χ_{110} et χ_{111} .

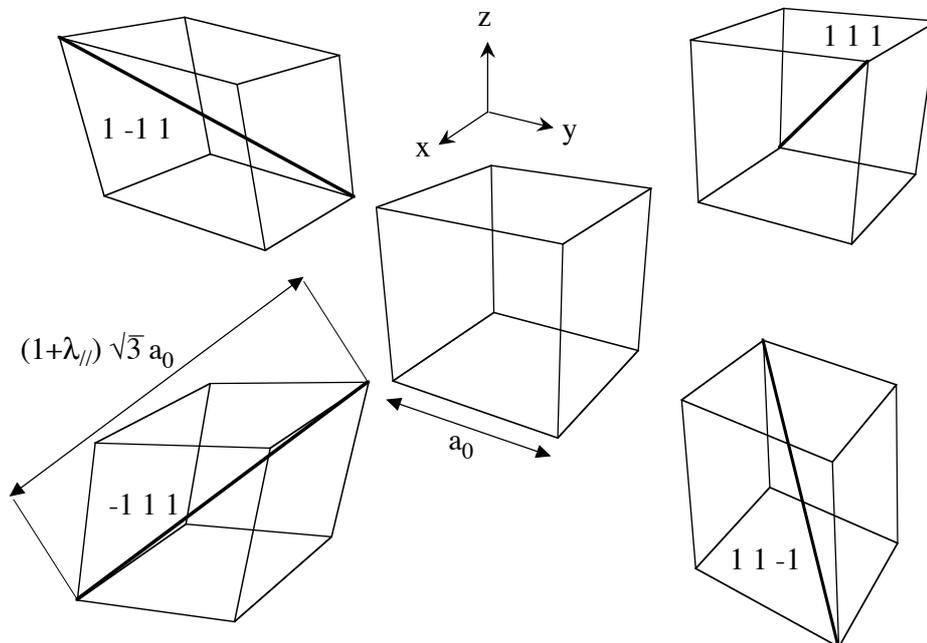


FIGURE 3.4 – Les quatre modes/domaines rhomboédriques du cube. L'axe 3 que chacun d'eux conserve est tracé en gras et ses indices sont utilisés comme désignation. Le choix d'un allongement ($\lambda_{\parallel} > 0$), plutôt qu'un rétrécissement selon cet axe 3 est arbitraire.

Les tableaux 3.4 et 3.5 montrent qu'une étude expérimentale systématique des susceptibilités antiferromagnétiques permet d'identifier le mode d'abaissement de symétrie. La situation la plus claire est celle où $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$ puisqu'elle présente une hiérarchie des susceptibilités bien différente selon que le mode de magnétostriction est quadratique ou rhomboédrique.

L'étude préalable des susceptibilités antiferromagnétiques présente donc un double intérêt puisqu'elle permet :

- d'identifier le mode d'abaissement de symétrie.
- de déterminer la hiérarchie des susceptibilités χ_{\parallel} et χ_{\perp} , ce qui rend possible de contrôle de la composition en domaines lors de mesures ultérieures dans l'état antiferromagnétique.

Dans le cas où aucune des égalités caractéristiques des tableaux 3.4 et 3.5 n'est vérifiée, il faut envisager un abaissement de symétrie plus drastique (orthorhombique, triclinique ou monoclinique). Ces trois situations ont en commun de s'exprimer par trois susceptibilités différentes, au lieu de deux (χ_{\parallel} et χ_{\perp}), et il ne pourra être tranché entre elles sur la base des seules mesures de χ_{001} , χ_{110} et χ_{111} .

3.2.2 La magnétostriction spontanée

Dans le cas des systèmes à base d'éléments $4f$, le principal mécanisme de couplage magnétoélastique résulte de la modification du champ cristallin qui accompagne une déformation [5]. Réciproquement, lorsqu'un ordre magnétique force l'apparition de moments quadripolaires sur un site de symétrie paramagnétique cubique, le cristal doit s'y ajuster (cf. paragraphe §1.2.1). Les seules composantes quadripolaires qui peuvent contribuer à une déformation macroscopique sont celles du centre de zone. A titre

TABLE 3.5 – Abaissement de symétrie rhomboédrique : Sélection des domaines et susceptibilités magnétiques d'équilibre χ_{xyz} pour les trois direction $[xyz]$ de haute symétrie, selon que $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$ ou $\chi_{\parallel} < \chi_{\perp}$. Les domaines sélectionnés sont désignés par la direction de leur axe 3. La hiérarchie et l'égalité caractéristiques entre les susceptibilités expérimentales pour les deux situations apparaissent sur les 5^e et 6^e lignes. Les deux dernières lignes donnent les définitions expérimentales de χ_{\parallel} et χ_{\perp} .

	$\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$	$\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$
$[xyz]$	Domaines	Domaines
[001]	$\{111, 111, 111, 111\}$	$\{111, 111, 111, 111\}$
[110]	$\{111, 11\bar{1}\}$	$\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$
[111]	$\{111\}$	$\{11\bar{1}, 1\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$
Hiérarchie	$\chi_{111} > \chi_{110} > \chi_{001}$	$\chi_{110} > \chi_{111} > \chi_{001}$
Egalité	$\chi_{110} = \frac{1}{2}\chi_{111} + \frac{1}{2}\chi_{001}$	$\chi_{110} = \frac{2}{3}\chi_{111} - \frac{1}{3}\chi_{001}$
χ_{\parallel}	χ_{111}	$\chi_{001} - 2\chi_{110}$
χ_{\perp}	$\frac{1}{3}(3\chi_{001} - \chi_{111})$	χ_{110}

d'exemple, le mode de déformation ε_1^{γ} est relié à la composante $O_2^0(\mathbf{o})$ du centre de zone :

$$\varepsilon_1^{\gamma} = \frac{B^{\gamma}}{C_0^{\gamma}} O_2^0(\mathbf{o}) \quad (3.19)$$

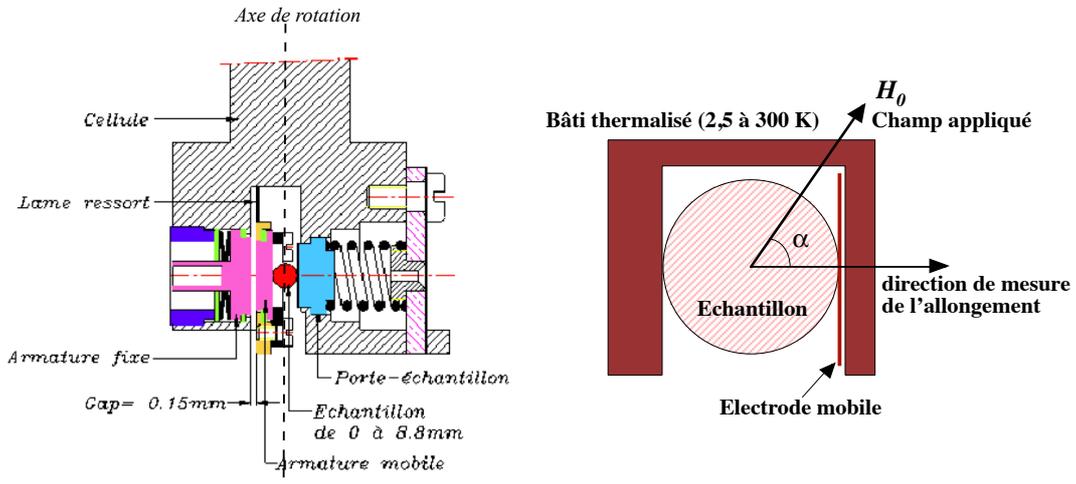


FIGURE 3.5 – A gauche : dessin technique du dilatomètre capacitif à cellule tournante utilisé pour les mesures de magnétostriction (conception, dessin et réalisation : D. Dufeu). A droite : schéma de principe du même dilatomètre, vu de haut. α est l'angle formé, dans le plan horizontal, par la direction du champ H_0 et celle de l'allongement mesuré.

Via la mesure de la déformation du cristal, ce type de relation permet donc un accès indirect aux composantes quadrupolaires du centre de zone (cf. tableau 1.4). Elle est donc complémentaire de la diffusion multipolaire X qui, du fait des faibles amplitudes de diffusion, ne présente un contraste suffisant qu'en dehors du centre de zone. La mesure de la déformation relève pour l'essentiel de deux types de techniques :

- la diffraction (rayons X et neutrons),
- la dilatométrie (méthode macroscopique).

Les méthodes de diffraction permettent de détecter des allongements relatifs de l'ordre de 10^{-4} sur monocristal et 10^{-3} sur poudre. Les techniques dilatométriques ont l'avantage d'une plus grande sensibilité, permettant d'accéder à des déformations relatives de l'ordre de $10^{-5} - 10^{-8}$. C'est une méthode de ce type que nous utilisons à l'institut Néel (figure 3.5). La détection de l'allongement s'effectue par une mesure de capacité en trois points, l'échantillon appuyant sur une électrode mobile. La résolution est

typiquement inférieure à 1 Å ce qui rend possible la détection d'allongement relatifs de l'ordre de 10^{-8} . L'appareillage permet de faire varier, dans le plan horizontal, l'angle α entre le champ appliqué et la direction de l'allongement relatif $\frac{dl}{l}$ mesuré. En fonction de cet angle, plusieurs états de distribution en domaines sont accessibles pour un unique collage de l'échantillon. Dans les cas d'un abaissement de symétrie quadratique ou rhomboédrique, nous allons montrer que la magnétostriction spontanée peut être rigoureusement déterminée lorsque le plan horizontal, où s'exerce le champ appliqué, et la direction de mesure de l'élongation sont judicieusement choisis.

En dessous de T_N , on supposera, ainsi que pour l'analyse de la susceptibilité, que la symétrie ponctuelle de l'état ordonné est soit quadratique, soit rhomboédrique. Il arrive aussi que la symétrie cubique soit préservée (comme, par exemple, pour la phase haute-température de NdZn [12]), mais alors, seul un effet de volume, qui ne répond pas à la description quadrupolaire, est à attendre. Dans le système d'axes du cube, l'allongement relatif du cristal selon une direction de cosinus directeurs $(\beta_x \beta_y \beta_z)$ est linéairement relié aux modes de déformation cubiques ε^μ (tableau 1.4 et référence [5]) :

$$\left. \frac{dl}{l} \right)_{\beta_x \beta_y \beta_z} = \frac{1}{\sqrt{3}} \varepsilon^\alpha + \frac{1}{\sqrt{6}} [\varepsilon_1^\gamma (3\beta_z^2 - 1) + \sqrt{3} \varepsilon_2^\gamma (\beta_x^2 - \beta_y^2)] + \sqrt{2} [\varepsilon_1^\varepsilon \beta_x \beta_y + \varepsilon_2^\varepsilon \beta_y \beta_z + \varepsilon_3^\varepsilon \beta_z \beta_x] \quad (3.20)$$

Un abaissement spontané de la symétrie du cristal se traduit par l'émergence d'un ou de plusieurs des modes ε^μ (le mode volumique ε^α sera toujours présent, ne serait-ce qu'en tant que dilatation thermique). Lorsque le cristal est divisé en domaines, l'allongement qu'il présente est un mélange sans signification particulière. Il est impératif de tirer ici avantage de l'étude de la susceptibilité antiferromagnétique pour pouvoir maîtriser la distribution en domaines par l'application d'un champ. La situation idéale est celle du cristal monodomaine. Si celle-ci reste inaccessible, plusieurs domaines restant en situation équivalente vis-à-vis du champ, on considèrera que la déformation d'ensemble est une moyenne arithmétique de celles des domaines sélectionnés.

Le but de l'analyse qui suit est de définir, en prenant en compte les effets de domaines, les géométries expérimentales les mieux adaptées à la détermination des modes de déformation cubiques en cause. Ces modes doivent être déduits de mesures d'allongement relatif sous champ que l'on note :

$${}^{mnp} \lambda_{ijk} = \frac{l - l_0}{l_0}$$

où l est la longueur mesurée, l_0 celle de référence, $[mnp]$ la direction de cette longueur et $[ijk]$ celle du champ appliqué par rapport aux axes du monocristal. Pour toutes ces expériences, la référence de longueur l_0 la plus naturelle est celle de l'échantillon paramagnétique à une température immédiatement supérieure à T_N et en champ nul. Afin d'éviter les effets de magnétostriction forcée (par opposition à celle, spontanée, que l'on recherche), l'amplitude du champ appliqué doit être aussi faible que possible tout en permettant d'atteindre la distribution de domaines d'équilibre.

a) Mesure du mode quadratique

Dans le cas d'un abaissement de symétrie quadratique, considérant le monodomaine dont l'axe Oz coïncide avec l'axe quaternaire, la magnétostriction spontanée est décrite par la seule composante $\varepsilon^\gamma = \varepsilon_1^\gamma$ en plus de celle de volume ε^α . L'expression de l'allongement (3.20) est alors réduite à :

$$\left. \frac{dl}{l} \right)_{\beta_x \beta_y \beta_z} = \frac{1}{\sqrt{3}} \varepsilon^\alpha + \frac{1}{\sqrt{6}} [\varepsilon^\gamma (3\beta_z^2 - 1)] \quad (3.21)$$

ce qui correspond à un maximum de contraste d'allongement entre l'axe quaternaire ($\beta_z = 1$) et sa perpendiculaire ($\beta_z = 0$). Les effets d'allongement les plus notables seront donc observés en collant le monocristal de telle sorte que l'on mesure des variations de longueur selon l'un de ses axes 4, ici la direction de référence $[0 0 1]$. Lors des mesures, trois domaines de déformation, d'axes 4 différents, sont à envisager (figure 3.3). L'action du champ sur les proportions de ces domaines dépend de l'inégalité entre χ_{\parallel} et χ_{\perp} (voir le tableau 3.4) :

- si $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$, il faut appliquer le champ selon des directions quaternaires du cube pour obtenir des états monodomaine (cf. tableau 3.4). Comme la détermination de ε^α et ε^γ réclame au minimum deux

mesures, soit deux monodomains différents, il faut qu'en plus de la direction d'allongement [0 0 1], un autre axe quaternaire, mettons [1 0 0], soit dans le plan horizontal dans lequel s'exerce le champ (cette configuration de mesure est représentée sur la figure 3.6 a). En effectuant des mesures d'allongement pour ces deux directions du champ, c'est-à-dire pour le monodomaine 001 ($\beta_z = 1$ dans l'équation (3.21)) et le monodomaine 100 ($\beta_z = 0$), on obtient respectivement :

$$\begin{aligned} {}^{001}\lambda_{001} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\varepsilon^\alpha + \frac{2}{\sqrt{6}}\varepsilon^\gamma \\ {}^{001}\lambda_{100} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\varepsilon^\alpha - \frac{1}{\sqrt{6}}\varepsilon^\gamma \end{aligned}$$

d'où

$$\begin{aligned} \varepsilon^\gamma &= \sqrt{\frac{2}{3}} ({}^{001}\lambda_{001} - {}^{001}\lambda_{100}) \\ \varepsilon^\alpha &= \frac{1}{\sqrt{3}} ({}^{001}\lambda_{001} + 2 {}^{001}\lambda_{100}) \end{aligned} \quad (3.22)$$

- si $\chi_\perp > \chi_\parallel$, l'état monodomaine est réalisable pour un champ perpendiculaire à un seul des axes quaternaires du cube (voir le tableau 3.4). Parmi les directions de haute symétrie, seuls des axes binaires remplissent cette condition. Une direction quaternaire, celle [0 0 1] de l'élongation mesurée, appartenant déjà au plan horizontal de la mesure, il n'est pas possible d'y trouver deux axes binaires correspondant à deux états monodomains. L'une des mesures doit donc s'effectuer sur un état polydomaine. En appliquant le champ selon [0 0 1] ($\alpha = 0^\circ$ sur la figure 3.6 b) deux domaines sont sélectionnés, 100 et 010, qui présentent la même élongation selon [0 0 1] ($\beta_z = 1$ dans l'équation (3.21)) :

$${}^{001}\lambda_{001} = \frac{1}{\sqrt{3}}\varepsilon^\alpha - \frac{1}{\sqrt{6}}\varepsilon^\gamma$$

Par rapport à celle-ci, le meilleur contraste est obtenu en appliquant le champ selon l'axe binaire perpendiculaire [1 1 0] ($\alpha = 90^\circ$), ce qui sélectionne le monodomaine 001 et restitue l'élongation :

$${}^{001}\lambda_{110} = \frac{1}{\sqrt{3}}\varepsilon^\alpha + \frac{2}{\sqrt{6}}\varepsilon^\gamma$$

A partir de ces deux mesures, on obtient les modes de déformation cubique :

$$\begin{aligned} \varepsilon^\gamma &= \sqrt{\frac{2}{3}} ({}^{001}\lambda_{110} - {}^{001}\lambda_{001}) \\ \varepsilon^\alpha &= \frac{1}{\sqrt{3}} ({}^{001}\lambda_{110} + 2 {}^{001}\lambda_{001}) \end{aligned} \quad (3.23)$$

b) Mesure du mode rhomboédrique

Lorsque l'abaissement de symétrie est rhomboédrique, en considérant le domaine dont la diagonale [1 1 1] est l'axe ternaire, une seule composante suffit à décrire la déformation rhomboédrique : $\varepsilon^\varepsilon = \varepsilon_1^\varepsilon = \varepsilon_2^\varepsilon = \varepsilon_3^\varepsilon$. L'allongement de ce domaine selon une direction de cosinus directeurs ($\beta_x \beta_y \beta_z$) s'exprime comme :

$$\left. \frac{dl}{l} \right)_{\beta_x \beta_y \beta_z} = \frac{1}{\sqrt{3}}\varepsilon^\alpha + \sqrt{2}\varepsilon^\varepsilon [\beta_x \beta_y + \beta_y \beta_z + \beta_z \beta_x] \quad (3.24)$$

C'est selon un axe 3 du cube que les plus forts contrastes d'allongement sont attendus en fonction de la distribution des domaines. Le cristal étudié doit donc être collé de telle sorte que le dilatomètre restitue les variations de longueur selon un axe 3, ici désigné comme [1 1 1]. L'allongement mesuré dépendra des proportions des 4 domaines de déformation (figure 3.4) qui varient selon les conditions de sélection par le champ du tableau 3.5.

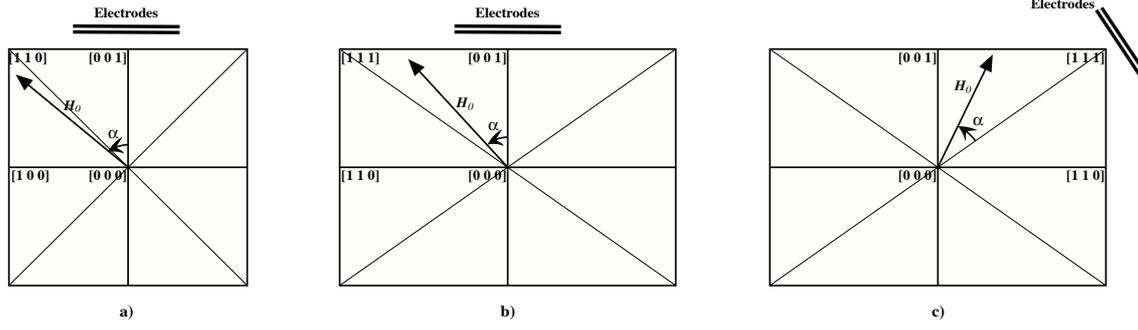


FIGURE 3.6 – Schémas, dans le plan horizontal, des géométries optimales de mesure des modes d'abaissement de symétrie depuis la situation cubique : a) quadratique pour $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$, b) quadratique pour $\chi_{\parallel} < \chi_{\perp}$, c) rhomboédrique. Les électrodes indiquent la direction de mesure de l'allongement. L'angle ajustable entre cette direction et celle du champ \mathbf{H}_0 est noté α .

- si $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$, un monodomaine rhomboédrique peut être sélectionné en appliquant le champ selon un axe 3 du cube. Puisque l'axe de mesure du dilatomètre est déjà aligné selon $[1\ 1\ 1]$, on pourra obtenir un autre monodomaine en installant l'échantillon de telle sorte qu'un autre axe 3, par exemple $[1\ 1\ -1]$, soit aussi dans le plan horizontal du champ magnétique (voir la figure 3.6 c). En appliquant successivement le champ selon ces deux directions, on détermine les allongements relatifs :

$${}^{111}\lambda_{111} = \frac{1}{\sqrt{3}}\varepsilon^{\alpha} + \sqrt{2}\varepsilon^{\varepsilon}$$

$${}^{111}\lambda_{11-1} = \frac{1}{\sqrt{3}}\varepsilon^{\alpha} - \frac{\sqrt{2}}{3}\varepsilon^{\varepsilon}$$

d'où les modes de déformation :

$$\varepsilon^{\varepsilon} = \frac{3}{4\sqrt{2}}({}^{111}\lambda_{111} - {}^{111}\lambda_{11-1}) \quad (3.25)$$

$$\varepsilon^{\alpha} = \frac{\sqrt{3}}{4}({}^{111}\lambda_{111} + 3{}^{111}\lambda_{11-1})$$

- si $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$, un état monodomaine est obtenu pour un champ appliqué perpendiculairement à un seul des axes 3 du cube. Comme le montre la colonne de droite du tableau 3.5, cette condition n'est remplie par aucun axe de haute symétrie : au minimum, il y a deux domaines sélectionnés pour un champ selon un axe binaire. Cependant, en appliquant un champ selon un axe de plus basse symétrie, comme $[-1\ -1\ 2]$, un état monodomaine 111 sera favorisé. En conservant la configuration d'échantillon de la figure 3.6 c, il est ainsi possible de successivement sélectionner deux monodomaines : 111 pour \mathbf{H}_0 selon $[-1\ -1\ 2]$ ($\alpha = 90^\circ$) et 11-1 pour \mathbf{H}_0 selon $[1\ 1\ 2]$ ($\alpha = 19,5^\circ$). Les allongements mesurés seront respectivement :

$${}^{111}\lambda_{-1-12} = \frac{1}{\sqrt{3}}\varepsilon^{\alpha} + \sqrt{2}\varepsilon^{\varepsilon}$$

et

$${}^{111}\lambda_{112} = \frac{1}{\sqrt{3}}\varepsilon^{\alpha} - \frac{\sqrt{2}}{3}\varepsilon^{\varepsilon}$$

Ce qui conduit aux modes de déformation :

$$\varepsilon^{\varepsilon} = \frac{3}{4\sqrt{2}}({}^{111}\lambda_{-1-12} - {}^{111}\lambda_{112}) \quad (3.26)$$

$$\varepsilon^{\alpha} = \frac{\sqrt{3}}{4}({}^{111}\lambda_{-1-12} + 3{}^{111}\lambda_{112})$$

c) Détermination du couplage magnétoélastique

L'exemple de l'équation (3.19) (extrait du tableau 1.4) montre la relation linéaire entre une composante quadrupolaire du centre de zone et la déformation du mode μ associé (en l'occurrence, γ). La constante de proportionnalité entre ces deux quantités est le rapport B^μ/C_0^μ de la constante de couplage magnétoélastique et de la constante élastique du mode μ considéré. Pour, à partir de mesures de magnétostriction spontanée, déduire la valeur de la composante quadrupolaire du centre de zone, cette constante doit être connue. Elle peut être tirée de mesures de magnétostriction dans la phase paramagnétique : la parastriction [22]. En effet, la description de l'état paramagnétique dans le formalisme des susceptibilités permet d'obtenir, dans la limite des hautes températures, un comportement de type loi de Curie-Weiss pour l'inverse de la racine carrée de susceptibilité quadrupolaire χ_Q^μ (telle que $\varepsilon^\mu = \frac{B^\mu}{C_0^\mu} \chi_Q^\mu H^2$, où μ s'identifie avec γ pour un champ selon un axe quaternaire et avec ε pour un champ selon un axe ternaire) :

$$\mu_0 \sqrt{\frac{C_0^\mu}{|B^\mu \chi_Q^\mu|}} = \mu_0 \sqrt{\lim_{H \rightarrow 0} \frac{H^2}{|\varepsilon^\mu|}} = \sqrt{\frac{C_0^\mu}{|B^\mu|}} \sqrt{\frac{30}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}} \frac{k_B}{g_J \mu_B} [T - T_Q^\mu] \quad (3.27)$$

où $T_Q^\mu = (\theta^* + \frac{\theta_Q^*}{2})$ représente la température de la loi de Curie-Weiss qui tient compte à la fois du couplage d'échange θ^* et du couplage quadrupolaire θ_Q^* du mode considéré². La relation 3.27 montre que la pente p à haute température du tracé $\frac{\mu_0 H}{\sqrt{|\varepsilon^\mu|}}(T)$ permet de déterminer le rapport $|B^\mu|/C_0^\mu$:

$$\frac{|B^\mu|}{C_0^\mu} = \frac{30}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \left(\frac{k_B}{p \cdot g_J \cdot \mu_B} \right)^2 \quad (3.28)$$

Le fait que seule la valeur absolue de B^μ y intervienne n'est pas gênant, le signe de B^μ étant aisément déductible des courbes isothermes de parastriction. Dès alors, via les relations du tableau 1.4, les mesures de magnétostriction spontanée en phase ordonnée donnent un accès quantitatif aux composantes quadrupolaires du centre de zone.

L'inconvénient de la méthode est de faire reposer la détermination de la constante B^μ sur la partie haute température de la mesure, là où les signaux mesurés sont faibles et la mesure entachée d'erreur (problème que l'on retrouve, à un degré moindre, sur les lois de Curie-Weiss magnétiques). Une alternative consiste en une étude approfondie de l'état paramagnétique, s'appuyant, outre la parastriction, sur la mesure des susceptibilités magnétiques et des constantes élastiques [5]. L'analyse, qui repose sur la connaissance du champ cristallin, permet alors de déterminer plus précisément B^μ , C_0^μ étant mesuré indépendamment par une technique ultrasonore.

2. Note sur les unités : on utilise ici le système international, les membres de l'équation (3.27) étant en Tesla. Ici, C_0^μ et B^μ sont de même unité, l'énergie par atome.

Chapitre 4

Applications à des systèmes réels

4.1 Ordres multipolaires induits dans la série RMg

Afin de mettre à l'épreuve la technique de diffusion multipolaire des rayons X, nous nous sommes orientés vers des systèmes présentant un ordre magnétique multiaxial. Ainsi qu'introduit dans la partie théorique, ce type de structure magnétique s'accompagne d'une alternance de la distribution électronique $4f$ que l'on peut qualifier d'antiferroquadrupolaire. En raison de ce changement dans la périodicité de charge, on doit s'attendre à l'apparition de réflexions X caractéristiques.

Les composés intermétalliques de terre-rare de structures de type CsCl ou AuCu₃ ont livré de nombreux exemples de structures magnétiques multiaxiales, notamment autour des vecteurs d'onde magnétiques $\langle 1/2 \ 0 \ 0 \rangle$ et $\langle 1/2 \ 1/2 \ 0 \rangle$. Cependant la plupart de ces systèmes présentent des propriétés d'oxydation de surface qui compromettent l'observation de réflexions X de faible intensité. Cette difficulté nous a orientés vers la série des terre-rare magnésium (RMg). Au premier coup d'œil, il apparaît que les éléments de cette série ont un bon comportement du point de vue de l'oxydation : la surface d'échantillons exposés à l'air pendant des années se trouve à peine ternie. D'autre part, les cristaux de RMg, particulièrement ceux de NdMg, présentent naturellement des surfaces de très bonne qualité cristalline qui résultent de clivages.

4.1.1 L'archétype NdMg

a) Analyse préliminaire

Le composé NdMg s'ordonne magnétiquement à $T_N = 61$ K et présente une seconde phase antiferromagnétique spontanée en dessous de $T_R = 35$ K. Sur la base d'expériences de diffraction des neutrons, nous avons montré que cette transition à T_R correspond au passage d'une structure colinéaire (phase I sur la figure 4.1) à haute température, vers une structure multiaxiale à basse température (phase II sur la figure 4.1) [13]. Comme il apparaît clairement sur la figure 4.1, ces deux phases présentent un abaissement de symétrie quadratique, les moments étant parallèles à l'axe quatre dans la phase I et perpendiculaires dans la phase II. Les composantes multipolaires ordonnées et leurs vecteur d'onde sont aisément déductibles en utilisant les méthodes du chapitre 1.1. Les résultats de cette analyse sont rassemblés dans le tableau 4.1.

