

# THESE

présentée par

**Feng -Yun ZHANG**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR de L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER -  
GRENOBLE I**

(arrêté ministériel du 23 Novembre 1988)

(Spécialité : Physique)

## **Commensurabilité et Incommensurabilité dans des systèmes Magnétiques Frustrés à base de Terres Rares (RAIGa et R Ga<sub>2</sub>)**

Soutenue le 11 Décembre 1992 devant la commission d'examen :

Président I. A. CAMPBELL  
Examineurs E. BELORIZKY  
P. BURLET  
D. GIGNOUX  
J. RODRIGUEZ-CARVAJAL  
D. SCHMITT

Thèse préparée au Laboratoire Louis Néel  
Centre National de la Recherche Scientifique



*A mes parents  
A Chang Jun*



# Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Magnétisme Louis Néel du C.N.R.S. à Grenoble, dirigé successivement par Messieurs R. Lemaire et D. Givord. Je tiens à remercier profondément R. Lemaire pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire. Je remercie également D. Givord pour son encouragement et son soutien.

Je remercie sincèrement Monsieur I. Campbell, Directeur de Recherche au C.N.R.S. (Université Paris-Sud), pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury d'examen de cette thèse.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur E. Belorizky, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble; Monsieur P. Bulet, Directeur de Recherche au C.N.R.S. (CENG, Grenoble) et Monsieur J. Rodriguez-Carvajal, Physicien au Laboratoire Léon Brillouin (Saclay) pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens particulièrement à exprimer ma profonde reconnaissance à mes deux directeurs de thèse, Damien Gignoux et Denys Schmitt, Directeur et Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui ont encadré ce travail de façon efficace et harmonieuse. Damien m'a fait beaucoup profiter de ses connaissances. Sa disponibilité ainsi que sa gentillesse m'ont permis de travailler dans un cadre agréable. J'ai aussi apprécié de travailler avec Denys. J'ai été particulièrement sensible à son désir constant d'efficacité et de rigueur. Que tous deux reçoivent ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier également Monsieur J. Baruchel, Physicien à l'ESRF qui m'a introduite au Laboratoire.

Je remercie aussi les Techniciens et Ingénieurs. Qu'ils sachent combien j'ai apprécié leur gentillesse, leur efficacité et leur disponibilité. Je pense en particulier à B. Gorges, R. Raphel, P. Lethuillier, M. Bouvier, M. Mayder, S. Pelosi, A. Barlet et J.C. Genna...

Je remercie également Messieurs A. Murani et M. Reehuis de l'ILL, Monsieur C. Rouchon de Siloé (C.E.N.G.) pour l'aide qu'ils m'ont apportée pendant les expériences de "neutrons".

J'ai une pensée particulière pour Andrew Ball, "copain" de tous les jours, toujours prêt à m'aider; il était là sur les manip de "neutrons"; il m'a fait profiter de ses "jolis" programmes informatiques; et surtout Andrew, en bon anglais, est parvenu à me faire prendre le "tea" à 5 h.

Je pense également à Jesus Blanco pour les discussions et les collaborations agréables que nous avons eues. Je remercie également Armando TAKEUCHI pour l'aide qu'il m'a apportée en début de thèse.

C'est grâce à l'atmosphère amicale et chaleureuse de la part de tout le personnel du laboratoire Louis Néel que ce travail a pu être mené à bien. Je remercie en particulier Yvette RANC pour sa gentillesse et sa disponibilité. Je remercie enfin Claire, Rose-Marie, Pascale, Pierre-Antoine, Eddy, Marcio, Christophe, Thierry, Pierre (Morin), Rafik, Ken et Oran pour m'avoir encouragée, soutenue, pour leur agréable compagnie durant les "breaks", et les fructueuses discussions que nous avons eues.

Feng-Yun ZHANG

# Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>13</b>
<b>Chapitre I Historique.....</b>	<b>17</b>
I.1 Diagramme d'état des systèmes Dy-Ga et Ho-Ga.....	17
I.2 Structures cristallographiques et stabilité de phase des composés $\text{RGa}_2$ et $\text{RAl}_x\text{Ga}_{2-x}$ .....	18
I.2.1 Composés $\text{RGa}_2$ .....	18
I.2.2 Composés $\text{RAl}_x\text{Ga}_{2-x}$ .....	19
I.3 Propriétés magnétiques des composés $\text{RGa}_2$ et $\text{RAlGa}$ .....	19
<b>Chapitre II Techniques expérimentales.....</b>	<b>23</b>
II.1 Préparation des échantillons .....	23
II.1.1 Echantillons polycristallins.....	23
II.1.2 Echantillons monocristallins.....	24
II.1.3 Caractérisation cristallographique: Méthode de Debye-Scherrer et méthode de Laüe .....	27
II.2 Mesures d'aimantation .....	27
II.3 Mesures de chaleur spécifique .....	28
II.4 Diffusion des neutrons.....	30
II.4.1 Section efficace différentielle magnétique.....	30
II.4.2 D1B - Multicompteur à poudre .....	32
II.4.3 D15 - Diffractomètre à 4 cercles .....	32
II.4.4 IN4 - Spectromètre à temps de vol.....	33
<b>Chapitre III Rappels théoriques.....</b>	<b>39</b>
III.1 Champ cristallin .....	40
III.2 L'interaction d'échange indirecte.....	43
III.3 Détermination du champ cristallin dans les systèmes antiferromagnétiques .....	46
III.3.1 Mesure de la susceptibilité .....	46
III.3.1.1 Effets dus au champ cristallin seul.....	47
III.3.1.2 Effets dus aux interactions d'échange.....	47
III.3.2 Spectroscopie neutronique.....	49
III.3.3 Chaleur spécifique.....	50

III.4 Propriétés magnétiques des antiferromagnétiques en- dessous de $T_N$ : le modèle du “champ moyen périodique CMP” .....	51
III.4.1 Formalisme.....	52
III.4.2 Les comportements de $C(T)$ près de la température critique.....	58

## Composés de type Ising : RAIGa

<b>Chapitre IV Composé HoAlGa .....</b>	<b>69</b>
IV.A Résultats expérimentaux.....	69
IV.A.1 Mesures d'aimantation.....	69
IV.A.2 Diffraction neutronique sur polycristal: structures magnétiques en champ nul.....	75
IV.A.3 Mesures de la chaleur spécifique.....	80
IV.A.4 Diffraction neutronique sous champ sur monocristal et étude microscopique du diagramme de phases.....	82
IV.A.4.1 Structures magnétiques en champ nul .....	83
IV.A.4.2 Structures magnétiques à 48 kOe (phase II).....	85
IV.A.4.2.a Basse température ( $T = 1,7 K$ ).....	85
IV.A.4.2.b Evolution thermique .....	86
IV.A.4.3 Structures magnétiques à 30 kOe.....	89
IV.A.4.3.a Basse température (phase III).....	89
IV.A.4.3.b Evolution thermique .....	90
IV.A.4 Discussion.....	93
IV.B Analyse .....	97
IV.B.1 Etude du champ cristallin.....	97
IV.B.1.1 Diffusion inélastique des neutrons .....	97
IV.B.1.2 Détermination des paramètres de champ cristallin .....	102
IV.B.2 Application du modèle du Champ Moyen Périodique (CMP).....	108
IV.B.2.1 Processus d'aimantation.....	110
IV.B.2.1.a $T = 20 K$ .....	110
IV.B.2.1.b $T = 10 K$ .....	113
IV.B.2.1.c $10 K < T < T_t$ .....	115
IV.B.2.1.d $T < 6 K$ .....	117
IV.B.2.2 Susceptibilité.....	120
IV.B.2.3 Chaleur spécifique .....	120
IV.B.3 Conclusion.....	122
<b>Chapitre V Composé DyAlGa.....</b>	<b>127</b>
V.1 Propriétés magnétiques.....	127
V.1.1 Mesures d'aimantation .....	127
V.1.2 Mesures de susceptibilité .....	129
V.2 Structures magnétiques en champ nul.....	133

V.3 Mesures de la chaleur spécifique.....	135
V.4 Discussion .....	136

## **Composés de type X-Y : HoGa<sub>2</sub> et DyGa<sub>2</sub>**

<b>Chapitre VI Composé HoGa<sub>2</sub>.....</b>	<b>145</b>
VI.1 Mesure de la chaleur spécifique.....	145
VI.2 Diffraction neutronique.....	145
VI.3 Mesures d'aimantation et de susceptibilité.....	152
VI.4 Discussion.....	157
<b>Chapitre VII Composé DyGa<sub>2</sub>.....</b>	<b>161</b>
VII.1 Mesures de chaleur spécifique et de résistivité .....	161
VII.2 Diffraction neutronique sur polycristal.....	164
VII.3 Diagrammes de phases magnétiques complexes H-T .....	169
VII.3.1 Mesures d'aimantation .....	169
VII.3.2 Diagrammes de phases magnétiques.....	170
VII.3.3 Susceptibilité magnétique.....	177
VII.4 Détermination des paramètres de champ cristallin.....	180
VII.4.1 Diffusion inélastique des neutrons.....	180
VII.4.2 Détermination des paramètres de champ cristallin.....	182
VII.5 Discussion.....	188
<b>Chapitre VIII Discussion générale.....</b>	<b>193</b>
VIII.1 Structures magnétiques en champ nul et principaux paramètres.....	193
VIII.2 Analyse des structures magnétiques en champ nul en terme d'interactions d'échange.....	196
VIII.2.1 Interactions dans les plans.....	196
VIII.2.2 Interactions le long de l'axe c.....	200
VIII.3 Effets du champ et diagrammes de phases complexes .....	203
<b>Conclusion .....</b>	<b>207</b>
<b>Références.....</b>	<b>211</b>



# Introduction



# Introduction

Dans de nombreux composés intermétalliques à base de terres rares, où seules ces dernières sont magnétiques, les interactions d'échanges oscillantes et à longue portée sont *frustrées*. Ceci conduit à des diagrammes de phases magnétiques champ-température complexes caractérisés par l'existence de structures *commensurables* et *incommensurables*, ces dernières étant généralement observées juste en-dessous de la température de Néel alors que les premières sont stables à basse température. A basse température, des processus d'aimantation, au cours desquels l'incommensurabilité peut resurgir, sont du type métamagnétique à plusieurs sauts. En raison des progrès des techniques expérimentales, l'étude de ce type de systèmes suscite depuis quelques années un vif intérêt et de nombreux composés que l'on croyait connus se révèlent beaucoup plus riches que ne le laissaient entrevoir les études antérieures. Le cas le plus caractéristique est celui des terres rares pures, étudiées il y a une vingtaine d'années, et qui se révèlent particulièrement intéressantes. A cet égard les résultats les plus riches sont obtenus par diffraction des neutrons sous champ sur monocristaux. Parallèlement à ces études expérimentales de nombreux modèles théoriques plus ou moins simplifiés ont été développés. Ces travaux aussi bien expérimentaux que théoriques ont fait apparaître de nouveaux concepts et phénomènes physiques, dépassant souvent le cadre du magnétisme, tels que : *escalier du diable*, *glissement de spin*, *structure hélice-éventails*, *structures chaotiques* ...

Au cours de notre travail notre intérêt s'est porté sur les composés  $\text{RGa}_2$  et  $\text{RAlGa}$  ( $\text{R}=\text{Dy}$  et  $\text{Ho}$ ) en raison du caractère uniaxial associé à leur symétrie hexagonale et de la grande simplicité de leur structure cristallographique. Comme pour les terres rares pures les premiers travaux dataient d'une quinzaine d'années. Nous avons repris l'étude de ces

## ***Introduction***

---

composés de manière approfondie à l'aide de techniques expérimentales variées telles que les mesures d'aimantation sur monocristaux, des expériences de diffraction neutronique sur poudre et sur monocristaux sous champ, des expériences de diffusion inélastique de neutrons, des mesures de chaleur spécifique et de résistivité. L'application, à l'un des composés étudiés, d'un modèle récent développé au Laboratoire a permis une avancée significative dans l'interprétation quantitative des diagrammes de phase complexes rencontrés dans les systèmes magnétiques frustrés.

Après les trois premiers chapitres consacrés respectivement à *l'Histoire*, aux *Méthodes expérimentales* et aux *Rappels théoriques*, les chapitres IV et V présentent les résultats et l'interprétation concernant les composés *HoAlGa* et *DyAlGa*, de type Ising. Les composés *HoGa<sub>2</sub>* et *DyGa<sub>2</sub>*, de type X-Y au contraire, font l'objet des chapitres VI et VII. Enfin une *Discussion générale*, précédant la *Conclusion*, est présentée dans le chapitre VIII.

# Chapitre I

## **Historique**



# Chapitre I Historique

## I.1 Diagramme d'état des systèmes Dy-Ga et Ho-Ga

Les diagrammes de phase les plus récents entre les terres rares (R) et le Gallium ont été publiés par Yatsenko et al. en 1979<sup>[1]</sup>. Ceux avec le Dysprosium et l'Holmium sont reportés sur la *figure 1.1*. Bien que ces diagrammes soient légèrement différents, ils montrent l'existence de 5 composés définis dont les composés  $\text{HoGa}_2$  et  $\text{DyGa}_2$  qui se forment de manière congruente.

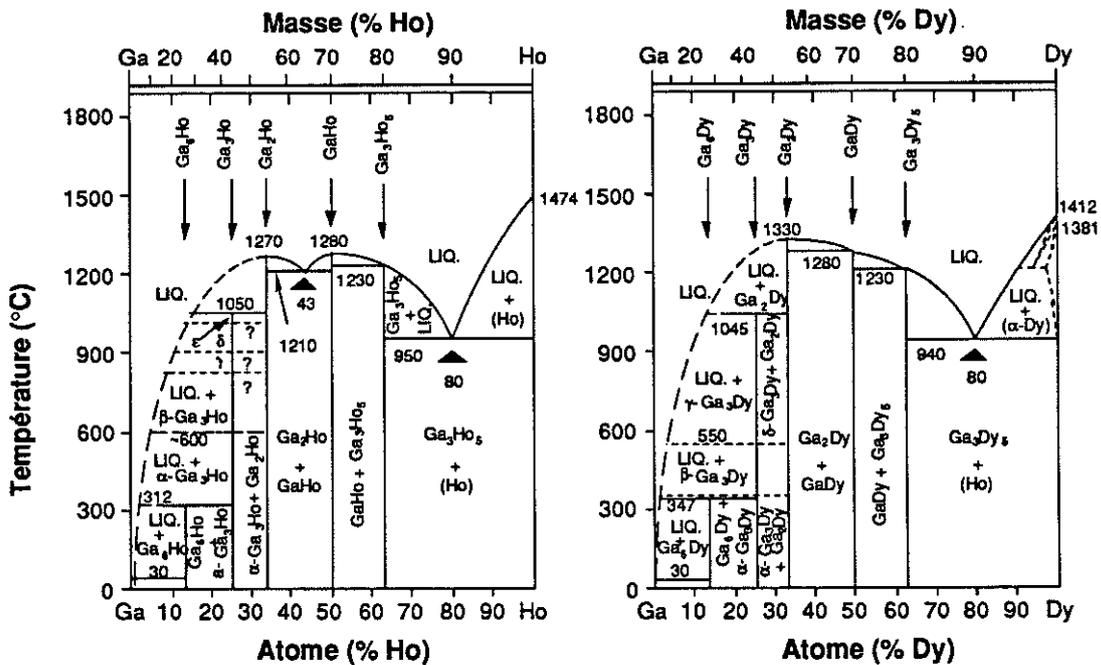


Figure 1.1 Diagrammes d'état des systèmes Ho-Ga et Dy-Ga.

## I.2 Structures cristallographiques et stabilité de phase des composés $\text{RGa}_2$ et $\text{RAl}_x\text{Ga}_{2-x}$

### I.2.1 Composés $\text{RGa}_2$

A l'exception de  $\text{TmGa}_2$ , tous les composés  $\text{RGa}_2$  cristallisent dans une structure hexagonale simple de type  $\text{AlB}_2$ <sup>[2]</sup> dont le groupe d'espace est  $\text{P6}/\text{mmm} - \text{D}_{6h}^1$ . La maille élémentaire comprend un seul atome de terre rare et deux atomes de Gallium. Cette structure est présentée sur la figure 1.2. L'atome de terre rare est situé sur le site 1a (0,0,0) de symétrie ponctuelle 6/mmm. Il est entouré de douze atomes de Gallium qui forment deux hexagones en  $z=1/2$  et  $z=-1/2$ . Les deux atomes de Gallium occupent le site 2e ( $1/3, 2/3, 1/2$ ) et ( $2/3, 1/3, 1/2$ ) de symétrie  $6m2$ . Cette structure est constituée d'un empilement alterné de couches de terre rare et de couches de Gallium.

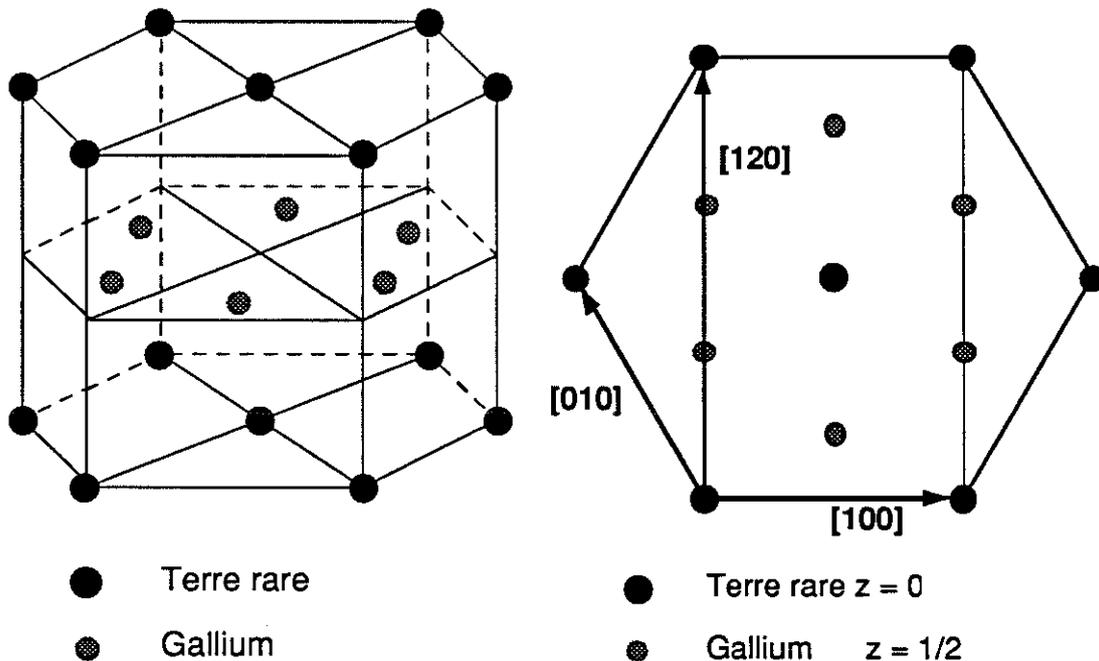


Figure 1.2 (a) Structure cristallographique des composés  $\text{RGa}_2$  et  $\text{RAlGa}$ ; (b) Projection sur le plan de base.

## I.2.2 Composés $RAI_xGa_{2-x}$

Dwight<sup>[3]</sup> a étudié les structures cristallographiques des composés ternaires  $RAI_xGa_{2-x}$ . D'après cette étude la structure hexagonale de type  $AlB_2$  n'est stable que pour les faibles valeurs de  $x$  avec le Dysprosium et l'Holmium ( $x < 0,24$  et  $x < 0,12$  respectivement). Au plus grandes concentrations en Aluminium, en particulier pour les composés équiatomiques  $DyAlGa$  et  $HoAlGa$ , c'est une autre phase hexagonale (de type  $CeCd_2$ ) qui serait stable. Au contraire, d'autres études ont montré que la phase  $AlB_2$  était stable pour des concentrations en Aluminium bien supérieurs ( $x < 1,2$ ) avec le Dysprosium<sup>[4]</sup> et l'Holmium<sup>[5]</sup>. Dans tous les cas, les atomes de Gallium et d'Aluminium se répartissent statistiquement sur le même site. Sur le *tableau 1.1*, nous avons reporté les valeurs des paramètres de maille des composés  $DyGa_2$ ,  $HoGa_2$ ,  $HoAlGa$  et  $DyAlGa$ .