Au sein de la phase I, colinéaire, seules sont induites des composantes multipolaires en centre de zone. La direction des moments magnétiques étant ici celle de l'axe z, c'est la composante quadrupolaire $\langle O_2^z \rangle$ qui est uniformément ordonnée selon un arrangement ferroquadrupolaire.

Pour la phase II, multiaxiale, les composantes multipolaires de deux représentations, Γ_3 et Γ_5 , apparaissent avec, respectivement, les vecteurs d'onde $\mathbf{q} = [0 \ 0 \ 0]$ et $\mathbf{q} = [1/2 \ 1/2 \ 0]$. Cette situation mixte, à la fois ferroquadrupolaire (Γ_3) et antiferroquadrupolaire (Γ_5), se retrouve dans d'autres composés (NdZn, par exemple, réf. [12]). Elle n'est pas contradictoire, puisque rien n'impose d'avoir des couplages de même nature, ferroquadrupolaire ou antiferroquadrupolaire, pour deux représentations différentes, ici Γ_3 et Γ_5 . NdMg offre donc un terrain d'essai prometteur pour nos techniques d'investigation de l'ordre quadrupolaire : la phase II, qui présente une composante antiferroquadrupolaire de vecteur d'onde $[1/2 \ 1/2 \ 0]$, doit permettre d'éprouver la technique de diffraction multipolaire des rayons X, tandis que les composantes

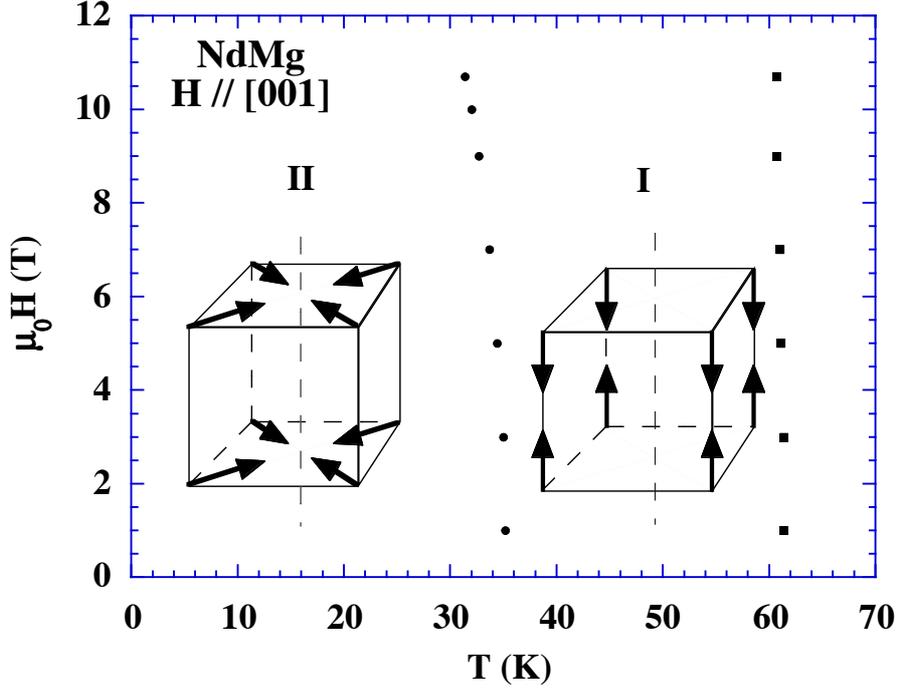


FIGURE 4.1 – Diagramme de phase de NdMg, tiré de mesures d’aimantation pour un champ appliqué selon $[0\ 0\ 1]$. Les structures représentées sont celles des deux phases antiferromagnétiques spontanées.

ferroquadrupolaires des phases I et II seront accessibles par des mesures de magnétostriction.

b) Expériences de diffraction multipolaire

Les expériences de diffraction multipolaire ont été menées sur la ligne BM2 de l’ESRF, sur le diffractomètre à 7 cercles D2AM équipé d’un réfrigérateur à circuit fermé d’hélium (réf. [23], [24]). Toutes ces mesures ont été effectuées sur des monocristaux préparés par la technique de Bridgman en creuset de tantale scellé. Les surfaces éclairées par le faisceau X résultaient de clivages selon des plans perpendiculaires à des axes quaternaires. Les facteurs de formes multipolaires s’annulant avec l’amplitude Q du vecteur de diffusion (cf. figure 3.1), les réflexions quadrupolaires d’amplitude mesurable doivent être recherchées pour des angles de diffusion importants. L’impératif d’un faible niveau de bruit pousse à s’éloigner des seuils d’absorption L de la terre-rare ce qui, avec le besoin d’accéder à des réflexions de grand vecteur Q , conduit à préférer de courtes longueurs d’onde. Celles utilisées pendant ces expériences se situaient autour de $\lambda = 0,895\ \text{\AA}$, bien au delà des seuils d’absorption $L_{2,3}$ du néodyme. La surface couverte par le

TABLE 4.1 – Composantes multipolaires induites et leurs vecteurs d’onde dans les deux phases antiferromagnétiques, I et II, de NdMg d’après les relations du tableau 1.1, §1.1. L’indice i repère le site de terre-rare situé en \mathbf{R}_i .

Phase	moments magn.	quadrupôles	hexadécapôles	hexacontatétrapôles
I	$\mathbf{m}_i = [00\ m] e^{j\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}$ $\mathbf{k} = [00\ \frac{1}{2}]$	$\langle O_2^0 \rangle_i = 2c_2^\gamma m^2$ $\mathbf{q} = [000]$	$\langle O_4^{\gamma,1} \rangle_i = 2c_4^\gamma m^4$ $\mathbf{q} = [000]$	$\langle O_6^{\gamma,1} \rangle_i = 2c_6^\gamma m^6$ $\mathbf{q} = [000]$
	$m_{i_x} = \frac{m}{\sqrt{2}} e^{j\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{R}_i}$ $\mathbf{k}_1 = [\frac{1}{2}\ 00]$	$\langle O_2^0 \rangle_i = -c_2^\gamma m^2$ $\mathbf{q} = [000]$	$\langle O_4^{\gamma,1} \rangle_i = c_4^\gamma \frac{5}{2} m^4$ $\mathbf{q} = [000]$	$\langle O_6^{\gamma,1} \rangle_i = -c_6^\gamma \frac{m^6}{4}$ $\mathbf{q} = [000]$
II	$m_{i_y} = \frac{m}{\sqrt{2}} e^{j\mathbf{k}_2\cdot\mathbf{R}_i}$ $\mathbf{k}_2 = [0\ \frac{1}{2}\ 0]$	$\langle P_{xy} \rangle_i = c_2^\varepsilon \frac{m^2}{2} e^{j\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i}$ $\mathbf{q} = [\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]$	$\langle O_4^{\varepsilon,1} \rangle_i = -c_4^\varepsilon \frac{2}{3} m^4 e^{j\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i}$ $\mathbf{q} = [\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]$	$\langle O_6^{\varepsilon,1,1} \rangle_i = \frac{c_6^{\varepsilon,1}}{2} m^6 e^{j\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i}$ $\langle O_6^{\varepsilon,2,1} \rangle_i = -\frac{c_6^{\varepsilon,2}}{2} m^6 e^{j\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_i}$ $\mathbf{q} = [\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]$

faisceau incident représentait au niveau de l'échantillon moins de $0,1 \text{ mm}^2$. Un analyseur Ge(111) était monté devant le détecteur pour simultanément diminuer le bruit et augmenter la résolution en Q . Cette dernière précaution était destinée à éviter que des réflexions parasites, issues de la surface, couvrent des secteurs étendus du réseau réciproque. Toutes ces mesures ont été effectuées dans un plan de diffraction vertical, c'est-à-dire perpendiculaire à la polarisation du faisceau incident. Pour des angles θ et χ nuls du goniomètre, la direction $[0 0 1]$ du cristal se trouvait alignée avec le faisceau incident, tandis que la direction $[1 1 0]$ était elle verticale (voir la figure 4.2). Dans ces conditions des réflexions de type $(h k 0)$ (h et k positifs) étaient accessibles avec des faisceaux incidents et diffractés en situations symétriques par rapport à la surface du cristal.

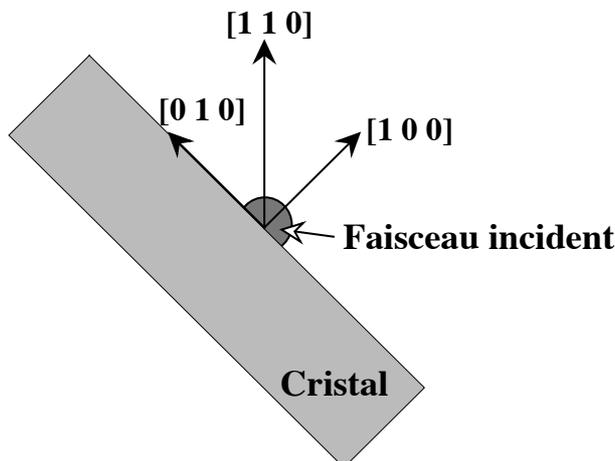


FIGURE 4.2 – Schéma décrivant les conditions géométriques des expériences de diffraction, ici pour des angles nuls du goniomètre. Le faisceau incident se confond avec la direction $[001]$, perpendiculaire au plan du dessin.

La réfrigération a permis d'atteindre une température minimale de $T = 19 \text{ K}$ ou $T = 18,5 \text{ K}$ selon l'expérience. Ces températures correspondent à la phase II de NdMg dont l'abaissement de symétrie quadratique provoque des dédoublements des réflexions primitives du réseau cristallin. Pour des vecteurs de diffusion assez grands, les pics correspondant aux trois domaines sont nettement séparés, ainsi que le montre la figure 4.3. Pour cette réflexion $(2 3 0)$, scrutée selon une diagonale, on observe un pic pour chacun des domaines quadratiques, ceux-ci étant identifiés via les indices de leurs axes quaternaires, conformément aux notations du §3.2.

Le déséquilibre entre les pics de la figure 4.3 est une information partielle qui se trouve confirmée en d'autres nœuds du réseau : le domaine 001 est nettement minoritaire par rapport aux deux autres. Les conditions expérimentales étant optimisées pour atteindre des réflexions multipolaires du type $(h k 0)$ provenant justement de ce domaine 001, cette répartition à la surface est nettement défavorable. Ce domaine, dont on peut attendre des réflexions multipolaires du type $(\frac{2m+1}{2} \frac{2m+1}{2} 0)$ ne représente qu'environ 10 % du volume diffractant, soit trois fois moins qu'attendu dans le cas d'une équipartition. La recherche de ce type de réflexion a cependant été conduite via des coupes de type (h, k) autour des positions attendues pour ce domaine 001. Etant donné la faiblesse des intensités attendues, de très longues durées de comptage, de l'ordre d'une demi-heure par point, ont été employées. La figure 4.4, restitue l'un des profils mesurés, autour de la position $[5/2 3/2 0]$, successivement dans la phase II, à $T = 18,5 \text{ K}$, puis dans la phase paramagnétique, à $T = 73 \text{ K}$. Une réflexion est très clairement identifiable au sein de la phase II, alors qu'elle disparaît dans l'état paramagnétique.

Ce type de balayage (h, k) a l'avantage de présenter un meilleur contraste par rapport au bruit de fond, mais il n'est pas le mieux adapté pour quantifier les réflexions. Néanmoins, par une calibration effectuée à partir de réflexions primitives du domaine 001, encadrant le satellite considéré, nous avons évalué l'intensité des pics multipolaires. Ceci nécessite également de négliger le phénomène d'extinction, puisqu'il s'agit de rapporter des intensités variant sur cinq ordres de grandeur. Dans ces conditions, des valeurs d'amplitude de diffusion en nombre d'électrons Thomson ont été déduites des intensités mesurées. Elles apparaissent sur la figure 4.5 à côté de l'évolution attendue en considérant uniquement le terme

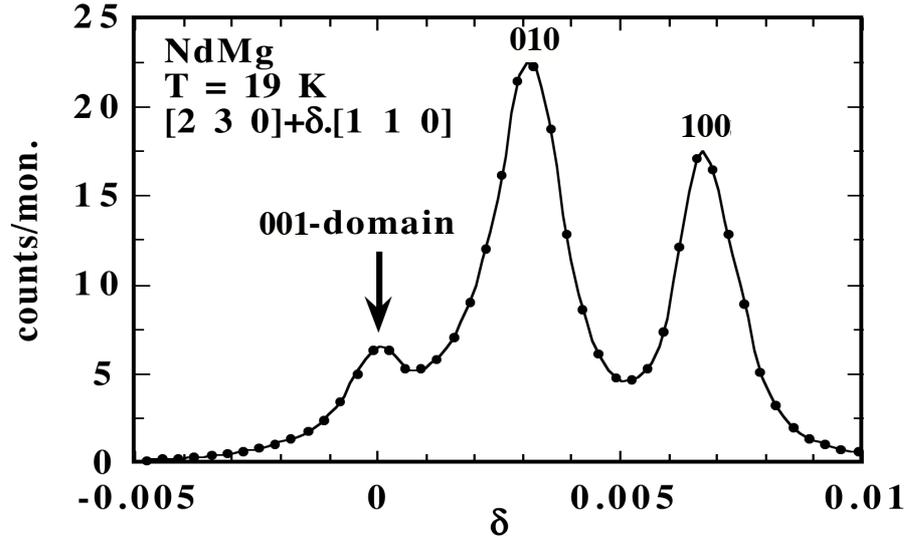


FIGURE 4.3 – Profil de la réflexion $(2\ 3\ 0)$, pour une coupe selon la direction $[1\ 1\ 0]$, au sein de la phase II de NdMg. Les trois pics observés correspondent aux trois domaines quadratiques : 001, 010 et 100.

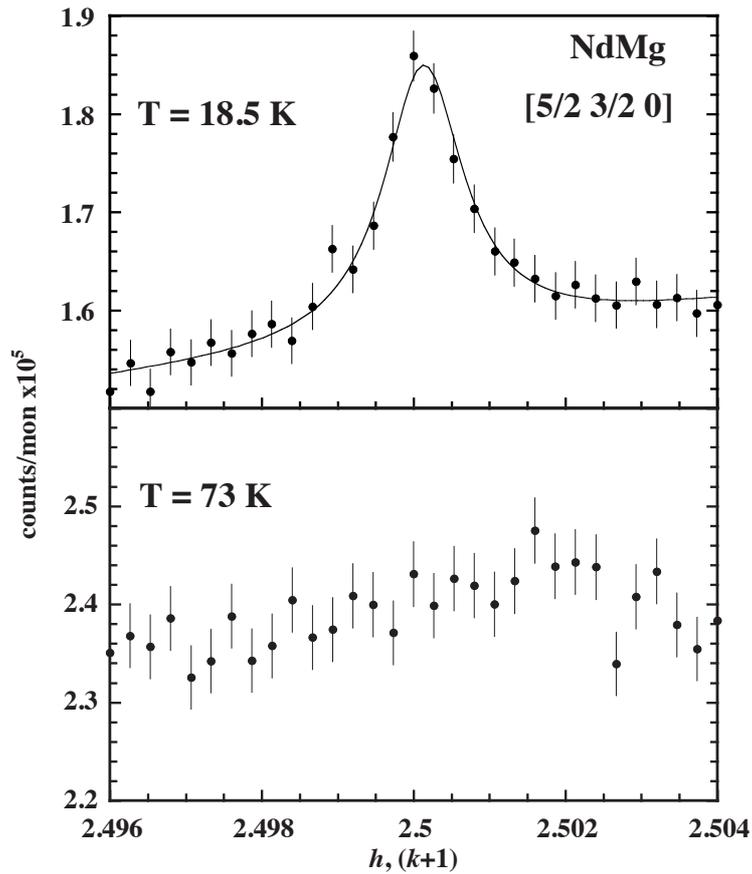


FIGURE 4.4 – Profil de la réflexion $(5/2\ 3/2\ 0)$, pour un déplacement selon $[1\ 1\ 0]$, au sein de la phase II de NdMg (en haut) et à l'état paramagnétique (en bas). Le pic observé est la marque de l'ordre antiferroquadrupolaire de la composante P_{xy} .

quadrupolaire de diffusion (voir le tableau 3.3), soit :

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

La représentation adoptée, dans laquelle l'amplitude de diffusion est divisée par $h \cdot k / (h^2 + k^2 + l^2)$, permet de s'abstraire de la dépendance vis-à-vis des indices h, k et de ne conserver que celle par rapport au module du vecteur de diffusion, $\sin\theta/\lambda$ en l'occurrence. En dépit d'erreurs expérimentales considérables, dues à la fois à la faible statistique et à la dispersion de la calibration sur les réflexions du réseau, on observe l'évolution attendue de la part du facteur de forme quadrupolaire (cf. figure 3.1) : faible aux petits angles et maximum pour des valeurs intermédiaires de $\sin\theta/\lambda$, de l'ordre de $0,5 \text{ \AA}^{-1}$. En superposant les résultats expérimentaux et une courbe calculée, on peut estimer l'amplitude de la composante antiferroquadrupolaire $P_{xy}(\mathbf{q}) = \pm 2,5 \pm 0,5$. Si cette valeur est faible par rapport aux estimations issues d'un calcul en champ moyen (qui produisent des valeurs autour de 5 avec les paramètres de champ cristallin de la référence [25]), son ordre de grandeur reste satisfaisant compte tenu du délicat problème de la calibration.

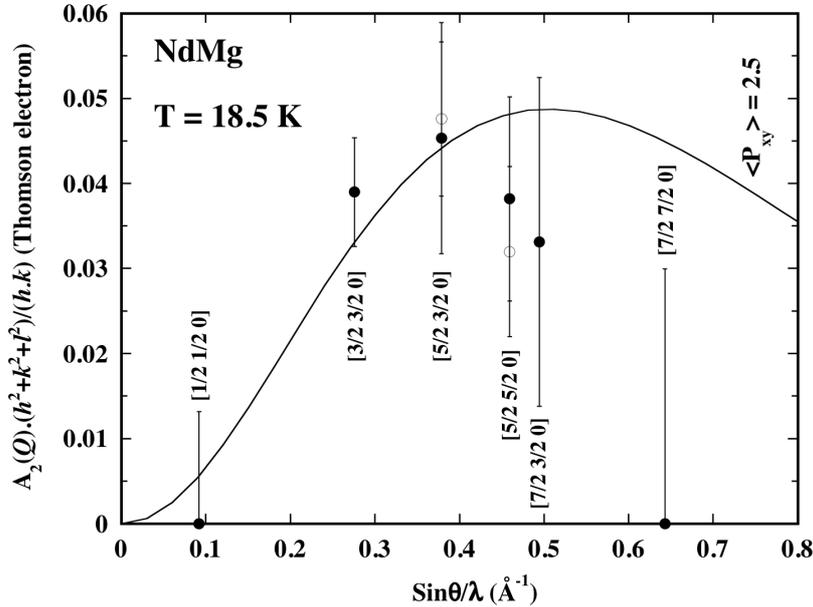


FIGURE 4.5 – Evolution en fonction de $\sin\theta/\lambda$, et en supposant que l'intensité mesurée est uniquement d'origine quadrupolaire, de la quantité $6 \cdot \alpha_J \cdot F_2(Q) \cdot \langle P_{xy} \rangle$. La courbe continue est le résultat d'un calcul pour $\langle P_{xy} \rangle = 2,5$.

Il apparaît sur la figure 4.5 que le maximum théorique du facteur de forme est décalé, par rapport à la mesure, vers des valeurs plus grandes de $\sin\theta/\lambda$. Si l'on suppose cet effet significatif, on peut l'attribuer à l'utilisation de fonctions d'onde $4f$ non-relativistes [20], dont l'extension radiale est diminuée [26], et/ou à l'interférence de termes multipolaires d'ordres supérieurs dans l'amplitude de diffusion (tableau 3.3). Ceux-ci ne sont pas nécessairement de même signe que le terme quadrupolaire et peuvent diminuer l'amplitude multipolaire totale aux grands angles. Ces expériences de diffraction, délicates en raison de la faiblesse des signaux, sont en plein accord avec les prédictions théoriques : la position des pics, leur ordre de grandeur et l'évolution de leur intensité avec l'angle de diffusion sont ceux prévus à partir de nos modèles.

c) La magnétostriction spontanée

L'analyse préliminaire des conséquences multipolaires de l'ordre antiferromagnétique dans NdMg (tableau 4.1) montre qu'une composante ferroquadrupolaire de type T_3 (O_2^0 pour le domaine considéré dont l'axe 4 coïncide avec O_z) est induite dans les phases I et II. D'après le tableau 1.4, cette composante est associée au mode de déformation quadratique $\varepsilon^\gamma = \varepsilon_1^\gamma = B^\gamma O_2^0(\mathbf{o})/C_0^\gamma$.

La connaissance des structures magnétiques permet également d'exploiter la méthode d'accès expérimental à cette déformation, basée sur la sélection des domaines antiferromagnétiques par contraste de susceptibilité. Pour des situations quadratiques, celle-ci repose sur la hiérarchie entre χ_\perp et χ_\parallel , les susceptibilités magnétiques respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe 4. Au vu des schéma de structures de la figure 4.1, il est clair que cette hiérarchie n'est pas la même dans les phases I et II. Pour la phase I, il s'agit de la situation "banale" d'une structure antiferromagnétique colinéaire pour laquelle la susceptibilité perpendiculaire à l'axe 4 est la plus forte ($\chi_\perp > \chi_\parallel$). La structure de la phase II est elle multiaxiale, les moments se retrouvant cette fois perpendiculaires à l'axe 4. Dans ces conditions, c'est au contraire la susceptibilité parallèle qui l'emporte ($\chi_\parallel > \chi_\perp$).

Ces deux situations sont celles décrites dans les colonnes du tableau 3.4 et correspondent à deux géométries optimales différentes pour la mesure de magnétostriction, celles a) et b) de la figure 3.6. Pour n'avoir à opérer qu'avec un seul collage d'échantillon, le compromis a été d'adopter la géométrie b), ce qui est idéal pour la phase I et permet aussi la mesure dans la phase II. L'allongement était donc mesuré selon $[0\ 0\ 1]$, le plan horizontal du champ contenant la direction perpendiculaire $[1\ 1\ 0]$. Le monocristal utilisé, de même origine que celui des mesures de diffraction X, était taillé en forme de bille ($d = 5\text{ mm}$).

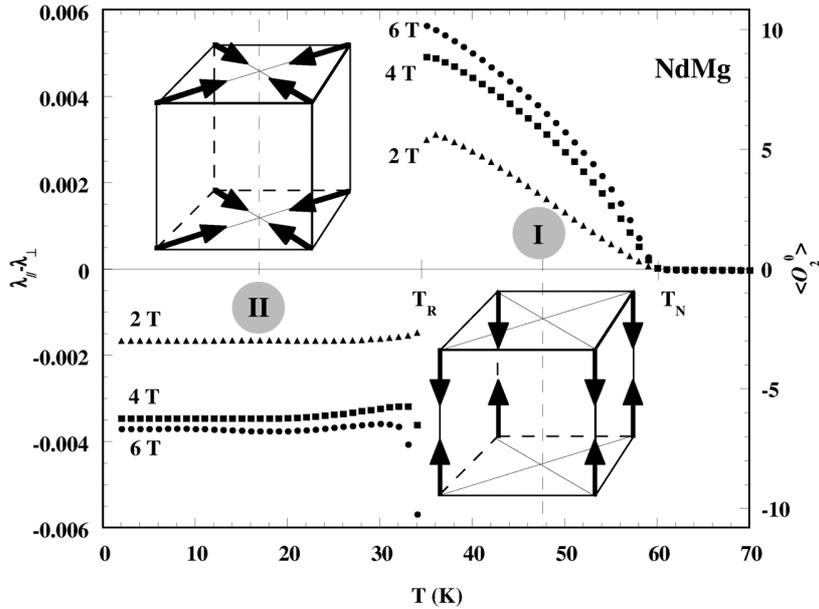


FIGURE 4.6 – Evolution thermique du mode de déformation ε^γ dans NdMg pour trois valeurs de champ appliqué. L'échelle de droite donne directement la valeur de $\langle O_2^0 \rangle$.

Les allongements relatifs ${}^{001}\lambda_{001}$ et ${}^{001}\lambda_{110}$ ont été suivis en fonction de la température, pour des champs appliqués $\mu_0 H$ de 2, 4 et 6 Teslas. Le zéro de référence des allongements était pris en phase paramagnétique, à $T = 70\text{ K}$.

Dans la phase I ($\chi_\perp > \chi_\parallel$), d'après le tableau 3.4, deux domaines sont sélectionnés par un champ selon $[0\ 0\ 1]$, et un seul pour la direction $[1\ 1\ 0]$. L'équation (3.23) nous permet alors de définir, sous réserve d'avoir atteint la distribution de domaines d'équilibre, le mode quadratique :

$$\varepsilon^\gamma = \sqrt{\frac{2}{3}} ({}^{001}\lambda_{110} - {}^{001}\lambda_{001}) = \sqrt{\frac{2}{3}} (\lambda_\parallel - \lambda_\perp)$$

où λ_{\parallel} et λ_{\perp} sont respectivement les allongements relatifs parallèle et perpendiculaire à l'axe 4 de la structure.

Dans la phase II, à basse température ($\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$), un seul domaine est sélectionné pour \mathbf{H} selon $[0\ 0\ 1]$ et restitue l'allongement : $\lambda_{\parallel} = {}^{001}\lambda_{001} = \frac{1}{\sqrt{3}}\varepsilon^{\alpha} + \sqrt{\frac{2}{3}}\varepsilon^{\gamma}$. Orienter le champ selon $[110]$ sélectionne les deux autres domaines qui ont une même contribution à l'allongement : $\lambda_{\perp} = {}^{001}\lambda_{110} = \frac{1}{\sqrt{3}}\varepsilon^{\alpha} - \frac{1}{\sqrt{6}}\varepsilon^{\gamma}$. La déformation quadratique s'exprime alors comme :

$$\varepsilon^{\gamma} = \sqrt{\frac{2}{3}}({}^{001}\lambda_{001} - {}^{001}\lambda_{110}) = \sqrt{\frac{2}{3}}(\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp})$$

Les deux définitions du mode quadratique, en phase I et II, permettent d'en établir le tracé en fonction de la température (figure 4.6). Sur ce graphe, on observe que les mesures à $\mu_0\mathbf{H} = 2$ Teslas sont d'une amplitude nettement inférieure à celles obtenues à 4 et 6 teslas. Ceci est la marque d'une sélection imparfaite des domaines par le champ appliqué de 2 T alors que les traitements utilisés reposent sur l'hypothèse d'une distribution d'équilibre. En revanche, les courbes à 4 et 6 teslas sont très voisines, ce qui indique que la distribution en domaines est stabilisée. Ceci est en accord avec les expériences de diffraction neutronique sur monocristal [13], qui montraient la nécessité de champs de l'ordre de 5 T pour atteindre un état monodomaine. Cette valeur importante est probablement le résultat de contraintes internes du cristal qui favorisent les domaines minoritaires. Cet effet est à rapprocher de celui constaté à la surface qui, d'après les expériences de diffraction des rayons X, favorise les domaines dont l'axe 4 lui est perpendiculaire.

Une fois la sélection des domaines achevée, ici pour les courbes à 4 et 6 Teslas, on obtient une très bonne détermination de la magnétostriction spontanée de NdMg. Elle est superposable avec des valeurs déduites d'expériences de diffraction des rayons X sur monocristal [25], tout en présentant une résolution nettement supérieure. Comme attendu suite à notre analyse préliminaire du tableau 4.1, le signe de ε^{γ} change au passage de T_R . Ce changement de signe correspond à celui de la composante $\langle O_2^0 \rangle$ dont l'amplitude peut être quantitativement déterminée en exploitant les mesures de parastriction pour déduire la couplage magnétoélastique via l'équation (3.28). C'est d'après celle-ci que l'échelle de droite de la figure 4.6 est tracée, pour une valeur de B^{γ}/C_0^{γ} égale à $4,5 \cdot 10^{-4}$ [25].

4.1.2 La structure magnétique de TbMg

L'étude de NdMg a démontré la faisabilité d'une expérience de diffraction multipolaire en dépit d'amplitudes de diffusion particulièrement faibles pour le néodyme (cf. figure 3.1). Il devient ainsi concevable d'utiliser les rayons X pour déterminer la structure multipolaire de l'état d'ordre d'un composé de terre-rare. Le cas le plus commun étant celui d'un ordre magnétique, on peut aussi envisager une détermination indirecte de la structure magnétique en passant par celle multipolaire. Malheureusement, la relation entre une structure magnétique et son pendant multipolaire n'est pas bijective (cf. paragraphe 1.1) et plusieurs modèles magnétiques seront compatibles avec la structure de charge $4f$ observée. La diffusion multipolaire $4f$ ne peut donc à elle seule révéler un arrangement magnétique, mais elle peut intervenir en complément d'autres techniques, particulièrement la diffraction des neutrons sur poudre. Par principe, celle-ci laisse subsister des indéterminations, notamment sur le caractère multiaxial/multi- k d'une structure magnétique [27]. Si les ions terre-rare présentent des amplitudes de diffusion substantielles, comme c'est le cas pour Tb^{3+} (cf. figure II.2), la diffraction multipolaire des rayons X peut alors constituer une alternative viable à la diffraction des neutrons sur monocristal. Bien que cette dernière soit théoriquement plus pratique, elle est parfois impossible en raison de problèmes d'absorption ou de difficultés d'obtention d'un monocristal suffisamment volumineux.

C'est, par exemple, le cas du composé TbMg. Sa fusion n'est pas congruente et rend problématique l'obtention de cristaux de taille suffisante pour les expériences de diffraction neutronique [28]. Sa structure magnétique restait indéterminée à l'issue des expériences de diffraction neutronique sur poudre. Les spectres obtenus avaient permis d'établir que ce système présente, en dessous de $T_C = 81$ K, une structure magnétique qui mêle un antiferromagnétisme de vecteur d'onde $\langle 1/2 \ 0 \ 0 \rangle$ à du ferromagnétisme [29]. Cependant, plusieurs modèles magnétiques de haute symétrie restaient compatibles avec ces expériences (figure 4.7 et premières colonnes du tableau 4.2). La diffraction des rayons X se contentant de petits monocristaux, il est apparu intéressant de soumettre ce composé à une étude par diffusion multipolaire.

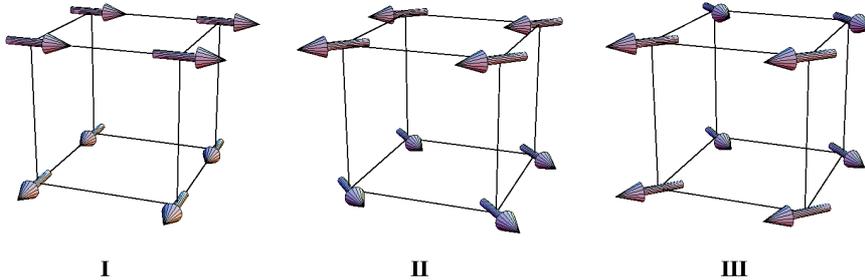


FIGURE 4.7 – Schémas des modèles magnétiques de haute symétrie, I, II et III, compatibles avec les spectres de diffraction neutronique sur poudre de TbMg à $T = 4,2$ K [29].

a) Analyse préliminaire

A chacun des modèles de structure de la figure 4.7, on peut associer un arrangement multipolaire en appliquant les méthodes du paragraphe 1.1 (tableaux 1.2 et 1.3). Les trois situations multipolaires qui s'en déduisent sont résumées dans le tableau 4.2.

Pour tous les modèles retenus, il n'intervient qu'un membre de l'étoile antiferromagnétique $\langle 1/2 \ 0 \ 0 \rangle$. Ce vecteur d'onde se retrouve donc également comme seule propagation des termes multipolaires du bord de zone. Cette observation distingue nettement la situation multipolaire à basse température de TbMg de celle de NdMg, pour laquelle les deux vecteurs d'ondes magnétique $\langle 1/2 \ 0 \ 0 \rangle$ s'associent pour donner une propagation multipolaire du type $\langle 1/2 \ 1/2 \ 0 \rangle$.

Dans le cas de TbMg, on doit s'attendre à l'apparition de réflexions multipolaires de type $\{(2n+1)/2 \ m \ p\}$ où (n, m, p) sont des entiers. Du fait de l'identité des vecteurs d'onde multipolaires et magnétiques du

TABLE 4.2 – Descriptions de Fourier des modèles de structure de TbMg, en termes de composantes magnétiques, quadrupolaires, hexadécapolaires et hexacontatétrapolaire. Les composantes magnétiques sont normalisées. La seule différence entre les modèles II et III réside dans une association différente de la composante antiferromagnétique et de son vecteur d'onde.

Modèle	Propagations	Moment mag.	Quadrupôle	Hexadécapôle	Hexacontatétrapôle
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 -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/√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/√2 0]	$\langle P_{xy} \rangle$	$\langle O_4^{\varepsilon,1} \rangle$	$\langle O_6^{\varepsilon,1} \rangle, \langle O_6^{\varepsilon,2,1} \rangle$
III	[0 0 0]	[1/√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/√2 0]	$\langle P_{xy} \rangle$	$\langle O_4^{\varepsilon,1} \rangle$	$\langle O_6^{\varepsilon,1} \rangle, \langle O_6^{\varepsilon,2,1} \rangle$

bord de zone, on pourrait craindre de confondre les réflexions magnétiques et multipolaires. Ceci n'est heureusement pas réaliste puisque, entre une intensité de diffraction magnétique et multipolaire des rayons X, il y a de deux à quatre ordres de grandeur d'écart [4]. Cependant, la simple observation de réflexions multipolaires de type $\{(2n+1)/2 m p\}$ n'est pas sélective vis-à-vis des trois modèles proposés. Il faut donc préciser l'analyse en passant par l'écriture des amplitudes de diffusion multipolaire des trois modèles (d'après le tableau 3.3). Les expressions des amplitudes obtenues sont regroupées dans le tableau 4.3. Le modèle I correspond à des composantes multipolaires du bord de zone de type T_3 et diffère nettement de ce point de vue des modèles II et III pour lesquels ces composantes sont de type T_5 . Cette différence s'exprime directement au travers des conditions d'existence des réflexions telles qu'elles sont énoncées dans la dernière colonne du tableau 4.3. La distinction entre les modèles II et III est elle plus délicate puisqu'ils partagent les mêmes composantes ordonnées en T_5 . Ces mêmes composantes sont cependant différemment associées à leurs vecteurs d'onde de type $\langle 1/2 0 0 \rangle$. A partir des conditions d'existence du tableau 4.3, on peut classer en trois types les réflexions de la famille $\{(2n+1)/2 m p\}$:

- 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).

En mesurant un ensemble de réflexions représentatif de ces trois familles, il est donc possible d'identifier la structure magnétique de TbMg.

b) Expériences de diffraction multipolaire

Le monocristal utilisé est une plaquette de dimensions approximatives $5 \times 3 \times 0,5 \text{ mm}^3$, qui présente une surface ($5 \times 3 \text{ mm}^2$) perpendiculaire à un axe quaternaire. Cette face, destinée à être soumise au faisceau de rayons X, a été polie chimiquement par une solution d'acide nitrique diluée à l'éthanol. Dans le cas de NdMg, il était apparu que la division de l'échantillon en domaines diminuait considérablement les intensités de réflexions multipolaires mesurées. De façon à éviter ce genre d'inconvénient dans le cas de TbMg, nous avons décidé de tirer parti de la composante ferromagnétique de la structure pour contrôler la partition en domaines [30]. L'effet de sélection des domaines a été obtenu en insérant l'échantillon 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 fig. 4.8). Le champ ainsi appliqué à l'échantillon se trouve parallèle à la direction quaternaire $[1 0 0]$ qui correspond à la plus grande dimension de la plaquette. La forte induction disponible conduit à un état de saturation de l'échantillon à toute température inférieure à T_C , ainsi que l'attestent les mesures, par un magnétomètre, du champ rayonné par le circuit (fig. 4.8). On peut donc considérer que les seuls domaines magnétiques exposés au faisceau de rayons X sont ceux favorisés par un champ appliqué selon $[1 0 0]$. Ceci permet de préciser, dans le tableau 4.4, les conditions d'existence des réflexions en considérant les domaines sélectionnés.

Comme pour NdMg, les expériences ont été menées sur la ligne BM2 de l'ESRF avec le diffractomètre 7-cercles D2AM. Le réfrigérateur à circuit fermé d'hélium été également utilisé de façon à pouvoir mesurer à toute température comprise entre 21 K et 300 K. Afin d'optimiser le rapport signal sur bruit en diminuant la fluorescence, une longueur d'onde $\lambda = 1,0912 \text{ \AA}$, soit une énergie bien supérieure à celle des seuils d'absorption $L_{2,3}$ du terbium a été utilisée. Un analyseur Ge(111) était également monté devant

TABLE 4.3 – Amplitudes de diffusion multipolaires des rayons X et conditions d’existence des réflexions pour les modèles I, II et III (représentés par les domaines particuliers de la fig. II.12). $\mathbf{Q} = [h\ k\ l]$ est le vecteur de diffusion. α_J , β_J et γ_J sont les coefficients de Stevens [19]. $F_2(Q)$, $F_4(Q)$ et $F_6(Q)$ sont les facteurs de forme multipolaires (cf. paragraphe 3.1.1).

Modèle [propagation]	Amplitude de diffusion multipolaire	Condition
I [0 0 1/2]	$(h^2 - k^2) \left\{ \begin{array}{l} \frac{3}{2} \frac{\alpha_J F_2(Q)}{Q^2} < O_2^2 > + \frac{5}{8\sqrt{3}} \frac{\beta_J F_4(Q)}{Q^4} (Q^2 - 7l^2) < O_4^{\gamma,2} > \\ + \frac{7\sqrt{3}}{16} \frac{\gamma_J F_6(Q)}{Q^6} (Q^4 - 7Q^2l^2 + 11l^4 - 11h^2k^2) < O_6^{\gamma,2} > \end{array} \right\}$	$l = (2n + 1)/2$ et $h^2 \neq k^2$
II [0 0 1/2]	$hk \left\{ \begin{array}{l} 6 \frac{\alpha_J F_2(Q)}{Q^2} < P_{xy} > + 5 \frac{\beta_J F_4(Q)}{Q^4} (7l^2 - Q^2) < O_4^{\varepsilon,1} > \\ + \frac{\gamma_J F_6(Q)}{Q^6} \left[\frac{105}{16} (33l^4 - 18Q^2l^2 + Q^4) < O_6^{\varepsilon,1} > \right. \\ \left. + \frac{231}{32} (3h^4 - 10h^2k^2 + 3k^4) < O_6^{\varepsilon,1} > \right] \end{array} \right\}$	$l = (2n + 1)/2$ et $hk \neq 0$
III [1/2 0 0]	$hk \left\{ \begin{array}{l} 6 \frac{\alpha_J F_2(Q)}{Q^2} < P_{xy} > + 5 \frac{\beta_J F_4(Q)}{Q^4} (7l^2 - Q^2) < O_4^{\varepsilon,1} > \\ + \frac{\gamma_J F_6(Q)}{Q^6} \left[\frac{105}{16} (33l^4 - 18Q^2l^2 + Q^4) < O_6^{\varepsilon,1} > \right. \\ \left. + \frac{231}{32} (3h^4 - 10h^2k^2 + 3k^4) < O_6^{\varepsilon,1} > \right] \end{array} \right\}$	$h = (2n + 1)/2$ et $k \neq 0$

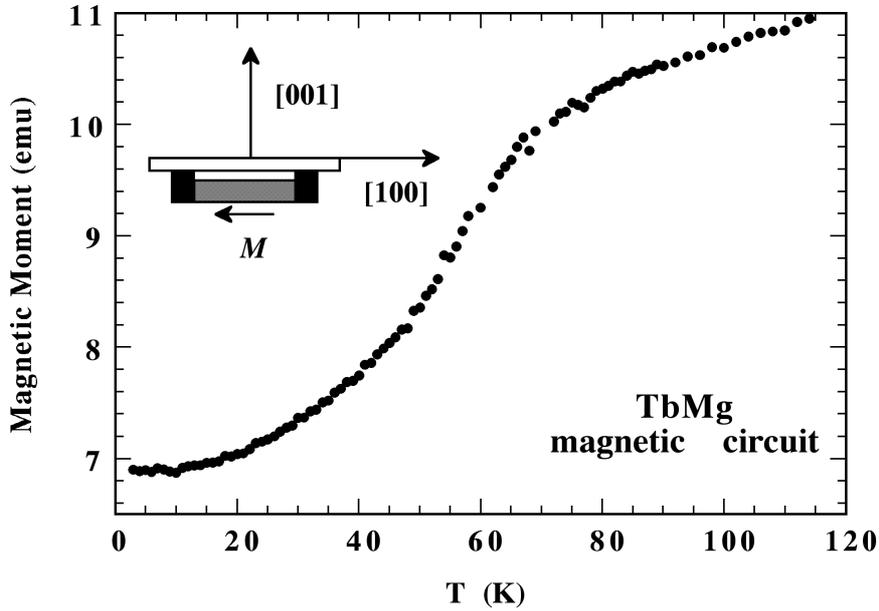


FIGURE 4.8 – Evolution thermique du champ rayonné par le circuit magnétique incluant l’échantillon de TbMg, montrant l’absorption du flux par le circuit en dessous de T_C . Le schéma du circuit (encart, avec le cristal en blanc, l’aimant en gris d’aimantation \mathbf{M} et le fer doux en noir) précise l’orientation du cristal pour les expériences de diffraction.

TABLE 4.4 – Conditions d’existence des réflexions de vecteur de diffusion $\mathbf{Q} = [h\ k\ l]$, 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.

Modèle	Propagation	Nb 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 $(k \neq 0\ xor\ l \neq 0)$

le détecteur. L’ensemble circuit magnétique-échantillon était installé dans le réfrigérateur de telle sorte que l’axe $[0\ 0\ 1]$ du monocristal soit à la fois perpendiculaire à la surface éclairée et vertical lorsque les angles θ et χ du diffractomètre sont nuls (encart de la figure 4.8). La direction $[1\ 0\ 0]$ était celle du champ fourni par le circuit magnétique et se trouvait perpendiculaire au faisceau incident pour un angle azimutal Φ nul. Ces "arbitraires" d’orientation étant fixés, de nouvelles conditions d’existence pour les réflexions multipolaires $\langle 1/2\ 0\ 0 \rangle$ ont été établies en considérant une sélection totale des domaines par le champ. Ces conditions, comme les vecteurs d’onde sélectionnés par le champ, apparaissent dans le tableau 4.4 pour les trois modèles de structure.

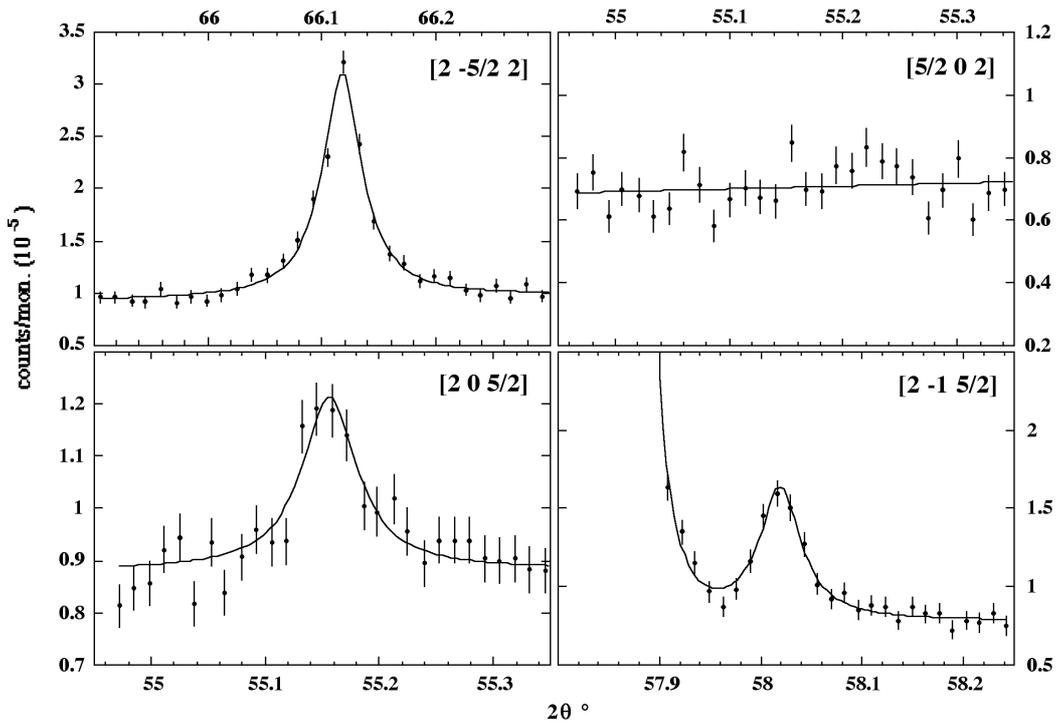


FIGURE 4.9 – Exemples de scans en $(\theta, 2\theta)$ autour des positions $\{(2n + 1)/2\ m\ p\}$. Les lignes pleines représentent un ajustement par une lorentzienne. La réflexion $[2\ -1\ 5/2]$ illustre les difficultés de la mesure lorsque les satellites multipolaires sont à proximité de fortes réflexions "parasites" issues de la surface de l’échantillon.

Contrairement au cas de NdMg, à $T = 21\ K$, la magnétostriction spontanée ne permet pas de distinguer les différents domaines quadratiques. Utilisant la matrice d’orientation établie pour un réseau cubique, nous avons procédé à l’inventaire des réflexions de type $\{(2n + 1)/2\ m\ p\}$ accessibles et présentant

TABLE 4.5 – Comparaison semi-quantitative entre les réflexions de Bragg multipolaires et celles attendues des modèles I, II et III. Les valeurs d’amplitude des pics sont en unité 10^{-5} coups détecteur/ coups moniteur, l’incertitude typique étant $\pm 0,1$. 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.

$[h k l]$	Amplitude	Existence	I	II	III
$[2 -2 5/2]$	3	X	-	X	-
$[0 0 5/2]$	$< 0,1$	-	-	-	-
$[1 0 5/2]$	0,35	X	X	-	-
$[0 -1 5/2]$	$< 0,1$	-	X	-	-
$[2 0 5/2]$	0,35	X	X	-	-
$[0 -2 5/2]$	$< 0,1$	-	X	-	-
$[2 -1 5/2]$	0,8	X	X	X	-
$[1 -1 3/2]$	0,75	X	-	X	-
$[2 -5/2 2]$	2,2	X	X	X	-
$[1 -5/2 3]$	0,7	X	X	X	-
$[0 -5/2 2]$	$< 0,1$	-	X	-	-
$[5/2 0 2]$	$< 0,1$	-	-	-	X
$[5/2 -2 2]$	$< 0,1$	-	-	-	X
recouvrement (%)			61,5	84,6	30,8

un faible bruit de fond. Les réflexions retenues ont été ensuite mesurées par des scans $(\theta, 2\theta)$ centrés sur les positions calculées. En raison des largeurs angulaires importantes des pics en ω , les scans en $(\theta, 2\theta)$ ont paru préférables à ceux en ω pour augmenter le contraste par rapport au bruit de fond. Cela pénalise l’aspect quantitatif de la mesure, mais il s’agissait surtout de constater l’existence ou l’absence des réflexions. Des exemples de spectres sont présentés sur la figure 4.9 et l’ensemble des résultats est regroupé dans le tableau 4.5 où ils sont comparés aux prédictions pour les trois modèles. Les intensités qui y sont reportées ne sont qu’indicatives et correspondent à l’amplitude (maximum du pic) obtenue au moyen d’un ajustement par une Lorentzienne. Il apparaît que le meilleur accord est obtenu pour le modèle II (figure 4.7) pour lequel l’observation correspond à la prédiction 11 fois sur 13. Par ailleurs, la réflexion la plus intense, $[2 -2 5/2]$, est compatible avec ce seul modèle, tandis que les réflexions en désaccord, $[1 0 5/2]$ et $[2 0 5/2]$, sont les moins intenses parmi celles observées. Ces dernières peuvent s’expliquer par un faible écart entre la structure réelle et le modèle de haute symétrie. Ce dernier repose sur un parfait équilibre entre les composantes ferromagnétique et antiferromagnétique, ce qui revient à envisager une égalité de couplage d’échange en 0 et $[1/2 0 0]$. Ceci n’est pas réaliste et la structure de TbMg évolue très probablement avec la température pour s’approcher du modèle de haute symétrie au zéro absolu (références [30] et [25]).

En fin d’expérience, la variation thermique de la réflexion $[2 -2 5/2]$ a été mesurée entre 21 K et 80 K. Les spectres correspondants sont représentés sur la figure 4.10. Sachant que la température d’ordre est $T_C = 87$ K, l’intensité de la réflexion 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 fond à $T = 65,6$ K. Cette évolution rapide confirme l’origine multipolaire, plutôt que magnétique, des pics observés : en première approximation, l’intensité quadrupolaire diffractée évolue comme la puissance 4 du moment magnétique. Le léger décentrage du pic à $T = 50,5$ K peut être attribué à un léger écart du vecteur d’onde par rapport à l’étoile commensurable $\langle 1/2 0 0 \rangle$.

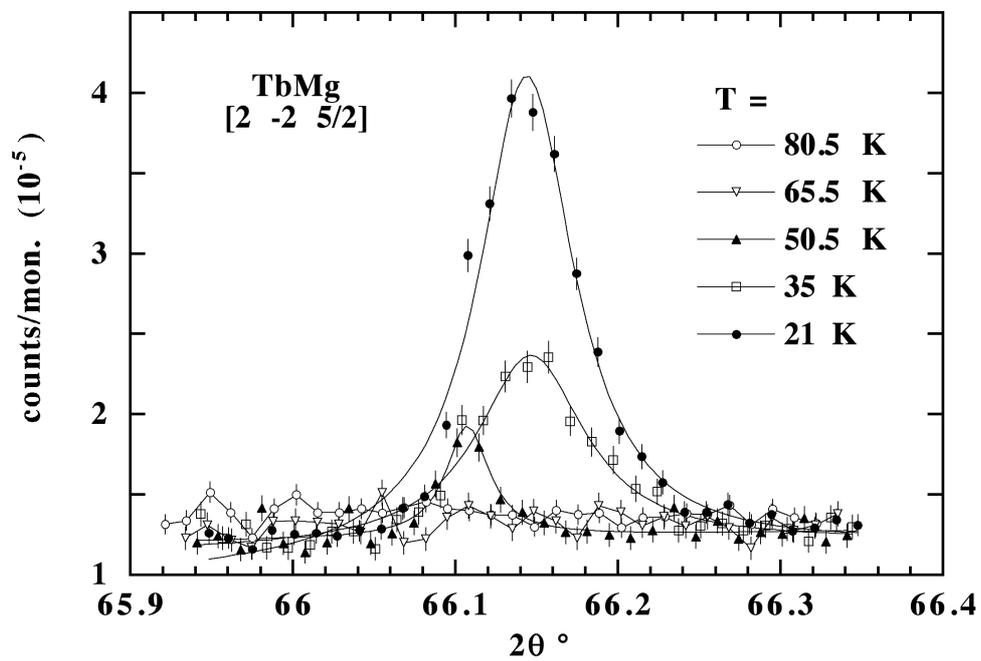


FIGURE 4.10 – Dépendance thermique du pic multipolaire [2 -2 5/2] mesuré via des scans (θ , 2θ). Pour $T = 21$ K, 35 K et 50,5 K, les tracés continus figurent des ajustements par des courbes lorentziennes.

4.2 Déplacements d'échange dans la série des RB₆

Une majorité d'éléments de la série des hexaborures de terre-rare s'ordonne antiferromagnétiquement. C'est ce qui apparaît dans le résumé du tableau 4.6, où l'on constate en outre que le vecteur d'onde magnétique $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$ y est récurrent. Ce type de vecteur est très particulier, puisqu'il ne se retrouve dans aucune autre série de composés cubiques et qu'il est l'un de ceux qui remplissent la condition (2.18), du paragraphe 2.2.1, qui permet la stabilisation de déplacements d'échange. Le fait qu'il soit si fréquent dans cette série est un indice de la formation systématique d'ondes de déplacement. Ceci constitue cependant une analyse a posteriori, puisque les premières observations de réflexions X dans GdB₆, sans rapport avec la structure CaB₆, datent de 1988 [31], bien avant la première tentative d'interprétation due à T. Kasuya [32]. Dans ce chapitre, nous commençons par particulariser le modèle des déplacements d'échange pour le vecteur d'onde magnétique $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$. Après quoi, nous présentons notre reprise de l'étude de GdB₆, d'abord expérimentalement et ensuite à la lumière du modèle des déplacements d'échange. Un second exemple est ensuite traité, TbB₆, qui démontre le caractère commun des déplacements d'échange dans la série des RB₆.

TABLE 4.6 – Etats d'ordre (AFM = antiferromagnétique, FM = ferromagnétique, AFQ = antiferroquadrupolaire), températures critiques et vecteurs d'onde dans la série des RB₆.

	Etat à basse température	Vecteurs d'onde magnétiques	Ref.
CeB ₆	AFQ T _Q = 3,3 K, AFM T _N = 2,4 K	$\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$, $\langle 1/4 \ 1/4 \ 0 \rangle$	[33, 34]
PrB ₆	AFM T _N = 6,9 K, T* = 3,9 K	$\langle 1/4-\delta \ 1/4 \ 1/2 \rangle$, $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$	[35]
NdB ₆	AFM T _N = 8,6 K	$\langle 0 \ 0 \ 1/2 \rangle$	[36]
SmB ₆	Valence intermédiaire, semiconducteur J = 0		[37]
EuB ₆	Eu ²⁺ , semiconducteur, FM T _C = 12 K	$[0 \ 0 \ 0]$	[38]
GdB ₆	AFM T _N = 16 K, T* = 11 K	$\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$	[39, 40]
TbB ₆	AFM T _N = 20 K	$\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$	[41, 40]
DyB ₆	Jahn-Teller T _Q = 32 (I), AFM T _N = 26 (II)	$\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$	[41, 42]
HoB ₆	AFM T _N = 6,1 K	$\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$	[43, 44]

4.2.1 Application aux vecteurs d'onde magnétiques $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$

a) Séries de Fourier des déplacements

D'après les analyses du chapitre 2.1, les vecteurs d'onde des déplacements associés à l'étoile antiferromagnétique $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$ sont formés par les additions deux-à-deux des membres de cette étoile, ce qui aboutit aux possibilités : $\langle 1/2 \ 1/2 \ 0 \rangle$, $\langle 0 \ 0 \ 1/2 \rangle$, $\langle 1/4 \ 1/4 \ 0 \rangle$, $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$.

La polarisation des ondes de déplacements est elle aussi prévisible. Elle dépend de l'orientation du vecteur $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$, la transformée de Fourier du gradient d'échange. Comme \mathbf{k} relève de la catégorie *e*) de vecteurs d'onde traitée au paragraphe 2.1.2 ($\mathbf{k} = [\alpha \ \alpha \ 1/2]$), on en déduit que :

$$\mathbf{G}_{[1/4 \ 1/4 \ 1/2]} = \pm j \frac{G}{\sqrt{2}} [1 \ 1 \ 0] \quad (4.1)$$

Les autres couples (\mathbf{k} , $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$) s'en déduisent immédiatement par symétrie. Le symbole \pm apparaît en raison de la définition de G comme un module, soit une quantité positive, alors que les considérations de symétrie fixent l'orientation de $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$ sans pouvoir en préciser le sens.