*Tableau 1.1: Paramètres de maille des composés  $HoAlGa$ ,  $DyAlGa$ ,  $HoGa_2$  et  $DyGa_2$ .*

paramètres de maille	$HoAlGa$	$DyAlGa$	$HoGa_2$	$DyGa_2$
$a$ (Å)	4,444	4,364	4,205	4,181
$c$ (Å)	3,555	3,666	4,054	4,039
$c/a$	0,80	0,84	0,96	0,97

## I.3 Propriétés magnétiques des composés $RGa_2$ et $RAIGa$

Les premières études magnétiques des composés  $RGa_2$  et  $RAIGa$  datent d'une quinzaine d'année. Ces études avaient été effectuées sur des échantillons polycristallins<sup>[6-10]</sup> et dans quelques cas sur des échantillons monocristallins<sup>[9, 11]</sup>. Tous ces composés ont un comportement antiferromagnétique à basse température. La diffraction neutronique a permis de préciser la grande diversité des structures

**Chapitre I Historique**

magnétiques rencontrées dans ces composés à 4,2 K. Parmi ceux-ci DyGa<sub>2</sub>, HoGa<sub>2</sub><sup>[6, 8]</sup> (tableau 1.2) sont annoncés comme ayant, à toute température en-dessous de T<sub>N</sub>, une structure antiferromagnétique simple colinéaire à deux sous réseaux; seule la direction des moments change d'un composé à l'autre. Les mesures d'aimantations effectuées sur DyAlGa et HoAlGa ont montré l'existence d'une température de transition T<sub>t</sub> en-dessous de T<sub>N</sub>. Les diagrammes de diffraction neutroniques effectués de part et d'autre de T<sub>t</sub> ont été interprétés à l'aide de deux structures différentes : une structure antiferromagnétique colinéaire dont les moments sont parallèles à c à basse température et une structure triangulaire (trois sous réseaux faisant un angle de 120°) dont les moments sont perpendiculaires à c pour T<sub>t</sub> < T < T<sub>N</sub>. A cette époque les dispositifs expérimentaux et le manque de monocristaux de bonne qualité ne permettait pas d'étudier de façon précise les variations en température et en champ des propriétés magnétiques macroscopiques et surtout microscopiques en-dessous de la température de Néel. En particulier les diagrammes de diffraction des neutrons n'étaient effectués qu'à certaines températures fixes telles que 4,2 et 77 K. L'amélioration des appareillages, ainsi que la préparation de monocristaux a relancé depuis quelques années l'étude de ce type de composés qui se sont avérés d'une très grande richesse en raison de la complexité des diagrammes de phases magnétiques comme nous le verrons par la suite.

*Tableau 1.2: Caractéristiques des composés HoAlGa, DyAlGa, HoGa<sub>2</sub> et DyGa<sub>2</sub> proposées avant la présente étude. Nous verrons par la suite que les véritables propriétés sont notablement différentes dans la plupart des cas, en particulier en ce qui concerne les résultats présentant une astérisque.*

Composé	T <sub>t</sub> (K)	T <sub>N</sub> (K)	Structures magnétiques	Vecteur de propagation Q	Direction des moments	Réf.
HoAlGa	17,8	32	T < T <sub>t</sub> AF colinéaire T <sub>N</sub> > T > T <sub>t</sub> Triangulaire *	Q <sub>1</sub> = (1/3, 1/3, 1/2) + (0, 0, 1/2) Q <sub>2</sub> = (1/3, 1/3, 0,48)	M//c M ⊥ c *	[4]
DyAlGa	17 *	51,5	T < T <sub>t</sub> AF colinéaire T <sub>N</sub> > T > T <sub>t</sub> Triangulaire *	Q <sub>1</sub> = (1/3, 1/3, 1/2) + (0, 0, 1/2) Q <sub>2</sub> = (1/3, 1/3, 1/2)	M//c M ⊥ c *	[5]
HoGa <sub>2</sub>	*	8	T < T <sub>N</sub> * AF simple	Q = (0, 1/2, 0)	M//[100]	[6, 8]
DyGa <sub>2</sub>	*	6,4 *	T < T <sub>N</sub> * AF simple	Q = (0, 1/2, 0)	M//[120]*	[6, 8]

# Chapitre II

## **Techniques expérimentales**



# Chapitre II Techniques expérimentales

Au cours de notre travail nous avons été amenés à utiliser des dispositifs expérimentaux très variés allant de la préparation des échantillons jusqu'à la caractérisation de leur propriétés magnétiques en passant par leur analyse cristallographique. Nous présentons ci-dessous ces différentes techniques.

## II.1 Préparation des échantillons

Nous avons préparé des échantillons polycristallins et monocristallins du type  $RA_l_xGa_{2-x}$  ( $x=0$  et  $1$ ) ( $R = Tb, Dy, Ho, etc.$ ). La pureté des éléments utilisés est de 99,9 % pour les métaux de terre rare et 99,99 % pour le gallium et l'aluminium.

### II.1.1 Echantillons polycristallins

Les échantillons polycristallins ont été préparés dans un four à induction dont le principe est présenté sur les *figures 2.1* et *2.2*. Les constituants sont placés dans un creuset cylindrique en cuivre divisé en secteurs selon les génératrices du cylindre et refroidis à l'eau. Les spires tubulaires en cuivre refroidies également à l'eau, entourent le creuset et sont alimentées par un générateur de courant à haute fréquence. Les constituants se trouvent donc placés dans un champ d'induction électromagnétique. Ils sont le siège de courants induits qui les portent à leur température de fusion.

Par ailleurs, la forme des secteurs du creuset froid est telle que le gradient de champ magnétique produit, sur les courants induits dans l'alliage en fusion, des forces électromagnétiques qui contrebalancent l'action de la pesanteur et diminuent le contact

**Chapitre II Techniques expérimentales**

avec le creuset. Cette méthode dite du *creuset froid* permet, en dépit du fort caractère électropositif des métaux de terres rares, d'éviter toute contamination par le creuset. Les forces électromagnétiques donnent lieu à un brassage énergétique qui assure une bonne homogénéisation du composé. Lorsque l'alliage en fusion est jugé parfaitement homogène, on coupe brutalement le courant haute fréquence. Pour éviter à la fois l'oxydation et l'évaporation des différents constituants au cours de la fusion, l'alliage est réalisé sous atmosphère inerte d'argon purifié par la présence d'un filament de tantale porté à haute température.

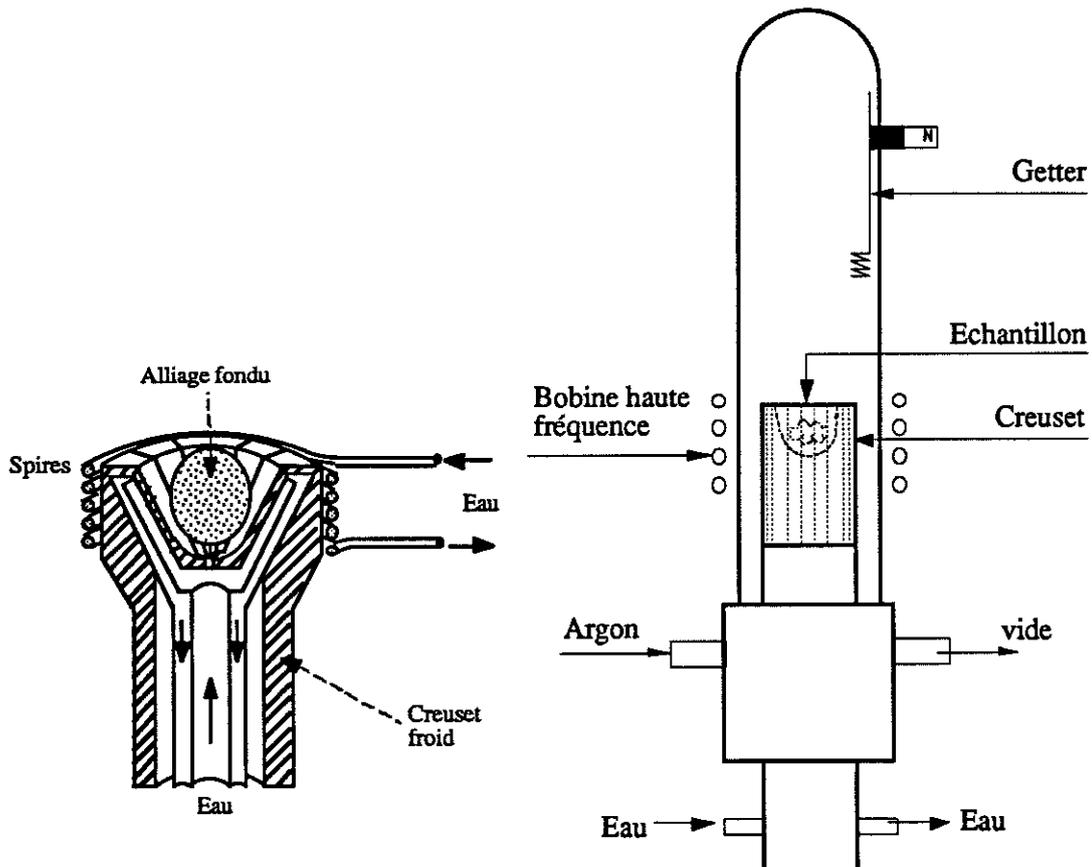


Figure 2.1 Schéma du creuset froid et du four à induction.

**II.1.2 Échantillons monocristallins**

Les échantillons monocristallins sont obtenus par les méthodes dites de *Bridgman* et de *Czochralski*.

### Bridgman

Dans cette méthode, présentée dans la figure 2.3, la croissance du cristal est obtenue, à partir de l'alliage fondu, par refroidissement dans un gradient thermique. Le creuset doit vérifier certaines conditions expérimentales:

- pas de réaction chimique avec l'échantillon à la température du bain liquide
- conductivité thermique faible
- il ne doit exercer aucune contrainte mécanique sur le cristal

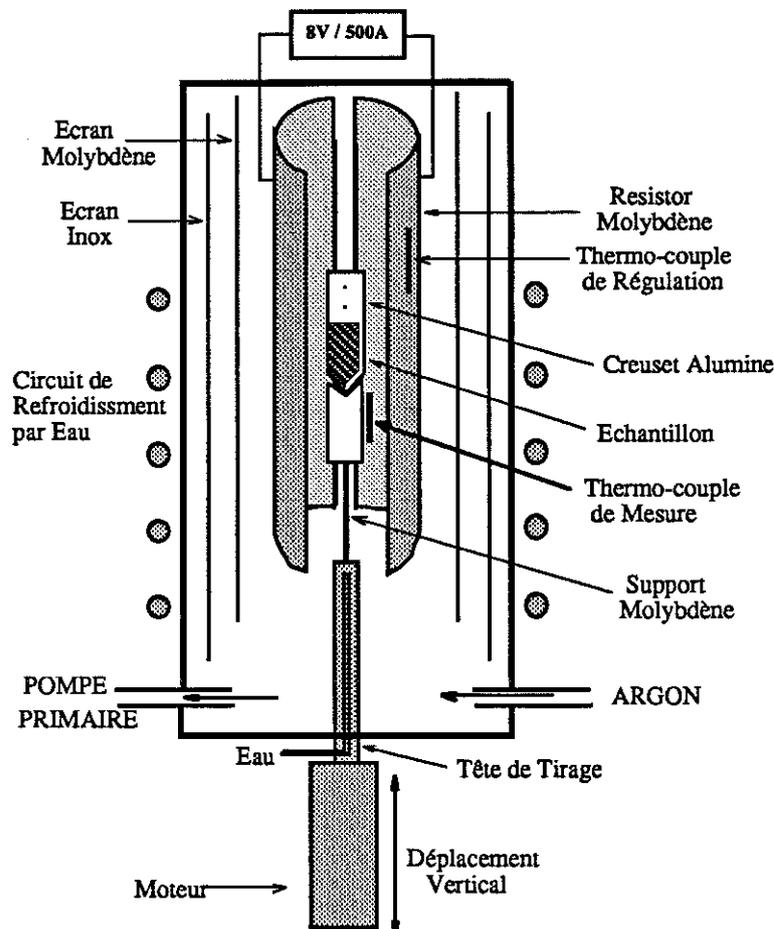


Figure 2.3 Schéma du dispositif de croissance en creuset : Méthode de Bridgman.

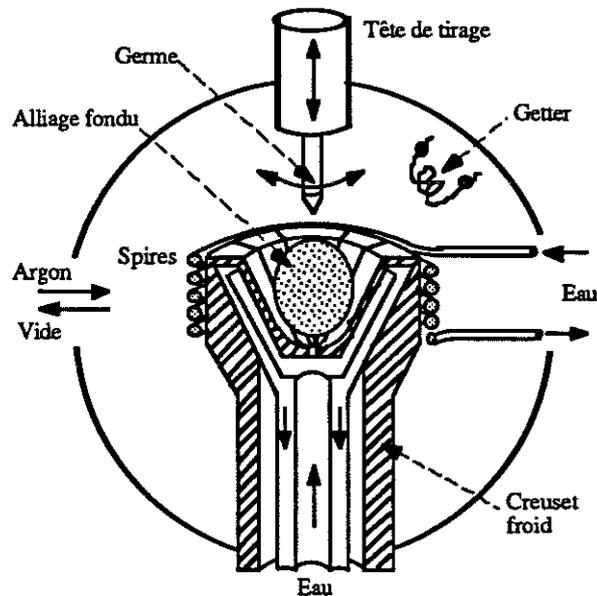
Lorsque le creuset se déplace de haut en bas en partant de la zone chaude vers la zone froide, l'interface solide-liquide progresse de bas en haut à l'intérieur du creuset. Afin d'éviter la formation d'un trop grand nombre de germes au départ, des creusets de

forme cônica sont utilisés. Les surfaces isothermes normales aux génératrices du cône, présentent une concavité vers le bas qui favorise le première croissance du cristal. Si la vitesse de refroidissement est maintenue inférieure à la vitesse de croissance du cristal, le germe initial occupe alors progressivement tout le volume du creuset.

### *Czochralski*

L'installation utilisée est schématisée sur la *figure 2.4* . La fusion des constituants est réalisée dans un creuset froid du même type que celui décrit précédemment. Le cristal est préparé par tirage à partir du bain fondu. L'amorçage de la croissance est obtenu en amenant un germe, ou à défaut une aiguille en métal réfractaire (tungstène), en contact avec le bain. En plus de son déplacement vertical, le germe est soumis à un mouvement de rotation qui impose une direction de croissance au cristal en assurant une symétrie axiale du gradient de température. Cette rotation entraîne par la même occasion l'homogénéisation du bain en température et en composition.

Les composés  $\text{HoAlGa}$ ,  $\text{DyAlGa}$  et  $\text{HoGa}_2$  ont été préparés par la méthode de Bridgman.  $\text{DyGa}_2$  a été préparé par la méthode de Czochralski. Compte tenu de la haute



*Figure 2.4 Schéma du dispositif de croissance par tirage à partir du bain fondu : Méthode de Czochralski.*

température de fusion des composés étudiés et de la réaction avec le creuset dans la méthode de Bridgman, cette technique conduit à des cristaux de moins bonne qualité que par la méthode de Czochralski. Par contre il est plus difficile d'obtenir des monocristaux par cette dernière technique. Les monocristaux sont généralement coupés en cubes de dimensions  $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$  par électroérosion.

### **II.1.3 Caractérisation cristallographique: Méthode de Debye-Scherrer et méthode de Laüe**

La qualité des composés, c'est-à-dire la phase cristallographique, la proportion des impuretés et les paramètres de maille, a été systématiquement testée par diffraction des rayons X sur poudre – méthode de Debye-Scherrer. La méthode de Laüe a également été utilisée pour tester la qualité des surfaces et orienter les monocristaux.

## **II.2 Mesures d'aimantation**

Les mesures d'aimantation ont été réalisées au Laboratoire Louis Néel par la méthode d'extraction axiale. Cette méthode consiste à déplacer l'échantillon dans un champ homogène, entre deux bobinages de détection montés en série-opposition. Lors du déplacement, le flux créé par l'échantillon à travers ces bobines varie et induit une force électromotrice  $e = - \frac{d\phi}{dt}$ . En intégrant cette force électromotrice pendant tout le déplacement, on obtient la variation totale du flux créé par l'échantillon, variation proportionnelle au moment magnétique porté par ce dernier.

Dans l'installation automatique du Laboratoire Louis Néel, le champ est produit par une bobine supraconductrice en niobium-titane; il atteint 76 kOe et son homogénéité est de  $10^{-4}$  dans la zone où se déplace l'échantillon. L'intégration du signal de mesure est effectuée par un voltmètre numérique intégrateur. Un calorimètre à circulation d'hélium gazeux permet une régulation de la température avec une précision de 0,05 K entre 1,5 et 300 K. Pour certaines expériences nous avons utilisé une installation plus performante

installée depuis un an au laboratoire Louis Néel: elle peut atteindre un champ de 160 kOe et une température de 100 mK.

## II.3 Mesures de chaleur spécifique

Des mesures de chaleur spécifique ont été effectuées au laboratoire Louis Néel sur un appareillage qui utilise la méthode alternative. L'échantillon est coupé par électro-érosion en plaquette d'une épaisseur de 1 mm et d'une masse d'environ 0,4 g. L'oscillation à basse fréquence (jusqu'à 0,02 Hz) est utilisée pour assurer un bon équilibre thermique. L'oscillation de température de l'échantillon induite par le courant chauffant sinusoïdal est mesurée à l'aide d'un thermomètre de type bismuth-ruthénium. La chaleur spécifique expérimentale est déduite de l'amplitude de l'oscillation (typiquement  $1 \leq \delta T \leq 40$  mK). Les valeurs ont été corrigées de la contribution du porte-échantillon qui est mesurée séparément. Cette installation permet d'effectuer des expériences entre 1,5 et 40 K.

La chaleur spécifique d'un composé intermétallique magnétique est la somme de deux contributions, une contribution du réseau qui inclue la contribution des électrons de conduction  $C_{\text{éle}}$  et celle des phonons  $C_{\text{phon}}$ , et une contribution magnétique  $C_{\text{mag}}$ :

$$\begin{aligned} C(T) &= C_{\text{réseau}} + C_{\text{mag}} \\ &= C_{\text{éle}} + C_{\text{phon}} + C_{\text{mag}} \\ &= \gamma T + C_{\text{phon}} + C_{\text{mag}} \end{aligned} \quad (2.1)$$

avec  $\gamma = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 N n(E_F)$  où  $n(E_F)$  est la densité d'état au niveau de Fermi pour une direction de spin,  $N$  est le nombre d'atomes dans la masse considérée.

Selon le modèle de Debye et à basse température ( $T \ll \theta_D$ ):

$$C_{\text{phon}} = \beta T^3 \quad (2.2)$$

où 
$$\beta = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{1}{\theta_D}\right)^3$$

$$\theta_D = \frac{\hbar v}{k_B} (6\pi^2 \frac{N}{V})^{1/3}$$

$\theta_D$  est la température de Debye,  $v$  est la vitesse de son et  $V$  le volume de la masse considérée.

Pour obtenir la contribution magnétique à la chaleur spécifique (qui sera rediscutée au chapitre III), il faut corriger cette dernière de la contribution de réseau (électrons de conduction et phonons). En utilisant un composé isomorphe non-magnétique et en corrigeant la différence de masse entre l'atome de terre rare(R) et l'atome non-magnétique (Yttrium ou Lanthane) à l'aide du modèle à plusieurs températures de Debye<sup>[12, 13]</sup>, on arrive à retrancher la contribution de réseau à la chaleur spécifique totale (par exemple, on a mesuré la chaleur spécifique de YGa<sub>2</sub> comme référence de contribution de réseau pour DyGa<sub>2</sub>).