Partant de l'équ. (2.12) et prenant en compte l'expression ci-dessus de $\mathbf{G}_{\mathbf{k}}$, il est possible de détailler les composantes de Fourier $\delta_{\mathbf{q}}$ des ondes de déplacements associées à une structure magnétique de composantes $\mathbf{m}_{\mathbf{k}}$. En y ajoutant la condition d'une amplitude uniforme du moment magnétique (ce qui, en pratique, revient à annuler toutes les composantes de Fourier de \mathbf{m}^2 , hormis celle du centre de zone), les représentants des quatre étoiles de propagation des déplacements s'écrivent [16] :

$$\delta_{[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]} = j \frac{G}{2\sqrt{2}A\alpha} \{ (\mathbf{m}_{[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}]}^2 - \mathbf{m}_{[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}]}^2) [1\ 1\ 0] + (\mathbf{m}_{[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}]}^2 - \mathbf{m}_{[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}]}^2) [1\ \bar{1}\ 0] \} \quad (4.2)$$

$$\delta_{[\frac{1}{2}00]} = j \frac{\sqrt{2}G}{A\alpha} (\mathbf{m}_{[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}]} \cdot \mathbf{m}_{[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}]} + \mathbf{m}_{[\frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{4}]} \cdot \mathbf{m}_{[\frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{4}]}) [1\ 0\ 0] \quad (4.3)$$

$$\delta_{[\frac{1}{4}\frac{1}{4}0]} = [0\ 0\ 0] \quad (4.4)$$

$$\delta_{[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}]} = j \frac{\sqrt{2}G}{A\alpha} (\mathbf{m}_{[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]} \cdot \mathbf{m}_{[\frac{1}{2}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]}) [0\ 0\ 1] \quad (4.5)$$

Les équations qui précèdent correspondent à un choix arbitraire du signe - dans l'expression (4.1), en place du symbole \pm . Il faut bien noter que ce signe n'a aucune importance lors de l'analyse d'expériences de diffraction.

L'équation (4.4) montre que les déplacements en $\langle 1/4\ 1/4\ 0 \rangle$ s'annulent, ce qui résulte directement de l'hypothèse d'une structure magnétique à amplitude uniforme. Par référence au groupe du vecteur $[1/4\ 1/4\ 1/2]$ qui contient l'axe binaire $[1\ 1\ 0]$, cette même hypothèse impose un caractère "transversal", plutôt que "longitudinal", à l'onde propagée par $[1/4\ 1/4\ 1/2]$ (équ. (4.5)). Elle n'a pas de conséquence sur la polarisation de l'onde en $[0\ 0\ 1/2]$ qui est toujours longitudinale (équ. (4.3)), ni sur celle en $[1/2\ 1/2\ 0]$ (équ. (4.2)). Pour cette dernière, en l'absence d'autres précisions quant à la structure magnétique, la polarisation reste indéterminée, si ce n'est qu'elle doit appartenir au plan $(0\ 0\ 1)$. On peut aussi observer que des déplacements de vecteurs d'onde $\langle 1/4\ 1/4\ 1/2 \rangle$ et $\langle 1/2\ 0\ 0 \rangle$ interviennent par des produits de composantes magnétiques de vecteurs \mathbf{k} différents (c'est-à-dire qu'ils n'appartiennent pas à une paire $\{\mathbf{k}, -\mathbf{k}\}$) : de tels déplacements sont donc la signature d'une structure magnétique multi- \mathbf{k} .

b) Structures magnétiques $\langle 1/4\ 1/4\ 1/2 \rangle$

L'étoile de vecteurs d'onde magnétiques $\langle 1/4\ 1/4\ 1/2 \rangle$ possède 12 branches : traiter systématiquement les possibilités d'arrangements magnétiques à 12 composantes de Fourier n'est guère envisageable. On peut cependant par l'analyse réduire la difficulté en recherchant en priorité les solutions les plus symétriques, qui sont également les plus vraisemblables, sauf à accepter un schéma de couplages arbitrairement complexe. Les structures recherchées seront donc telles que :

- l'amplitude du moment magnétique est uniforme (voir §2.2).

- les directions des moments appartiennent à une seule famille de haute symétrie cubique (binaires, ternaires, quaternaires).

En outre, nous avons vu que la réduction d'énergie d'échange due aux déplacements repose sur la colinéarité des moments magnétiques :

- la structure est colinéaire pour minimiser l'énergie d'échange.

Afin d'envisager plus simplement ces arrangements magnétiques, il est préférable de travailler avec des composantes magnétiques réelles plutôt qu'imaginaires, c'est-à-dire au travers d'ondes évoluant en cosinus et sinus. Pour un vecteur de propagation \mathbf{k} , indissociable de $-\mathbf{k}$ pour une structure réelle, on définit donc les composantes en cosinus (C) et sinus (S) comme :

$$\begin{cases} \mathbf{m}_{\mathbf{k}_C} = \mathbf{m}_{\mathbf{k}} + \mathbf{m}_{-\mathbf{k}} \\ \mathbf{m}_{\mathbf{k}_S} = j(\mathbf{m}_{\mathbf{k}} - \mathbf{m}_{-\mathbf{k}}) \end{cases} \quad (4.6)$$

Pour un vecteur d'onde donné, par exemple $\mathbf{k} = [1/4\ 1/4\ 1/2]$, il apparaît que sur chaque site, une seule onde est non-nulle, soit celle en cosinus, soit celle en sinus. Comme il y a un maximum de 6 vecteurs d'onde différents dans cette représentation réelle, chacun pouvant propager une composante en sinus et l'autre en cosinus, chaque site fait intervenir au plus 6 composantes magnétiques. Considérant un site quelconque i , son moment magnétique \mathbf{m}_i s'exprime comme la résultante de $N \leq 6$ contributions : $\mathbf{m}_i = \pm \mathbf{m}_1 \pm \mathbf{m}_2 + \dots \pm \mathbf{m}_N$. On peut former un sous-ensemble Σ des sites du réseau où ce même jeu de N composantes s'exprime, mais avec des variations dans les combinaisons de signes. Si l'on restreint encore cet ensemble en ne retenant que les sites qui présentent la même configuration de signes, hormis celui de la $p^{\text{ème}}$ composante qui alterne + et -, les moments de cet ensemble réduit s'écrivent : $\mathbf{m}_+ = \mathbf{M} + \mathbf{m}_p$ ou $\mathbf{m}_- = \mathbf{M} - \mathbf{m}_p$. Puisque l'on recherche une structure colinéaire et à amplitude constante, on a nécessairement $\mathbf{m}_+ = -\mathbf{m}_- = \mathbf{m}$ et $\mathbf{m}_p = \mathbf{m}$. La $p^{\text{ème}}$ composante étant l'une quelconque parmi les N , ce résultat se généralise (au signe près) et toutes les composantes doivent

s'identifier à $\pm\mathbf{m}$. Cependant, ceci est impossible à concilier avec l'impératif d'un moment d'amplitude uniforme quand on envisage toutes les combinaisons de signes intervenant au sein de l'ensemble Σ . La seule solution consiste à n'avoir en chaque site qu'une composante non-nulle parmi les N :

Pour réaliser une structure colinéaire d'amplitude uniforme m , il faut que les ondes en sinus et cosinus qui y participent propagent toutes un moment égal à $\pm\mathbf{m}$ et qu'elles s'annulent toutes, sauf une, en un site donné.

(4.7)

Une fois cette condition posée, on procède ensuite par complexité croissante en commençant par envisager les situations présentant un minimum de composantes de Fourier.

Structure simple- k :

C'est la structure minimaliste envisagée au §2.2 qui est décrite par une paire de vecteurs d'onde $\{\mathbf{k}, -\mathbf{k}\}$. En un site donné, pour un vecteur d'onde $\mathbf{k} = [1/4 \ 1/4 \ 1/2]$, une seule onde est non-nulle, soit celle en cosinus, soit celle en sinus. Il suffit que ces deux composantes soient parallèles et d'amplitudes égales pour que la condition (4.7) ci-dessus soit remplie. On aura donc $\mathbf{m}_{\mathbf{k}_C} = \pm\mathbf{m}_{\mathbf{k}_S}$, le signe n'étant qu'une question de choix d'origine. Finalement, la direction des moments sera choisie pour satisfaire l'anisotropie à un ion. Conformément à l'équation (4.2) cette structure magnétique s'accompagne d'une onde de déplacements propagée par $\mathbf{q} = 2\mathbf{k} = [1/2 \ 1/2 \ 0]$ et polarisée selon $[1 \ 1 \ 0]$.

Structures double- k :

Il s'agit d'associer deux directions de propagation appartenant à l'étoile $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$, ce qui conduit à la combinaison de deux ondes en cosinus et deux ondes en sinus. En chaque site, deux parmi ces quatre contributions sont nécessairement nulles et il reste à trouver les conditions pour lesquelles une seule des deux autres est non-nulle. Ces deux contributions restantes ont des propagations différentes et il faut distinguer les associations de vecteurs d'onde n'ayant pas d'indice $1/2$ commun, par exemple : $[1/4 \ 1/4 \ 1/2]$ et $[1/4 \ 1/2 \ 1/4]$, de celles où les deux vecteurs partagent cette indice, par exemple : $[1/4 \ 1/4 \ 1/2]$ et $[1/4 \ -1/4 \ 1/2]$. Pour les premières, les deux contributions présentent, selon le site considéré, toutes les relations de phase possibles, c'est-à-dire qu'il y aura nécessairement des sites où plus d'une est non-nulle. La condition (4.7) n'est donc pas remplie et il est impossible d'obtenir une situation colinéaire à amplitude constante.

Lorsque les deux vecteurs d'onde ont en commun leur direction d'indice $1/2$, ici $\{[1/4 \ 1/4 \ 1/2], [1/4 \ -1/4 \ 1/2]\}$, les changements de signe résultant d'une translation de réseau selon celle-ci sont identiques pour toutes les composantes magnétiques. Il suffit de réaliser la condition (4.7) dans l'un des plans perpendiculaires à cette direction ($[0 \ 0 \ 1]$ dans l'exemple ci-dessus), pour qu'elle se généralise à l'ensemble du cristal.

À l'intérieur de ce plan, on peut constater que les deux vecteurs d'onde ont en commun les sites où s'annulent les composantes en cosinus, respectivement en sinus (cette distinction est visualisée sur la figure 4.11 par l'alternance des ronds blancs et noirs). On peut ainsi envisager séparément deux sous-réseaux, l'un pour les cosinus, l'autre pour les sinus. Pour chacun d'eux, une seule composante doit être active, ce qui oblige à n'avoir qu'une seule onde en cosinus et qu'une seule en sinus, propagées par deux vecteurs d'onde différents. Pour que l'ensemble réalise une structure colinéaire d'amplitude uniforme, il suffit que ces deux composantes soient parallèles et d'amplitudes égales.

Dans l'exemple d'association des vecteurs d'onde $[1/4 \ 1/4 \ 1/2]$ et $[1/4 \ -1/4 \ 1/2]$, l'un propageant une onde en sinus, l'autre en cosinus, les déplacements propagés par $[1/2 \ 1/2 \ 0]$ s'annulent (voir l'équ. (4.2)), mais il en apparaît pour les deux vecteurs d'onde $[1/2 \ 0 \ 0]$ et $[0 \ 1/2 \ 0]$ ce qui conduit à un arrangement biaxial (équ. (4.3)).

Structures triple- k et au delà :

Pour les structures mettant en jeu plus de deux vecteurs d'onde, il est impossible de n'avoir qu'une seule composante magnétique active en chaque site conformément à la condition (4.7) : il n'existe donc pas de structure magnétique colinéaire et d'amplitude uniforme.

Finalement, les combinaisons de composantes en sinus et cosinus conduisent à seulement deux structures magnétiques colinéaires à amplitude uniforme : l'une simple- k et l'autre double- k . Le détail de leurs

TABLE 4.7 – Composantes de Fourier magnétiques et de déplacements des structures antiferromagnétiques de vecteurs d'onde $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$ favorisées par les déplacements d'échange.

	Composantes magn.	Composantes dépl.	Correction champ mol.	Energie élast.
a	$m_{[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}]_c} = \mathbf{m}$ $m_{[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}]_s} = \pm \mathbf{m}$	$\delta_{[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]} = \pm \frac{G}{2\sqrt{2}A^\alpha} m^2 [1 \ 1 \ 0]$	$d\mathbf{H}_i^m = \frac{G^2}{A^\alpha} m^2 \mathbf{m}_i$	$E_d = \frac{G^2}{4A^\alpha} m^4$
b	$m_{[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}]_c} = \mathbf{m}$ $m_{[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}]_s} = \pm \mathbf{m}$	$\delta_{[\frac{1}{2} \ 0 \ 0]} = \pm \frac{G}{2\sqrt{2}A^\alpha} m^2 [1 \ 0 \ 0]$ $\delta_{[0 \ \frac{1}{2} \ 0]} = \mp \frac{G}{2\sqrt{2}A^\alpha} m^2 [0 \ 1 \ 0]$	$d\mathbf{H}_i^m = \frac{G^2}{A^\alpha} m^2 \mathbf{m}_i$	$E_d = \frac{G^2}{4A^\alpha} m^4$

composantes de Fourier apparaît dans le tableau 4.7 et elles sont représentées sur la figure 4.11. Pour chacune, on a déduit l'arrangement displacif correspondant (à partir des équations (4.2) et (4.3)), ainsi que la correction de champ moléculaire (équ. (2.17)). Cette dernière, identique pour les deux modèles, montre qu'ils ont la même énergie d'échange. Il en va de même pour l'énergie élastique du déplacement (dernière colonne du tableau 4.7) et les deux structures sont donc dégénérées dans le cadre du modèle des déplacements d'échange. Ce dernier, qui repose sur un hamiltonien d'échange isotrope, ne peut apporter aucune précision quant à la direction des moments magnétiques. Pour les besoins de la représentation, on a arbitrairement choisi sur la figure 4.11 un axe quaternaire pour les moments magnétiques. En revanche, les directions binaires des déplacements sont elles une prédiction du modèle. Les deux structures de déplacements sont cependant bien différentes, l'une étant colinéaire simple- q $[1/2 \ 1/2 \ 0]$ alors que l'autre est une biaxiale double- q $\{[1/2 \ 0 \ 0], [0 \ 1/2 \ 0]\}$.

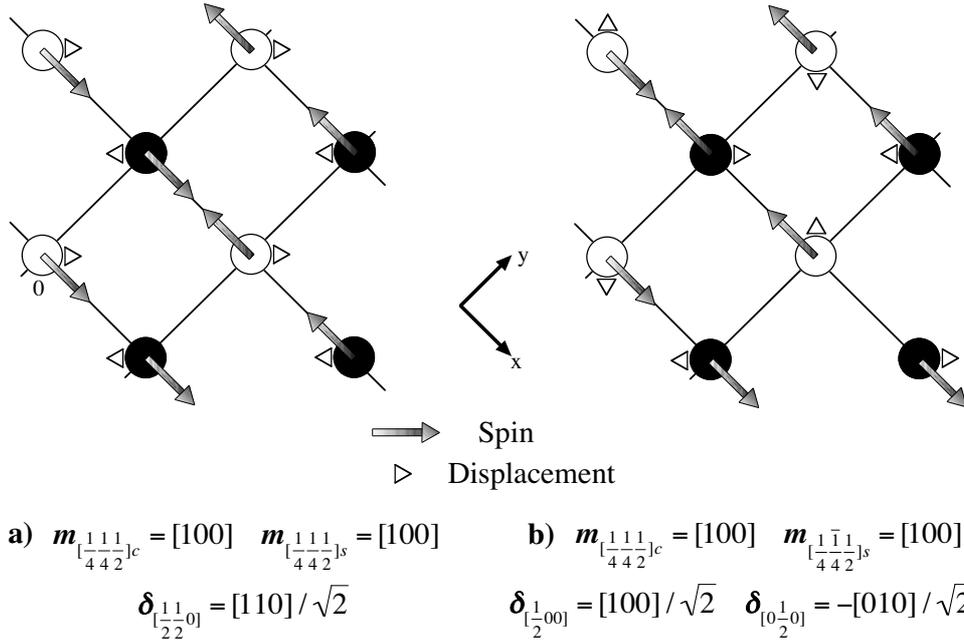


FIGURE 4.11 – Les deux types de structures magnétiques colinéaires a) et b), basées sur des vecteurs d'onde magnétiques $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$, qui sont favorisées par les déplacements d'échange. Les disques blancs ou noirs représentent, respectivement, les sites où les composantes en cosinus ou sinus s'expriment. Les déplacements sont représentés par les triangles blancs et les moments magnétiques par des flèches grises. La direction quaternaire de ces derniers est un choix arbitraire.

4.2.2 L'exemple de GdB_6

Ce composé s'ordonne antiferromagnétiquement à $T_N = 15,5$ K, selon un processus du premier ordre [45]. A cette première bizarrerie, pour un composé du gadolinium, s'ajoute celle d'une seconde transition entre phases antiferromagnétiques à $T^* = 8$ K. Etant donné la difficulté des expériences de diffraction des neutrons pour un composé marquant du gadolinium et du bore (qui, aux concentrations naturelles en isotopes, absorbent très efficacement les neutrons thermiques), il est apparu que la diffraction magnétique des rayons X (réf. [46]) pourrait constituer un moyen alternatif de détermination de la structure magnétique. Une première expérience de diffraction des rayons X sur un monocristal de GdB_6 a ainsi mis en évidence des réflexions 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 [31]. L'intensité de ces réflexions était cependant beaucoup trop importante pour pouvoir être attribuée à un phénomène de diffraction magnétique des rayons X. Il s'agissait manifestement d'une diffraction de type Thomson, due à une nouvelle périodicité de charge accompagnant l'ordre magnétique. Faute de moment orbital, il a fallu trouver d'autres degrés de liberté pour expliquer cette redistribution de la charge : T. Kasuya a le premier mis en cause un déplacement cohérent des ions Gd^{3+} (réf. [14]).

a) Expérience de diffraction des rayons X

Une nouvelle expérience (réf. [16]) a été réalisée sur la ligne ID20 de l'ESRF, dans une géométrie de diffraction horizontale. Une longueur d'onde relativement courte, $\lambda = 0,688637$ Å, 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 $4 \times 4 \times 1$ mm³, le côté exposé aux rayons X étant de 4×4 mm². Cette surface est perpendiculaire à un axe binaire $[1 1 0]$ dans ce qui suit). Le faisceau collimaté représentait lui une surface d'approximativement $0,5 \times 0,5$ mm². L'échantillon était orienté 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 χ du goniomètre. L'utilisation d'un cryostat ILL du type orange limitait beaucoup les déplacements en χ et ϕ , ce qui a imposé de travailler dans un seul plan du réseau réciproque, confondu avec l'horizontale. Cette géométrie permettait 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. Dans ces conditions, une seule matrice d'orientation, établie à $T = 1,7$ K en considérant un système cubique, a été utilisée.

Le vecteur d'onde magnétique étant du type $\langle 1/4 1/4 1/2 \rangle$, les propagations attendues pour les déplacements relèvent de quatre étoiles (cf. équ. (2.12)) : $\langle 1/4 1/4 1/2 \rangle$, $\langle 1/4 1/4 0 \rangle$, $\langle 1/2 1/2 0 \rangle$, $\langle 1/2 0 0 \rangle$. Sur cette base, nous avons constitué deux listes de réflexions qui ont été mesurées à deux températures, 1,7 et 12 K, soit dans les deux phases ordonnées. Ces collectes ont été particulièrement soignées en ce qui concerne les réflexions spéculaires du type $((2n+1)/2 (2n+1)/2 0)$. La calibration reposait sur dix réflexions du réseau primitif. Ces collectes ont été complétées par un suivi en température, depuis 1,7 K jusqu'au delà de T_N , de réflexions représentant les quatre familles envisagées. Pour chacune des réflexions, l'intensité a été déterminée par une intégration en ω suivie des corrections via les facteurs de Lorentz et de polarisation. Pour les réflexions non spéculaires, une correction d'absorption était également appliquée. Après calibration, le module du facteur de structure de chaque réflexion, en électrons par maille cristallographique, a pu être déterminé.

Mesures dans la phase basse-température :

A $T = 1,7$ K, on constate que les réflexions liées aux vecteurs d'onde $\langle 1/2 0 0 \rangle$, $\langle 1/2 1/2 0 \rangle$ et $\langle 1/4 1/4 1/2 \rangle$ ont des intensités substantielles, tandis que pour $\langle 1/4 1/4 0 \rangle$ aucun pic n'est observé dans les mêmes conditions de comptage. Cette absence de réflexions en $\langle 1/4 1/4 0 \rangle$ est attendue pour une structure magnétique d'amplitude uniforme (équ. (4.4)). Pour les réflexions associées à $\langle 1/2 0 0 \rangle$ et $\langle 1/2 1/2 0 \rangle$, les plus fortes intensités sont de l'ordre de 10^{-4} par rapport aux réflexions du réseau. Les satellites de déplacement en $\langle 1/4 1/4 1/2 \rangle$ sont plus faibles d'un ordre de grandeur. Si ceux-ci comportent en principe une contribution magnétique, elle est nettement dominée par un terme de déplacement : les intensités sont d'au moins trois ordres de grandeur supérieures à celles attendues de la diffraction magnétique et, de plus, augmentent 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 $\langle 1/2 1/2 0 \rangle$. La mesure

des réflexions $((2n + 1)/2 (2n + 1)/2 0)$, de type spéculaire, est la plus fiable : la correction d'absorption est la même pour toutes et la zone éclairée du cristal, donc la distribution en domaines, est pratiquement conservée d'une réflexion à l'autre. Ces intensités peuvent être calibrées en absolu en s'appuyant sur les réflexions spéculaires $(h h 0)$ du réseau (les effets d'extinction ont été négligés).

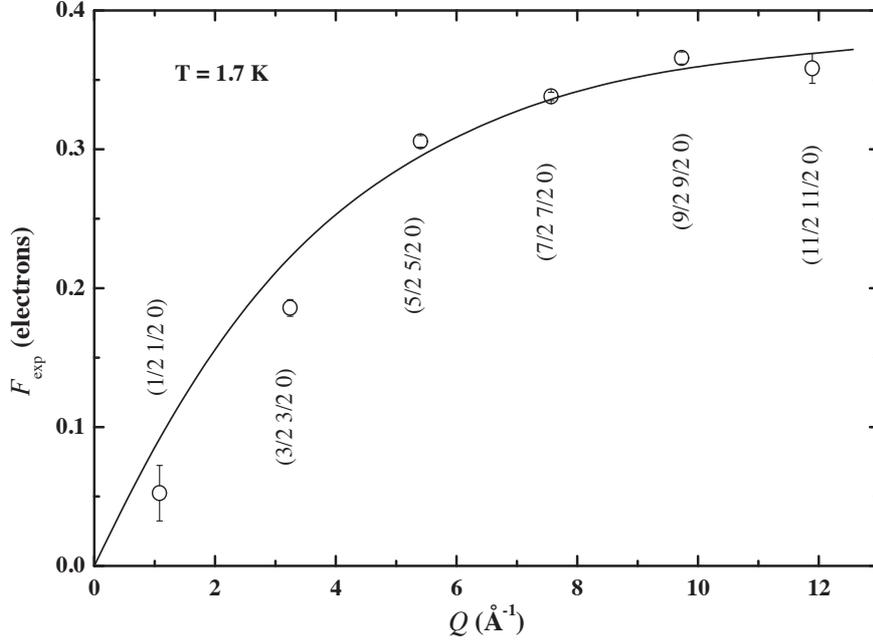


FIGURE 4.12 – Modules des facteurs de structure des réflexions $((2n + 1)/2 (2n + 1)/2 0)$ en fonction de $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ pour $T = 1,7$ K. La ligne représente un calcul, d'après l'équation (3.14).

Le facteur de structure mesuré des réflexions $((2n + 1)/2 (2n + 1)/2 0)$ est représentée en fonction de $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ sur la figure 4.12. Il semble s'annuler lorsque l'angle de diffusion tend vers zéro et culmine à une valeur d'environ 0,35 électron Thomson aux grands Q . La courbe continue représente le résultat du calcul en utilisant l'équation (3.14), c'est-à-dire dans l'approximation du premier ordre de la diffraction par une onde de déplacements. Bien que la structure de déplacements reste à ce point indéterminée, en faisant l'hypothèse d'une équipartition des domaines, on peut définir une quantité pertinente, $\delta_{\langle 1/2 1/2 0 \rangle}$, qui représente l'amplitude totale du déplacement de type $\langle 1/2 1/2 0 \rangle$ (réf. [16]). L'ajustement avec l'expérience, en considérant également des réflexions non spéculaires, permet d'évaluer ce déplacement relativement au paramètre de maille a : $\delta_{\langle 1/2 1/2 0 \rangle}/a = (8,8 \pm 0,5) \times 10^{-4}$.

La figure 4.12 montre qu'aux faibles angles de diffusion, l'expérience restitue des valeurs systématiquement inférieures au calcul. Ce désaccord peut s'expliquer par un effet d'écrantage, vraisemblablement dû aux électrons de conduction. Le caractère délocalisé de leur charge peut expliquer cette d'influence prépondérante aux faibles angles de diffusion. Les collectes en conditions non spéculaires ont également permis d'évaluer les déplacements relatifs pour les étoiles $\langle 1/2 0 0 \rangle$ et $\langle 1/4 1/4 1/2 \rangle$:

$$\delta_{\langle 1/2 0 0 \rangle}/a = (2,3 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ et } \delta_{\langle 1/4 1/4 1/2 \rangle}/a = (1,9 \pm 0,5) \times 10^{-3}.$$

Mesures dans la phase haute-température :

Les pics mesurés dans la phase basse-température (BT) ont également été mesurés au dessus de T^* , à $T = 12$ K. Les réflexions associées à $\langle 1/2 0 0 \rangle$ ont une intensité sensiblement plus forte que dans la phase BT. 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 BT. 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} fois celles de réflexions du réseau, ce qui laisse penser à une origine purement magnétique. Il n'y a donc plus trace de déplacements en $\langle 1/4 1/4 1/2 \rangle$. On constate encore l'absence de réflexions liées à l'étoile $\langle 1/4 1/4 0 \rangle$, ce qui va dans le sens d'une structure magnétique à amplitude uniforme.

On observe dans cette phase une forte intensité, donc de forts déplacements, en $\langle 1/2 0 0 \rangle$. Si la structure de déplacement est double- q ou triple- q , on peut donc s'attendre à une contribution du deuxième ordre en $\langle 1/2 1/2 0 \rangle$ par addition de deux membre de l'étoile $\langle 1/2 0 0 \rangle$. Un moyen simple de vérifier cette hypothèse est de mesurer dans cette phase HT les mêmes réflexions spéculaires $((2n+1)/2 (2n+1)/2 0)$ qu'en phase BT. D'après l'équation (3.16), on attend alors une variation en $A(Q).Q^2$ bien différente de celle en $A(Q).Q$ de la diffraction du premier ordre.

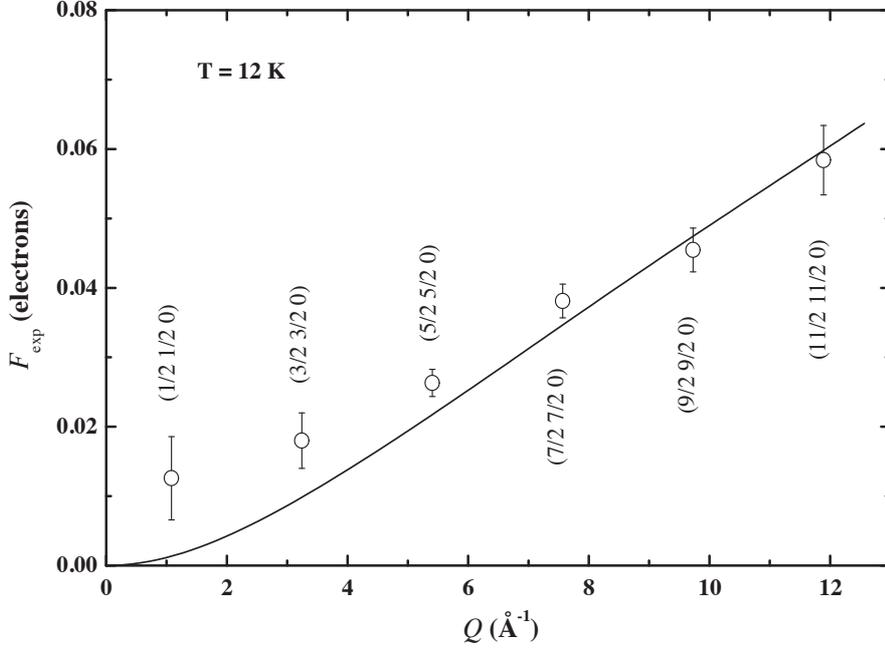


FIGURE 4.13 – Modules des facteurs de structure des réflexions $((2n+1)/2 (2n+1)/2 0)$ en fonction de $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ à $T = 1,7$ K. La ligne représente un calcul, d'après l'équation (3.16).