Pour un alliage X<sub>m</sub>Y<sub>n</sub> à basse température:

$$\frac{m}{\theta_X^3} + \frac{n}{\theta_Y^3} = \frac{m+n}{\theta_{X_m Y_n}^3} \tag{2.3}$$

et 
$$M_X \theta_X^2 = M_Y \theta_Y^2 \tag{2.4}$$

$\theta_X$  est la température de Debye du constituant X "dans" la structure de X<sub>m</sub>Y<sub>n</sub>;  $M_X$  est la masse atomique de X. A partir des formules (2.3) et (2.4) et en les appliquant au composé X'<sub>m</sub>Y<sub>n</sub> on obtient:

$$\left(\frac{\theta_{X_m Y_n}}{\theta_{X'_m Y_n}}\right)^3 = \frac{m (M_{X'})^{3/2} + n (M_Y)^{3/2}}{m (M_X)^{3/2} + n (M_Y)^{3/2}} \tag{2.5}$$

la contribution du réseau à la chaleur spécifique du composé X'<sub>m</sub>Y<sub>n</sub> se déduit de celle du composé X<sub>m</sub>Y<sub>n</sub> par la relation:

$$C_{X'_m Y_n}(T) = C_{X_m Y_n} \left( T \frac{\theta_{X'_m Y_n}}{\theta_{X_m Y_n}} \right) \tag{2.6}$$

## II.4 Diffusion des neutrons

La diffusion des neutrons comme technique expérimentale est particulièrement intéressante pour l'étude microscopique des matériaux magnétiques. Dans un processus de diffusion, le neutron interagit d'une part avec les noyaux et d'autre part avec les moments magnétiques. Le premier mécanisme, d'origine purement nucléaire, permet d'avoir accès aux structures cristallographiques et aux modes de vibration des noyaux (diffusion par les phonons). Le deuxième mécanisme, dû à l'interaction entre le moment magnétique du neutron et les moments magnétiques des noyaux ou des électrons non appariés, donne lieu à la diffusion magnétique. Enfin l'énergie des neutrons thermiques étant de l'ordre de grandeur des excitations dans la matière (en particulier des excitations magnétiques) il est possible d'induire des transitions et de déterminer les spectres d'énergie<sup>[14, 15]</sup>.

### II.4.1 Section efficace différentielle magnétique

Lors d'une expérience de diffusion on mesure la section efficace différentielle,  $d^2\sigma/d\Omega dE'$ , c'est-à-dire la probabilité qu'un neutron d'énergie incidente  $E$ , soit diffusé par la cible avec une énergie finale comprise entre  $E'$  et  $E'+dE'$  dans l'angle solide  $d\Omega$ . La diffusion magnétique des neutrons thermiques peut être traitée dans l'approximation de Born<sup>[14]</sup> car les potentiels d'interactions sont faibles. La section efficace différentielle est donnée par l'expression suivante:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{|k'|}{|k|} \left( \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\lambda,\sigma} P_\lambda P_\sigma \sum_{\lambda',\sigma'} | \langle k',\sigma',\lambda' | V | k,\sigma,\lambda \rangle |^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \quad (2.7)$$

$P_\lambda$ , qui désigne la probabilité d'occupation de l'état initial  $|\lambda\rangle$  de la cible, est donné par la statistique de Boltzmann.  $k$  représente le vecteur d'onde du neutron incident et  $|\sigma\rangle$  son état de spin. La probabilité pour que le neutron soit dans l'état de spin  $|\sigma\rangle$  est donné par  $P_\sigma$ . La fonction  $\delta$  exprime la conservation de l'énergie totale lors de la diffusion. L'énergie  $\hbar\omega = E - E'$  gagnée ou perdue par le neutron correspond à l'énergie perdue ou

gagnée par le système respectivement.  $V$  est le potentiel d'interaction entre le neutron et la cible. Si l'on considère uniquement l'interaction entre le neutron et les électrons non appariés qui est prépondérante,  $V$  s'écrit sous la forme<sup>[14, 15]</sup>:

$$V = 2 \gamma \mu_N \mu_B \sigma \cdot Q_{\perp} \quad (2.8)$$

$\gamma$  est le rapport gyromagnétique du neutron,  $\gamma = -1,91$ .  $\mu_N$  est le magnéton nucléaire et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr. Enfin,  $\sigma$  représente l'opérateur de spin du neutron. Ses composantes sont les matrices de Pauli.

$Q_{\perp}$  est un opérateur défini par

$$Q_{\perp} = \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \left\{ \frac{\mathbf{q} \wedge (\mathbf{S}_j \wedge \mathbf{q})}{|\mathbf{q}|^2} - \frac{i \mathbf{q} \wedge \mathbf{p}_j}{\hbar |\mathbf{q}|} \right\} \quad (2.9)$$

où la somme  $\sum_j$  s'effectue sur tous les électrons non appariés,  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$  est le vecteur de diffusion.  $\mathbf{S}_j$  et  $\mathbf{p}_j$  sont les opérateurs de spin et de quantité de mouvement de l'électron  $j$  respectivement.  $\mathbf{r}_j$  est la position de l'électron  $j$ .  $Q_{\perp}$  étant perpendiculaire au vecteur de diffusion, il est possible d'introduire un opérateur  $Q$  tel que

$$Q_{\perp} = \mathbf{q} \wedge (Q \wedge \mathbf{q}) / |\mathbf{q}|^2 \quad (2.10)$$

où

$$Q = \frac{1}{2} f(\mathbf{q}) g_J \sum_n \mathbf{J}_n e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n} \quad (2.11)$$

dans le cas des terres rares. La somme ne s'effectue plus sur les électrons non appariés mais sur les atomes magnétiques de coordonnées  $\mathbf{R}_n$ .  $f(\mathbf{q})$  est le facteur de forme de l'ion ou de l'atome, il est donné par la transformée de Fourier de la densité de spin sur l'ion considéré. Par définition,  $f(\mathbf{q}=0) = 1$ .  $g_J$  est le facteur de Landé et  $\mathbf{J}_n$  est le moment cinétique total de l'atome  $n$ ; il est donné par les règles de Hund (la somme du moment cinétique de spin  $\mathbf{S}$  et du moment cinétique orbital  $\mathbf{L}$ ).

En conséquence dans un processus de diffusion magnétique, seule la composante du moment magnétique perpendiculaire au vecteur de diffusion intervient. Cette propriété

est intéressante puisqu'elle permet en particulier la détermination de l'orientation des moments dans les études de structure magnétique.

Les expériences de diffusion magnétique des neutrons peuvent être classées en deux catégories:

– Dans une expérience de diffusion élastique l'interférence des ondes diffusées par les différents atomes donne lieu au phénomène de diffraction caractéristique de la structure magnétique.

– Dans une expérience de diffusion inélastique on détermine les spectres d'excitations magnétiques individuelles et/ou collectives du système.

#### **II.4.2 D1B - Multicompteur à poudre**

Les expériences de diffraction neutronique sur des échantillons polycristallins ont été effectuées sur le multicompteur D1B de l'ILL. Le principe de l'installation est schématisé sur la *figure 2.5*. Le faisceau de neutrons issue de la source thermique est rendu monochromatique par diffraction sur un cristal parfait de Cuivre ou d'alliage de Heusler. L'échantillon est placé dans un cryostat dans lequel il est possible de faire varier la température entre 1,5 et 300 K. L'intensité des neutrons diffractés est mesurée à l'aide d'un multicompteur formé de 400 détecteurs couvrant un domaine angulaire de 80°.

Afin d'avoir une meilleure orientation statistique des cristallites, l'échantillon est réduit en poudre. Il est placé dans un porte-échantillon cylindrique de 5 cm de hauteur et d'environ 1 cm de diamètre.

#### **II.4.3 D15 - Diffractomètre à 4 cercles**

Les expériences de diffraction neutronique sous champ sur un monocristal ont été réalisées sur le spectromètre à 4 cercles D15 de l'ILL. Le compteur mobile permet d'explorer tout le plan équatorial et un domaine angulaire allant de -5° à 30° en dehors du

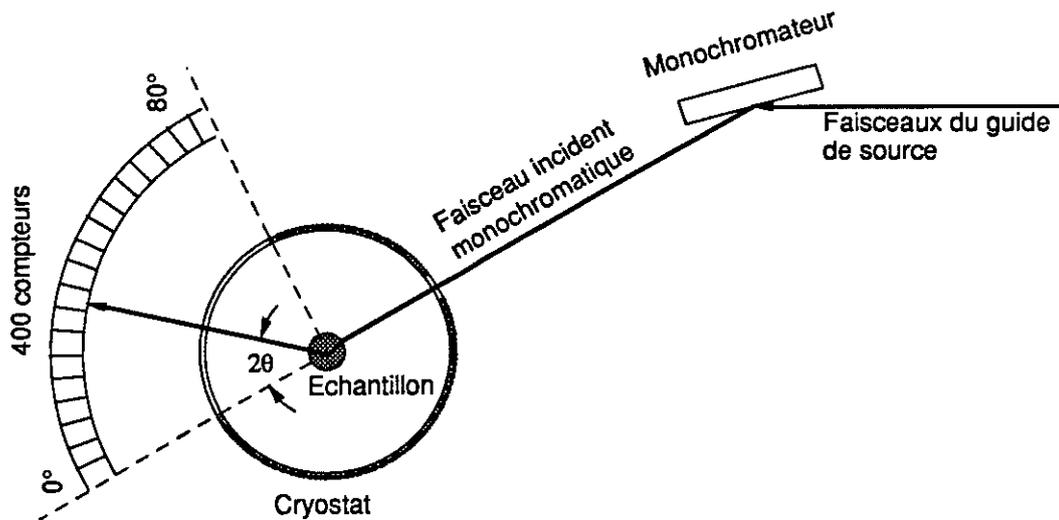


Figure 2.5 Multicompteur à poudre D1B.

plan équatorial. Le champ magnétique est appliqué verticalement sur l'échantillon à l'aide d'une bobine supraconductrice qui peut atteindre à 6,5 Tesla.

#### II.4.4 IN4 - Spectromètre à temps de vol

Le spectromètre de diffusion inélastique sur poudre IN4 est situé sur la source de neutrons thermiques. Un système de cristaux tournants (cuivre, graphite) permet de sélectionner deux énergies pour les neutrons incidents: 17.2 et 68.9 meV. Sur ce type de spectromètre, la vitesse des neutrons diffusés est déterminée par la mesure du temps de vol des neutrons entre la cible et le détecteur. La perte ou le gain d'énergie des neutrons ( $\hbar\omega$ ) correspond à l'énergie des excitations induites dans la cible lors de la diffusion. Les spectres sont mesurés à différents angles de diffusion  $\theta$  à l'aide d'une couronne de détecteur à  $\text{He}^3$  couvrant un large espace angulaire ( $4^\circ \leq \theta \leq 140^\circ$ ). Un cryostat nous permet également d'obtenir des spectres à des températures comprises entre 1,5 et 300 K.

Expérimentalement on mesure la distribution des neutrons par unité d'angle solide et d'énergie transférée, grandeur à partir laquelle on peut connaître la fonction de dispersion  $S(\theta, \hbar\omega)$ . Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte<sup>[16, 17]</sup>: i) les différences d'efficacité des détecteurs, évaluées à partir du spectre d'un échantillon de

vanadium. En effet cet élément diffuse les neutrons d'une manière isotrope car sa section efficace de diffusion incohérente est plus importante que la cohérente; ii) l'absorption des neutrons par l'échantillon; iii) la diffusion des autres éléments telsque le cryostat, le porte-échantillon etc. Cette dernière est obtenue en mesurant un échantillon de cadmium et le porte-échantillon vide. La fonction de dispersion  $S(\theta, \hbar\omega)$  est alors donnée par:

$$S(\theta, \hbar\omega) = S_{\text{éch}}(\theta, \hbar\omega) - (1-t)S_{\text{cad}}(\theta, \hbar\omega) - t S_{\text{vide}}(\theta, \hbar\omega)$$

où  $S_{\text{éch}}(\theta, \hbar\omega)$  est la fonction de dispersion de l'échantillon mesuré,  $S_{\text{cad}}(\theta, \hbar\omega)$  celle du cadmium,  $S_{\text{vide}}(\theta, \hbar\omega)$  celle du porte-échantillon et  $t$  le coefficient de transmission de l'échantillon.  $S(\theta, \hbar\omega)$  est la fonction de dispersion caractéristique du composé.

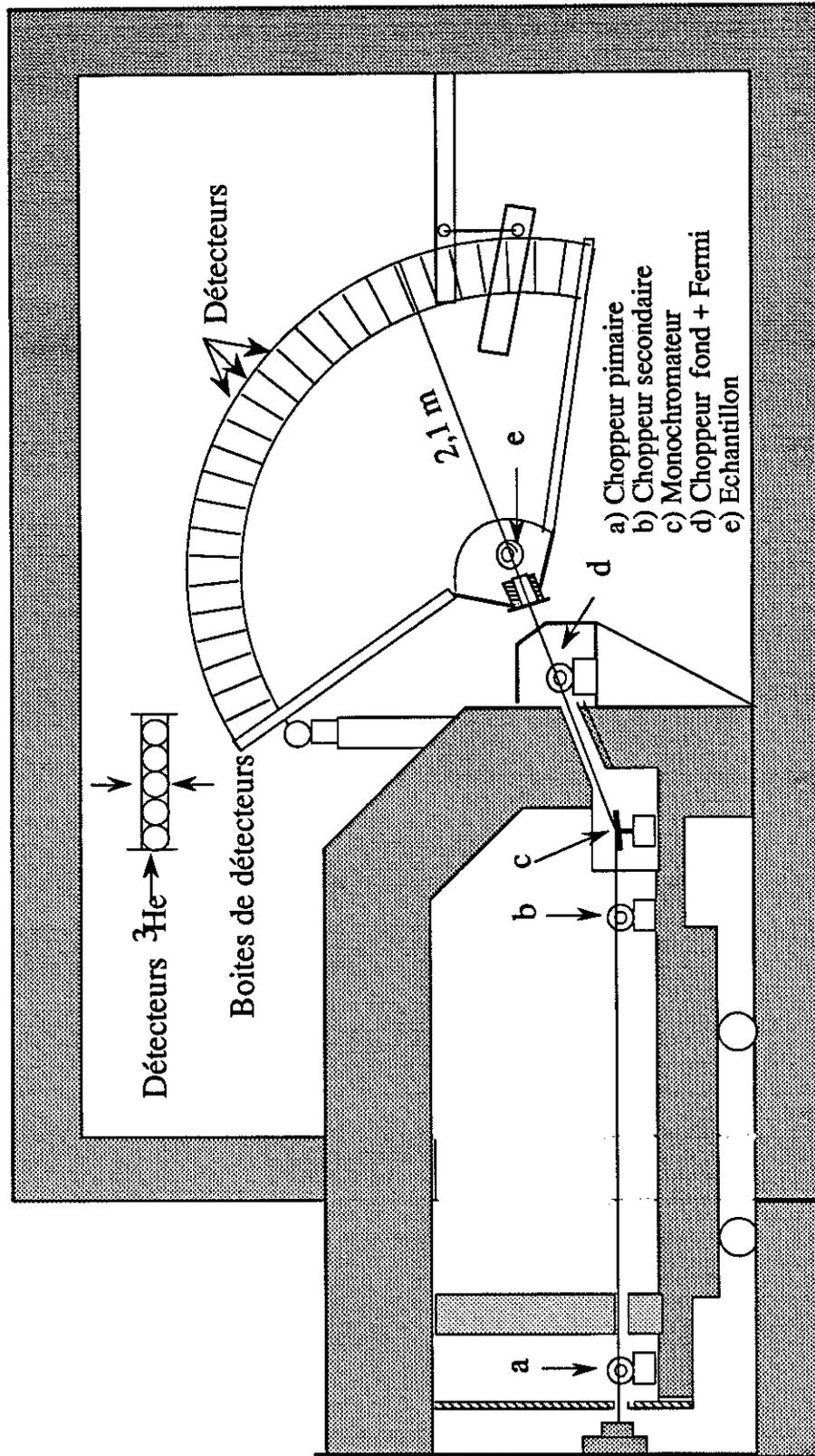


Figure 2.6 Spectromètre à temps de vol IN4.



# Chapitre III

## **Rappels théoriques**



# Chapitre III Rappels théoriques

Les propriétés magnétiques des ions terres rares dans les composés intermétalliques sont essentiellement gouvernées par l'Hamiltonien perturbateur suivant:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} + \mathcal{H}_{\text{Z}} + \mathcal{H}_{\text{B}} \quad (3.1)$$

où  $\mathcal{H}_{\text{CEF}}$  est l'Hamiltonien de champ cristallin ("Cristalline Electric Field"),  $\mathcal{H}_{\text{Z}}$  représente le couplage Zeeman entre les moments magnétiques  $4f$  et le champ magnétique interne  $\mathbf{H}$  (champ extérieur corrigé du champ démagnétisant):

$$\mathcal{H}_{\text{Z}} = g_{\text{J}} \mu_{\text{B}} \mathbf{H} \cdot \mathbf{J} \quad (3.2)$$

$\mathcal{H}_{\text{B}}$  est l'interaction d'échange bilinéaire isotrope de type-Heisenberg. Dans l'approximation du champ moyen:

$$\mathcal{H}_{\text{B}} = g_{\text{J}} \mu_{\text{B}} \mathbf{H}_{\text{ex}} \cdot \mathbf{J} \quad (3.3)$$

où  $\mathbf{H}_{\text{ex}}$  est le champ d'échange qui agit sur l'ion étudié.

Dans les deux premiers paragraphes de ce chapitre nous présentons le champ cristallin et l'interaction d'échange. La troisième partie est consacrée à l'approche utilisée pour la détermination du champ cristallin dans un système antiferromagnétique. Enfin la quatrième partie a pour objet un modèle original développé récemment au Laboratoire et qui permet d'analyser quantitativement des systèmes antiferromagnétiques complexes en-dessous de  $T_{\text{N}}$ .

### III.1 Champ cristallin

Dans un ion de terre rare, contrairement à un ion 3d, en raison de la localisation des électrons de la couche 4f, l'interaction due au potentiel électrostatique environnant (champ cristallin) est faible (deux ordres de grandeur) devant l'interaction spin-orbite (couplage Russel-Saunders). Les propriétés d'un ion de terre rare, à l'exception de l'ion  $\text{Sm}^{3+}$ , dépendent exclusivement du multiplet fondamental défini par  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  avec  $J = |L-S|$  pour les terres rares légères et  $J = L+S$  pour les terres rares lourdes. Ainsi l'état sur lequel agit l'Hamiltonien perturbateur, en particulier le champ cristallin, est formée de  $2J+1$  fonctions  $|LSJM_J\rangle$  (ou plus simplement  $|J, M_J\rangle$ ), états propres communs des opérateurs  $L^2, S^2, J^2$  et  $J_z$ .

L'Hamiltonien perturbateur dû au champ cristallin s'écrit:

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_i q_i V(\mathbf{r}_i) = -e \sum_i V(\mathbf{r}_i) \quad (3.4)$$

où  $V(\mathbf{r}_i)$  est le potentiel électrostatique agissant sur l'électron  $i$  contribuant au magnétisme de l'ion étudié.  $\mathbf{r}_i$  désigne la position de l'électron. Dans le cas des terres rares, la somme est limitée à la couche 4f incomplète. Cet Hamiltonien peut être développé en fonction des harmoniques sphériques  $Y_l^m(\theta_i, \phi_i)$ :

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = -e \sum_i \sum_l r_i^l \sum_{m=-l}^l A_l^m Y_l^m(\theta_i, \phi_i) \quad (3.5)$$

où les  $A_l^m$  sont des coefficients qui dépendent de l'environnement. Le nombre de termes intervenant dans le développement est limité par la symétrie du groupe ponctuel du site qui laisse l'Hamiltonien invariant; il est d'autant plus grand que la symétrie est basse. Dans le cas qui nous intéresse d'ions dans un site hexagonal:

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = -e \sum_i \left[ A_2^0 r_i^2 Y_2^0 + A_4^0 r_i^4 Y_4^0 + A_6^0 r_i^6 Y_6^0 + A_6^6 r_i^6 (Y_6^6 + Y_6^{-6}) \right] \quad (3.6)$$

Les valeurs de  $l$  sont limitées à six car, pour des raisons de symétrie, les termes d'ordre supérieurs ne jouent aucun rôle.

Il s'agit ensuite d'évaluer l'effet d'une telle perturbation sur la couche 4f, c'est à dire sur les états  $|J, M_J\rangle$ . Pour cela il faut calculer les éléments de matrices de cet Hamiltonien:

$$\langle J, M_J | \mathcal{H}_{CEF} | J, M_J \rangle = \langle J, M_J | -e \sum_i V(\mathbf{r}_i) | J, M_J \rangle \quad (3.7)$$

L'état de l'ion libre  $|J, M_J\rangle$  est obtenu à partir du déterminant de la matrice constituée des fonctions d'ondes à un seul électron  $\Phi_i = \psi_i(\mathbf{r}_i)\chi(S_i)$  ( $\psi_i$  = état orbital,  $\chi_i$  = état de spin). Les éléments de matrice de  $\mathcal{H}_{CEF}$  dépendent alors d'intégrales qui, en coordonnées sphériques, ont pour expression:

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) r_i^l Y_m^l(\theta_i, \phi_i) \psi_i(\mathbf{r}_i) d^3\mathbf{r}_i \quad (3.8)$$

qui sont le produit de deux parties:

une partie radiale:  $\langle r^l \rangle = \int [R_{nl}(r_i)]^2 r_i^l r_i^2 dr_i \quad (3.9)$

une partie orbitale:  $\int Y_l^{m'}(\theta_i, \phi_i) Y_l^m(\theta_i, \phi_i) Y_l^{m''}(\theta_i, \phi_i) \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i \quad (3.10)$

Pour toutes les terres rares les parties radiales ont été calculées et sont tabulées.