Les résultats tirés de la mesure des réflexions en $((2n+1)/2 (2n+1)/2 0)$ sont présentés sur la figure 4.13. On y observe effectivement un comportement en Q bien distinct de celui de la figure 4.12. L'ajustement par une amplitude calculée sur la base de l'équation (3.16) est satisfaisant, ce qui confirme qu'il s'agit d'un effet du deuxième ordre et donc que la structure de déplacements est multi- q $\langle 1/2 0 0 \rangle$. Si l'on se restreint à des modèles de déplacements de haute symétrie, il n'y a que deux structures envisageables : l'une double- q , avec des déplacements pointant selon des axes binaires, l'autre triple- q , avec des déplacements selon des axes ternaires (ces modèles coïncident avec des structures magnétiques $\langle 1/2 0 0 \rangle$ de la référence [3]). En faisant encore une hypothèse d'équipartition, on peut évaluer l'amplitude des déplacements :

$$\delta/a = (3,8 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ pour le modèle triple-}q$$

$$\delta/a = (4,0 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ pour le modèle double-}q.$$

Ces deux déterminations sont en cohérence avec la valeur de l'amplitude tirée des réflexions du premier ordre (liées à $\langle 1/2 0 0 \rangle$) : $\delta/a = (3,4 \pm 0,7) \times 10^{-3}$. L'expérience ne permet donc pas de privilégier l'une de ces deux structures de déplacements.

Variation thermique :

La variation thermique des réflexions de déplacement a été suivie au travers de trois représentants des étoiles d'intérêt : $(9/2 9/2 0)$, $(4 -4 1/2)$ et $(17/4 17/4 -1/2)$. Les facteurs de structures de ces réflexions, normalisés à 1,7 K, sont représentés sur la figure 4.14. On y remarque qu'en dessous de 10 K, les trois intensités intégrées ont un comportement similaire, ce qui confirme qu'elles sont les expressions d'un même phénomène : la diffraction au premier ordre par les ondes de déplacements de GdB_6 . Dans la phase HT, la réflexion $(4 -4 1/2)$ devient très largement dominante et diminue de façon quasi linéaire

jusqu'à la transition du premier ordre à $T_N \approx 15,2$ 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 du deuxième ordre doit varier comme la puissance quatre du déplacement, au lieu d'une puissance deux pour le premier ordre.

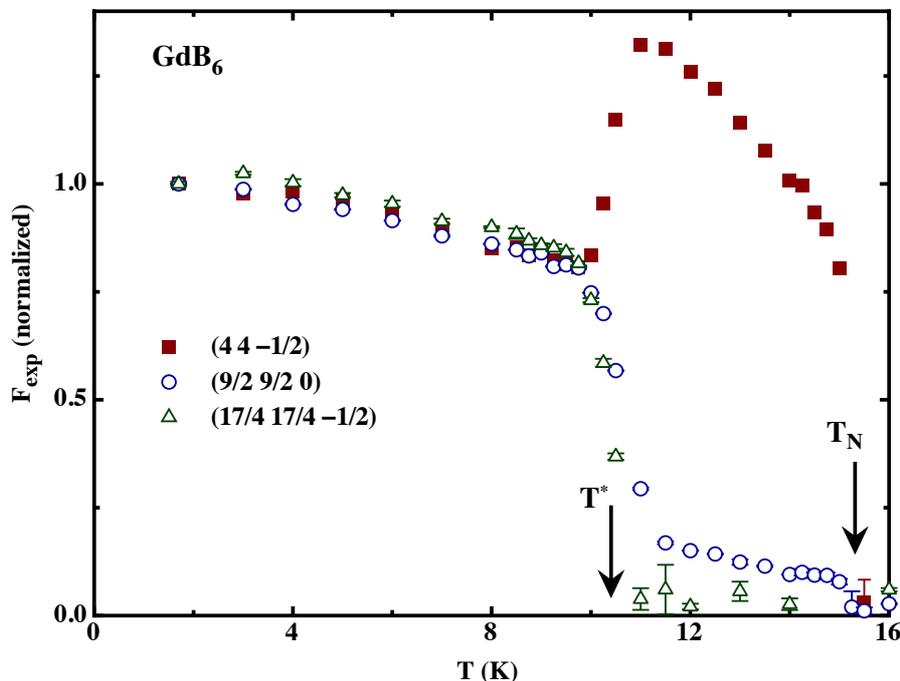


FIGURE 4.14 – Variations thermiques des facteurs de structure normalisés des réflexions $(9/2\ 9/2\ 0)$, $(4\ -4\ 1/2)$ et $(17/4\ 17/4\ -1/2)$.

b) Interprétation

La phase basse-température de GdB_6 est marquée par la présence de déplacements relevant de trois étoiles de vecteurs d'onde : $\langle 1/2\ 1/2\ 0 \rangle$, $\langle 1/2\ 0\ 0 \rangle$ et $\langle 1/4\ 1/4\ 1/2 \rangle$. Cette dernière, qui signale une structure magnétique multi- k , n'est pas compatible avec les modèles colinéaires favorisés par les déplacements d'échange (figure 4.11). Il faut donc imaginer que la structure magnétique de cette phase met en cause d'autres termes énergétiques que l'échange isotrope et le potentiel harmonique de l'atome dans sa cage. Une possibilité serait l'intervention d'une anisotropie du déplacement, ce qui pénaliserait les deux structures de la figure 4.11. Celles-ci correspondent à des déplacements selon des axes binaires alors qu'en symétrie cubique le premier ordre d'anisotropie favorise les axes ternaires ou quaternaires. Cependant, confrontés à un cristal divisé en domaines, la structure de déplacements est impossible à déterminer sur la base de nos seules mesures. D'autres expériences de diffraction seraient nécessaires, pour lesquelles la distribution en domaines serait imposée par l'application d'un champ magnétique.

Le cas de la phase haute température est heureusement plus simple : la seule étoile de vecteurs d'onde qui y intervient est $\langle 1/2\ 0\ 0 \rangle$, tandis que l'observation de réflexions du deuxième ordre en $\langle 1/2\ 1/2\ 0 \rangle$ atteste du caractère multi- q de la structure de déplacements. Ceci n'est compatible qu'avec deux modèles de déplacements de haute symétrie, double- q ou triple- q . Or, si l'on s'en réfère aux conclusions du §4.2.1, parmi les deux modèles de structures magnétiques favorisés par les déplacements d'échange, on en trouve un dont le schéma de déplacements est justement du type double- q (voir figure 4.11 *b*). De plus, la structure magnétique étant colinéaire, on comprend la forte susceptibilité magnétique de cette phase (réf. [25]). Cette structure *b*) est donc la plus vraisemblable pour la phase haute température de GdB_6 . Le fait qu'elle s'accorde avec les prédictions du modèle, au contraire de la phase basse température, peut s'expliquer par la prépondérance, près de T_N , des deux termes énergétiques pris en compte, d'échange et de déplacement.

A ces températures, les termes d'ordre supérieur, notamment l'anisotropie du déplacement, sont d'une importance relative réduite.

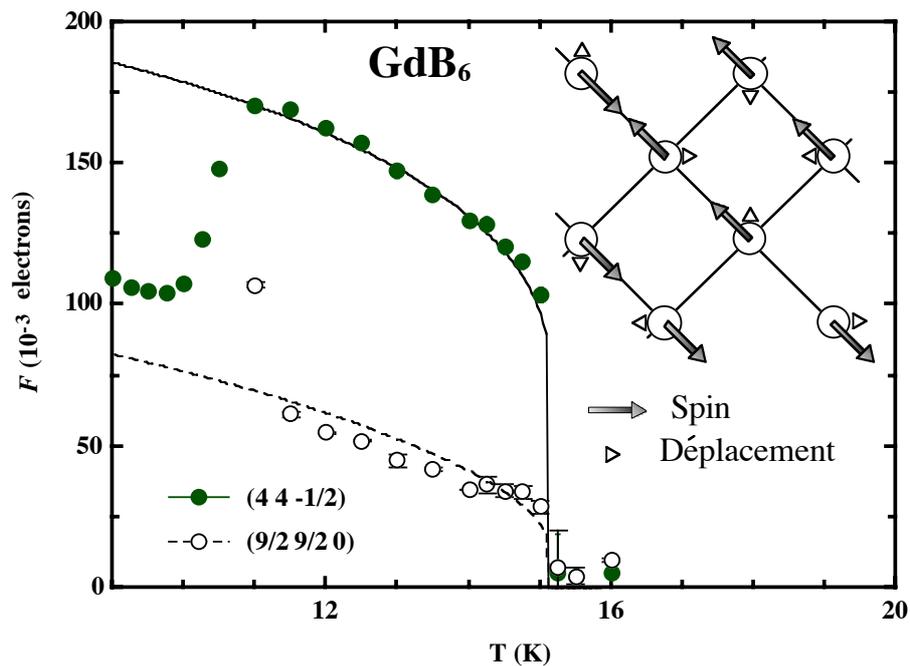


FIGURE 4.15 – Variations thermiques des facteurs de structure absolus des réflexions $(9/2\ 9/2\ 0)$, $(4\ 4\ -1/2)$ dans la phase haute-température de GdB_6 . Les courbes sont le résultat de calculs en champ moyen, d'après l'équ. (2.24), avec des valeurs $J_0 = 2,51$ K, $A^\alpha = 30270$ K/Å² et $G = 85,4$ K/Å. Les structures magnétique et de déplacement de la phase haute température sont schématisées à droite.

Des calculs en champ moyen fondés sur l'équation (2.24) et considérant une réponse de type Brillouin pour l'ion Gd^{3+} reproduisent fidèlement la variation thermique des réflexions du premier et du deuxième ordre (figure 4.15). On a, là encore, supposé une équipartition des domaines, les paramètres du calcul étant $J_0 = 2,51$ K, $A^\alpha = 30270$ K/Å² et $G = 85,4$ K/Å. La transition du premier ordre à T_N , notamment l'amplitude du saut, est bien décrite, comme l'évolution thermique des facteurs de structure du premier $(4\ 4\ -1/2)$ et du second ordre $(9/2\ 9/2\ 0)$.

4.2.3 Multipôles et déplacements dans TbB₆

Les conditions d'apparition des déplacements atomiques d'échange sont a priori réunies dans l'ensemble de la série des hexaborures de terre-rare. D'après le figure I.4, des effets d'amplitude similaires à ceux de GdB₆ peuvent être attendus pour les éléments voisins de la série, du côté des terres rares lourdes. De ce point de vue, c'est le composé TbB₆ qui est le mieux placé. Après l'étude de GdB₆, nous nous sommes donc tournés vers cet autre élément. A la différence de Gd³⁺, l'ion Tb³⁺ possède un moment orbital et l'intervention de moments quadripolaires laisse envisager des propriétés d'ordre plus complexes. Si l'on s'en tient aux phases apparaissant en champ nul, la situation paraît au contraire simplifiée : une seule phase antiferromagnétique est stabilisée en dessous de $T_N = 20$ K [47]. Les expériences de diffraction des neutrons y révèlent le même vecteur d'onde $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$ que dans GdB₆ [40]. Une différence avec GdB₆ réside cependant dans la disposition relative du vecteur d'onde et de sa composante de Fourier. Pour TbB₆, cette dernière s'aligne selon la direction de l'indice demi-entier. La direction des composantes de Fourier magnétiques est donc parfaitement définie, contrairement au cas de GdB₆ pour lequel le moment propagé est dans le plan perpendiculaire à cette direction.

a) Susceptibilités antiferromagnétiques

Comme nous l'avons vu au §3.2.1, l'étude de la susceptibilité magnétique dans la phase antiferromagnétique permet d'identifier l'abaissement de symétrie macroscopique qui survient à la transition. Nous avons donc procédé à des mesures d'aimantation sur un monocristal pour les trois directions d'application du champ $[0 \ 0 \ 1]$, $[1 \ 1 \ 0]$ et $[1 \ 1 \ 1]$ (figure 4.16). Les susceptibilités ont été déduites par la méthode d'Arrott [48] appliquée à des mesures d'aimantation à température constante pour une excursion du champ dans l'intervalle 0-8-0 Teslas.

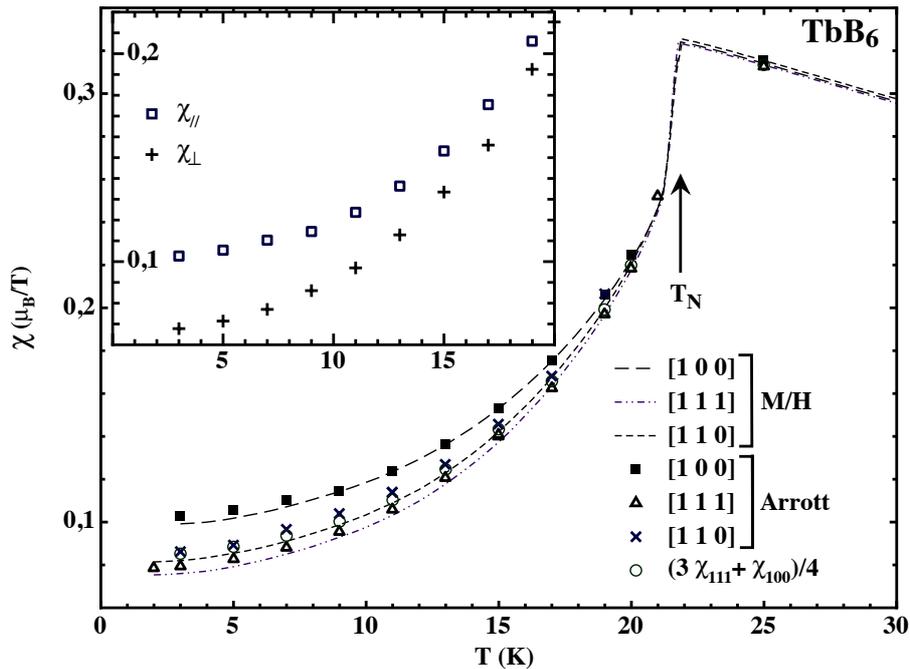


FIGURE 4.16 – Susceptibilités antiferromagnétiques d'un monocristal de TbB₆ selon trois directions d'application du champ, telles que déterminées par des tracés d'Arrott (symboles pleins) ou approchées à partir du ratio M/H (pointillés) sous 1 Tesla. L'encart donne l'évolution des susceptibilités normales quadratiques calculées à partir des relations du tableau 3.4. Les ronds ouverts représentent la susceptibilité selon $[1 \ 1 \ 0]$ déduite de celles selon $[1 \ 0 \ 0]$ et $[1 \ 1 \ 1]$ dans l'hypothèse quadratique où la susceptibilité parallèle est la plus forte.

Le dépouillement de type Arrott a été restreint à la partie en champ décroissant, de façon à pouvoir

considérer atteinte la distribution en domaines d'équilibre sur laquelle repose l'analyse du §3.2.1. On suppose qu'une fois atteinte, la distribution en domaines reste stable lorsque l'on abaisse le champ, ce qui est confirmé par l'hystérésis marqué observé sur les courbes $M(H)$ [49]. Cette stabilité de l'organisation en domaines se retrouve sur les courbes d'aimantation en champ constant mesurées sous $\mu_0 H = 1$ Tesla (courbes en pointillés de la figure 4.16) qui constituent une approximation de l'évolution thermique de la susceptibilité. Ces courbes ont été obtenues en commençant par une variation du champ à basse température de 0 à 8 Teslas, de façon à atteindre la distribution en domaines souhaitée, avant de le ramener à 1 tesla pour effectuer la variation thermique. L'approche de type Arrott, ou l'approximation via la mesure d'aimantation en champ constant, restituent toutes les deux une hiérarchie marquée des susceptibilités du type : $\chi_{001} > \chi_{110} > \chi_{111}$. Comme nous l'avons vu en §3.2.1 (tableau 3.4), une telle hiérarchie est caractéristique d'un abaissement de symétrie de mode quadratique avec $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$. Ceci est quantitativement confirmé par l'application de la relation $\chi_{110} = \frac{3}{4}\chi_{111} + \frac{1}{4}\chi_{001}$ dont le tracé (ronds ouverts sur la figure 4.16) se superpose avec celui de la détermination expérimentale directe de χ_{110} .

b) Etude de la magnétostriction spontanée

Cette étude a été effectuée sur un monocristal taillé en sphère, de diamètre 5 mm. Les mesures ont été faites pour deux collages d'échantillon. Le premier, conforme à la figure 3.6 c), a permis de relever les allongements selon un axe ternaire. Quelle que soit la direction du champ appliqué cette configuration ne restitue pas, en dessous de T_N , d'allongements relatifs supérieurs à 10^{-6} .

Il en va bien autrement pour l'autre configuration expérimentale, conforme à la figure 3.6 a), et qui est optimale dans la situation d'un abaissement quadratique de symétrie avec $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$, ainsi que l'a révélé l'analyse de l'anisotropie de la susceptibilité. L'allongement est alors mesuré selon [001], la direction du champ étant ajustable, via un angle θ , dans le plan formé par [001] ($\theta = 0^\circ$) et [100] ($\theta = 90^\circ$). Dans la phase antiferromagnétique, les effets du champ appliqué sur l'allongement prennent une amplitude spectaculaire (figure 4.17, en haut), alors même qu'aucune transition de phase n'est attendue (voir la réf. [47]). Ces effets sont donc la marque d'une évolution de la distribution en domaines. Pour un champ appliqué selon une direction quaternaire, cette évolution n'est en rien progressive et prend l'aspect d'une marche d'escalier. Une fois franchie la marche, l'augmentation du champ ne produit plus qu'une évolution uniforme, quadratique, de l'allongement. Ceci est la marque d'une magnétostriction forcée, la structure magnétique du monodomaine sélectionné se déformant sous l'action du champ.

Par ailleurs, on observe qu'une fois atteint, cet état monodomaine du cristal est maintenu lorsque le champ est ramené à zéro. Pour obtenir une autre marche d'escalier, c'est-à-dire un autre état monodomaine, il suffit d'appliquer le champ selon l'autre axe quaternaire accessible. Pour une amplitude du champ suffisante ($\mu_0 H = 6$ T pour la figure 4.17 en bas), le suivi en continu de l'allongement en fonction de l'angle restitue un spectaculaire mouvement de bascule entre ces deux états. Lorsque le champ appliqué n'atteint pas une valeur suffisante ($\mu_0 H = 3,7$ T, sur la figure 4.17), l'état monodomaine est préservé dans la rotation et seule la modulation de la magnétostriction forcée est observée.

Les allongements importants mesurés selon la direction quaternaire sont les indices supplémentaires d'un abaissement de symétrie quadratique. L'obtention manifeste d'un état monodomaine pour un champ selon une direction quaternaire confirme les conclusions tirées de l'analyse des susceptibilités antiferromagnétiques ($\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$), soit une susceptibilité maximale selon l'axe quaternaire d'une phase ordonnée quadratique. Les deux techniques, mesures de susceptibilité et de la magnétostriction, désignent donc un état ordonné de symétrie quadratique. La structure magnétique sous-jacente ne peut être de nature colinéaire, les moments magnétiques pointant selon l'axe quaternaire, car on aurait alors $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$. Ces études conjuguées des susceptibilités et de la magnétostriction antiferromagnétiques sont donc révélatrices du caractère multiaxial de la structure magnétique de TbB_6 .

On sait désormais que la phase antiferromagnétique de TbB_6 est de symétrie quadratique et qu'un état monodomaine est accessible en appliquant un champ selon un axe quaternaire. Par ailleurs, pour l'échantillon utilisé, cet état reste stable lorsque le champ est ramené à zéro. Ceci permet de mesurer le mode γ d'abaissement de symétrie dans des conditions idéales : la magnétostriction détectée (figure 4.18) est alors rigoureusement spontanée. Rappelons que dans le cas de NdMg , il était nécessaire de maintenir un champ appliqué de plusieurs Teslas pour conserver l'état monodomaine. Il se superposait donc une faible magnétostriction forcée à celle spontanée.

En utilisant la méthode du §3.2.2 appliquée aux résultats de la réf. [50], on peut estimer la constante

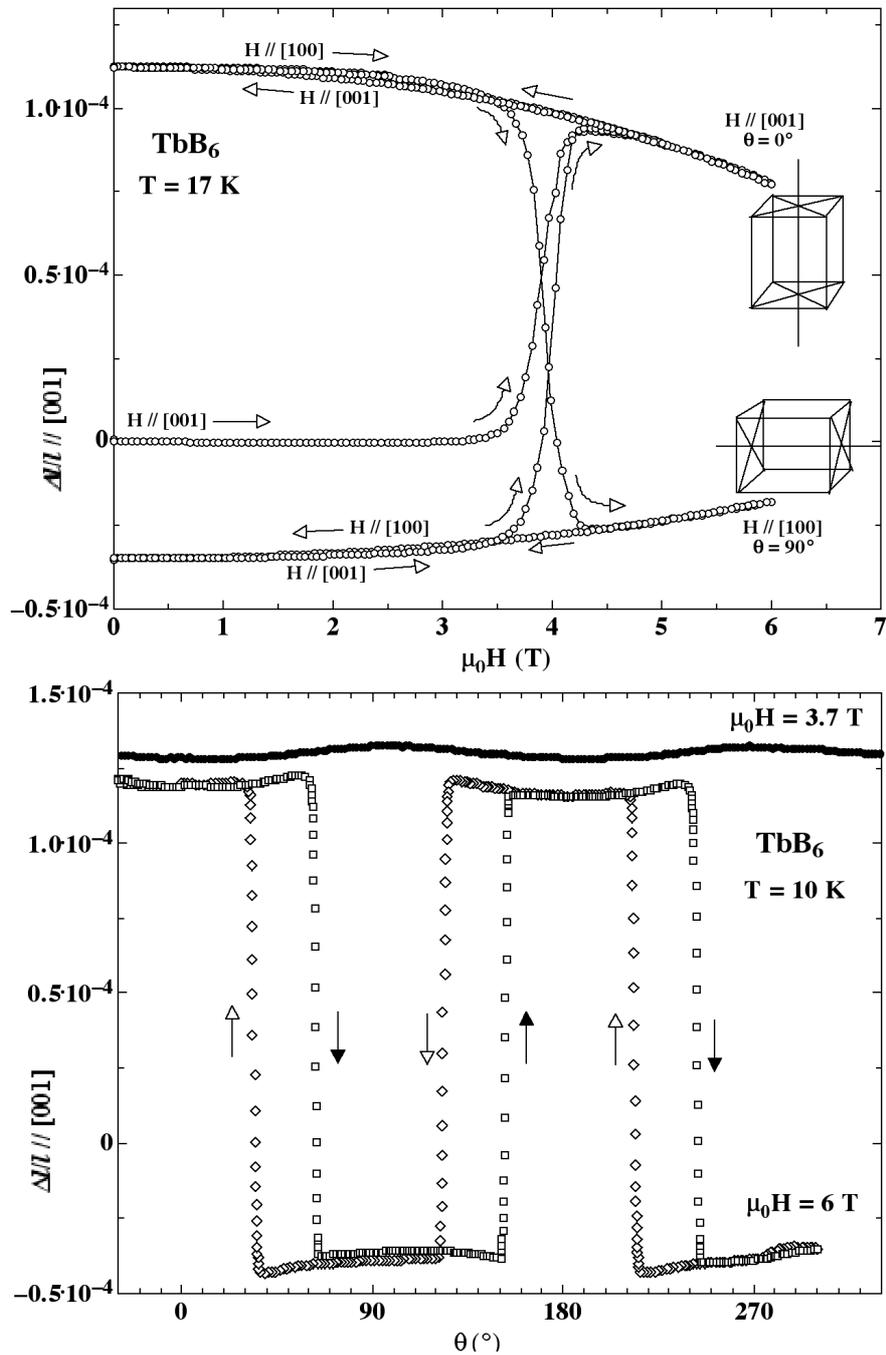


FIGURE 4.17 – Effets de magnétostriction dus à la transitions entre deux monodomains d'un monocristal de TbB₆.

Haut : Effet du champ, partant d'un état vierge (échantillon refroidi en champ nul) et en l'appliquant alternativement selon $[0\ 0\ 1]$ et $[1\ 0\ 0]$.

Bas : Variations angulaires à $T = 10$ K. Pour un champ appliqué de 6 T, on observe que le monocristal alterne entre deux domaines, d'axes quaternaires $[0\ 0\ 1]$ et $[1\ 0\ 0]$.

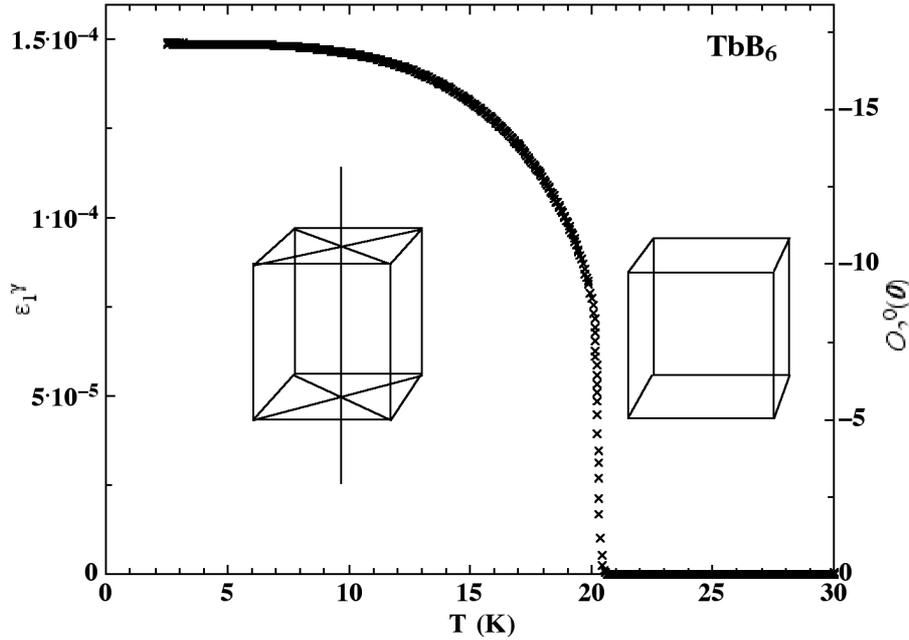


FIGURE 4.18 – Variation thermique de la magnétostriction spontanée de mode quadratique dans TbB_6 . L'échelle de droite restitue l'évolution thermique de la composante ferroquadrupolaire de $\langle O_2^0 \rangle$.

magnétoélastique $B^\gamma/C_0^\gamma = -(8,7 \pm 1,7) \times 10^{-6}$ qui est telle que $\varepsilon_1^\gamma = (B^\gamma/C_0^\gamma)O_2^0(\mathbf{o})$, où $O_2^0(\mathbf{o})$ désigne la composante de Fourier en centre de zone de $\langle O_2^0 \rangle$. Ceci permet de représenter la variation thermique de ε_1^γ parallèlement à celle de $O_2^0(\mathbf{o})$ (échelle de droite de la figure 4.18).

c) Diffraction des rayons X

Après avoir dégagé par polissage une face plane $(0\ 0\ 1)$, le même échantillon de TbB_6 a été utilisé pour des expériences de diffraction X. Celles-ci ont été réalisées sur la ligne ID10A de l'ESRF, en employant le diffractomètre en conditions de diffraction horizontale. Ce plan de diffraction contenait les directions $[0\ 0\ 1]$ (perpendiculaire à la surface de l'échantillon) et $[1\ 1\ 0]$. L'utilisation d'une courte longueur d'onde, $\lambda = 0,6632\ \text{\AA}$, permettait d'accéder à des vecteurs de diffusion d'amplitude importante. Le refroidissement était assuré par un réfrigérateur à circuit fermé permettant d'atteindre 7 K, soit nettement en dessous de la température d'ordre de TbB_6 .