Stevens a proposé une méthode simple et efficace pour calculer les éléments de matrice de  $\mathcal{H}_{CEF}$ : la méthode des opérateurs équivalents<sup>[18]</sup> qui est une application du théorème de Wigner-Eckart<sup>[19]</sup>. Elle élimine la nécessité de faire intervenir des fonctions d'ondes à un électron grâce à l'utilisation d'un opérateur équivalent à  $\mathcal{H}_{CEF}$  qui ne contient que des moments angulaires et agit sur la partie angulaire de la fonction d'onde. Cet opérateur équivalent est obtenu en remplaçant dans l'Hamiltonian les éléments de matrices des opérateurs  $Y_1^m$ , fonctions des coordonnées (x, y, et z), par des "opérateurs équivalents" généralisés  $O_1^m$ , fonctions des opérateurs élémentaires  $J_+$ ,  $J_-$  et  $J_z$ . Par exemple,

$$Y_2^0 = \sum_i 3z_i^2 - r_i^2 \equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)] \equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0 \quad (3.11)$$

$$\text{d'où } \langle J, M_J | \sum_i 3z_i^2 - r_i^2 | J, M_J \rangle = \alpha_J \langle r^2 \rangle \langle J, M_J | 3J_z^2 - J(J+1) | J, M_J \rangle$$

Le facteur multiplicatif  $\alpha_J$  est une constante qui ne dépend que de la terre rare ( $\beta_J$  et  $\gamma_J$  sont utilisés pour les termes du 4<sup>ème</sup> et du 6<sup>ème</sup> ordre respectivement) et qui caractérise les orbites des électrons 4f de chaque multiplet<sup>[20, 21]</sup>.

L'Hamiltonien de champ cristallin qui décrit l'interaction électrostatique et agit sur les états  $|J, M_J\rangle$  est alors donné par:

$$\mathcal{H}_{CEF} = \alpha_J \langle r^2 \rangle \sum_{m=-2}^2 A_2^m O_2^m + \beta_J \langle r^4 \rangle \sum_{m=-4}^4 A_4^m O_4^m + \gamma_J \langle r^6 \rangle \sum_{m=-6}^6 A_6^m O_6^m \quad (3.12)$$

Dans le cas d'un ion de terre rare en symétrie hexagonale l'Hamiltonian devient:

$$\mathcal{H}_{CEF} = \alpha_J \langle r^2 \rangle A_2^0 O_2^0 + \beta_J \langle r^4 \rangle A_4^0 O_4^0 + \gamma_J \langle r^6 \rangle A_6^0 O_6^0 + \gamma_J \langle r^6 \rangle A_6^6 O_6^6 \quad (3.13)$$

ou encore:

$$\mathcal{H}_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 \quad (3.14)$$

Les  $B_1^m$  (ou  $A_1^m$ ) sont les paramètres de champ cristallin.

### *Ion Kramers et non-Kramers*

Selon que le nombre d'électrons 4f est pair ou impair la dégénérescence des multiplets d'un ion libre est respectivement impaire (ion non-Kramers) ou paire (ion Kramers). D'après le théorème de Kramers, dans le cas d'un ion Kramers, en l'absence de champ magnétique, tous les niveaux sont au moins des doublets. Par exemple dans le cas de l'ion Kramers  $Dy^{3+}$ , la dégénérescence ( $2J+1=16$ ) est paire; tous les niveaux sont des doublets. Pour un ion non-Kramers (par exemple l'ion  $Ho^{3+}$ ,  $2J+1=17$ ) au

contraire, la dégénérescence peut être totalement levée, en particulier, le niveau fondamental peut être un singulet non magnétique.

### *Le modèle des charges ponctuelles*

Dans ce modèle extrêmement simple, on estime que le potentiel électrostatique de l'environnement est créé par des charges électriques ponctuelles localisées au centre de chaque atome du crystal. Le potentiel au point  $\mathbf{r}$  s'écrit:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \quad (3.15)$$

où  $q_j$  est la charge de l'ion  $j$  et  $\mathbf{R}_j$  sa position. Si l'on connaît  $q_j$ , on peut calculer le potentiel  $V(r, \theta, \phi)$  exactement. Ce modèle simpliste nous donne parfois le bon signe des paramètres de champ cristallin, en particulier d'ordre deux, mais dans la plupart des cas il ne rend pas compte des paramètres expérimentaux car il néglige l'extension spatiale des charges des ions, le recouvrement des fonctions d'onde de l'ion considéré avec celles des ions voisins et l'écrantage des électrons 4f par les couches électroniques externes. Par ailleurs, dans les composés intermétalliques, il ne tient pas compte des électrons de conduction qui ont un effet assez important sur le champ cristallin.

## **III.2 L'interaction d'échange indirecte**

En raison de la grande localisation de la couche 4f, l'*interaction d'échange* ne peut avoir lieu par recouvrement directe des couches 4f de deux ions voisins (interaction d'échange directe) mais elle s'effectue par l'intermédiaire de la polarisation des électrons de la bande de conduction. Cette interaction indirecte, appelée RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida), plus faible que l'interaction directe rencontrée dans les métaux 3d est à longue portée et oscillante avec la distance. Elle couple les spins des différents atomes et donne lieu à l'ordre magnétique coopératif à basse température<sup>[22]</sup>. L'Hamiltonian d'échange s'écrit:

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} J(ij) \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j \quad (3.16)$$

ici  $\mathbf{J}_i$  représente le moment cinétique total de l'atome  $i$  et  $J(ij)$  la constante d'interaction entre les atomes  $i$  et  $j$ .

Dans le cas idéal d'électrons de conduction libres on montre que<sup>[23]</sup>:

$$J(ij) = -\frac{(3N)^2}{2\varepsilon_F} \pi \Gamma^2 (g_J - 1)^2 F(2k_F |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) \quad (3.17)$$

où  $\Gamma$  est la constante d'interaction entre le spin de l'ion  $i$  et le spin de l'électron de conduction.

et 
$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4} \quad (3.18)$$

est une fonction oscillante et à longue portée avec la distance  $x = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$  (figure 3.1). Il en résulte que, suivant la distance entre les atomes, les interactions peuvent être soit positives soit négatives. La compétition entre ces interactions conduit à basse température, à des structures magnétiques "frustrées".

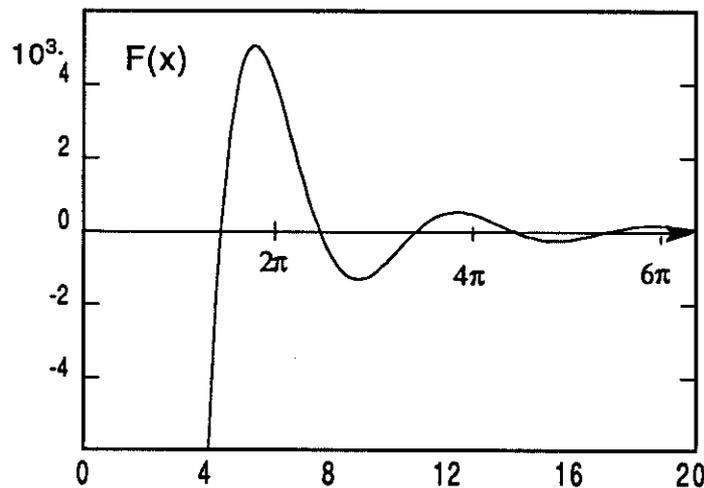


Figure 3.1 Fonction  $F(x)$  montrant le caractère oscillant et à longue portée de l'interaction RKKY.

Dans l'approximation de champ moyen, le champ d'échange produit sur le site  $i$  par tous les autres sites s'écrit<sup>[24]</sup> :

$$H_{ex}(i) = \frac{1}{2} \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} J(ij) \langle M_j \rangle \quad (3.19)$$

Si la structure magnétique est caractérisée par un vecteur de propagation  $Q$  tel que

$$M_j = \sum_n M_{nQ} e^{inQ \cdot R_j}, \text{ on obtient:}$$

$$H_{ex}(i) = \frac{1}{2} \frac{1}{2} \sum_n J(nQ) M_{nQ} e^{inQ \cdot R_i} \quad (3.20)$$

où  $J(nQ) = \sum_{j \neq i} J(ij) e^{inQ \cdot (R_j - R_i)}$  est la transformée de Fourier de la constante d'interaction d'échange  $J(ij)$ .  $M_{-nQ} = M_{nQ}^*$  car  $M_j$  est réel. L'énergie d'échange moyenne s'écrit alors sous la forme:

$$E_{ex} = -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \sum_n J(nQ) |M_{nQ}|^2 \quad (3.21)$$

Juste en-dessous de la température d'ordre  $T_N$ , seule la composante  $M_Q$  existe, les harmoniques d'ordre supérieur étant nulles. La structure magnétique la plus stable correspond alors au vecteur de propagation  $Q$  tel que  $J(Q)$  est maximum. Cette valeur de  $Q$  peut être quelconque et n'a, comme c'est souvent le cas, aucune raison d'être commensurable avec le réseau cristallographique. A plus basse température, les harmoniques d'ordre supérieurs apparaissent. Leur existence ainsi que les effets de champ cristallin jouent alors un rôle de plus en plus important et une (ou plusieurs) transitions vers d'autres structures sont souvent observées.

Dans le domaine paramagnétique tous les ions deviennent équivalents, et le champ d'échange s'écrit:

$$H_{ex} = n M = -n g_J \mu_B \langle J \rangle \quad (3.22)$$

$$\text{où } n = \frac{1}{2} \frac{1}{2} J(0) \quad (3.23)$$

$n$  est le coefficient d'échange bilinéaire isotrope paramagnétique. Il est proportionnel à  $J(0)$ . Signalons que le couplage bilinéaire anisotrope et les couplages d'ordres supérieurs comme l'interaction magnétoélastique et l'interaction quadrupolaire à deux-ions sont d'au moins un à deux ordres de grandeur plus faibles que les perturbations décrites ci-dessus.

### III.3 Détermination du champ cristallin dans les systèmes antiferromagnétiques

Alors que les interactions d'échange jouent un rôle fondamental sur les propriétés magnétiques en-dessous de  $T_N$ , les propriétés magnétiques au-dessus de  $T_N$  ne dépendent, en plus du champ cristallin, que d'un seul paramètre d'échange, à savoir  $J(0)$ . C'est la raison pour laquelle les paramètres de champ cristallin (ainsi que  $J(0)$ ) sont déterminés à partir des propriétés magnétiques étudiées dans le domaine paramagnétique, à savoir la variation thermique de la susceptibilité et les courbes d'aimantation sur monocristaux ainsi que la diffusion inélastique des neutrons et la chaleur spécifique.

#### III.3.1 Mesure de la susceptibilité

La susceptibilité d'une assemblée d'ions sans interaction soumis à un potentiel électrostatique cristallin a été établie par Van Vleck<sup>[25]</sup>. Selon une direction  $\alpha$  elle s'écrit:

$$\chi_{\alpha} = g_J^2 \mu_B^2 \sum_{i,k} p_i \left[ -2 \sum_{\substack{j \neq i \\ 1}} \frac{|\langle i k | J_{\alpha} | j l \rangle|^2}{E_i - E_j} + \frac{1}{k_B T} \sum_{k'} |\langle i k | J_{\alpha} | l i k' \rangle|^2 \right] \quad (3.24)$$

où  $E_i$  et  $|l i k \rangle$  représentent respectivement l'énergie et les fonctions d'ondes du niveau  $i$ . Dans telle formulation, le premier terme est la contribution de Van Vleck qui n'existe qu'en présence de champ cristallin et le deuxième terme est la contribution de Curie.

$$p_i = \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) / \sum_{i,k} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (3.25)$$

est la probabilité d'occupation du niveau  $i$  dans la statistique de Boltzman.

### III.3.1.1 Effets dus au champ cristallin seul

La susceptibilité à des températures suffisamment élevées a été développée par P. Boutron<sup>[26, 27]</sup>:

$$\chi_{\alpha} = \frac{C}{T} \left\{ 1 - \frac{1}{k_B T} \frac{\text{Tr}[\mathcal{H}_{cc} O_{2\alpha}^0(J)]}{J(J+1)(2J+1)} \right\} + O\left(\frac{1}{T^3}\right) \quad (3.26)$$

où  $C = \frac{Ng_J^2 J(J+1)}{3k_B}$  est la constante de Curie et  $O_2^0(J) = 3J^2 - J(J+1)$ .

On montre qu'en symétrie hexagonale les susceptibilités parallèles et perpendiculaires à l'axe c s'écrivent:

$$\chi_{\parallel} = \frac{C}{T} \left\{ 1 - \frac{AB_2^0}{T} \right\} + O\left(\frac{1}{T^3}\right) \quad (3.27)$$

$$\chi_{\perp} = \frac{C}{T} \left\{ 1 + \frac{AB_2^0}{2T} \right\} + O\left(\frac{1}{T^3}\right) \quad (3.28)$$

avec  $A = \frac{(2J-1)(2J+3)}{5k_B}$ . L'inverse de susceptibilité est alors donnée par:

$$\frac{1}{\chi_{\parallel}} = \frac{T}{C} + \frac{AB_2^0}{C} + O\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.29)$$

$$\frac{1}{\chi_{\perp}} = \frac{T}{C} - \frac{AB_2^0}{2C} + O\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.30)$$

### III.3.1.2 Effets dus aux interactions d'échange

Si les ions sont couplés par des interactions d'échange isotropes, dans le domaine paramagnétique, l'aimantation en champ faible s'écrit<sup>[28]</sup>:

$$\mathbf{M} = \chi_0(\mathbf{H} + n\mathbf{M}) \quad (3.31)$$

où  $\chi_0$  est la susceptibilité sans interaction d'échange telle qu'elle vient d'être décrite ci-dessus et n le coefficient de champ moléculaire.

$$n = \frac{1}{g_J \mu_B} J(0) = \frac{1}{g_J \mu_B} \frac{3\theta^* k_B}{J(J+1)} \quad (3.32)$$

où  $\theta^*$  est une autre manière d'écrire le coefficient de champ moléculaire paramagnétique.

On en déduit:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} - n \quad (3.33)$$

où  $\chi$  est la susceptibilité mesurée. En résumé, les inverses des susceptibilités respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe sénaire et à des températures suffisamment élevées par rapport à la décomposition totale due au champ cristallin s'écrivent:

$$\frac{1}{\chi_{//}} = \frac{T}{C} - n + \frac{AB_2^0}{C} + O\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.34)$$

$$\frac{1}{\chi_{\perp}} = \frac{T}{C} - n - \frac{AB_2^0}{2C} + O\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.35)$$

Le comportement expérimental auquel on s'attend est illustré sur la *figure 3.2*. Les différentes droites tracées correspondent aux asymptotes des variations de  $\frac{1}{\chi}$ . On voit qu'à des températures suffisamment hautes, les courbes de  $\frac{1}{\chi}$  sont linéaires, car le paramètre de champ cristallin d'ordre deux  $B_2^0$  joue un rôle prépondérant. L'écart des abscisses entre les susceptibilités perpendiculaire et parallèle à l'axe  $c$  est proportionnel à  $B_2^0$ . Sa valeur permet de déterminer avec une assez bonne précision la valeur de  $B_2^0$ . A basse température les autres termes de champ cristallin interviennent également. Il en résulte des écarts à la linéarité dans les variations de  $\frac{1}{\chi_{//}}$  et  $\frac{1}{\chi_{\perp}}$ . A l'exception des paramètres d'ordre deux, aucune mesure expérimentale ne permet de déterminer séparément les autres paramètres. De plus nous verrons que, sauf en symétrie cubique où le champ cristallin ne dépend que de deux paramètres, plusieurs méthodes expérimentales

sont nécessaires pour une détermination sans ambiguïté des paramètres de champ cristallin.

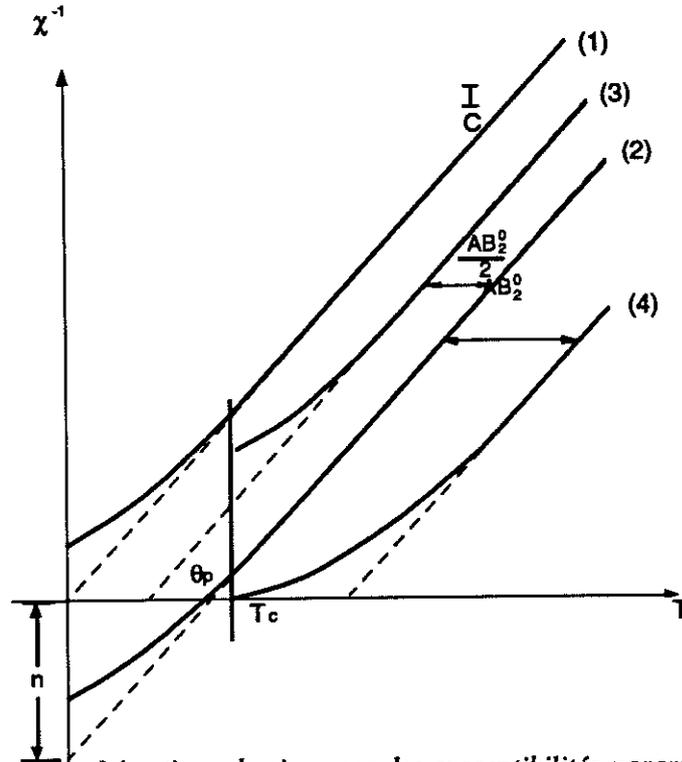


Figure 3.2 Variation schématique des inverses des susceptibilités paramagnétiques en fonction de la température: (1) terres rares ( $L \neq 0$ ) sans interaction d'échange dans un environnement cubique. (2) terres rares ( $L \neq 0$ ) dans un environnement cubique et en présence d'interaction d'échange. (3) et (4): terres rares ( $L \neq 0$ ) dans un environnement uniaxial en présence d'interactions d'échange.

### III.3.2 Spectroscopie neutronique

La diffusion neutronique est la méthode expérimentale la plus directe pour la détermination du schéma de champ cristallin. Elle est généralement effectuée dans le domaine paramagnétique pour éviter la perturbation due aux interactions d'échange. On induit des transitions entre les différents niveaux de champ cristallin grâce à l'interaction entre le spin du neutron et les moments magnétiques de la couche 4f. On mesure la perte ou le gain d'énergie des neutrons associés au gain ou à la perte d'énergie du système respectivement. La section efficace de diffusion s'écrit sous la forme:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial (\hbar \omega)} = \left( \frac{\gamma e^2 g J}{2 m_e c^2} \right)^2 (f(q))^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{n,m} P_m |\langle m | J_{\perp} | n \rangle|^2 \delta(\hbar \omega + E_n - E_m) \quad (3.36)$$

$J_{\perp} = \mathbf{q} \wedge (\mathbf{J} \wedge \mathbf{q})$  est la composante du moment angulaire total perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ . La probabilité de transition est donc proportionnelle au carré des éléments de matrices de  $J_{\perp}$  entre les deux niveaux  $m$  et  $n$  de champ cristallin considérés, d'énergie  $E_m$  et  $E_n$  respectivement.

Bien qu'elle soit une mesure directe, cette technique est la plupart du temps insuffisante à elle seule pour la détermination des paramètres de champ cristallin: soit en raison du nombre limité de transitions par rapport au nombre de paramètres, soit en raison de la difficulté à rendre compte du spectre observé lorsque de nombreuses transitions ont lieu. L'affinement d'un tel spectre est délicat parce qu'il n'y a pas de fil conducteur et que des paramètres proches des paramètres réels conduisent à un spectre calculé très différent du spectre observé. Cependant lorsqu'on trouve un jeu de paramètres qui rend compte d'un spectre complexe, on est pratiquement sûr que la solution est exacte.

### **III.3.3 Chaleur spécifique**

On l'a vu précédemment (partie II.3), la chaleur spécifique totale d'un composé métallique à base de terres rares est la somme de trois contributions:  $C_{\text{éle}}$ ,  $C_{\text{phon}}$  et la contribution magnétique  $C_{\text{mag}}$ . Ce terme magnétique a pour expression:

$$C_{\text{mag}} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{k_B}{(k_B T)^2} \left[ \sum_{i,k} p_i E_i^2 - \left( \sum_{i,k} p_i E_i \right)^2 \right] \quad (3.37)$$

ici  $\langle E \rangle$  est l'énergie interne du système,  $k_B$  la constante de Boltzman,  $E_i$  l'énergie du niveau  $i$  en présence de champ cristallin et  $p_i$  sa probabilité d'occupation .