A cette température de base, on a entrepris la recherche de réflexions dues à des vecteurs d'onde des types $\langle 1/2\ 1/2\ 0 \rangle$, $\langle 1/2\ 0\ 0 \rangle$, $\langle 1/4\ 1/4\ 0 \rangle$ et $\langle 1/4\ 1/4\ 1/2 \rangle$. Des intensités notables ont été observées pour des vecteurs de diffusion en rapport avec l'étoile $\langle 1/2\ 0\ 0 \rangle$ et, dans une moindre mesure, $\langle 1/2\ 1/2\ 0 \rangle$. Des réflexions nettement plus faibles, en relation avec les vecteurs d'onde $\langle 1/4\ 1/4\ 1/2 \rangle$, ont aussi été constatées, mais uniquement aux bas angles de diffusion, ce qui est la marque d'une diffusion à caractère magnétique. Pour des vecteurs de diffusion associés à $\langle 1/4\ 1/4\ 0 \rangle$, aucun écart significatif par rapport au bruit de fond n'a été détecté.

Dans le cas des satellites en rapport avec le vecteur d'onde $[0\ 0\ 1/2]$, la géométrie de l'expérience a permis de suivre leur dépendance en Q dans les meilleures conditions : c'est-à-dire pour une série de réflexions spéculaires du type $(0\ 0\ (2n+1)/2)$. Ce type de réflexions s'avère être le seul pour lequel une approche quantitative est envisageable grâce à des conditions de géométrie et de distribution en domaines semblables d'une réflexion à l'autre. Bien que l'ion Tb^{3+} possède un moment orbital, les réflexions associées aux vecteurs d'onde $\langle 1/2\ 0\ 0 \rangle$ ne peuvent s'expliquer par de la diffusion multipolaire : l'amplitude de diffusion quadrupolaire de Tb^{3+} culmine à 5×10^{-3} électrons (cf. figure 3.1) et reste de trois ordres de grandeur inférieures à ce qui est mesuré. L'évolution du facteur de structure associé vis-à-vis de Q , reproduite sur la figure 4.19, rappelle celle observée dans la phase basse température de GdB_6 pour les réflexions $((2n+1)/2\ (2n+1)/2\ 0)$, attribuées à la diffraction par des ondes de déplacements. Comme

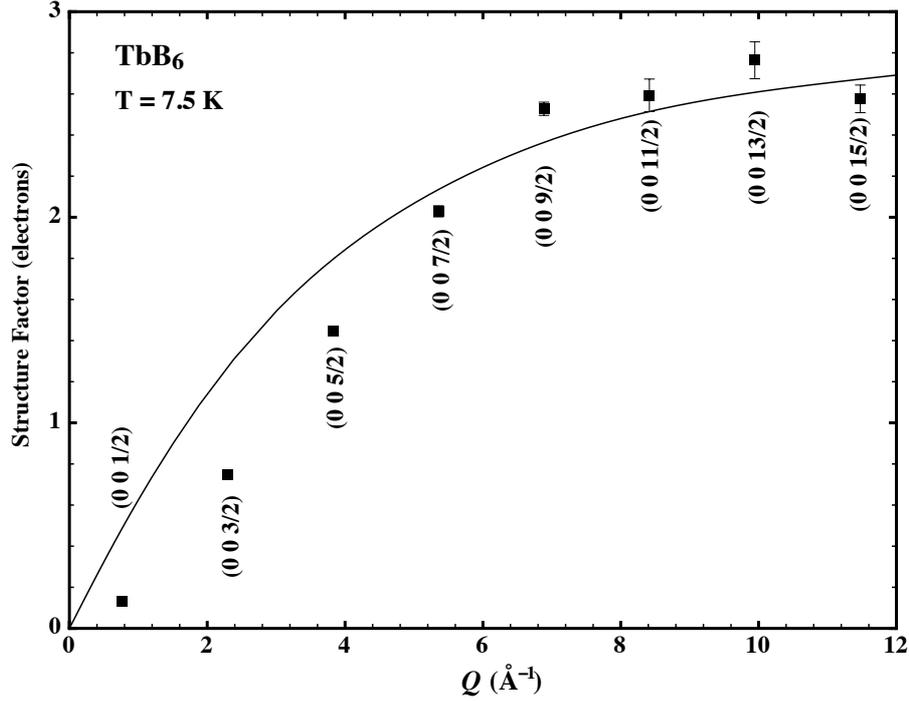


FIGURE 4.19 – Dépendance en $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ du module des facteurs de structure des réflexions $(0\ 0\ (2n+1)/2)$ à $T = 7,5\text{ K}$. La ligne est le résultat d'un calcul, d'après l'équation (3.14) du facteur de structure du premier ordre et pour une amplitude relative du déplacement en $\langle 1/2\ 0\ 0 \rangle$ égale à $\delta/a = 4,5 \times 10^{-3}$.

pour GdB_6 , une description reposant sur la diffraction au premier ordre par une onde de déplacements des ions Tb^{3+} est satisfaisante, l'ajustement produisant une valeur $\delta/a = (4,5 \pm 0,4) \times 10^{-3}$ [49] pour l'amplitude relative des déplacements en $\langle 1/2\ 0\ 0 \rangle$. L'écart aux faibles angles, par rapport au modèle considérant le seul déplacement de l'ion terre-rare, rappelle lui aussi celui observé pour GdB_6 . Il apparaît encore plus prononcé pour TbB_6 . En tentant d'améliorer notre description, par la mise en jeu d'une déformation périodique des octaèdre de bore, seules apparaissent des corrections aux grands angles de diffusion. L'écart constaté est donc plus probablement le résultat d'un écrantage de l'ion déplacé par les électrons de conduction, ce qui expliquerait sa prépondérance aux faibles angles.

En revanche, les réflexions non spéculaires associées à l'une ou l'autre des étoiles $\langle 1/2\ 0\ 0 \rangle$ et $\langle 1/2\ 1/2\ 0 \rangle$ ont une évolution erratique vis-à-vis du vecteur de diffusion Q . Des différences notables sont également observées pour des paires de réflexions équivalentes. Ces effets sont vraisemblablement le résultat de changements, en passant d'une réflexion à l'autre, dans la distribution en domaines du volume diffractant.

Pour une réflexion donnée, cette distribution apparaît cependant stable en température, ainsi que l'atteste le suivi (figure 4.20) des facteurs de structure associés à $(0\ 0\ 13/2)$ et $(0\ 1/2\ 13/2)$. On n'y observe pas d'accident particulier, mise à part la transition à T_N , qui est nettement du premier ordre. Les évolutions des deux réflexions sont pratiquement superposables, ce qui peut laisser penser à une même origine pour les deux phénomènes de diffraction. Bien que leurs intensités soient de deux ordres de grandeur inférieures à celles des réflexions associées à l'étoile $\langle 1/2\ 0\ 0 \rangle$, celles en $\langle 1/2\ 1/2\ 0 \rangle$ restent très supérieures à ce que l'on attende de la diffusion multipolaire des rayons X. A ce point, en l'absence de données quantitatives et d'une dépendance en Q bien caractérisée, l'origine des réflexions en $\langle 1/2\ 1/2\ 0 \rangle$ ne peut être identifiée sans ambiguïté.

d) Modèles de structures magnétiques

Les mesures de susceptibilité et de magnétostriction désignent un modèle de structure planaire à symétrie quadratique. Ceci est uniquement compatible avec une structure biaxiale, les deux axes appar-

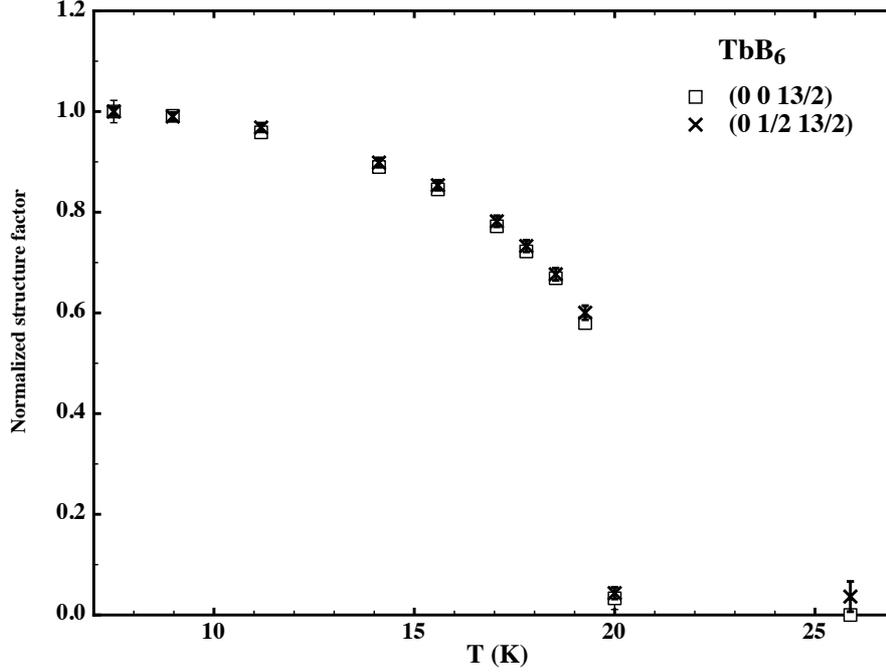


FIGURE 4.20 – Variation thermique des facteurs de structure normalisés à 7,5 K pour les réflexions (0 0 13/2) et (0 1/2 13/2).

tenant au plan de base. Compte tenu du fait que la diffraction des neutrons sur poudre montre que la composante de Fourier magnétique est selon la direction quaternaire associée à l'indice 1/2 du vecteur d'onde $[1/4 \ 1/4 \ 1/2]$ (réf. [40]), une structure planaire ne peut être obtenue que par la composition de composantes dirigées selon deux axes quaternaires différents du cube. Le troisième axe devient ainsi l'unique axe d'ordre 4 de la structure quadratique composée. Les composantes magnétiques engagées doivent donc relever de deux familles distinctes, chaque famille étant définie par un indice 1/2 commun pour ses vecteurs de propagation. Par exemple, pour obtenir une structure quadratique d'axe quaternaire $[0 \ 0 \ 1]$, les deux familles de vecteurs d'onde sont, en description réelle, $\{[1/2 \ 1/4 \ 1/4], [1/2 \ -1/4 \ 1/4]\}$ et $\{[1/4 \ 1/2 \ 1/4], [1/4 \ 1/2 \ -1/4]\}$, les directions respectives des composantes magnétiques étant $[1 \ 0 \ 0]$ et $[0 \ 1 \ 0]$. Dans ces conditions, la seule solution biaxiale de haute symétrie est celle pour laquelle les moments résultants s'alignent selon les deux directions binaires du plan de base, $[1 \ 1 \ 0]$ et $[1 \ -1 \ 0]$. Cette orientation réclame en tout site l'égalité en amplitude des contributions des deux familles. Chacune doit donc participer à la structure totale via un modèle colinéaire d'amplitude uniforme, qui coïncide avec l'un des modèles magnétiques favorisés par les déplacements d'échange (tableau 4.7). Cette association multiaxiale ne peut conduire à un minimum d'énergie dans le cadre du modèle des déplacements d'échange : d'autres termes seraient à considérer pour la justifier, notamment ceux liés aux moments quadrupolaires de Tb^{3+} .

Dans l'exemple choisi d'une structure quadratique d'axe 4 parallèle à $[0 \ 0 \ 1]$, les vecteurs d'ondes et composantes de Fourier à envisager, déduites des modèles du tableau 4.7, sont restituées dans le tableau 4.8. Les modèles a et b fournissent les composantes magnétiques selon $[1 \ 0 \ 0]$, tandis que a' et b' , qui en sont déduits via une rotation de $+\pi/2$ autour de $[0 \ 0 \ 1]$, donnent des contributions magnétiques selon $[0 \ 1 \ 0]$. Les associations strictement quadratiques sont du type $(a \otimes a')$ et $(b \otimes b')$, une translation de réseau pouvant intervenir en modifiant les signes des composantes de Fourier du tableau 4.8.

Les compositions croisées comme $(a \otimes b')$ ou $(b \otimes a')$ ne sont pas rigoureusement quadratiques. Dans le cas d'un faible écart par rapport à la symétrie idéale, on peut imaginer que ces structures passent pour quadratiques lors de mesures macroscopiques.

Chacune de ces structures composées peut être évaluée sur la base des critères de stabilité déduits des analyses théoriques du §2.2. En particulier, une structure magnétique doit être stable vis-à-vis de la

TABLE 4.8 – Vecteurs d’onde (\mathbf{k} , \mathbf{q}) et composantes de Fourier ($\mathbf{m}_{\mathbf{k}}$, $\mathbf{d}_{\mathbf{q}}$) magnétiques et displacives des contributions colinéaires de type a et b (voir le tableau 4.7) adaptées à la structure multiaxiale de TbB₆. Les modèle a' et b' sont respectivement déduits de a et b par une rotation de $+\pi/2$ autour de $[0\ 0\ 1]$. m est l’amplitude du moment magnétique total. Cette ensemble n’est pas exhaustif, mais il est représentatif, des équivalents pouvant s’en déduire par symétrie. Les alternatives de signe sont prises en compte via les symboles \pm .

a			a'		
\mathbf{k}	$\mathbf{m}_{\mathbf{k}_C}$	$\mathbf{m}_{\mathbf{k}_S}$	\mathbf{k}	$\mathbf{m}_{\mathbf{k}_C}$	$\mathbf{m}_{\mathbf{k}_S}$
$[\frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]$	$[\frac{m}{\sqrt{2}}\ 0\ 0]$	$\mp[\frac{m}{\sqrt{2}}\ 0\ 0]$	$[\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}]$	$[0\ \frac{m}{\sqrt{2}}\ 0]$	$\mp[0\ \frac{m}{\sqrt{2}}\ 0]$
\mathbf{q}	$\mathbf{d}_{\mathbf{q}}$		\mathbf{q}	$\mathbf{d}_{\mathbf{q}}$	
$[0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$	$\pm\frac{G^2}{4\sqrt{2}A^\alpha}m^2[0\ 1\ 1]$		$[\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}]$	$\pm\frac{G^2}{4\sqrt{2}A^\alpha}m^2[\bar{1}\ 0\ 1]$	
b			b'		
\mathbf{k}	$\mathbf{m}_{\mathbf{k}_C}$	$\mathbf{m}_{\mathbf{k}_S}$	\mathbf{k}	$\mathbf{m}_{\mathbf{k}_C}$	$\mathbf{m}_{\mathbf{k}_S}$
$[\frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]$	$[\frac{m}{\sqrt{2}}\ 0\ 0]$	-	$[\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}]$	$[0\ \frac{m}{\sqrt{2}}\ 0]$	-
$[\frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]$	-	$\mp[\frac{m}{\sqrt{2}}\ 0\ 0]$	$[\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}]$	-	$\mp[0\ \frac{m}{\sqrt{2}}\ 0]$
\mathbf{q}	$\mathbf{d}_{\mathbf{q}}$		\mathbf{q}	$\mathbf{d}_{\mathbf{q}}$	
$[0\ \frac{1}{2}\ 0]$	$\pm\frac{G^2}{4\sqrt{2}A^\alpha}m^2[0\ \bar{1}\ 0]$		$[\frac{1}{2}\ 0\ 0]$	$\pm\frac{G^2}{4\sqrt{2}A^\alpha}m^2[1\ 0\ 0]$	
$[0\ 0\ \frac{1}{2}]$	$\pm\frac{G^2}{4\sqrt{2}A^\alpha}m^2[0\ 0\ 1]$		$[0\ 0\ \frac{1}{2}]$	$\pm\frac{G^2}{4\sqrt{2}A^\alpha}m^2[0\ 0\ 1]$	

correction de champ moyen qu’impliquent les déplacements atomiques. Cette correction doit donc être homothétique à la structure magnétique, de façon à ce que le champ moyen soit uniformément renforcé. Pour le vérifier, il faut expliciter, à partir de l’équation (2.17), les termes de cette correction.

Appliquée aux solutions magnétiques envisageables pour TbB₆, cette condition de stabilité n’est satisfaite que par deux types de structures quadratiques du type $(b \otimes b')$, notées $(b_+ \otimes b'_+)$ et $(b_+ \otimes b'_-)$, qui ne diffèrent que par les combinaisons de signes de leurs composantes de Fourier (voir le tableau 4.9). Le type de structure décrit par $(b_+ \otimes b'_+)$ est a priori avantage par rapport à $(b_+ \otimes b'_-)$ puisqu’il correspond à une plus grande amplitude des déplacements, donc à un gain supérieur en énergie d’échange (ce qui apparaît au travers de la correction de champ moléculaire dans la dernière ligne du tableau 4.9). Les associations de type $(a \otimes b')$ ou $(b \otimes a')$ déséquilibrent les composantes de champ moyen en $\langle 1/4\ 1/4\ 1/2 \rangle$ et induisent des termes de champ moyen supplémentaires en $\langle 1/4\ 1/4\ 0 \rangle$. Les solutions de type $(a \otimes b')$ ont des corrections homogènes pour les vecteurs d’onde $\langle 1/4\ 1/4\ 1/2 \rangle$, mais sont également responsables de l’apparition de termes de champ moyen en $\langle 1/4\ 1/4\ 0 \rangle$.

On est ainsi amené à proposer pour TbB₆ la structure du type $(b_+ \otimes b'_+)$, qui concilie au mieux les expériences et la description théorique du phénomène des déplacements d’échange. Cette structure, représentée à gauche sur la figure 4.21, est biaxiale pour les moment magnétiques, qui adoptent des directions binaires $[\pm 1\ \pm 1\ 0]$ d’un même plan de base, et quadriaxiale pour les déplacements qui se développent selon des directions de plus basse symétrie $[\pm 1\ \pm 1\ \pm 2]$. Les vecteurs d’onde des déplacements sont les trois membres de l’étoile $\langle 1/2\ 0\ 0 \rangle$, ce qui s’accorde avec les observations faites en diffraction des rayons X. Les autres pics de diffraction, observés pour des vecteurs de diffusion équivalents à l’étoile $\langle 1/2\ 1/2\ 0 \rangle$, seraient alors à mettre au compte d’un phénomène de diffusion au deuxième ordre par l’étoile $\langle 1/2\ 0\ 0 \rangle$, comme cela a déjà été constaté pour GdB₆. Ils ne peuvent, en tout cas, être attribués à une diffusion multipolaire. En effet, cette structure $(b_+ \otimes b'_+)$ retenue pour TbB₆ induit, outre le terme ferroquadrupolaire O_2^0 , des composantes antiferroquadrupolaires de type P_{xy} pour la seule étoile de vecteurs d’onde $\langle 1/4\ 1/4\ 0 \rangle$. Un moyen de compensation du handicap de la structure $(b_+ \otimes b'_-)$ (figure 4.21 à droite), en matière d’énergie d’échange, serait d’introduire une anisotropie du déplacement atomique. Dans ce cas, les directions de basse symétrie $\langle 1\ 1\ 2 \rangle$ adoptées par les déplacements pour $(b_+ \otimes b'_+)$ peuvent se retrouver énergétiquement pénalisées par rapport aux directions binaires de $(b_+ \otimes b'_-)$. Cette seconde structure n’est cependant pas plus en mesure que $(b_+ \otimes b'_+)$ d’expliquer les satellites de diffraction X associés à $\langle 1/2\ 1/2\ 0 \rangle$, sauf à encore les envisager comme le résultat d’une diffraction du deuxième ordre.

TABLE 4.9 – Description de Fourier des modèles quadratiques stables, $b_+ \otimes b'_+$ et $b_+ \otimes b'_-$, obtenus par la composition de modèles issus du tableau 4.8. La dernière ligne donne l'expression de la correction de champ moléculaire au site i .

	$b_+ \otimes b'_+$		$b_+ \otimes b'_-$	
\mathbf{k}	$\mathbf{m}_{\mathbf{k}_C}$	$\mathbf{m}_{\mathbf{k}_S}$	$\mathbf{m}_{\mathbf{k}_C}$	$\mathbf{m}_{\mathbf{k}_S}$
$[\frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$	$[\frac{m}{\sqrt{2}} 0 0]$	-	$[\frac{m}{\sqrt{2}} 0 0]$	-
$[\frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$	-	$-[\frac{m}{\sqrt{2}} 0 0]$	-	$-[\frac{m}{\sqrt{2}} 0 0]$
$[\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{4}]$	$[0 \frac{m}{\sqrt{2}} 0]$	-	$[0 \frac{m}{\sqrt{2}} 0]$	-
$[\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{4}]$	-	$-[0 \frac{m}{\sqrt{2}} 0]$	-	$[0 \frac{m}{\sqrt{2}} 0]$
\mathbf{q}	$\mathbf{d}_{\mathbf{q}}$		$\mathbf{d}_{\mathbf{q}}$	
$[\frac{1}{2} 0 0]$	$\frac{G^2}{4\sqrt{2}A\alpha} m^2 [1 0 0]$		$-\frac{G^2}{4\sqrt{2}A\alpha} m^2 [1 0 0]$	
$[0 \frac{1}{2} 0]$	$-\frac{G^2}{4\sqrt{2}A\alpha} m^2 [0 1 0]$		$-\frac{G^2}{4\sqrt{2}A\alpha} m^2 [0 1 0]$	
$[0 0 \frac{1}{2}]$	$\frac{G^2}{4\sqrt{2}A\alpha} m^2 [0 0 2]$		0	
$d\mathbf{H}_i^m$	$\frac{3}{4} \frac{G^2}{A\alpha} m^2 \mathbf{m}_i$		$\frac{1}{4} \frac{G^2}{A\alpha} m^2 \mathbf{m}_i$	

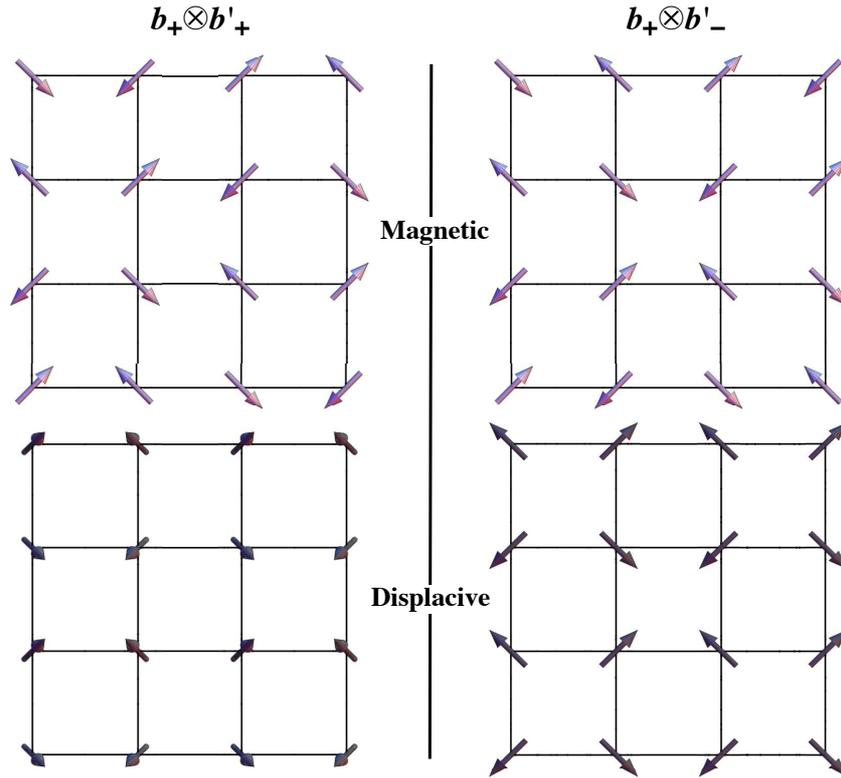


FIGURE 4.21 – Modèle quadratiques stables, $b_+ \otimes b'_+$ et $b_+ \otimes b'_-$, de l'état antiferromagnétique de TbB_6 sous l'aspect magnétique (partie haute) et displacif (partie basse). Pour le modèle $b_+ \otimes b'_+$, les plans magnétiques sont empilés selon une séquence (+ + - -) le long de l'axe quaternaire, alors que pour $b_+ \otimes b'_-$ les moments de plans successifs forment un angle de $\pi/2$. Les déplacements de $b_+ \otimes b'_+$ sont en dehors des plans et dirigés selon des axes de type $\langle 112 \rangle$.

Conclusion

Deux types d'ordres conjugués à l'antiferromagnétisme d'un système cubique de terre rare ont été étudiés : l'ordre des multipôles électriques $4f$ et celui des déplacements des ions magnétiques. Pour comprendre l'influence de ces modes de redistribution de la charge sur les propriétés de l'état antiferromagnétique, nous avons développé des modèles spécifiques décrivant leur relation avec le magnétisme. Traités en champ moyen, ceux-ci rendent compte d'une bonne part des phénomènes observés lors de la caractérisation des états d'ordre par des mesures magnétiques, de magnétostriction et de diffraction des rayons X.

Nous espérons avoir en particulier éclairci comment ces aspects multipolaires et displacifs contribuent à la levée de la dégénérescence de l'état antiferromagnétique et déterminent la stabilisation d'une structure antiferromagnétique particulière en dessous de T_N .

Pour une structure antiferromagnétique donnée, les couplages de paires entre quadripôles $4f$ introduisent un terme énergétique qui dépend du motif quadripolaire formé. La structure magnétique la plus stable est celle qui correspond à la périodicité quadripolaire favorisée par ces couplages.

Dans le cas des déplacements atomiques, nous avons montré que c'est par l'abaissement de l'énergie d'échange qu'ils peuvent intervenir, lorsque le coût élastique du déplacement est faible. Les systèmes constitués de cages surdimensionnées qui enferment un ion magnétique sont donc propices à ce phénomène. L'influence de ces déplacements d'échange va au delà d'une simple levée de la dégénérescence de l'état antiferromagnétique, puisqu'ils sont capables d'imposer un vecteur d'onde magnétique différent de celui de l'optimum du couplage RKKY.

Le volet expérimental de nos études a inclus le développement d'outils et méthodes adaptés à l'investigation de ces redistributions de charge. Pour les étudier au niveau microscopique, par le biais de la diffraction X, un formalisme en opérateurs de Stevens de la diffusion Thomson multipolaires par un ion $4f$ a été développé. Mis à l'épreuve sur des structures magnétiques multiaxiales, il démontre que l'étude quantitative directe d'un arrangement antiferroquadripolaire est possible lorsque l'on dispose d'une source intense de rayons X.

D'un point de vue macroscopique, nous nous sommes penché sur les conséquences en termes de striction de l'ordre antiferromagnétique. En raison du couplage des quadripôles $4f$ avec le réseau cristallin, la magnétostriction spontanée de l'état antiferromagnétique est révélatrice de l'arrangement ferroquadripolaire qu'il impose.

Pour surmonter les difficultés posées par la décomposition du monocristal en domaines lors des mesures de magnétostriction, nous avons été forcé d'introduire une étude systématique de l'anisotropie de la susceptibilité de l'état ordonné. En plus d'identifier l'abaissement de la symétrie macroscopique, quadratique ou rhomboédrique, qui survient à T_N , elle rend possible la sélection d'un état monodomaine par l'application d'un champ. Cette détermination de l'anisotropie antiferromagnétique est donc d'utilité générale pour toutes les expérimentations sur monocristal.

Troisième partie

PERSPECTIVES

Chapitre 5

Atomes magnétiques en cage et phénomènes d'ordre

Nous souhaitons élargir la thématique abordée lors de nos études des hexaborures de terre-rare en envisageant l'intervention des déplacements atomiques dans d'autres contextes. Il s'agira d'étudier des systèmes qui partagent avec les RB_6 la particularité cristallographique qui facilite les déplacements : une structure constituée de cages surdimensionnées enfermant des ions terre-rare. Comme dans les hexaborures, ces déplacements pourraient y intervenir de façon déterminante vis-à-vis de l'état d'ordre magnétique, mais leur influence sur d'autres types d'ordre à caractère non-magnétique (effet Jahn-Teller déplacé) est aussi envisagée.