Dans le domaine paramagnétique la contribution  $C_{\text{mag}}$  conduit souvent à une anomalie de type "Schottky" que l'on peut observer après avoir soustrait de la chaleur spécifique expérimentale les contributions électronique et de réseau. La chaleur spécifique dans le domaine ordonné magnétiquement dépend non seulement du champ cristallin mais aussi de l'interaction d'échange qui est à l'origine de l'ordre magnétique.

La chaleur spécifique étant un phénomène très intégré, l'interprétation de l'anomalie Schottky ne permet que de fournir une estimation de l'écart entre des groupes de niveaux, sans préciser la nature de ceux-ci. Ainsi cette technique, si elle ne permet pas de déterminer les paramètres de champ cristallin, est souvent utilisée pour vérifier leur validité à posteriori.

### III.4 Propriétés magnétiques des antiferromagnétiques en-dessous de $T_N$ : le modèle du "champ moyen périodique CMP"

Comme nous l'avons signalé précédemment, dans les composés intermétalliques à base de terres rares les interactions indirectes oscillantes et à longue portée conduisent souvent à des structures de type antiferromagnétique dont la diversité n'a pas fini d'être explorée. En champ nul des changements de structures ont lieu en fonction de la température et des processus d'aimantation de type métamagnétique, présentant souvent plusieurs transitions, sont observés. Il en résulte, comme nous le verrons par la suite, des diagrammes de phases champ-température  $H-T$  complexes.

À la différence des composés ferromagnétiques simples, les différents atomes de la maille magnétique (différente de la maille cristallographique et souvent incommensurable avec cette dernière) sont soumis à un champ moléculaire différent. Jusqu'à ces dernières années ce genre de systèmes avaient été très peu étudiés du point de vue théorique, à l'exception du modèle de l'antiferromagnétique simple (deux sous réseaux colinéaires) dû à Néel. La difficulté essentielle provient du fait qu'un traitement complexe à plusieurs sites est nécessaire. Actuellement, des efforts importants sont déployés pour interpréter les diagrammes de phases complexes. Dans de nombreux cas, ils sont examinés à l'aide du formalisme de Landau<sup>[29, 30]</sup> ou dans un modèle d'Ising de champ moyen (ANNI : Axial Next Nearest-Neighbor Ising)<sup>[31 - 35]</sup>. Certaines études sont centrées sur des cas spécifiques tels que la structure antiphase ferrimagnétique de thulium<sup>[36]</sup> ou

les phases multi-Q du néodyme<sup>[37]</sup>. Les propriétés dynamiques des systèmes modulés ont été également étudiées expérimentalement<sup>[38]</sup> et théoriquement<sup>[23]</sup>. Parallèlement à la mise en évidence expérimentale d'un nombre croissant de structures incommensurables présentant des transitions complexes sous champ<sup>[39, 40]</sup>, un modèle de champ d'échange incommensurable a été introduit par Date<sup>[41, 42]</sup> pour les décrire. Le modèle du *champ moyen périodique (CMP)* présenté ci-dessous est plus récent et a tout d'abord été développé pour rendre compte des propriétés thermodynamiques des systèmes incommensurables<sup>[24, 43, 44]</sup>. Il représente un pas en avant important et comme nous le verrons dans la suite, il permet dans des antiferromagnétiques pas très compliqués de rendre compte des principales propriétés magnétiques en-dessous de  $T_N$ : processus d'aimantation à différentes températures, évolution des structures magnétiques en fonction de la température, diagramme de phase et chaleur spécifique.

### III.4.1 Formalisme

Le modèle de champ moyen périodique est basé sur l'Hamiltonien à N-site, N étant le nombre d'ions sur une période d'une structure soit antiphase soit modulée en amplitude (MA). Il est construit à partir de l'Hamiltonien à un-site utilisé dans la phase paramagnétique:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_{CEF}(i) + \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_Z(i) + \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_B(i) + E_B \quad (3.38)$$

Dans cette expression, les deux premiers termes ne changent pas par rapport aux Eqs. (3.2) et (3.14). Seul le troisième terme, à savoir l'Hamiltonien d'échange bilinéaire, ainsi que le terme d'énergie corrective associé:

$$E_B = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{M}(i) \rangle \cdot \mathbf{H}_{ex}(i) \quad (3.39)$$

provenant du traitement en champ moyen, sont différents car ils doivent contenir toutes les informations des moments magnétiques sur une période. Finalement, les fluctuations magnétiques au-dessus de  $T_N$  et les excitations collectives en-dessous de  $T_N$  ne sont pas considérées dans ce modèle.

Comme on l'a cité précédemment (partie III.2), dans l'approximation de champ moyen, l'interaction produite par tous les autres sites sur le site  $i$  est remplacée par le champ d'échange effectif :

$$H_{\text{ex}}(i) = (g_J \mu_B)^{-2} \sum_{j \neq i} J(ij) \langle M(j) \rangle \quad (3.40)$$

où  $J(ij)$  est le coefficient de couplage d'échange inter-ion entre les ions  $i$  et  $j$  et  $\langle M \rangle = -g_J \mu_B \langle J \rangle$  le moment magnétique de l'ion terre rare calculé en considérant l'occupation thermique des  $2J+1$  niveaux quantiques (statistique de Boltzman).

Dans le cas plus général d'un système périodique (modulé en amplitude (MA) héli magnétique, antiphase, helifan, ...), les moments magnétiques peuvent être développés en série de Fourier:

$$M(j) = \sum_n M_{nQ} e^{inQ \cdot R_j} \quad (3.41)$$

où  $Q$  est le vecteur de propagation de la structure incommensurable et  $M_{-nQ} = M_{nQ}^*$  car  $M(i)$  est réel.

En absence de champ magnétique extérieur, en raison de la symétrie, seules les valeurs de  $n$  impaires sont non nulles. Mais quand le champ magnétique est présent, toutes les valeurs de  $n$  doivent être prises en compte, même celle,  $n = 0$ , associée avec la composante ferromagnétique. Pour simplifier, on reste dans le cas des structures colinéaires où les moments et les composantes de Fourier correspondantes  $M_{nQ}$  sont alignées selon la même direction, la direction  $z$ . Il faut noter que les amplitudes relatives des  $M_{nQ}$  dépendent de la manière dont la structure modulée se rapproche d'une fonction carrée (antiphase), correspondant au cas où tous les moments sont égaux. D'une structure

quasi-sinusoidale juste en-dessous de  $T_N$ , le système peut: i) soit évoluer vers une structure antiphase complète à 0 K si le niveau fondamental en l'absence de champ (extérieur et/ou moléculaire) est magnétique (c'est le cas du Gd ou des ions dont le niveau fondamental dans le champ cristallin est un doublet magnétique), ii) soit rester stable jusqu'à 0 K si le niveau fondamental dans le champ cristallin est singulet non-magnétique<sup>[43]</sup>.

L'équation (3.20) peut encore s'écrire:

$$H_{ex}(i) = \sum_n H_{nQ} e^{inQ \cdot R_i} \quad (3.42)$$

où

$$H_{nQ} = (g_J \mu_B)^{-2} J(nQ) M_{nQ} \quad (3.43)$$

Ces équations montrent que le champ d'échange est également périodique et suit la même périodicité que les moments magnétiques. Ses composantes de Fourier sont étroitement reliées à celles des moments magnétiques par l'intermédiaire des paramètres successifs  $J(nQ)$ , mais sa forme n'est pas nécessairement la même que celle des moments magnétiques.  $H_{ex}(i)$  peut avoir des allures différentes selon les valeurs relatives des harmoniques  $J(nQ)$ . Par exemple, le champ d'échange reste sinusoidal à toutes les températures si  $J(Q)$  est seule pris en compte, quelles que soient les valeurs des  $M_{nQ}$ . Les  $J(nQ)$  apparaissent comme une sorte de "filtre" qui peuvent renforcer, affaiblir ou neutraliser les effets des différentes harmoniques de  $M(i)$  sur le champ d'échange. Le cas le plus simple de  $Gd^{3+}$  ( $J=\frac{7}{2}$ ) en l'absence de champ appliqué est reporté sur la *figure 3.3*.

Il faut noter que parmi tous ces paramètres, deux entre eux peuvent être déterminés facilement à partir de l'expérience,  $J(Q)$  et  $J(0)$  : ils sont reliés directement à la température d'ordre  $T_N$  et au décalage des susceptibilités paramagnétiques respectivement (voir Eq.(3.23) et la suite). Des analyses des excitations magnétiques, mesurées par des

expériences de diffusion inélastique des neutrons sur monocristal, sont nécessaires pour la détermination des autres coefficients afin d'obtenir  $J(\mathbf{q})$  dans toute la zone de Brillouin.

L'Hamiltonien à N-sites (3.38), doit être diagonalisé d'une manière auto-cohérente pour les N ions d'une période, c'est à dire que les coefficients de Fourier  $M_{n\mathbf{Q}}$  calculés après diagonalisation doivent être ré-injectés dans l'Hamiltonien par les équations (3.41) et (3.42) jusqu'à ce que l'auto-cohérence ait lieu. Ce processus, s'il est effectué à toutes les températures, permet d'évaluer les variations thermiques des différentes harmoniques  $M_{n\mathbf{Q}}$  et donne lieu à l'évolution thermique de la forme de la modulation magnétique (figure 3.3).

En l'absence de champ magnétique appliqué et juste en-dessous de  $T_N$ , la première harmonique  $M_{\mathbf{Q}}$  est prépondérante (voir plus loin): la modulation est principalement sinusoidale. Dans le cas d'un fondamental magnétique, quand la température diminue, les autres harmoniques  $n = 3, 5, \dots$  apparaissent (en présence du champ appliqué, il faut considérer les harmoniques avec n pair aussi) et finalement à 0 K, on arrive à une structure antiphase complète, c'est à dire, dans laquelle tous les moments ont la même amplitude  $M_0$ ; les harmoniques successives sont reliées les unes aux autres:

$$\begin{aligned} M_{\mathbf{Q}} = M_{-\mathbf{Q}} &= \frac{2}{\pi} M_0; & M_{3\mathbf{Q}} = M_{-3\mathbf{Q}} &= -\frac{1}{3} M_{\mathbf{Q}}; \\ M_{5\mathbf{Q}} = M_{-5\mathbf{Q}} &= \frac{1}{5} M_{\mathbf{Q}}; \dots \end{aligned} \quad (3.44)$$

Entre  $T_N$  et 0 K, l'évolution vers une fonction carrée est associée à toutes les variations relatives des différentes  $M_{n\mathbf{Q}}$  et dépend donc des amplitudes relatives de  $J(\mathbf{Q})$ ,  $J(3\mathbf{Q})$ ,  $J(5\mathbf{Q})$ , ... par l'équation (3.41) (figure 3.3).

Dans le dernière étape, l'énergie interne peut être évaluée pour chaque ion à n'importe quelle température. Par exemple, en l'absence de champ cristallin et de champ appliqué:

$$U_i = -\frac{1}{2} \langle \mathbf{M}(i) \rangle \cdot \mathbf{H}_{\text{ex}}(i) \quad (3.45)$$

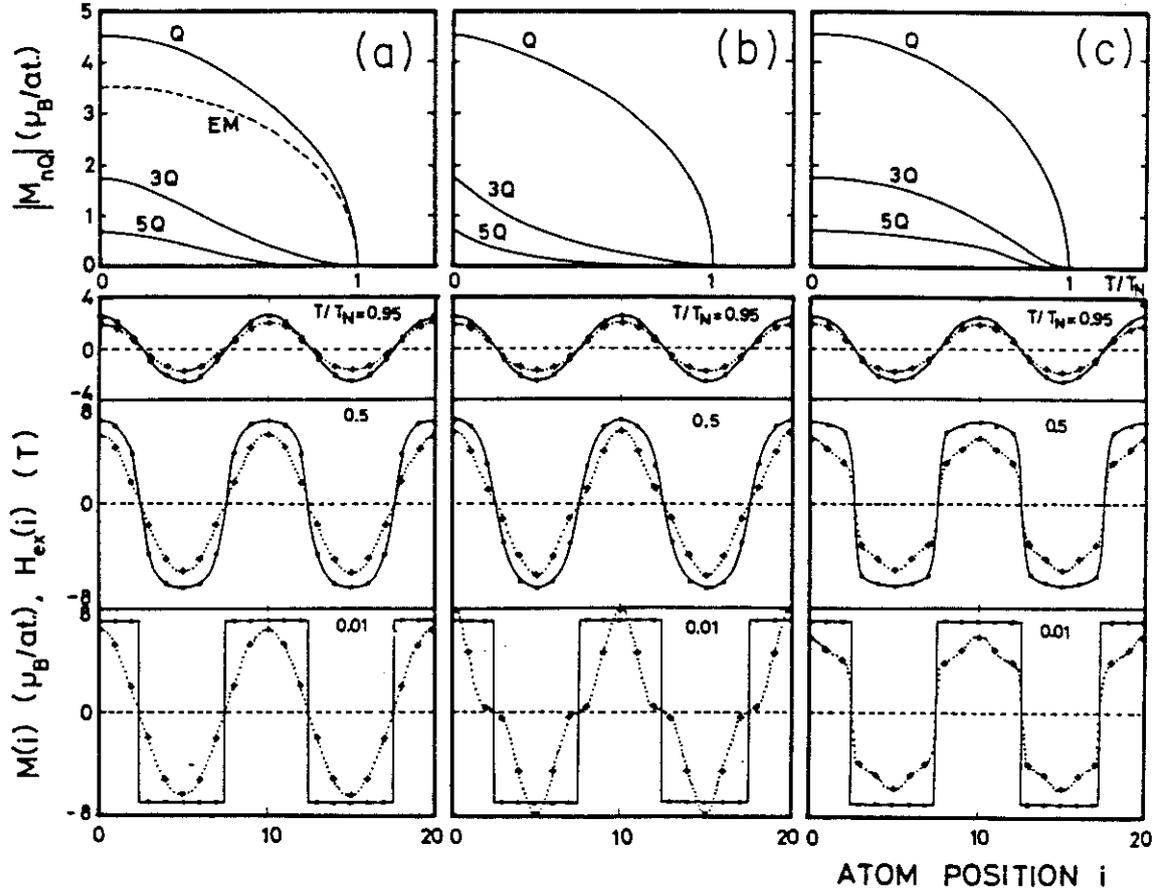


Figure 3.3 Partie I: Variations calculées des harmoniques de Fourier  $|M_{nQ}|$  des moments magnétiques ( $n=1,3,5$ ) en fonction de la température réduite  $T/T_N$  pour des différents coefficients d'échange: (a)  $J(Q)=10$ ; (b)  $J(Q)=10, J(3Q)=-8$ ; (c)  $J(Q)=10, J(3Q)=5.67, J(5Q)=8$ ; La ligne pointillée représente la variation de  $\frac{1}{2} M_0$ ,  $M_0$  étant le moment magnétique dans le cas ferromagnétique ou ME (moments égaux). Partie II: Variations spatiales correspondantes des moments magnétiques (cercles, lignes continues) et des champs d'échange associés (croix, lignes discontinues) en fonction des positions des atomes selon le vecteur de propagation et à différentes températures réduites  $T/T_N$ . Notons que la forme du champ d'échange n'est pas la même que celle des moments magnétiques en raison des amplitudes relatives différentes des  $J(nQ)$ .

La valeur moyenne sur une période donne l'énergie interne moyenne par ion magnétique dont l'expression, obtenue à partir des équations (3.41) et (3.42), s'écrit:

$$U = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N U_i = -\frac{1}{2} (g_J \mu_B)^{-2} \sum_{n(\neq 0)} J(nQ) |M_{nQ}|^2 \quad (3.46)$$

Il faut noter que cette expression n'est plus valable pour des vecteurs de propagation commensurables simples tels que 0 et  $\frac{1}{2}\mathbf{K}$  où  $\mathbf{K}$  est un vecteur du réseau réciproque, car un développement complet en série de Fourier du moment magnétique n'est pas nécessaire. Dans ce cas, l'expression pour un ion magnétique est:

$$U_0 = -\frac{1}{2} (g_J \mu_B)^{-2} J(\mathbf{Q}) |M_0|^2 \quad (3.47)$$

les moments magnétiques étant  $\pm M_0$ .

Notons également que pour une structure antiphase incommensurable, à 0 K, l'équation (3.46) nous donne l'expression de l'énergie interne:

$$U_{(\text{antiphase})} = -\frac{4}{\pi^2} (g_J \mu_B)^{-2} |M_0|^2 \times [J(\mathbf{Q}) + \frac{1}{9} J(3\mathbf{Q}) + \frac{1}{25} J(5\mathbf{Q}) + \dots] \quad (3.48)$$

Le vecteur de propagation  $\mathbf{Q}$  étant habituellement celui pour lequel  $J(\mathbf{q})$  est maximum, il en résulte que tous les autres termes  $J(n\mathbf{Q})$  ( $n \neq 1$ ) sont moins grands que  $J(\mathbf{Q})$ . Une limite minimum pour  $U$  antiphase est alors donnée par:

$$U_{(\text{antiphase})} \geq -\frac{4}{\pi^2} (g_J \mu_B)^{-2} |M_0|^2 J(\mathbf{Q}) \times [1 + \frac{1}{9} + \frac{1}{25} + \dots] = U_0 \quad (3.49)$$

L'égalité ayant lieu seulement dans le cas où  $J(n\mathbf{Q}) = J(\mathbf{Q})$  pour tous les  $n$ , c'est à dire dans le cas des structures commensurables simples avec  $\mathbf{Q} = 0$  ou  $\frac{1}{2}\mathbf{K}$ . Il faut noter que les expressions (3.45 - 3.49) sont valables en l'absence de champ cristallin ( $\text{Gd}^{3+}$ ) et sont plus complexes en présence de champ cristallin.

Finalement, la chaleur spécifique moyenne par ion  $C(T)$  peut être obtenue facilement en faisant la dérivée thermique de l'énergie interne moyenne sur une période à chaque température. De même, aimantations et susceptibilités moyennes peuvent être obtenues en présence du champ magnétique appliqué selon n'importe quelle direction cristallographique et l'utilisation de la théorie des perturbations nous permet d'étudier les propriétés magnétiques près de la température d'ordre  $T_N$  (voir la suite):

### III.4.2 Les comportements de C(T) près de la température critique

Le comportement critique de la chaleur spécifique C(T) près de la température d'ordre  $T_N$  peut être obtenue analytiquement en utilisant le développement limité des moments magnétiques sur chaque site en fonction du champ d'échange correspondant:

$$M(i) = \chi_0 H_{\text{ex}}(i) + \chi_0^{(3)} (H_{\text{ex}}(i))^3 + \chi_0^{(5)} (H_{\text{ex}}(i))^5 + \dots \quad (3.50)$$

En présence du champ cristallin (CEF), le développement de M(i) en termes de fonctions de Brillouin n'est pas valable<sup>[24, 43]</sup> et il est nécessaire d'utiliser les coefficients successifs de la susceptibilité ( $\chi_0, \chi_0^{(3)}, \chi_0^{(5)} \dots$ ) en l'absence d'interaction (c'est à dire avec le seul champ cristallin)<sup>[45]</sup>. Ils peuvent être calculés par diagonalisation de l'Hamiltonien de champ cristallin seul (Eq. (3.14)).

En remplaçant  $\langle M(i) \rangle$  et  $H_{\text{ex}}(i)$  par leur développements en série de Fourier (Eqs. (3.40) et (3.41)) dans l'équation (3.50) et en identifiant les harmoniques de Fourier correspondantes, on obtient un système non linéaire d'équations couplées en  $M_Q, M_{3Q}, \dots$ . Ce système peut être résolu en développant les  $M_{nQ}$  en puissances impaires croissantes de  $t = (1 - \frac{T}{T_N})^{1/2}$  et en identifiant les termes correspondants  $t, t^3, \dots$ . Au 1<sup>er</sup> ordre, la température d'ordre  $T_N$  est définie par:

$$(g_J \mu_B)^{-2} J(Q) \chi_0(T_N) = 1 \quad (3.51)$$

Il faut noter que cette équation nous permet de déterminer le paramètre J(Q) à partir de la température d'ordre lorsque la variation de  $\chi_0$  est connue.

Les deux termes suivants donnent la variation thermique de la première harmonique de Fourier du moment magnétique:

$$M_Q = \left[ \frac{T_N \chi_0'(T_N) (\chi_0(T_N))^2}{3 \chi_0^{(3)}(T_N)} \right]^{1/2} t (1 - A_Q t^2 + \dots) \quad (3.52)$$

avec

$$A_Q = \frac{T_N \chi_0''(T_N)}{4 \chi_0'(T_N)} - \frac{T_N \chi_0^{(3)}(T_N)}{2 \chi_0^{(3)}(T_N)} + \frac{T_N J(3Q)}{6 J(Q) - J(3Q)} \frac{\chi_0'(T_N)}{\chi_0(T_N)} + \frac{5T_N \chi_0'(T_N) \chi_0^{(5)}(T_N)}{9 (\chi_0^{(3)}(T_N))^2} \quad (3.53)$$

Dans ces équations, les susceptibilités primes et doubles primes sont les dérivées thermiques premières et secondes des susceptibilités de champ cristallin. L'expression analytique de l'énergie interne  $U(i)$  pour le site  $i$  peut également être obtenue par la théorie de perturbation<sup>[45]</sup>:

$$U(i) = U_{\text{CEF}} - \frac{1}{2} (H_{\text{ex}}(i))^2 [\chi_0 - T \chi_0'] - \frac{1}{4} (H_{\text{ex}}(i))^4 [\chi_0^{(3)} - T \chi_0^{(3)'}] + \frac{1}{2} M(i) H_{\text{ex}}(i) \quad (3.54)$$

où  $U_{\text{CEF}}$  est l'énergie interne provenant du champ cristallin seul en champ nul. Il en résulte que  $U(i)$  est périodique dans tout le cristal et en prenant le terme constant dans le développement de Fourier correspondant on obtient la valeur moyenne  $U_{\text{MA}}$  de l'énergie interne par ion sur une période (car près de  $T_N$  la structure est modulée en amplitude : MA). En injectant l'équation (3.54) dans ce terme constant on déduit les deux premiers termes du développement de  $U_{\text{MA}}$  en fonction de  $t$ . La dérivée thermique conduit à l'expression de  $C(T)$  près de  $T_N$ :

$$C(T) = C_{\text{CEF}} + \Delta C_{\text{MA}} + C'_{\text{MA}} \frac{T - T_N}{T_N} + \dots \quad (3.55)$$

où  $C_{\text{CEF}} = \frac{dU_{\text{CEF}}}{dT}$  est la contribution de Schottky à la chaleur spécifique bien connue qui est la seule présente au-dessus de  $T_N$ .

$$\Delta C_{\text{MA}} = -\frac{1}{3} T_N \frac{(\chi_0'(T_N))^2}{\chi_0^{(3)}(T_N)} \quad (3.56)$$

est l'amplitude de la discontinuité de la chaleur spécifique à  $T_N$  alors que le dernier terme (linéaire) de l'Eq. (3.55) fournit la pente de la variation thermique de C juste en-dessous de  $T_N$ :

$$C'_{MA} = 4\Delta C_{MA} \left[ A_0 + \frac{1}{4} + \frac{T_N \chi_0''(T_N)}{2 \chi_0'(T_N)} - \frac{T_N \chi_0^{(3)}(T_N)}{4 \chi_0^{(3)}(T_N)} \right] \quad (3.57)$$

Il faut noter qu'en l'absence de champ cristallin ces équations ont une forme plus simple<sup>[24]</sup>. Les relations correspondantes de la variation thermique du moment magnétique  $M_0$  près de  $T_N$  dans le cas commensurable simple s'écrivent:

$$M_0 = \left[ T_N \frac{\chi_0'(T_N)(\chi_0(T_N))^2}{\chi_0^{(3)}(T_N)} \right]^{1/2} t(1 - A_0 t^2 + \dots) \quad (3.58)$$

avec

$$A_0 = \frac{T_N \chi_0''(T_N)}{4 \chi_0'(T_N)} - \frac{T_N \chi_0^{(3)}(T_N)}{2 \chi_0^{(3)}(T_N)} + \frac{T_N \chi_0'(T_N) \chi_0^{(5)}(T_N)}{2 (\chi_0^{(3)}(T_N))^2} \quad (3.59)$$

En utilisant la même méthode, la chaleur spécifique d'une structure commensurable simple ou plus généralement des systèmes à moments égaux (ME) peut être exprimée comme:

$$C_{ME}(T) = C_{CEF} + \Delta C_{ME} + C'_{ME} \frac{T - T_N}{T_N} + \dots \quad (3.60)$$

avec

$$\Delta C_{ME} = -\frac{1}{2} T_N \frac{(\chi_0'(T_N))^2}{\chi_0^{(3)}(T_N)} \quad (3.61)$$

et

$$C'_{ME} = 4\Delta C_{ME} \left[ A_0 + \frac{1}{4} + \frac{T_N \chi_0''(T_N)}{2 \chi_0'(T_N)} - \frac{T_N \chi_0^{(3)}(T_N)}{4 \chi_0^{(3)}(T_N)} \right] \quad (3.62)$$

*La première conséquence* de ces relations est que le saut de chaleur spécifique à  $T_N$  des systèmes MA est réduit d'un facteur  $\frac{2}{3}$  par rapport à celui des systèmes ME (relations (3.56) et (3.61)). C'est un résultat très important car il permet en principe de distinguer les structures helimagnétiques à moments égaux et celles modulées en amplitude. En effet, ces structures sont toutes les deux incommensurables et il est souvent impossible de les distinguer expérimentalement. Par exemple, ces structures peuvent conduire aux mêmes diagrammes de diffractions neutroniques. Dans ce cas la chaleur spécifique apparaît comme un test macroscopique très utile pour la détermination des structures magnétiques. La forte réduction de la discontinuité de la chaleur spécifique à  $T_N$  dans les systèmes MA peut être expliquée qualitativement en considérant que, seule une partie des ions magnétiques est ordonnée juste en-dessous de  $T_N$  (voir plus loin), les autres restant dans un état proche de l'état paramagnétique et donc ils contribuent très peu à la variation de l'énergie interne.

De plus la connaissance des différentes susceptibilités de champ cristallin permet d'évaluer la discontinuité attendue de la chaleur spécifique à  $T_N$ . La comparaison avec l'expérience va alors confirmer ou invalider le caractère modulé de la structure magnétique.

*Le deuxième résultat* important de ce modèle périodique est que la pente de  $C$  à  $T_N$  dépend du rapport  $r = J(3Q)/J(Q)$  pour un système MA à travers  $A_Q$  [voir Eq. (3.57) et (3.53)]. Généralement,  $C'_{MA}$  est positif à  $T_N$ , mais étant donné que  $\chi_0/\chi_0$  est négatif (sauf cas très particulier), le troisième terme dans l'équation (3.53) divergera par valeur négative quand  $r$  s'approche de l'unité, donc  $C'_{MA}$  aussi. Par conséquent, il existe une valeur critique  $r_c$  pour laquelle la pente  $C'_{MA}(T)$  s'annule à  $T_N$ . Ceci conduit au résultat tout à fait original suivant: *le maximum de la chaleur spécifique a lieu en-dessous de  $T_N$  pour les valeurs de  $r$  comprises entre  $r_c$  et 1*. C'est un comportement tout à fait inhabituel car la théorie de champ moyen prévoit toujours un maximum de la chaleur spécifique à la température critique<sup>[46, 47, 48]</sup>. A partir des considérations précédentes, il peut y avoir des comportements différents de la chaleur spécifique selon les amplitudes

relatives des  $J(nQ)$  et les variations thermiques différentes des  $M_{nQ}$ . De même la variation thermique de la chaleur spécifique dans un système MA incommensurable est très différente de celle d'une structure commensurable simple.

On peut illustrer ces caractéristiques de la chaleur spécifique des systèmes MA en prenant le cas des composés du Gadolinium dans lesquels l'ion  $Gd^{3+}$  est dans un état S ( $J = S = \frac{7}{2}$ ) insensible au champ cristallin.

- Comme le montre la *figure 3.4*, la valeur critique  $r_c$  pour laquelle la pente  $C'_{MA}$  s'annule vaut pratiquement 0,567.

- Les *figures 3.5(I) et 3.5(II)* montrent quelques variations thermiques typiques de la chaleur spécifique de systèmes MA. Les calculs ont été effectués en prenant  $N=10$ , ce qui correspond à un vecteur de propagation  $|Q| = 0,1$  en unité réduite, pour décrire une période complète. La structure modulée associée est alors commensurable à longue période, mais on s'attend au même comportement pour tout autre valeur de  $|Q|$  strictement incommensurable.

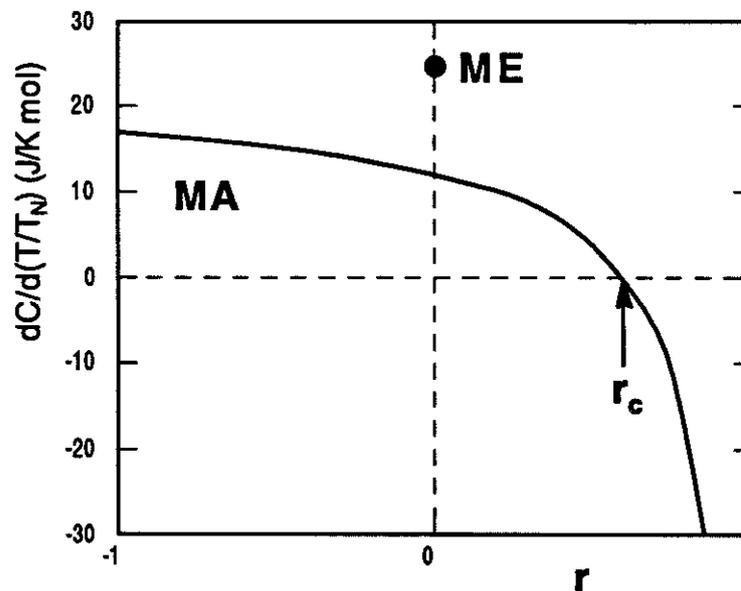


Figure 3.4 Pente de la chaleur spécifique juste en-dessous de  $T_N$  en fonction du rapport  $r = J(3Q)/J(Q)$  pour un système MA en l'absence de champ cristallin (ion  $Gd^{3+}$ ).  $r_c$  est le rapport critique pour lequel la pente s'annule à  $T_N$ . A titre de comparaison, la pente des structures ME est également reportée.

Dans le cas ferromagnétique dont la chaleur spécifique est identique à celle de tous les autres systèmes ME (antiferromagnétique simple ou hélimagnétique), l'anomalie  $\lambda$  à  $T_N$  est calculée<sup>[24]</sup> en prenant  $Q = 0$  (figure 3.5(I)). Le saut de  $C(T)$  est en accord avec la valeur exacte  $\Delta C_{ME} = 20,5 \text{ J/K mol}$ . De plus, une bosse apparaît à  $T/T_N = 0,25$ , elle correspond à une pseudo-anomalie Schottky dans l'état ordonné qui met en jeu les niveaux quantiques dont la position dépend de la température par l'intermédiaire de la variation thermique du champ d'échange. L'origine de ce comportement, qui a longtemps été considéré comme mystérieux<sup>[46, 47, 49, 50]</sup>, provient naturellement de la théorie du champ moyen pour un multiplet  $(2J+1)$  fois dégénéré.

Dans le cas le plus simple d'une structure MA où seul le coefficient d'échange  $J(Q)$  est pris en compte, on calcule également une anomalie  $\lambda$  (figure 3.5(I)), mais dont la discontinuité à  $T_N$  est fortement réduite par rapport au cas ME, comme cela était prévu par l'analyse précédente au voisinage de  $T_N$ . En conséquence, la bosse à basse température est nettement renforcée pour compenser la perte de l'entropie juste en-dessous de  $T_N$ . Dans tous ces cas, l'entropie totale  $S = R \ln(2J+1)$  est atteinte à  $T_N$ .

L'influence du rapport  $r = J(3Q)/J(Q)$  sur la chaleur spécifique d'un système MA

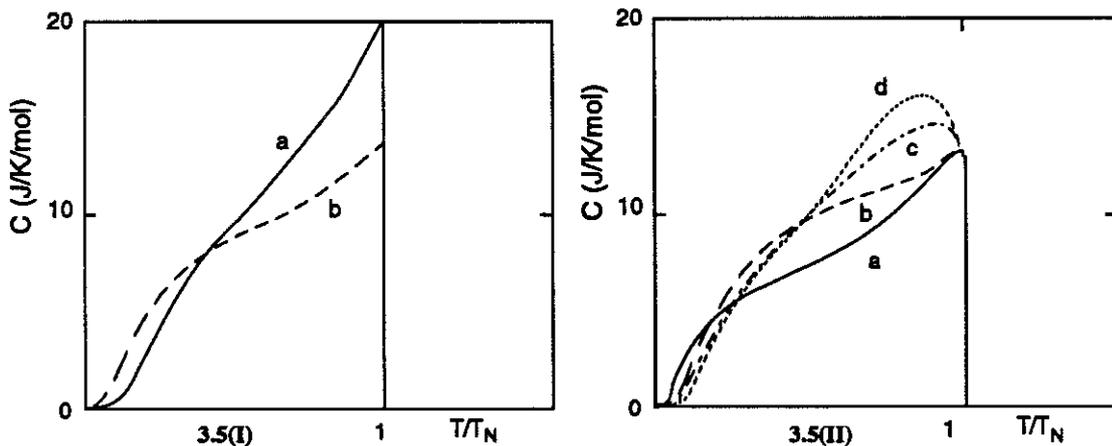


Figure 3.5 (I) Chaleurs spécifiques magnétiques calculées en fonction de  $T/T_N$  pour des structures ferromagnétique ME (courbe a) et modulée en amplitude MA (courbe b), en l'absence de champ cristallin. Les coefficients d'échange sont (courbe a)  $J(0)=10$ ; (courbe b)  $J(Q)=10$  (unité arbitraire). (II) Chaleurs spécifiques calculées pour différents coefficients d'échange en l'absence de champ cristallin: (courbe a)  $J(Q)=10, J(3Q)=-8, J(5Q)=8$ ; (courbe b)  $J(Q)=10, J(5Q)=8$ ; (courbe c)  $J(Q)=10, J(3Q)=8$ ; (courbe d)  $J(Q)=10, J(3Q)=J(5Q)=8$ .

est illustrée sur la *figure 3.5(II)*. Les changements de la pente  $\frac{dC}{d(T/T_N)}$  sont particulièrement mis en relief lorsque  $r$  varie de  $-0,8$  à  $0,8$ . Il faut noter que la partie à basse température s'ajuste automatiquement pour retrouver l'entropie totale à  $T_N$ . Mais les changements de  $C(T)$  à basse température peuvent être moins visibles comparés à ceux près de  $T_N$ , car leur poids dans l'expression de l'entropie est renforcé du facteur  $1/T$ . Le coefficient d'échange suivant  $J(5Q)$  influence la variation calculée dans toute la zone de température, en particulier en renforçant ou en réduisant la bosse à basse température. Bien entendu, quand la pente de  $C(T)$  est négative à  $T_N$ , le maximum de la chaleur spécifique a lieu en-dessous de  $T_N$ .

Un dernier commentaire peut être fait à propos des équations (3.56) et (3.61): la discontinuité de chaleur spécifique à  $T_N$  divergera si la susceptibilité magnétique du troisième ordre  $\chi_0^{(3)}(T_N)$  s'annule. Cette propriété est consistante avec le fait que, dans l'approximation de champ moyen, la température d'ordre devient du premier ordre quand  $\chi_0^{(3)}(T_N)$  s'annule, ce qui conduit à une anomalie de chaleur spécifique infinie<sup>[51]</sup>.

## Composés de type Ising : RAlGa

L'étude approfondie des composés HoAlGa et DyAlGa a eu pour principale motivation l'originalité de leurs comportements magnétiques. Il s'agissait de vérifier les structures magnétiques proposées au-dessus et en-dessous de  $T_1$  (voir ch.I) et de préciser les caractéristiques macroscopiques et microscopiques du diagramme de phases magnétiques champ-température.

Notre attention s'est essentiellement portée tout d'abord sur HoAlGa aussi bien au niveau expérimental qu'au niveau de l'analyse [44, 52, 53]. Cette étude nous a ensuite permis de décrire les principales caractéristiques de DyAlGa et de montrer les similitudes mais également les différences des propriétés magnétiques des deux composés.



# Chapitre IV

## **Composé HoAlGa**



# Chapitre IV Composé HoAlGa

## IV.A Résultats expérimentaux

### IV.A.1 Mesures d'aimantation

Les aimantations mesurées sur un monocristal de HoAlGa à 1,5 K selon les trois axes de symétrie principaux [100], [120] et [001] sont présentées sur la *figure 4.1*. Selon les deux axes binaires [100] et [120], les valeurs expérimentales sont très proches et ne peuvent être séparées sur la figure. L'aimantation reste faible et augmente linéairement. Elle atteint  $2,36 \mu_B/\text{Ho}$  et  $2,33 \mu_B/\text{Ho}$  selon les axes [100] et [120] respectivement sous un champ de 76 kOe. Ce comportement varie très faiblement avec la température jusqu'à 40 K au moins. Selon l'axe [001], trois transitions métamagnétiques bien marquées sont observées. Elles présentent une hystérésis particulièrement prononcée pour la première transition. L'aimantation atteint  $8,06 \mu_B/\text{Ho}$  sous 76 kOe. Cette valeur est sensiblement inférieure à celle de l'ion libre  $\text{Ho}^{3+}$  ( $10 \mu_B$ ) et très proche de celle du moment magnétique déterminé par diffraction neutronique<sup>[5]</sup>. On peut noter que dans la deuxième phase induite par le champ, l'aimantation est environ 1/3 de la valeur à saturation; ce qui suggère que 1/3 des moments magnétiques initialement antiparallèles au champ ont été renversés. La phase en champ plus faible semble être plus compliquée.

Selon l'axe [001], trois processus d'aimantation différents peuvent être observés en-dessous de  $T_N$  selon la température (*figure 4.2*): i) A 6 K, comme à 1,5 K, trois transitions sous champ sont observées. Cependant les deux transitions en champ faibles sont beaucoup moins prononcées qu'à 1,5 K. ii) A 7 K, les deux transitions les plus basses sont remplacées par une seule plus douce alors que la troisième transition est

toujours bien marquée. iii) A 20 K, seule une légère transition est encore observée. Les champs de transition ont été déterminés comme étant ceux pour lesquels la dérivée de l'aimantation  $dM/dH$  est maximum. Les variations isothermes de ces dérivées en fonction du champ, particulièrement utiles lorsque les effets thermiques rendent les transitions moins marquées, ont été utilisées pour déterminer les champs critiques à différentes températures (*figure 4.3*). On obtient aussi le diagramme de phases  $H$ - $T$  en champ croissant présenté sur la *figure 4.4*. Il fait apparaître trois phases en plus de la phase ferro-paramagnétique. Ces phases ont été déterminées par diffraction neutronique sur poudre et sur monocristal et seront présentées plus loin (paragraphe IV.A.2 et IV.A.4).

La variation thermique de la susceptibilité en champ faible a été mesurée parallèlement et perpendiculairement à l'axe sénaire [001] (*figure 4.5*). Selon l'axe [001] un maximum est observé au voisinage de 32 K; il correspond à la température d'ordre du composé. Ce maximum étant un peu étalé, nous avons déduit la valeur de  $T_N=32\pm 0,5$  K à partir des tracés de Arrott ( $M^2$  vs  $H/M$ ) dont quelques-uns sont reportés sur la *figure 4.6*. Cette valeur est en accord avec les études précédentes. En-dessous de  $T_N$ , il n'y a pas d'augmentation de susceptibilité et de maximum à  $T_t=17,8$  K comme cela avait été mesuré précédemment sur polycristal<sup>[5]</sup>. Autour de cette température on observe plutôt un plateau et une diminution plus rapide de la susceptibilité en-dessous de 16 K environ. Selon l'axe [120] la susceptibilité est pratiquement indépendante de la température jusqu'à 40 K et un très léger maximum est observé à  $T_N$ . Ceci est confirmé à partir des tracés de Arrott qui conduisent à une meilleure détermination de la susceptibilité initiale (*figure 4.6*).

Dans le domaine paramagnétique, les courbes d'aimantations sont quasi-linéaires. A partir des tracés de Arrott, nous avons déduit la variation thermique des inverses des susceptibilités paramagnétiques parallèle et perpendiculaire à l'axe [001] (*figure 4.7*). Au-dessus de 100 K, la loi de Curie-Weiss est observée. Le moment effectif déduit est le même selon les deux directions; il est de  $10,5 \mu_B/\text{Ho}$ , valeur proche de celle de l'ion libre  $\text{Ho}^{3+}$  ( $10,6 \mu_B$ ). Les températures de Curie paramagnétiques sont  $\theta_P^\perp = -20$  K et  $\theta_P^\parallel = 9$

K respectivement. La différence entre  $\theta_p^\perp$  et  $\theta_p^\parallel$  provient du terme  $B_2^0$  de champ cristallin. A basse température, les courbures des inverses des susceptibilités sont dues à tous les termes du champ cristallin, en particulier aux termes d'ordre supérieur. Ces variations seront reprises ultérieurement pour la détermination du champ cristallin (paragraphe IV.B.1).