Afin de disposer d'échantillons monocristallins de haute qualité, ces études nécessiteront une étape importante d'élaboration et cristallogénèse. Certains composés prometteurs ont déjà été synthétisés par d'autres équipes, mais nous souhaitons aussi en découvrir de nouveaux, notamment des skuttérudites remplies et des clathrates à base de Si et Ge. Les échantillons synthétisés seront caractérisés par un ensemble de techniques, macroscopiques et microscopiques. Après les caractérisations macroscopiques standards sur polycristal, destinées à mettre en évidence les états d'ordre et à préciser la situation de l'ion $4f$ à l'état paramagnétique, nous procéderons à des études sur monocristal en utilisant des techniques de magnétométrie de haute sensibilité. Ces investigations nous permettront de préciser les propriétés des états d'ordre, définissant notamment leur anisotropie, selon la méthodologie présentée dans ce manuscrit. Cette approche sera facilitée grâce au développement d'un nouvel instrument de laboratoire spécialement conçu pour l'analyse de l'anisotropie de la susceptibilité magnétique des états ordonnés.

Ces études macroscopiques seront suivies d'investigations par diffraction qui permettront de préciser au niveau microscopique l'organisation magnétique et cristallographique des états ordonnés : d'abord par diffraction des neutrons sur poudre, ensuite, par diffraction des rayons X (synchrotron) sur monocristal et sous champ magnétique.

Afin de préciser les caractéristiques (champ cristallin, spectre d'oscillateur) de l'acteur quantique élémentaire constitué par l'ion dans sa cage, des techniques de spectroscopie, neutronique et Raman, seront également mises en oeuvre. La connaissance de ces caractéristiques, ainsi que celle des arrangements microscopiques, ouvrira la voie à une modélisation de ces états d'ordre à ondes de déplacements.

5.1 Influence des déplacements

5.1.1 Modification des couplages de paires

La possibilité d'un déplacement aisé de l'ion terre-rare peut être mise à profit pour diminuer l'énergie d'une interaction de paires qui est toujours dépendante de la distance. C'est ce mode d'intervention du déplacement qui est observé dans l'état antiferromagnétique des hexaborures de terre rare. C'est alors le couplage d'échange indirect RKKY qui est modifié par les déplacements relatifs des ions terre-rare, ce qui conduit à la formation, simultanément avec la structure magnétique, d'une structure de déplacements (figure 5.1, ci-dessous). Ce mécanisme n'a pas de raison de se limiter à la série des RB_6 hexaborures et nous essaierons d'en trouver des exemples parmi d'autres séries de composés à cages.

Même si les termes d'échange RKKY sont le plus souvent dominants, d'autres types de couplages de paires peuvent s'exprimer dans les composés intermétalliques de terre-rare et, aux basses températures, conduire à des états ordonnés spécifiques. Les plus souvent évoqués, particulièrement dans les systèmes $4f$ à symétrie cubique, sont les couplages quadrupolaires qui engagent la dégénérescence d'orbite, mais pas celle de spin. Ils peuvent, par analogie avec l'antiferromagnétisme, conduire à la formation d'états antiferroquadrupolaires. Ceux-ci pourront gagner en énergie par le biais d'ondes de déplacements, d'autant plus que la levée de la dégénérescence orbitale peut être assistée par l'abaissement de symétrie qu'induit le déplacement (voir le paragraphe suivant).

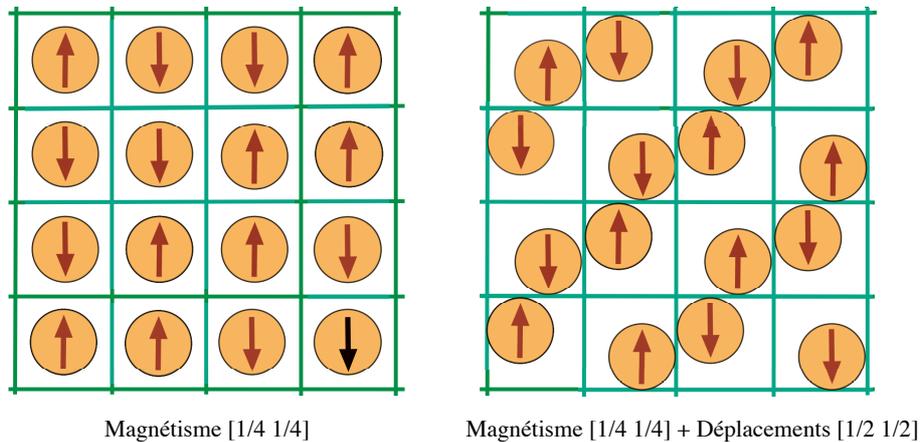


FIGURE 5.1 – Illustration des conséquences, en termes de déplacements atomiques, d'une structure magnétique brisant la symétrie d'inversion. L'exemple est ici celui d'une structure magnétique colinéaire de vecteur d'onde $[1/4 1/4]$ (à gauche) et de son associée de déplacements propagée par $[1/2 1/2]$ (à droite).

5.1.2 Effets reliés à la dégénérescence d'orbite

Pour les ions $4f$ de moment $L \neq 0$, la décomposition du multiplet fondamental par un champ cristallin cubique produit des niveaux qui ne réalisent pas tous le minimum de dégénérescence de Kramers. La dégénérescence orbitale qui subsiste peut être levée par l'abaissement de symétrie qu'induit un déplacement de l'ion $4f$. Dès lors qu'il est décentré dans sa cage, il n'est plus dans un environnement de symétrie cubique, ce qui se traduit par l'émergence de termes d'ordre 2 dans son hamiltonien de champ cristallin. Un déplacement selon une direction quaternaire est ainsi formellement équivalent à un abaissement de symétrie quadratique, tandis qu'un déplacement selon un axe ternaire revient à un abaissement de type rhomboédrique. Ces modes d'abaissement de symétrie sont invoqués pour décrire les propriétés magnétoélastiques des systèmes cubiques [5]. Ils permettent notamment d'expliquer l'effet Jahn-Teller coopératif qui nécessite une déformation d'ensemble du cristal pour que soit abaissée la symétrie de chacun des sites de terre rare. Cet effet dépend donc de l'élasticité du réseau : si ce dernier est trop dur, la température de la transition structurale associée peut-être repoussée jusqu'à 0 K. Dans le cas d'un ion $4f$ au large dans sa cage, on comprend que cet obstacle élastique peut être considérablement abaissé. On peut donc s'attendre à un effet Jahn-Teller associé à un déplacement de l'ion magnétique, d'abord sous une forme individuelle. En abaissant la température, l'ion tendra à se décentrer en se déplaçant de façon préférentielle selon la famille de directions, quaternaire ou ternaire, qui lève la dégénérescence de son multiplet fondamental de champ cristallin. Ceci devrait d'abord se manifester sous la forme d'une anisotropie du déplacement de l'ion, qui s'ajouterait à celle due à l'encombrement cubique (électrons et ions) de son environnement. En refroidissant le système, le minimum d'énergie de l'ion pourrait se trouver décalé selon les directions favorisées. S'il occupe, en succession au cours du temps, différentes positions décentrées, équivalentes par symétrie, il s'agira alors d'une forme d'effet Jahn-Teller dynamique (voir la figure 5.2). Plus communément évoqué pour des systèmes d'ions $3d$ [51], cet effet dynamique a été proposé pour expliquer les bizarreries de schéma de champ cristallin de certains composés du cérium

[52, 53]. En abaissant encore la température, on peut imaginer de "figer" l'ion dans son écart selon l'une de ces directions préférentielles. Si les ions se figent ainsi indépendamment les uns des autres, on formera ainsi un verre Jahn-Teller (figure 5.2, deuxième à partir de la droite). Cependant, comme l'on peut imaginer divers canaux d'interaction reliant les déplacements d'ions $4f$ voisins (couplage d'échange quadrupolaire via les e^- , effets électrostatiques "directs" ...), on peut aussi envisager une situation d'ordre (cristal Jahn-Teller, à droite sur la figure 5.2) donnant lieu à la formation d'une structure bien précise de déplacements. Cet ordre serait à la fois antiferroquadrupolaire et displacif, mais non magnétique. Evidemment, cela ne peut se concevoir que dans des situations où les interactions d'échange entre spins sont affaiblies et laissent une possibilité d'expression aux mécanismes orbitaux.

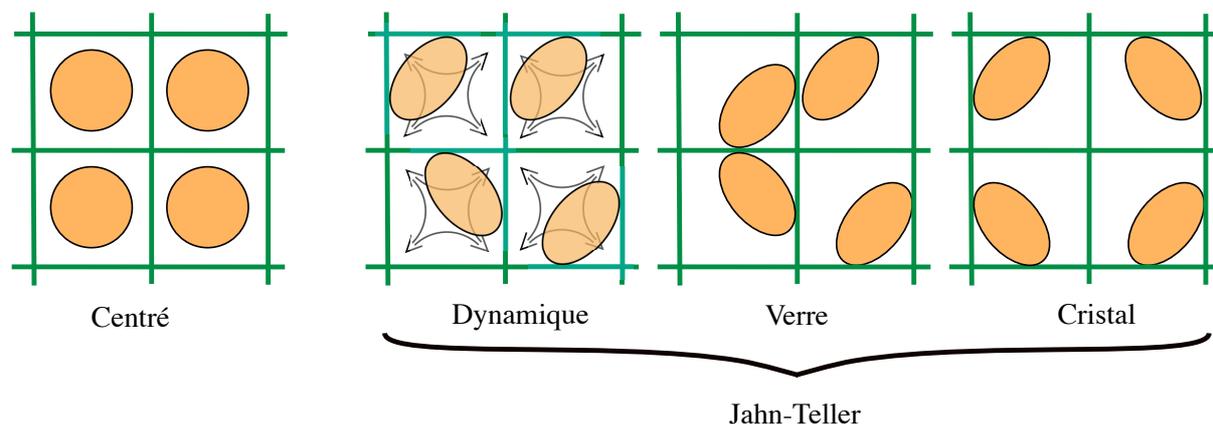


FIGURE 5.2 – Schémas décrivant les possibilités d'effet Jahn-Teller envisageables lorsque l'on considère les déplacements des ions $4f$ dans leurs cages. L'ovale figure la déformation de la couche $4f$ qui survient consécutivement au déplacement et donc à la levée de la dégénérescence orbitale.

5.2 Systèmes prometteurs

Pour que le déplacement de l'ion magnétique puisse jouer un rôle déterminant aux températures relativement basses, où interviennent les phénomènes d'ordre, il doit être énergétiquement peu coûteux. C'est une condition réalisée pour des composés métalliques dont la cristallographie comporte la formation de cages accueillant l'hôte magnétique. La frontière distinguant les composés à cage de ceux plus "classiques" n'est pas simple à dessiner. Du fait de la contraction des lanthanides, elle peut même se déplacer au sein d'une série, les terres-rares lourdes possédant plus de latitude de déplacement en raison d'un plus petit rayon ionique. L'argument le plus immédiat est d'ailleurs celui de la place disponible pour l'hôte magnétique lorsque l'on considère les rayons ioniques des espèces en présence, pour les paramètres de maille déterminés. Parmi les systèmes cubiques présentant le plus nettement ces propriétés de cristallographie, les séries les plus notables sont :

- Les hexaborures de terre-rare : RB_6 , groupe d'espace $Pm\bar{3}m$.
- Les skuttérudite remplies : RT_4X_{12} (R = Terre Rare, T = Fe, Ru, et Os, X = P, As, et Sb), groupe d'espace $Im\bar{3}$.
- Les dodécaborures de terre-rare : RB_{12} de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.
- Certains clathrates de Si et Ge, tels $R_3Pd_{20}Ge_6$ également en $Fm\bar{3}m$.

5.2.1 Les hexaborures de terre-rare

La série des hexaborures de terre-rare a nourri de nombreuses études de physique du solide, d'abord en rapport avec les propriétés d'émission thermoélectronique de ces matériaux. Le développement des techniques d'élaboration a ensuite permis des études magnétiques sur monocristaux. Ces études sont déséquilibrées dans leur répartition en faveur de CeB_6 . Ce composé concentre des caractères intrigants,

que ce soit sous l'aspect réseau Kondo ou sous celui d'un ordre supposé antiferroquadrupolaire [5,6]. Les autres éléments de la série sont nettement moins étudiés, particulièrement du côté des terres-rares lourdes. Ce "désintérêt" est aussi la marque des difficultés de cristallogenèse rencontrées pour les éléments au-delà de GdB₆. Néanmoins, les progrès accomplis en cristallogenèse ont permis la synthèse de monocristaux à base de terres-rares lourdes jusqu'à HoB₆.

A l'exception de EuB₆, tous ces systèmes présentent un état d'ordre antiferromagnétique. Le vecteur d'onde antiferromagnétique $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$, une singularité parmi les composés antiferromagnétiques cubiques, est commun à tous les éléments de la série hormis NdB₆. En outre, pour les terres-rares lourdes, la transition magnétique est systématiquement du premier ordre. Nos expériences de diffraction des rayons X, appliquées à GdB₆ et TbB₆, montrent que l'ordre antiferromagnétique coïncide avec la formation d'ondes de déplacements. L'introduction d'une correction d'échange associée au déplacement permet, entre autres, de rendre compte de la transition du 1^{er} ordre dans GdB₆ [16] et de la récurrence du vecteur d'onde magnétique $\langle 1/4 \ 1/4 \ 1/2 \rangle$ [49]. Ce dernier constitue en soi une signature de l'association des déplacements avec l'antiferromagnétisme dans cette série de composés. Pour l'heure, les seuls éléments où la présence d'ondes de déplacements a été recherchée et constatée sont GdB₆ et TbB₆.

5.2.2 Les skuttérudites remplies

Les skuttérudites remplies constituent une famille de composé cubiques dont la cristallographie est une variante de l'archétype CoAs₃. Cette structure offre une cage dont les dimensions sont adaptées à l'accueil d'un ion lanthanide [54]. La formule générale devient ainsi RT₄X₁₂, les composés les plus fréquemment synthétisés répondant à la composition : R = terre-rare, T = Fe, Ru, ou Os, X = P, As, ou Sb.

Les investigations de ces systèmes se sont d'abord portées sur leurs propriétés thermoélectriques, puis des études plus fondamentales se sont développées à basse température. Il en ressort une grande variété de phénomènes d'ordre et de propriétés de transport : supraconductivité, ordres magnétiques, état semi-conducteur ou métallique, fermions-lourds, transition métal-isolant, ordres multipolaires. La plupart des ordres magnétiques qui y ont été observés sont ferromagnétiques et ne peuvent engager de déplacements atomiques. Les exceptions antiferromagnétiques, pour lesquelles des déplacements statiques sont envisageables, sont TbRu₄P₁₂ (double transition à T_N = 22 K et T₁ = 10 K) et GdRu₄P₁₂ (T_N = 22 K) [55]. Un autre système intéressant pourrait être PrFe₄P₁₂ qui est rapporté comme antiferroquadrupolaire (ou antiferromagnétique) en dessous de T = 6,2 K [56]. Cet état d'ordre non-élucidé dans un système de praséodyme peut laisser envisager un effet Jahn-Teller déplacé.

Nous envisageons de nous tourner également vers la synthèse de nouvelles skuttérudites remplies à base de X = Si, Ge et T = Pd, Pt. Quelques études de systèmes de formule RPt₄Ge₁₂ montrent que de telles structures peuvent être stables et accueillir des ions terre-rare trivalents [57]. A notre connaissance, il n'y a eu jusqu'ici aucune étude d'un tel système sur monocristal.

5.2.3 Les dodécaborures de terre-rare

Les dodécaborures de terres-rares sont d'autres systèmes où un réseau d'atomes de bore peut enfermer des ions lanthanides. Jusqu'à présent, seuls les composés à base de terres-rares lourdes, du terbium à l'ytterbium ont pu être synthétisés [58]. Des monocristaux ont été obtenus par fusion de zone. D'après la littérature, tous les composés magnétiques présentent un ordre antiferromagnétique, ce qui est propice à la formation d'ondes de déplacements d'échange. Certains présentent une succession de phases antiferromagnétiques en champ nul. En dépit de quelques expériences de diffraction des neutrons, aucune structure antiferromagnétique n'a été publiée. Le champ d'étude qu'offrent ces composés est donc vaste et, pour l'essentiel, inexploré à ce jour.

5.2.4 Autres clathrates de Si et Ge

Certains clathrates de Si et Ge (éventuellement en association avec un élément métallique comme Ga ou Pd) peuvent enfermer un ion lanthanide. Parmi ceux-ci, quelques exemples de R₈Ga₁₆Ge₃₀ qui peuvent être synthétisés sans recourir à des hautes pressions. Malheureusement, les seuls composés stables

observés correspondent à une valence inhabituelle 2+ de l'ion lanthanide, soit le composé $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ qui est ferromagnétique [59].

Les éléments des séries riches en palladium, $\text{R}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ et $\text{R}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$, ont été le sujet de quelques études, sur poudre essentiellement. La plupart de ces composés présentent des phases ordonnées antiferromagnétiques, parfois multiples en champ nul [60]. Cependant, les expériences de diffraction des neutrons sur poudre indiquent que cette richesse des diagrammes de phases magnétiques est plus reliée à l'occupation de deux sites différents par la terre rare qu'à une éventuelle mobilité des ions $4f$ dans leurs cages.

5.3 Etapes expérimentales

5.3.1 Elaboration

On tentera de synthétiser des polycristaux des skutterudites à base de silicium et germanium par fusion directe des éléments par arc ou par induction sous vide. Ces essais seront évalués par les techniques usuelles de diffraction, microscopie électronique, ATD. Pour les phases stables les tentatives de cristallogénèse s'effectueront d'abord par la technique de Czochralski. Les RB_{12} ont déjà été obtenus par des techniques de poudre, mais il semble qu'une fusion directe des constituants soit aussi possible. Les monocristaux s'obtiennent ensuite par fusion de zone inductive (horizontale) ou dans un four à image (vertical).

En ce qui concerne la qualité des monocristaux, une difficulté prévisible découle de la structure même des composés recherchés, puisque la formation de la cage sous-entend que le réseau d'atomes qui la forme a une stabilité intrinsèque et qu'il peut donc s'accommoder de l'absence de l'inclus. Ceci fait peser le risque d'un taux de lacunes élevé. La perturbation introduite par une lacune peut affecter de nombreuses cages voisines, décentrant les ions $4f$ qu'elles enferment et affectant ainsi leur mobilité. Un tel effet est vraisemblablement à l'origine de la variabilité des températures d'ordre que l'on observe entre échantillons d'hexaborure de terre-rare. Certains présentent même une transition magnétique du deuxième ordre en place de celle du premier ordre. La transition du premier ordre étant reliée à la possibilité d'un déplacement aisé de la terre-rare dans sa cage, on comprend qu'une faible concentration en lacune suffise à figer le système d'ions $4f$, empêchant l'intervention du mécanisme displacif. Il est donc très important, dans tous ces systèmes à cage, d'atteindre des taux de lacunes extrêmement faibles. Pour estimer la concentration en lacune, il faudra recourir à de la cristallographie sur monocristal et, éventuellement, à des techniques de spectroscopie X et Raman.

D'autres échantillons pourraient être obtenus dans le cadre de collaborations avec des équipes extérieures, notamment avec F. Iga de l'Université d'Ibaraki (Hiroshima) qui est un spécialiste des borures de terre-rare.

5.3.2 Caractérisations macroscopiques

Les premières caractérisations s'effectueront sur des échantillons polycristallins, afin d'identifier les systèmes intéressants qui pourraient ensuite être l'objet d'efforts de cristallogénèse. La mesure de la chaleur spécifique permettra de mettre en évidence les transitions de phases, leur température, leur type (premier ou deuxième ordre, l'intervention des déplacements favorise une transition magnétique du premier ordre dans les hexaborures de terres-rare). Grâce aux mesures de la susceptibilité magnétique, on peut espérer une première identification de la nature de l'état d'ordre (ferromagnétique, antiferromagnétique, supraconducteur...) en plus d'une détermination du moment magnétique à l'état paramagnétique, des interactions d'échange en centre de zone, ainsi que des effets de champ cristallin. Les effets de champ cristallin apparaissent également sur la chaleur spécifique paramagnétique par une anomalie Schottky, les deux techniques macroscopiques complétant ainsi les déterminations microscopiques.

Après l'obtention de monocristaux, d'autres investigations macroscopiques fines seront entreprises. Les composés seront systématiquement étudiés par des mesures d'aimantation, susceptibilité et magnétostriction pour en préciser les diagrammes de phases magnétiques et identifier la symétrie des états ordonnés. Les mesures magnétiques sur monocristal permettront d'établir les diagrammes de phases magnétiques champ-température d'une part et, d'autre part, de réaliser une détermination précise de l'anisotropie

magnétique des états d'ordre. En raison de la décomposition de l'échantillon en domaines, la connaissance de l'anisotropie de la susceptibilité magnétique est indispensable pour mener à bien toute expérience sur monocristal. En imposant un monodomaine par l'application d'un champ magnétique judicieusement orienté, les ambiguïtés liées à la distribution des domaines peuvent être alors levées. Ceci nous sera très utile autant pour les mesures de magnétostriction que pour les expériences de diffraction sur monocristal. En outre, cette anisotropie révèle la symétrie macroscopique de l'état ordonné et permet d'exclure certains modèles d'organisation microscopique. Pour faciliter ces investigations de l'anisotropie magnétique, tout en gagnant en précision et sensibilité, nous bénéficierons du développement de deux appareillages :

- i) dans la gamme de température 2-300 K, nous allons concevoir un nouvel équipement (voir, ci-après, le chapitre développements en magnétométrie) qui viendra s'insérer dans l'actuel dispositif de magnétostriction de la plateforme magnétométrie du laboratoire. Il s'agira de mesurer la susceptibilité, en régime alternatif, d'un échantillon monocristallin soumis à un champ statique de direction et amplitude ajustable (0-6 T). Ce champ en agissant sur les populations de domaines permettra d'atteindre l'état monodomaine de l'échantillon et, par suite, une définition sans ambiguïté du tenseur de susceptibilité.
- ii) dans la gamme de température : 0,05-4 K, nous profiterons du développement au MCBT d'un cryostat à dilution équipé pour une mesure trois axes de l'aimantation par détection SQUID. Ce dispositif permettra l'investigation de systèmes présentant des états d'ordre à très basse température.

5.3.3 Caractérisations microscopiques

Les études de spectroscopie sont importantes pour caractériser l'objet quantique que constitue l'ion $4f$ dans sa cage. En plus d'un schéma de niveaux de champ cristallin, cet objet doit présenter un spectre d'oscillateur. A l'état paramagnétique, ces deux aspects sont en principe accessibles par l'une ou l'autre des techniques, optique (Raman) ou neutronique (diffusion inélastique). Les neutrons ont l'avantage de leur pouvoir de pénétration, qui n'est pas limité dans les métaux (mais il faut prendre garde en présence d'atomes absorbants comme le bore), mais présentent a priori moins de résolution en énergie et de sélectivité des modes que la spectroscopie Raman.

Alors que la diffusion inélastique des neutrons apparaît difficile à mettre en oeuvre dans les états ordonnés à ondes de déplacements (beaucoup d'excitations d'énergies proches : magnons, phonons de basse énergie, champ cristallin), la spectroscopie Raman de l'oscillateur devrait au contraire y présenter un contraste accru. En effet, à l'état paramagnétique, la position moyenne de l'ion $4f$ dans sa cage coïncide avec un centre d'inversion et ses modes d'oscillation devraient être inactifs. Ils sont cependant détectables par un effet du deuxième ordre [61]. Lorsque les ions $4f$ sont décentrés suite à une transition de phase, ces modes devraient être actifs au premier ordre, gagnant en intensité. En outre, les oscillateurs perdant de leur indépendance en raison des couplages de paires régissant l'ordre, on peut espérer mettre en évidence des effets spécifiques de dispersion. Le renforcement des pics Raman de l'oscillateur par le décentrage peut également servir à la qualification des échantillons : défauts et lacunes conduisent également à un déplacement de l'ion inclus dans l'état paramagnétique, donc à la perte du centre d'inversion [62].

Lorsqu'une phase ordonnée aura été identifiée par des techniques macroscopiques, le premier outil adapté d'investigation microscopique sera la diffraction des neutrons sur poudre. Outre les affinements cristallographiques, elle permet de vérifier si l'ordre apparu est de nature magnétique, d'en préciser le vecteur d'onde, de mesurer l'amplitude du moment magnétique et de déterminer son orientation. Dans le cas des hexaborures de terre-rare, même si les ondes de déplacements ne sont pas directement détectables par diffraction sur poudre (neutrons ou rayons X), l'observation du vecteur d'onde magnétique $\langle \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2} \rangle$ en constitue une trace indirecte [49].

L'étape ultime des études expérimentales sera la détermination de l'organisation microscopique des états d'ordre. On utilisera à cette fin la diffraction non-résonnante et résonnante des rayons X qui permet en principe l'accès à tous les aspects intéressants : ondes de déplacements, structures magnétiques et multipolaires. Les expériences se feront sous champ magnétique afin de pouvoir, en ayant préalablement caractérisé l'anisotropie magnétique, effectuer des mesures sur un échantillon monodomaine. Afin de préparer les campagnes de mesure sur synchrotron, des expériences non résonnantes, sans champ magnétique et à basse température seront menées sur un diffractomètre 4-cercles.

La technique de diffraction résonnante devrait nous donner accès à un maximum d'information quant à la situation des ions terre-rare dans leur cage. En condition de résonance, c'est-à-dire au voisinage d'un seuil d'absorption X d'un ion terre-rare, l'amplitude de diffusion peut être décrite par un tenseur relié

aux multipôles décrivant ses densités électronique et d'aimantation. Le phénomène de résonance permet ainsi d'amplifier des termes de diffusion autrement très faibles. Pour les transitions (E1-E1), la section de diffusion des rayons X peut s'exprimer comme un développement incluant les aspects de :

- charge sphérique (où intervient le déplacement via un déphasage)
- magnétisme dipolaire (reflet de la structure magnétique)
- distribution quadrupolaire électrique (structure quadrupolaire ou Jahn-Teller).

Pour les processus (E2-E2), il intervient également des termes de magnétisme octupolaires et de charge hexadécapolaires. Cette technique est maintenant bien éprouvée lorsqu'il s'agit de révéler les diverses facettes, magnétiques et multipolaires, des états ordonnés des systèmes $4f$. Elle constitue à bien des égards une technique complémentaire de la diffusion des neutrons, avec l'avantage de pouvoir s'utiliser avec de petits échantillons et de fournir des informations spécifiques à une espèce chimique.

5.4 Théorie et Modélisation

Nous avons déjà développé un modèle pour décrire les déplacements d'échange dans l'état antiferromagnétique. Cette description en champ moyen, qui s'appuie sur l'exemple de GdB_6 , est évidemment perfectible. La description, quadratique en d , de l'énergie potentielle du déplacement ne peut rendre compte d'effets d'anisotropie, alors que ceux-ci pourraient expliquer l'existence de deux phases antiferromagnétiques successives dans GdB_6 . La prise en compte de l'anisotropie de l'oscillateur, au delà du modèle harmonique isotrope, pourra s'appuyer sur les déterminations issues des techniques de spectroscopie. Du point de vue du calcul, avec l'introduction de termes d'ordre 4 du déplacement, il ne peut plus y avoir de relation injective du magnétisme vers les déplacements, ce qui imposera une double auto-cohérence, pour décrire simultanément le magnétisme et le déplacement du site considéré.

D'autre part, sous sa forme actuelle, le modèle n'inclut pas les aspects orbitaux et leur couplage avec le déplacement. Comme nous l'avons au §5.1.2, cet aspect intervient dans la définition de l'anisotropie du déplacement et permettra de préciser théoriquement les conditions de l'émergence d'un phénomène Jahn-Teller displacif. Ceci exigera une description, sous la forme d'un hamiltonien de spin H_{JT} , de l'effet Jahn-Teller individuel pour un ion $4f$ en cage. Dans l'approximation adiabatique, à chaque déplacement $\mathbf{d} = (d_x \ d_y \ d_z)$ de l'ion correspondent des états électroniques $4f$ bien définis par le champ cristallin. Celui-ci évolue avec le déplacement, d'abord par l'émergence de termes d'ordre 2, ce qui conduit à cette forme adaptée à la symétrie initialement cubique :

$$H_{JT}(\mathbf{d}) = -D^\gamma [(3d_z^2 - d^2)O_2^0 + 3(d_x^2 - d_y^2)O_2^2] - D^\varepsilon [(d_x d_y)P_{xy} + (d_y d_z)P_{yz} + (d_z d_x)P_{zx}] \quad (5.1)$$

où D^γ et D^ε sont les constantes de couplage pour les deux représentations d'ordre 2. Un tel terme conduit à des corrections énergétiques à l'ordre 4 en d , ce qui confirme son influence sur l'anisotropie du déplacement et montre qu'il faut aller jusqu'à l'ordre 6 pour décrire le puits d'énergie potentielle de la cage. L'étude de cet hamiltonien permettra d'évaluer son influence thermodynamique et de préciser les conditions de survenue d'un effet Jahn-Teller dynamique. Sur cette base, par l'introduction d'interactions de paires entre quadrupôles et/ou déplacements, pourront être ultérieurement étudiés des effets collectifs.