Ces mesures d'aimantation (*figure 4.8*) montrent que, à l'exception du nombre de transitions, il n'y a pas de changement spectaculaire en-dessous et au-dessus de  $T_1$ . En particulier, le changement de direction des moments de l'axe [001] vers le plan de base déduite, à cette température, des études de diffraction neutronique antérieures<sup>[5]</sup> n'est pas observé. L'axe [001] est, à toute température, de facile aimantation. Afin d'éclaircir ce point, nous avons effectué de nouvelles expériences de diffraction neutronique sur un polycristal à différentes températures .

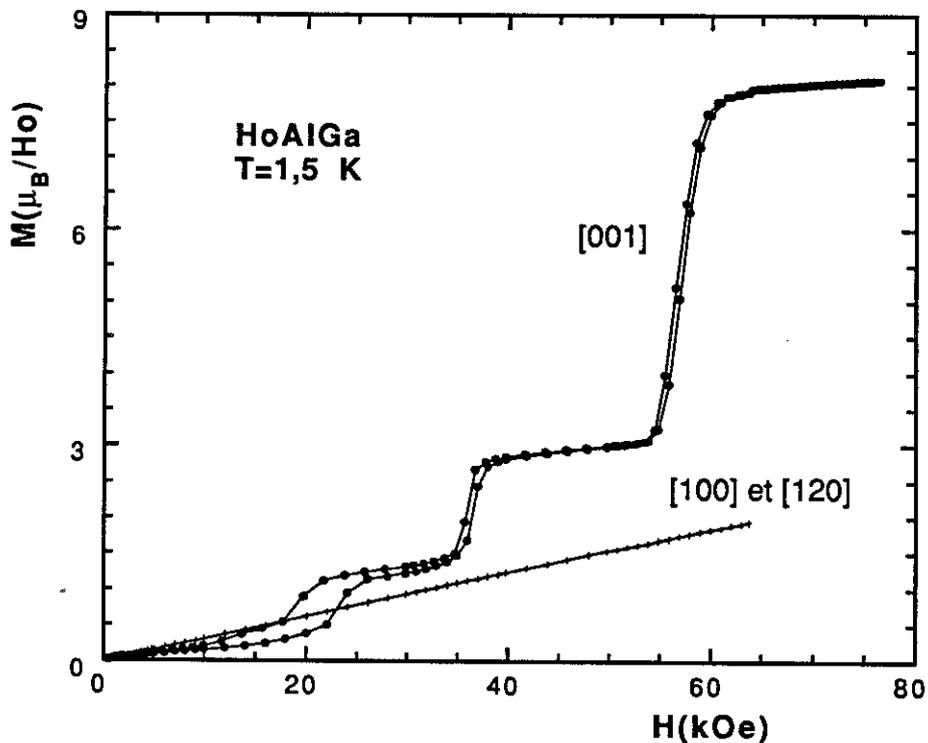


Figure 4.1 Courbes d'aimantation de HoAlGa à 1,5 K selon les 3 axes de symétrie principaux [100], [120] et [001] .

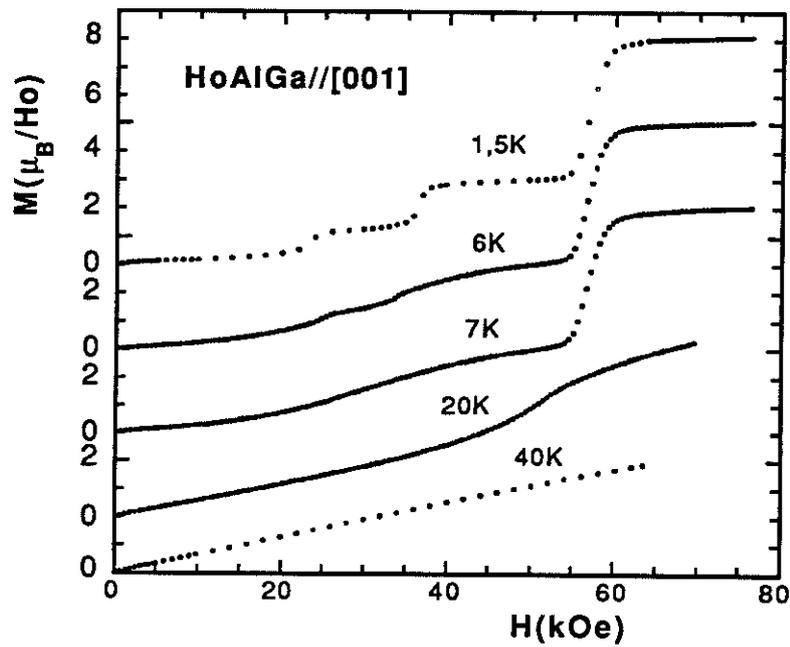


Figure 4.2 Mesures d'aimantation à différentes températures selon l'axe [001].

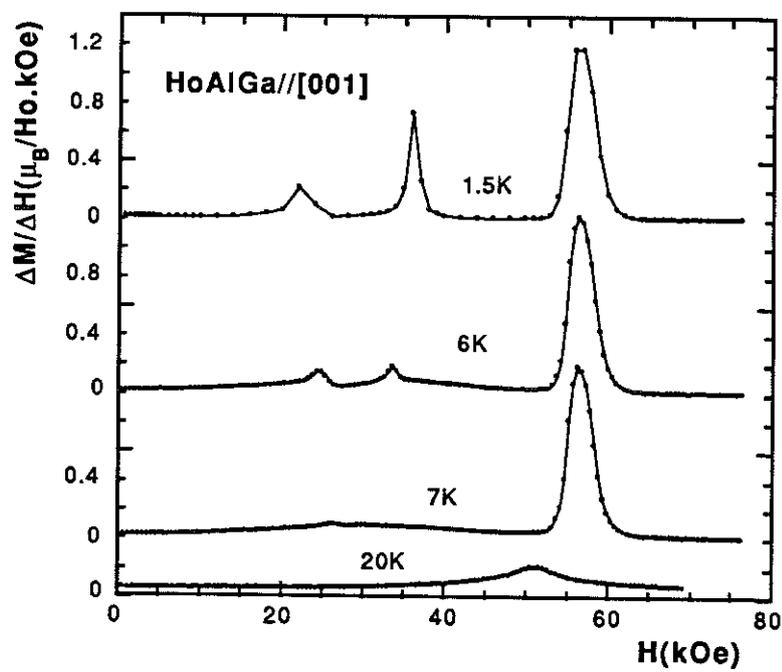


Figure 4.3 Dérivées  $dM/dH$  selon l'axe [001] à différentes températures.

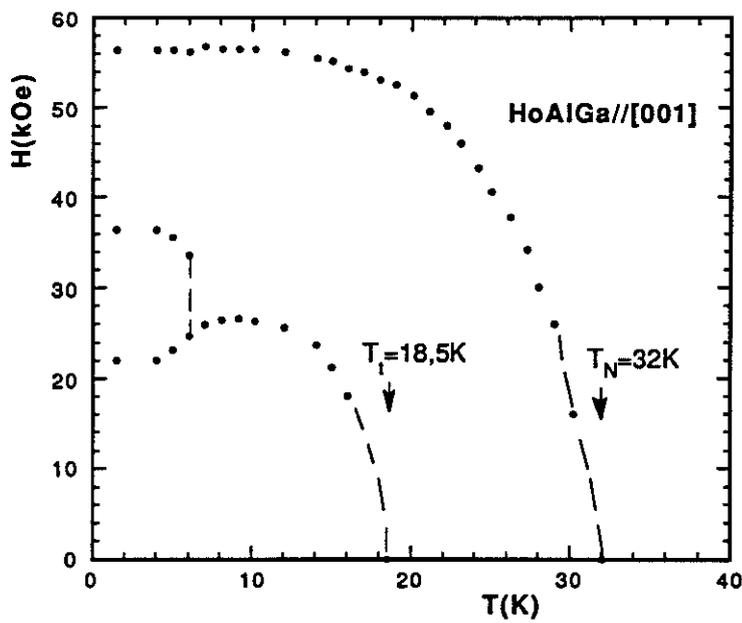


Figure 4.4 Diagramme de phase magnétique H-T en champ croissant selon la direction [001] .

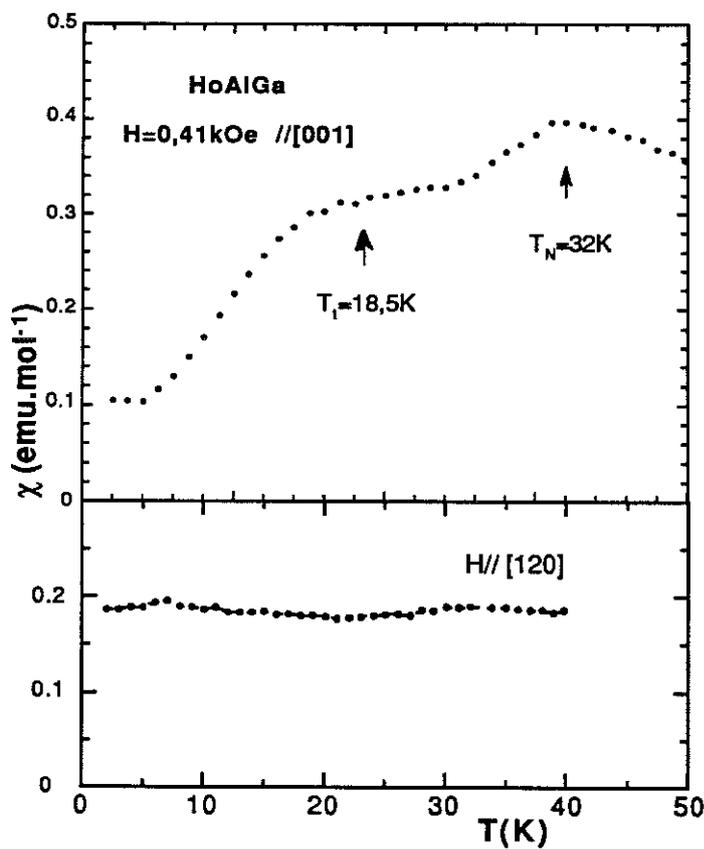


Figure 4.5 Variation thermique de la susceptibilité selon l'axe [001] et le plan de base [120] en-dessous de 40 K.

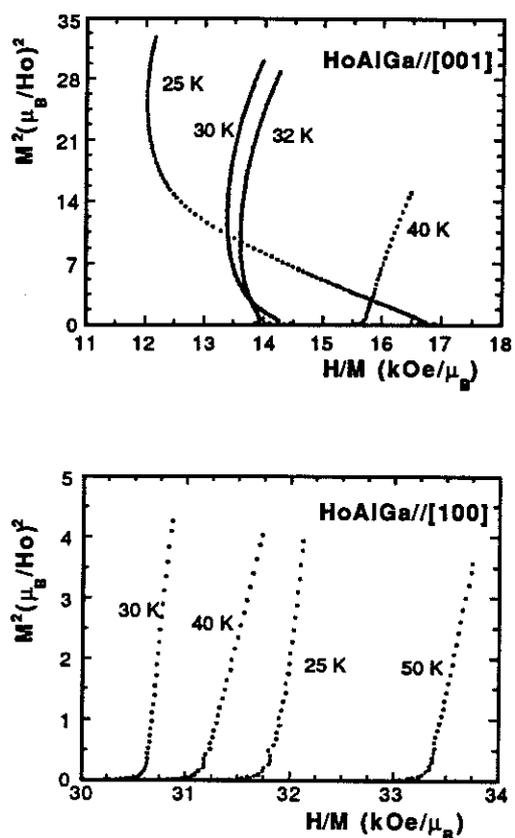


Figure 4.6 Tracés de Arrott à différentes températures au voisinage de  $T_N$  selon les deux axes [001] et [100].

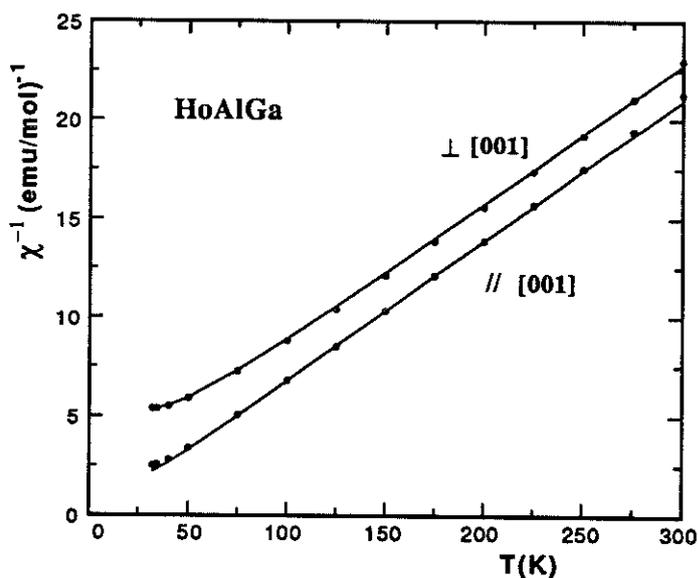


Figure 4.7 Variations thermiques des inverses des susceptibilités parallèle et perpendiculaire à l'axe [001]. Les lignes continues représentent les variations calculées avec les paramètres de champ cristallin et  $J(0)$  affinés.

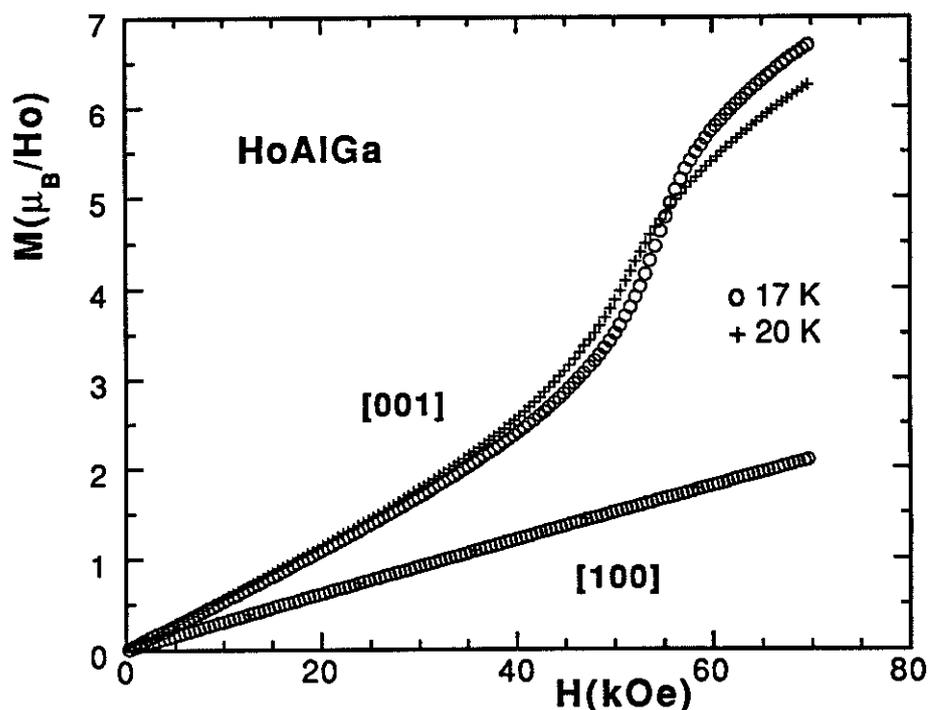


Figure 4.8 Courbes d'aimantation à 17 et 20 K selon les deux axes [001] et [100].

#### IV.A.2 Diffraction neutronique sur polycristal: structures magnétiques en champ nul

Les expériences de diffraction neutronique sur un polycristal réduit en poudre ont été réalisées au réacteur Siloé du CEN de Grenoble. La longueur d'onde utilisée est de 2,491 Å. Le spectre enregistré à 40 K et les spectres différences entre ceux à 1,8 K, 18 K et 19 K et celui 40 K sont présentés sur la *figure 4.9*. HoAlGa étant paramagnétique à 40 K, les spectres différences caractérisent la diffraction magnétique.

Le diagramme à 40 K est caractéristique de la structure cristallographique avec  $a = 4,444 \text{ \AA}$  et  $c = 3,555 \text{ \AA}$ . Cependant des raies supplémentaires de faible intensité, provenant d'une petite quantité d'une phase supplémentaire, apparaissent. L'affinement des intensités des raies caractéristiques de HoAlGa a été effectuée pour deux structures hexagonales légèrement différentes: l'une de type  $\text{AlB}_2$  et l'autre de type  $\text{CeCd}_2$ . Les

longueurs de Fermi  $0,85 \times 10^{-12}$ ,  $0,345 \times 10^{-12}$  et  $0,72 \times 10^{-12}$  cm pour les atomes d'Holmium, d'Aluminium et de Gallium ont été utilisées respectivement. Dans la structure de type-AIB<sub>2</sub>, les atomes de Al et Ga se répartissent statistiquement sur le site 2e, tandis que dans la structure CeCd<sub>2</sub>, ces atomes appartiennent à deux sites différents<sup>[3]</sup>. Le facteur de confiance  $R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}|}{\sum I_{\text{obs}}}$  est de 3,2% pour la structure AIB<sub>2</sub> alors qu'il est de 62% pour la structure CeCd<sub>2</sub>. Ceci confirme que la structure est bien de type AIB<sub>2</sub> (tableau 4.1).

Le diagramme différence 1,8–40 K est similaire à celui des études précédentes<sup>[5]</sup> et peut être interprété avec la même structure magnétique. De petits pics supplémentaires ayant les mêmes amplitudes qu'à 40 K sont également présents; ils proviennent de la même impureté. Dans les diagrammes différences, ils disparaissent à 5-40 K environ, sans doute la température d'ordre de l'impureté. Les positions des raies magnétiques de la phase AIB<sub>2</sub> peuvent être indexées à l'aide de deux vecteurs de propagation,  $Q_1 = (1/3, 1/3, 1/2)$  et  $Q' = (0, 0, 1/2)$ . Cependant  $Q'$  peut s'écrire  $Q' = 3Q_1 + K$  (K étant un vecteur entier du réseau réciproque). Il n'existe donc en fait qu'un seul vecteur de propagation de base  $Q_1$ . L'existence de ces deux vecteurs et les intensités relatives des pics associés provient du développement de Fourier d'une structure magnétique à moments égaux (antiphase). Les pics indexés avec  $Q_1$  proviennent des harmoniques d'ordre  $2n+1$  avec n pair et les pics indexés avec  $Q'$  (ou  $3Q_1$  ce qui est équivalent) proviennent des harmoniques d'ordre  $2n+1$  avec n impair. L'affinement des intensités conduit à la structure magnétique représentée sur la figure 4.10(a). La maille magnétique encore hexagonale, telle que  $a' = \sqrt{3} a$  et  $c' = 2c$  contient 6 mailles élémentaires cristallographiques. Le moment magnétique des atomes d'Holmium est de  $(8,6 \pm 0,5) \mu_B$  et le facteur de confiance vaut  $R = 11,0 \%$  (tableau 4.2).