Chapitre 6

Développements en magnétométrie

Au chapitre 3.2.1, nous avons montré l'importance de la détermination de la susceptibilité magnétique des états ordonnés. L'anisotropie de cette susceptibilité nous renseigne quant à la symétrie de ces états et permet d'agir sur la distribution en domaines par l'application d'un champ magnétique. On peut ainsi résoudre la difficulté posée par la décomposition de l'échantillon en domaines lorsqu'une mesure sur monocristal peut s'opérer sous champ magnétique, de façon à sélectionner un monodomaine. Cependant, pour déterminer proprement cette susceptibilité, il faut, sans information préalable, surmonter une première fois le problème de la partition en domaines; nous avons montré comment procéder par des mesures systématiques d'aimantation $M(H)$ selon les 3 directions de haute symétrie du cube. Il faut alors supposer que, pour un champ suffisamment grand, un état d'équilibre de la distribution est atteint qui permet une détermination non ambiguë de la susceptibilité. Notre analyse des courbes $M(H)$ repose sur des plots d'Arrott, sur lesquels il est parfois délicat de cerner l'intervalle de champ qui présente la stabilité souhaitée de la distribution en domaines.

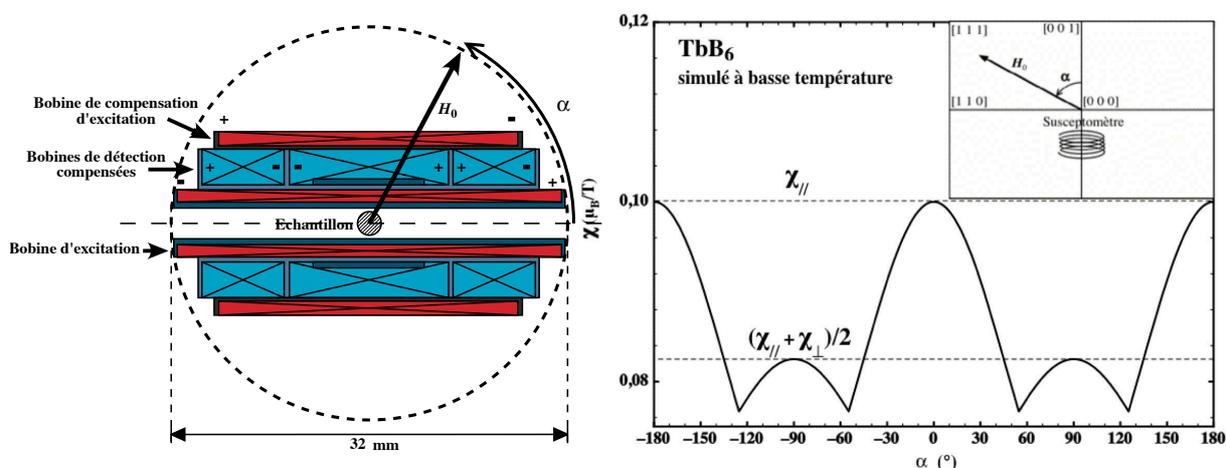


FIGURE 6.1 – A gauche : schéma d'un susceptomètre, compensé en détection et excitation, destiné à être inséré dans un cryostat pourvu d'une bobine Helmholtz supraconductrice. La rotation du dispositif selon l'axe vertical, ici perpendiculaire au plan du dessin, permet d'appliquer un champ statique H_0 selon n'importe quelle direction, repérée par l'angle α , du plan horizontal.

A droite : simulation, à partir des données de susceptibilité à basse température de TbB_6 , du profil de susceptibilité $\chi(\alpha)$ résultant de la sélection des domaines par un champ appliqué dans le plan (1 -1 0).

Afin de faciliter cette phase de mesure de l'anisotropie de la susceptibilité des états ordonnés, nous projetons de développer un nouvel appareillage de magnétométrie. Celui-ci exploitera les possibilités offertes par un cryostat, déjà utilisé pour les mesures de magnétostriction, qui permet d'ajuster l'angle entre un axe du monocristal et un champ appliqué dans le plan horizontal. Ce champ, dont l'amplitude

peut aller jusqu'à 6,5 Tesla, doit être suffisant pour atteindre la distribution d'équilibre des domaines. L'échantillon, dont la population des domaines sera ainsi contrôlée, fera l'objet d'une mesure de la susceptibilité en régime alternatif (basse fréquence) selon une direction de haute symétrie du cristal située elle aussi dans le plan horizontal. En tournant l'échantillon dans un champ d'amplitude constante, on provoquera des variations drastiques des populations des domaines (voir, par exemple, la figure 4.17 de la variation angulaire de la magnétostriction dans TbB_6), qui se traduiront par des évolutions marquées de la susceptibilité mesurée. La figure 6.1 montre les effets attendus lors d'une mesure sur un monocristal de TbB_6 . Pour une température donnée, une variation angulaire sous champ devrait permettre de remonter, par les écarts de susceptibilité observés, aux susceptibilités normales χ_{\perp} et χ_{\parallel} (en supposant que l'abaissement de symétrie, depuis un état cubique, est rhomboédrique ou quadratique).

Les difficultés techniques que pose un tel système de mesure sont reliées pour l'essentiel à la question de la compensation du susceptomètre. Il s'agit d'installer un ensemble tournant de bobines d'excitation et de détection (figure 6.1, à gauche) au milieu d'une volumineuse bobine Helmholtz supraconductrice et il faudra donc s'assurer :

- de la compensation de la détection : en l'absence d'échantillon, le signal recueilli sur les bobines de détection doit être aussi petit que possible. Ceci nécessite une compensation par rapport aux sources extérieures de flux variables, comme par rapport au champ d'excitation, ce qui est réalisé par le montage symétrique en série-opposition de l'ensemble de détection.

- de la compensation de l'excitation au niveau, notamment, de la bobine supraconductrice. La réaction au champ d'excitation du matériau supraconducteur de la bobine fournissant le champ statique peut, en retour, provoquer des variations de flux importantes au niveau des bobinages de détection. De plus, lors de la rotation du système de mesure de susceptibilité par rapport à la bobine supraconductrice, ce flux parasite peut présenter des variations notables, difficiles à corriger. Le mieux est donc d'avoir aussi peu de champ d'excitation que possible au niveau de la bobine supraconductrice, ce qui impose une deuxième bobine d'excitation (la plus extérieure sur le schéma) compensant le champ produit par la bobine principale d'excitation (la plus proche de l'échantillon sur le schéma).

Bibliographie

- [1] P J Becker, M J M Leask, and R N Tyte. Optical study of the cooperative Jahn-Teller transition in thulium vanadate, TmVO_4 . *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 5(15) :2027–2036, 1972.
- [2] P. Morin, J. Rouchy, and D. Schmitt. Cooperative Jahn-Teller effect in TmZn . *Phys. Rev. B*, 17(9) :3684–3694, 1978.
- [3] M. Amara and P. Morin. Multiaxial antiferromagnetic structures and quadrupolar interactions. *Physica B*, 205 :379, 1995.
- [4] M. Amara and P. Morin. X-ray scattering by rare-earth multipoles in multiaxial structures. *J. Phys. : Condens. Matter*, 10 :9875–9888, 1998.
- [5] P. Morin and D. Schmitt. *Quadrupolar interactions and magnetoelastic effects in rare earth intermetallic compounds*, volume 5 of *Ferromagnetic Materials*, chapter 1, pages 1–132. Elsevier Science, 1990.
- [6] M.T. Hutchings. Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields. *Sol. Stat. Phys.*, 23 :283, 1964.
- [7] G.A. Gehring and K.A. Gehring. Co-operative Jahn-Teller effects. *Rep. Prog. Phys.*, 38 :1, 1975.
- [8] J. Kanamori. Crystal distortion in magnetic compounds. *J. Appl. Phys.*, 31 :14S, 1960.
- [9] J. Kötzler. On the possibility of fluctuation-driven first-order transitions. *Z. Phys. B*, 55 :119, 1984.
- [10] P. Morin and D. Schmitt. Quadrupolar interactions in TmCu . *J. of Appl. Phys.*, 52 :2090, 1981.
- [11] J. Sivardière, A. N. Berker, and M. Wortis. Uniaxial and biaxial quadrupolar ordering in magnetic crystals : Molecular-field theory. *Phys. Rev. B*, 7 :343, 1973.
- [12] M. Amara, P. Morin, and P. Burlet. Experimental Study of the Magnetic Phase Diagrams in NdZn . *Physica B*, 210 :157, 1995.
- [13] M Deldem, M Amara, R M Galéra, P Morin, D Schmitt, and B Ouladdiaf. Multiaxial magnetic ordering in NdMg . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10(1) :165, 1998.
- [14] T. Kasuya. Exchange-pair Jahn-Teller effects in GdB_6 . *J. Magn. Magn. Mater.*, 174 :L28, 1997.
- [15] D. Kim and P.-M. Levy. Biaxial magnetic structures in rare-earth compounds : GdMg and HoP . *J. Magn. Magn. Mater.*, 27 :257, 1982.
- [16] M. Amara, S.E. Luca, R.-M. Galéra, F. Givord, C. Detlefs, and S. Kunii. Exchange displacement waves in GdB_6 . *Phys. Rev. B*, 72(22) :64447, 2005.
- [17] P.-G. de Gennes. Sur les propriétés des métaux des terres rares. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, 247 :1836, 1958.
- [18] M. Amara, S.E. Luca, and R.-M. Galéra. Magnetic structures and X-ray $4f$ multipolar scattering in cubic systems. *J. Phys. : Condens. Matter*, 13 :9621, 2001.
- [19] K.H.W. Stevens. Matrix elements and operator equivalents. *Proc. Phys. Soc. (London)*, A 65 :209, 1952.
- [20] A.J. Freeman and R.E. Watson. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of re-ions. *Phys. Rev.*, 127 :2058, 1962.
- [21] M. Blume, A.J. Freeman, and R.E. Watson. Neutron magnetic form factors and x-ray atomic scattering factors for rare-earth ions. *The journal of Chemical Physics*, 37 :1245, 1962.
- [22] P. Morin, D. Schmitt, and E.d.T. de Lacheisserie. Parastriction : A new probe for quadrupolar interactions in rare-earth compounds. *Phys. Rev.*, 21 :1742, 1980.

- [23] M. Amara, R.-M. Galéra, P. Morin, and J.-F. Béar. Observation of quadrupolar x-ray diffraction peaks in ndmg. *J. Phys. : Condens. Matter*, 10 :L743, 1998.
- [24] M. Amara, S. Luca, R.-M. Galéra, I. Aviani, and J.-F. Béar. Orbital degrees of freedom and ordering phenomena in a 4f system. *J. of Solid State Chem.*, 171 :69, 2003.
- [25] S.E. Luca. *Magnetic order and charge distributions in rare-earth compounds*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier, Grenoble, december 2002.
- [26] A.J. Freeman and J.P. Desclaux. Dirac-fock studies of some electronic properties of rare-earths ions. *J. Magn. Magn. Mater.*, 12 :11, 1979.
- [27] M. Wintenberger and R. Chamard-Bois. Indétermination sur les dimensions de la maille magnétique dans l'étude par diffraction neutronique sur poudres de corps cubiques ou uniaxes. *Acta Crystallographica Section A*, 28(4) :341–344, Jul 1972.
- [28] A. Saccone, S. Delfino, D. Maccio, and R. Ferro. Determination of the Tb-Mg phase diagram. *J. Phase Equil.*, 4 :479, 1993.
- [29] R. Aléonard, P. Morin, J. Pierre, and D. Schmitt. Magnetic properties and Magnetic structures of GdMg and TbMg compounds. *Solid State Communications*, 17 :599, 1975.
- [30] S.E. Luca, M. Amara, R.-M. Galéra, and J.-F. Béar. Multipolar x-ray diffraction study of the canted magnetic structure of TbMg. *J. Phys. : Condens. Matter*, 14 :935–944, 2002.
- [31] R.-M. Galéra, D.-P. Osterman, and J.-D. Axe. X-ray scattering study of the magnetic phase transformation in GdB₆. *J. Appl. Phys.*, 63 :3580, 1988.
- [32] T. Kasuya. Paired distortions and anomalies in Kondo lattice CeB₆. *Journal of the Physical Society of Japan*, 67 :33, 1998.
- [33] T. Fujita, M. Suzuki, T. Komatsubara, S. Kunii, T. Kasuya, and T. Ohtsuka. Anomalous specific heat of CeB₆. *Solid State Communications*, 35(7) :569 – 572, 1980.
- [34] J.M. Effantin, J. Rossat-Mignod, P. Burlet, H. Bartholin, S. Kunii, and T. Kasuya. Magnetic phase diagram of CeB₆. *J. Magn. Magn. Mater.*, 47-48 :145, 1985.
- [35] C. M. McCarthy, C. W. Tompson, R. J. Graves, H. W. White, Z. Fisk, and H. R. Ott. Low temperature phase transitions and magnetic structure of PrB₆. *Solid State Communications*, 36(10) :861 – 868, 1980.
- [36] C. M. McCarthy and C. W. Tompson. Magnetic Structure of NdB₆. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 41 :1319, 1980.
- [37] A. Menth, E. Buehler, and T. H. Geballe. Magnetic and Semiconducting Properties of SmB₆. *Phys. Rev. Lett.*, 22(7) :295–297, Feb 1969.
- [38] Z. Fisk, D. C. Johnston, B. Cornut, S. von Molnar, S. Oseroff, and R. Calvo. Magnetic, transport, and thermal properties of ferromagnetic EuB₆. *Journal of Applied Physics*, 50 :1911–1913, March 1979.
- [39] B R Coles and D Griffiths. Antiferromagnetic Behaviour of GdB₆. *Proceedings of the Physical Society*, 77(1) :213, 1961.
- [40] S. E. Luca, M. Amara, R. M. Galéra, F. Givord, S. Granovsky, O. Isnard, and B. Beneu. Neutron diffraction studies on GdB₆ and TbB₆ powders. *Physica B : Condensed Matter*, 350(1-3, Supplement 1) :E39–E42, 2004.
- [41] K. Takahashi and S. Kunii. Single Crystal Growth and Properties of Incongruently Melting TbB₆, DyB₆, HoB₆, and YB₆. *Journal of Solid State Chemistry*, 133(1) :198–200, 1997.
- [42] K. Takahashi, H. Nojiri, K. Ohoyama, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, M. Motokawa, and S. Kunii. Neutron-scattering study of DyB₆. *J. Magn. Magn. Mater.*, 177-181(Part 2) :1097 – 1098, 1998. International Conference on Magnetism (Part II).
- [43] T. Yamaguchi, M. Akatsu, Y. Nakano, T. Washizawa, Y. Nemoto, T. Goto, A. Dönni, S. Nakamura, and S. Kunii. Thermal expansion and ultrasonic measurements of ferroquadrupole ordering in HoB₆. *Physica B : Condensed Matter*, 329-333(Part 2) :622–623, 5 2003.
- [44] A. Dönni, L. Keller, P. Fischer, V. Pomjakushin, T. Herrmannsdörfer, J. Mesot, and S. Kunii. Successive ferroquadrupolar and antiferromagnetic ordering in Ho¹¹B₆. *SINQ Annual report*, 1999.

- [45] H Nozaki, T Tanaka, and Y Ishizawa. Magnetic behaviour and structure change of GdB₆ single crystals at low temperatures. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 13(14) :2751, 1980.
- [46] F. de Bergevin and M. Brunel. Observation of magnetic superlattice peaks by X-ray diffraction on an antiferromagnetic NiO crystal. *Physics Letters A*, 39 :141–142, 1972.
- [47] K. Segawa, A. Tomita, K. Iwashita, M. Kasaya, T. Suzuki, and S. Kunii. Electronic and magnetic properties of heavy rare-earth hexaboride single crystals. *J. Magn. Magn. Mater.*, 104-107(Part 2) :1233 – 1234, 1992. Proceedings of the International Conference on Magnetism, Part II.
- [48] Anthony Arrott. Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms. *Phys. Rev.*, 108(6) :1394–1396, Dec 1957.
- [49] M. Amara, R.-M. Galéra, I. Aviani, and F. Givord. Macroscopic and microscopic investigation of the antiferromagnetic phase of TbB₆. *Phys. Rev. B*, 82(22) :224411, Dec 2010.
- [50] S.A. Granovsky, M. Amara, R.-M. Galéra, and S. Kunii. Magnetic and magnetoelastic properties of a single crystal of TbB₆. *J. Phys. : Condens. Matter*, 13 :6307, 2001.
- [51] A Abragam and M H L Pryce. Theoretical interpretation of copper fluosilicate spectrum. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 63(4) :409, 1950.
- [52] M. Loewenhaupt, B. D. Rainford, and F. Steglich. Dynamic Jahn-Teller Effect in a Rare-Earth Compound : CeAl₂. *Phys. Rev. Lett.*, 42(25) :1709–1712, Jun 1979.
- [53] E. Zirngiebl, B. Hillebrands, S. Blumenröder, G. Güntherodt, M. Loewenhaupt, J. M. Carpenter, K. Winzer, and Z. Fisk. Crystal-field excitations in CeB₆ studied by Raman and neutron spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 30(7) :4052–4054, Oct 1984.
- [54] W. Jeitschko and D. Braun. LaFe₄P₁₂ with filled CoAs₃-type structure and isotypic lanthanoid–transition metal polyphosphides. *Acta Crystallographica Section B*, 33(11) :3401–3406, Nov 1977.
- [55] C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirovani, K. Matsuhira, T. Sakakibara, T. Goto, and T. Yagi. Magnetic properties of the filled skutterudite-type structure compounds GdRu₄P₁₂ and TbRu₄P₁₂ synthesized under high pressure. *Phys. Rev. B*, 62(17) :11581–11584, Nov 2000.
- [56] K. Iwasa, Y. Watanabe, K. Kuwahara, M. Kohgi, H. Sugawara, T. D. Matsuda, Y. Aoki, and H. Sato. Crystal-structure modulation in the anomalous low-temperature phase of PrFe₄P₁₂. *Physica B : Condensed Matter*, 312-313 :834 – 836, 2002.
- [57] R. Gumeniuk, W. Schnelle, H. Rosner, M. Nicklas, A. Leithe-Jasper, and Yu. Grin. Superconductivity in the Platinum Germanides *MPt₄Ge₁₂* (*M = Rare – Earth or Alkaline-Earth Metal*) with Filled Skutterudite Structure. *Phys. Rev. Lett.*, 100(1) :017002, Jan 2008.
- [58] S. Gabani, I. Bat'ko, K. Flachbart, T. Herrmannsdörfer, R. König, Y. Paderno, and N. Shitsevalova. Magnetic and transport properties of TmB₁₂, ErB₁₂, HoB₁₂ and DyB₁₂. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 207(1-3) :131–136, 12 1999.
- [59] S. Paschen, C. Gspan, W. Grogger, M. Dienstleder, S. Laumann, P. Pongratz, H. Sassik, J. Wernisch, and A. Prokofiev. Investigation of Yb substitution in the clathrate phase Eu₈Ga₁₆Ge₃₀. *Journal of Crystal Growth*, 310(7-9) :1853–1858, 4 2008.
- [60] T Herrmannsdörfer, A Dönni, P Fischer, L Keller, G Böttger, M Gutmann, H Kitazawa, and J Tang. Successive magnetic ordering of the Tb sublattices in Tb₃Pd₂₀Si₆. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11(14) :2929, 1999.
- [61] Norio Ogita, Shinji Nagai, Naoki Okamoto, Masayuki Udagawa, Fumitoshi Iga, Masafumi Sera, Jun Akimitsu, and Satoru Kunii. Raman scattering investigation of RB₆ (R=Ca, La, Ce, Pr, Sm, Gd, Dy, and Yb). *Phys. Rev. B*, 68(22) :224305, Dec 2003.
- [62] H. Werheit, Yu. Paderno, V. Filippov, V. Paderno, A. Pietraszko, M. Armbruster, and U. Schwarz. Peculiarities in the Raman spectra of ZrB₁₂ and LuB₁₂ single crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(9) :2761–2767, 9 2006.

Annexe A

Multipôles électriques $4f$ en équivalents de Stevens

A.1 Quadrupôles

$$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1) \quad O_2^2 = J_x^2 - J_y^2$$

$$P_{xy} = \frac{1}{2}(J_x J_y + J_y J_x) \quad P_{yz} = \frac{1}{2}(J_y J_z + J_z J_y) \quad P_{zx} = \frac{1}{2}(J_z J_x + J_x J_z)$$

A.2 Hexadécapôles

$$O_4^0 = 35 J_z^4 - [30 J(J+1) - 25] J_z^2 - 6 J(J+1) + 3 J^2(J+1)^2$$

$$O_4^{1c} = 2\sqrt{10} O_4^1 = \sqrt{10} \{ [7J_z^2 - 3J(J+1) - 1] J_z J_x + J_x J_z [7J_z^2 - 3J(J+1) - 1] \}$$

$$O_4^{1s} = 2\sqrt{10} O_4^1(s)^b = \sqrt{10} \{ [7J_z^2 - 3J(J+1) - 1] J_z J_y + J_y J_z [7J_z^2 - 3J(J+1) - 1] \}$$

$$O_4^{2c} = 2\sqrt{5} O_4^2 = \sqrt{5} \{ [7J_z^2 - J(J+1) - 5] O_2^2 + O_2^2 [7J_z^2 - J(J+1) - 5] \}$$

$$O_4^{2s} = 2\sqrt{5} O_4^2(s)^b = 2\sqrt{5} \{ [7J_z^2 - J(J+1) - 5] P_{xy} + P_{xy} [7J_z^2 - J(J+1) - 5] \}$$

$$O_4^{3c} = 2\sqrt{70} O_4^3 = \sqrt{\frac{35}{2}} \{ J_z (J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3) J_z \}$$

$$O_4^{3s} = 2\sqrt{70} O_4^3(s)^b = \sqrt{\frac{35}{2}} i \{ J_z (J_-^3 - J_+^3) + (J_-^3 - J_+^3) J_z \}$$

$$O_4^{4c} = \sqrt{35} O_4^4 = \frac{\sqrt{35}}{2} (J_-^4 + J_+^4) \quad O_4^{4s} = \sqrt{35} O_4^4(s)^b = \frac{\sqrt{35}}{2} i (J_-^4 - J_+^4)$$

A.3 Hexacontatétrapôles

$$O_6^0 = \left\{ \begin{array}{l} 231 J_z^6 - 105 [3 J(J+1) - 7] J_z^4 + [105 J^2(J+1)^2 - 525 J(J+1) + 294] J_z^2 - 5 J^3(J+1)^3 \\ + 40 J^2(J+1)^2 - 60 J(J+1) \end{array} \right\}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Annexe B

Multipôles électriques $4f$ adaptés à la symétrie cubique

B.1 Quadrupôles

$$\Gamma_3 \begin{cases} O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1) \\ O_2^2 = J_x^2 - J_y^2 \end{cases} \quad \Gamma_5 \begin{cases} P_{xy} = \frac{1}{2}(J_x J_y + J_y J_x) \\ P_{yz} = \frac{1}{2}(J_y J_z + J_z J_y) \\ P_{zx} = \frac{1}{2}(J_z J_x + J_x J_z) \end{cases}$$

B.2 Hexadécapôles

$$\Gamma_1 : O_4^\alpha = O_4^0 + 5O_4^4 = O_4^0 + \sqrt{\frac{5}{7}}O_4^{4c} \quad \Gamma_3 \begin{cases} O_4^{\gamma,1} = O_4^0 - 7O_4^4 = O_4^0 - \sqrt{\frac{7}{5}}O_4^{4c} \\ O_4^{\gamma,2} = -4\sqrt{3}O_4^2 = -2\sqrt{\frac{3}{5}}O_4^{2c} \end{cases}$$

$$\Gamma_4 \begin{cases} O_4^{\delta,1} = O_4^4(s)^b = \frac{1}{\sqrt{35}}O_4^{4s} \\ O_4^{\delta,2} = O_4^1 - O_4^3 = \frac{1}{2\sqrt{10}}O_4^{1c} - \frac{1}{2\sqrt{70}}O_4^{3c} \\ O_4^{\delta,3} = -O_4^1(s)^b - O_4^3(s)^b = -\frac{1}{2\sqrt{10}}O_4^{1s} - \frac{1}{2\sqrt{70}}O_4^{3s} \end{cases} \quad \Gamma_5 \begin{cases} O_4^{\epsilon,1} = O_4^2(s)^b = \frac{1}{2\sqrt{5}}O_4^{2s} \\ O_4^{\epsilon,2} = -\frac{1}{2}O_4^1(s)^b + \frac{7}{2}O_4^3(s)^b = -\frac{1}{4\sqrt{10}}O_4^{1s} + \frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{10}}O_4^{3s} \\ O_4^{\epsilon,3} = -\frac{1}{2}O_4^1 - \frac{7}{2}O_4^3 = -\frac{1}{4\sqrt{10}}O_4^{1c} - \frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{10}}O_4^{3c} \end{cases}$$

B.3 Hexacontatétrapôles

$$\Gamma_1 : O_6^\alpha = O_6^0 - 21O_6^4 = O_6^0 - \sqrt{7}O_6^{4c} \quad \Gamma_2 : O_6^\beta = O_6^2 - O_6^6 = \sqrt{\frac{2}{105}}O_6^{2c} - \sqrt{\frac{2}{231}}O_6^{6c}$$

$$\Gamma_3 \begin{cases} O_6^{\gamma,1} = O_6^0 + 3O_6^4 = O_6^0 + \frac{1}{\sqrt{7}}O_6^{4c} \\ O_6^{\gamma,2} = \frac{5\sqrt{3}}{2}O_6^2 + \frac{11\sqrt{3}}{2}O_6^6 = \sqrt{\frac{5}{14}}O_6^{2c} + \sqrt{\frac{11}{14}}O_6^{6c} \end{cases}$$

$$\Gamma_4 \begin{cases} O_6^{\delta,1} = O_6^4(s)^b = \frac{1}{3\sqrt{7}}O_6^{4s} \\ O_6^{\delta,2} = -\frac{1}{2}O_6^1 - \frac{5}{4}O_6^3 + \frac{11}{4}O_6^5 = -\frac{1}{4\sqrt{21}}O_6^{1c} - \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{42}}O_6^{3c} + \frac{\sqrt{11}}{12\sqrt{14}}O_6^{5c} \\ O_6^{\delta,3} = \frac{1}{2}O_6^1(s)^b - \frac{5}{4}O_6^3(s)^b - \frac{11}{4}O_6^5(s)^b = \frac{1}{4\sqrt{21}}O_6^{1s} - \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{42}}O_6^{3s} - \frac{\sqrt{11}}{12\sqrt{14}}O_6^{5s} \end{cases}$$

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

$$\Gamma_5^{(2)} \begin{cases} O_6^{\epsilon,2,1} = O_6^6(s)^b = \sqrt{\frac{2}{231}}O_6^{6s} \\ O_6^{\epsilon,2,2} = \frac{3}{4}O_6^1(s)^b + \frac{5}{8}O_6^3(s)^b + \frac{3}{8}O_6^5(s)^b = \frac{1}{8}\sqrt{\frac{3}{7}}O_6^{1s} + \frac{1}{8}\sqrt{\frac{5}{42}}O_6^{3s} + \frac{1}{8}\frac{1}{\sqrt{154}}O_6^{5s} \\ O_6^{\epsilon,2,3} = \frac{3}{4}O_6^1 - \frac{5}{8}O_6^3 + \frac{3}{8}O_6^5 = \frac{1}{8}\sqrt{\frac{3}{7}}O_6^{1c} - \frac{1}{8}\sqrt{\frac{5}{42}}O_6^{3c} + \frac{1}{8}\frac{1}{\sqrt{154}}O_6^{5c} \end{cases}$$