Tableau 4.1 Comparaison des intensités calculées et observées à 40 K.

hkl (hexagonal)	$\theta_{cal}$ (deg)	$I_{cal}$ (barn)	$I_{obs}$ (barn)
(100)	18,88	0,60	0,53
(101)	28,49	22,94	23,25
(110)	34,09	22,0	21,70
(111)	41,38	0,55	1,44
(002)	44,49	7,33	7,20

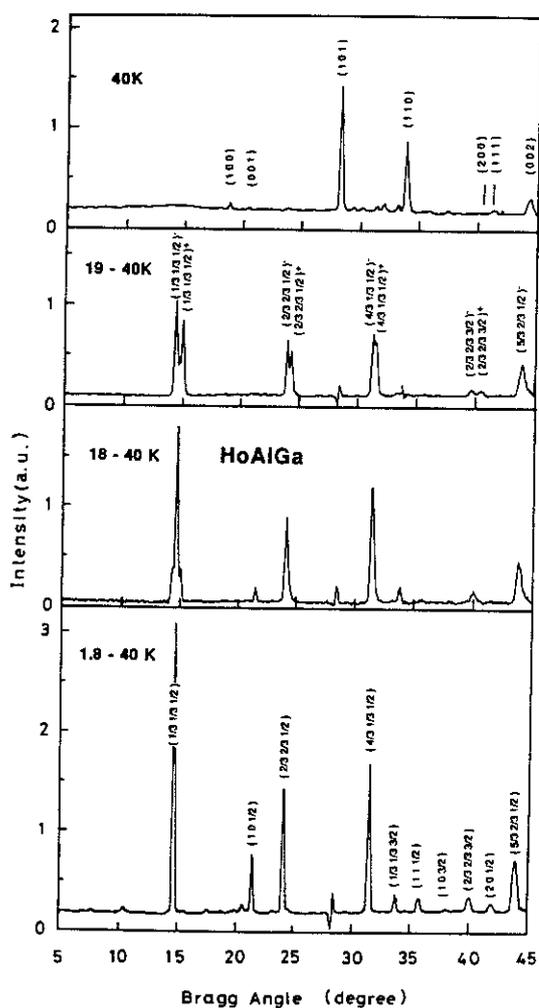


Figure 4.9 Diagrammes de diffraction neutronique de HoAlGa sur poudre et en champ nul : diagramme à 40 K et diagrammes différences entre ceux à 1,8, 18,0 et 19,0 K et celui à 40 K. Les indexations sont données dans la maille hexagonale. Les réflexions  $(hkl)^\pm$  correspondent aux points  $(h,k,l \pm \tau)$  de la maille réciproque avec  $\tau=0.019$ .

Tableau 4.2 Comparaison des intensités magnétiques calculées et observées à 1,8 K.

hkl (hexagonal)	$\theta_{\text{cal}}$ (deg)	1,8 - 40K	
		$\frac{M}{\Gamma}_{\text{cal}}$ (barn)	$\frac{M}{\Gamma}_{\text{obs}}$ (barn)
(0 0 1/2)	10,09	0,0	0,0
(1/3 1/3 1/2)	14,84	14,17	14,90
(1 0 1/2)	21,58	4,70	5,37
(2/3 2/3 1/2)	24,36	19,10	16,11
(4/3 1/3 1/2)	31,61	35,04	37,10
(0 0 3/2)	31,71	0,0	0,0
(1/3 1/3 3/2)	33,91	2,20	4,13
(1 1 1/2)	35,94	4,30	5,20
(1 0 3/2)	38,11	1,24	1,31
(2/3 2/3 3/2)	40,15	5,82	7,92
(2 0 1/2)	42,08	3,89	4,51
(5/3 2/3 1/2)	44,08	30,12	28,43

Le diagramme différence 19–40 K est également similaire à celui observé antérieurement à 20 K<sup>[5]</sup> et s'indexe à l'aide d'un seul vecteur de propagation incommensurable  $Q_2 = (1/3, 1/3, 1/2-\tau)$  avec  $\tau = 0,019 \pm 0,002$ . Ce diagramme avait été interprété<sup>[5]</sup> à l'aide d'un arrangement triangulaire des moments dans chaque couche (trois sous-réseaux à 120° l'un de l'autre dont les moments sont perpendiculaires à [001]). Selon l'axe [001] les triangles tournaient régulièrement d'un angle constant (proche de 180°) comme dans un héli magnétique. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment les mesures d'aimantation sur monocristal montrent que l'axe [001] est toujours la direction de facile aimantation (*figure 4.8*). Nous avons alors affiné les intensités en supposant une modulation sinusoidale selon [001] de la structure à basse température, c'est à dire avec les moments parallèles à l'axe [001]. Les affinements avec les deux modèles donnent un facteur de confiance de 27,2 % pour la structure triangulaire et 4,2 % pour la structure modulée en amplitude (*tableau 4.3*). Ceci montre que la véritable structure est modulée en amplitude (*figure 4.10(b)*). Le maximum de la modulation est de  $(10,1 \pm 0,5) \mu_B/\text{Ho}$ ; il conduit à une valeur moyenne du moment

magnétique de  $7,17 \mu_B/\text{Ho}$ . Les principales caractéristiques des structures magnétiques en champ nul sont reportées sur le *tableau 4.4*.

Le diagramme différence 18–40 K est très semblable au diagramme 1,8–40 K; la diminution des intensités provenant des effets thermiques. Seuls de petits épaulements apparaissent au pieds des pics. Ils témoignent de la présence d'une petite quantité de la phase haute température. A partir de ces mesures on peut conclure que la température de transition  $T_1$  est de 18,5 K. La diffraction des neutrons donne une preuve et une détermination de cette transition plus claires que la susceptibilité.

*Tableau 4.3 Comparaisons des intensités magnétiques calculées et observées à 19 K. Les réflexions  $(hkl)^\pm$  correspondent aux points  $(h,k,l \pm \tau)$  du réseau réciproque avec  $\tau = 0,019$ .*

hkl (hexagonal)	$\theta_{\text{cal}}$ (deg)	19 - 40K	
		$\Gamma^M_{\text{cal}}$ (barn)	$\Gamma^M_{\text{obs}}$ (barn)
(1/3 1/3 1/2) <sup>-</sup>	14,56	5,69	6,13
(1/3 1/3 1/2) <sup>+</sup>	15,11	5,45	5,26
(2/3 2/3 1/2) <sup>-</sup>	24,18	7,39	7,49
(2/3 2/3 1/2) <sup>+</sup>	24,54	6,49	7,25
(4/3 1/3 1/2) <sup>-</sup>	31,45	13,50	13,63
(4/3 1/3 1/2) <sup>+</sup>	31,76	13,60	13,41
(2/3 2/3 3/2) <sup>-</sup>	39,79	2,90	2,30
(2/3 2/3 3/2) <sup>+</sup>	40,65	2,19	2,51

*Tableau 4.4 Principales caractéristiques des structures magnétiques de HoAlGa dans les deux phases en champ nul.*

T (K)	R (%)	Q (hexagonal)	$ M $ ( $\mu_B$ )	moment direction
1.8	11.0	(1/3, 1/3, 1/2) (0, 0, 1/2)	8,6	[0 0 1]
19.0	4.72	(1/3, 1/3, 0.481)	10,1*	[0 0 1]

\* Cette valeur correspond au maximum de la valeur des moments.

### IV.A.3 Mesures de la chaleur spécifique

La chaleur spécifique a été mesurée sur deux échantillons polycristallins différents. La première expérience a été réalisée au laboratoire Louis Néel en utilisant la méthode alternative à des températures comprises entre 1,7 et 40 K. Une légère anomalie est observée à 5,6 K. Cette température est celle pour laquelle la contribution magnétique de la petite quantité d'impureté disparaît sur les diagrammes de neutron; elle a donc la même origine. Une anomalie bien prononcée, associée à la température de Néel, est observée vers 30 K.

Dans le but de mesurer la chaleur spécifique à plus hautes températures et en conséquence d'avoir une meilleure correction de phonon, une deuxième expérience a été réalisée à l'Institut Technique de Vienne (Autriche) à des températures comprises entre 4 et 70 K, sur des échantillons polycristallins de HoAlGa et du composé isomorphe non-magnétique YAlGa (*figure 4.11*). La contribution magnétique à la chaleur spécifique de HoAlGa a été obtenue par soustraction de sa contribution de phonon déduite à partir de YAlGa (*figure 4.12*). L'anomalie précédemment observée à 5,6 K et provenant de l'impureté a disparu. Une seule anomalie est observée à  $T_N$ . Par contre, aucune de ces expériences ne présente d'anomalie à  $T_t=18,5$  K (température de la transition entre la phase commensurable à basse température et la phase incommensurable à haute température. La remontée de la chaleur spécifique en-dessous de 3 K, habituellement rencontrée dans les composés à base de l'Holmium provient de l'interaction hyperfine particulièrement importante dans cette terre rare<sup>[54, 55]</sup>.

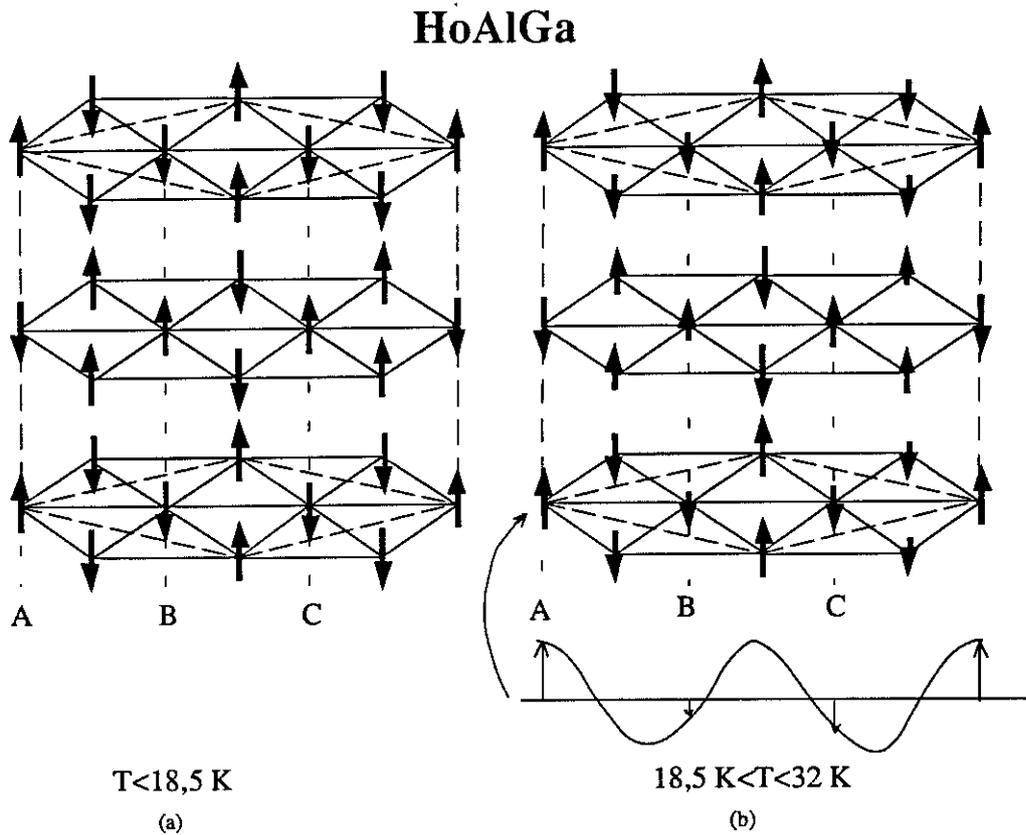


Figure 4.10 Structures magnétiques de HoAlGa en-dessous (a) et au-dessus (b) de la température de transition  $T_t = 18.5 \text{ K}$ . Seuls les atomes magnétiques d'Ho sont représentés. Les lignes discontinues représentent la maille magnétique en-dessous de  $T_t$

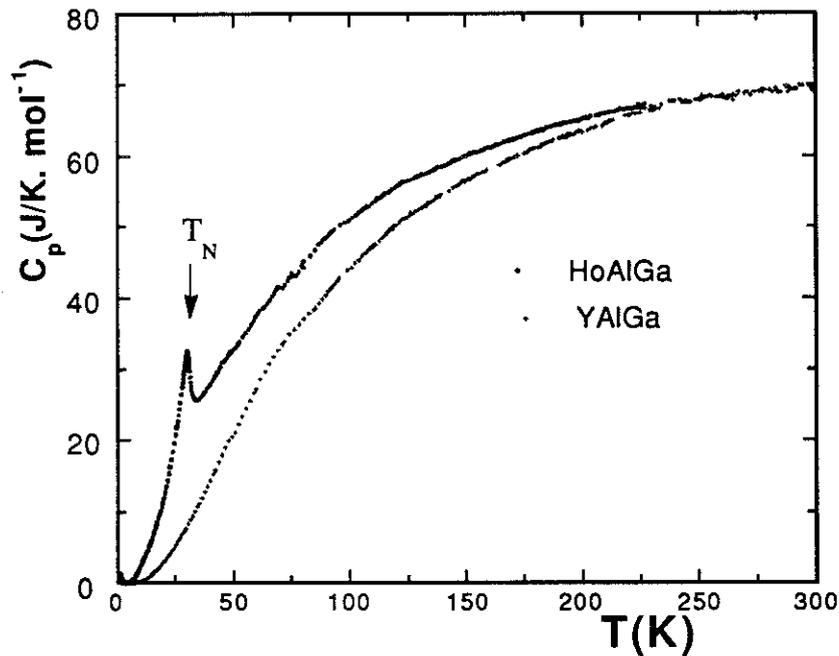


Figure 4.11 Chaleur spécifique de HoAlGa et YAlGa mesurées à Vienne (Autriche).

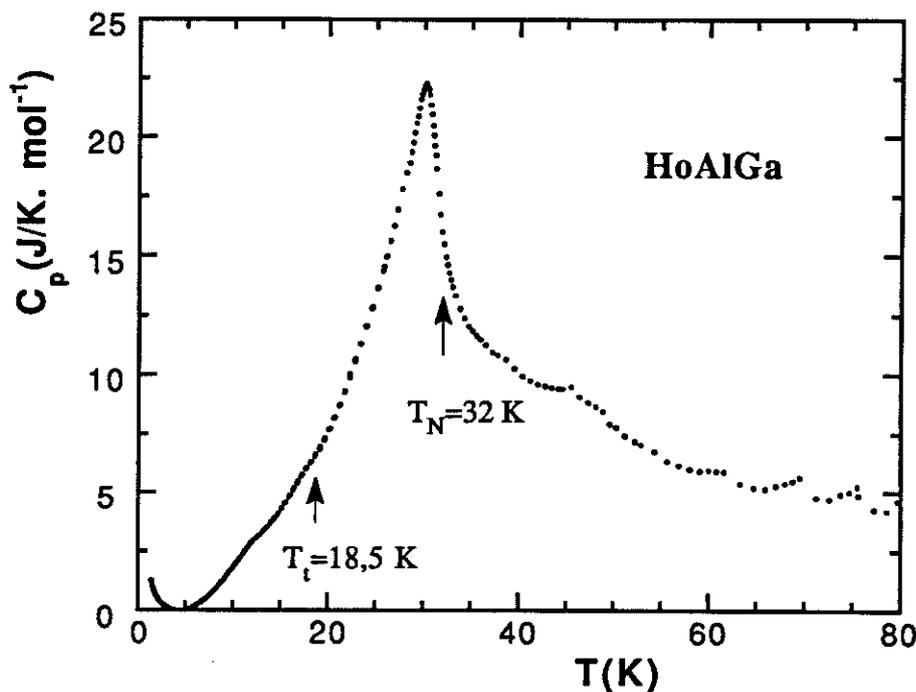


Figure 4.12 Contribution magnétique à la chaleur spécifique de HoAlGa.

#### IV.A.4 Diffraction neutronique sous champ sur monocristal et étude microscopique du diagramme de phases

Afin de préciser les aspects microscopiques du diagramme de phases  $H$ - $T$  (figure 4.4) déterminé par les mesures d'aimantation et de diffraction des neutrons sur polycristal, une expérience de diffraction neutronique sous champ sur monocristal a été effectuée sur le spectromètre D15 de l'ILL à Grenoble. L'échantillon était le même que celui utilisé pour les mesures d'aimantation. La longueur d'onde utilisée était de 1,176 Å. Les mesures ont été effectuées à des températures comprises entre 1,7 et 20 K. Une limite angulaire par rapport à l'horizontale est imposée à cause de l'installation du cryoaimant, car le faisceau diffracté est écranté lorsque le compteur monte au delà d'un certain angle au-dessus du plan horizontal. Dans ces conditions, si le cristal est monté avec l'axe [001] vertical, les pics (hkl) tels que  $l \geq \frac{1}{2}$  ne peuvent être mesurés. Comme les principales contributions magnétiques apparaissent autour des points  $l = n + \frac{1}{2}$  ( $n$ : entier), nous avons dû incliner légèrement l'axe [001] par rapport à l'axe vertical, c'est à dire la

direction du champ appliqué. Il a alors été possible de mesurer quelques réflexions du type  $(h k \pm \frac{1}{2})$ . Les intensités nucléaires ont également été mesurées en champ nul afin de tester la qualité du cristal et d'avoir accès au facteur d'échelle.

#### IV.A.4.1 Structures magnétiques en champ nul

Les deux phases magnétiques déterminées précédemment sur polycristal en champ nul ont été confirmées par cette expérience de diffraction des neutrons sur monocristal.

A 1,7 K (phase I, *figure 4.13*), tous les pics sont indexés à l'aide des deux vecteurs de propagation  $Q_1 = (1/3, 1/3, 1/2)$  et  $3Q_1 = (0, 0, 1/2)$  (*figure 4.14*). Ceci est bien illustré sur la *figure 4.15* qui montre les  $q$  scans de type  $(7/3 - 2/3 q_2)$  et  $(-2 0 q_2)$  autour des points  $(7/3 - 2/3 - 1/2)$  et  $(-2 0 1/2)$  de l'espace réciproque et qui sont associés au deux vecteurs de propagation respectivement. Trente raies ont été mesurées et l'affinement de leurs intensités conduit à un moment magnétique de  $(8,1 \pm 0,5) \mu_B/\text{Ho}$  et à un facteur de confiance de 8,8 %.

A 20 K (phase II) tous les pics magnétiques sont indexés avec un seul vecteur de propagation incommensurable  $Q_2 = (1/3, 1/3, 1/2 - \tau)$  avec  $\tau = 0,019$ . Le pic  $(7/3 - 2/3 - 1/2)$  est alors séparé en deux comme le montre le  $q$  scan autour de ce point de l'espace réciproque (*figure 4.14*). De plus, le pic  $(-2 0 1/2)$  n'existe plus. Alors qu'il n'y a qu'un seul domaine magnétique quand le vecteur de propagation est commensurable, les pics  $(h k 1/2 - \tau)$  et  $(h k 1/2 + \tau)$  sont associés à deux domaines différents (domaines  $Q$ ) quand le vecteur de propagation est incommensurable.

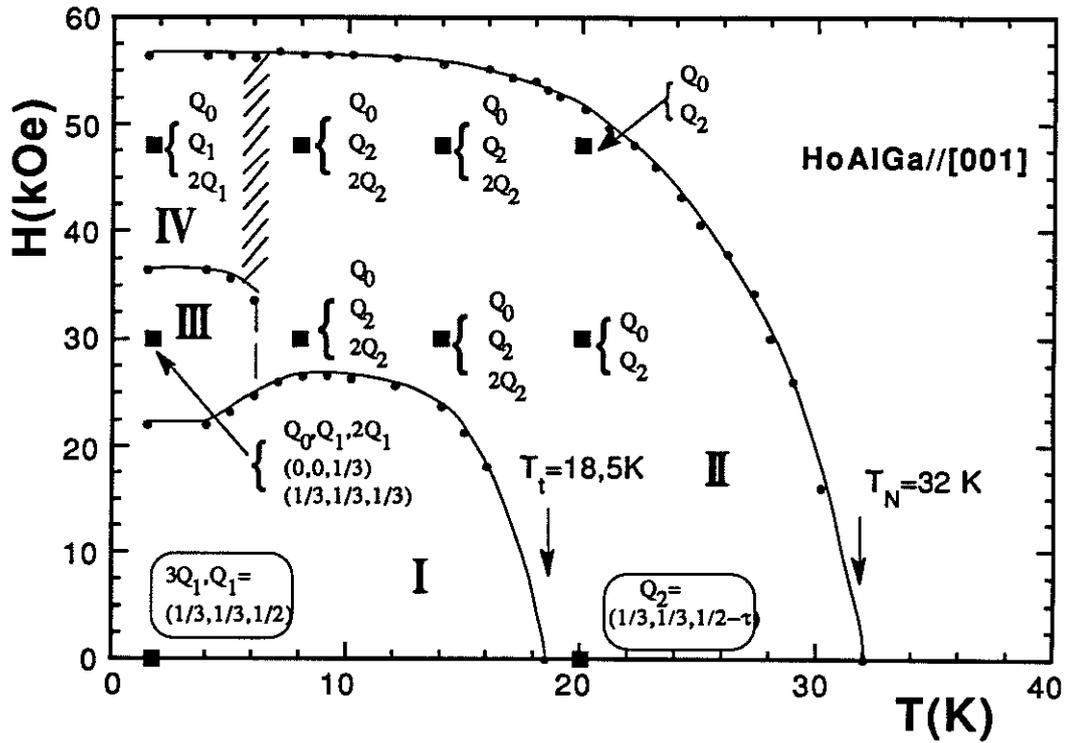


Figure 4.13 Diagramme de phases H-T de HoAlGa selon la direction [001]. Les vecteurs de propagation des différents points mesurés sont reportés aux carrés noirs.

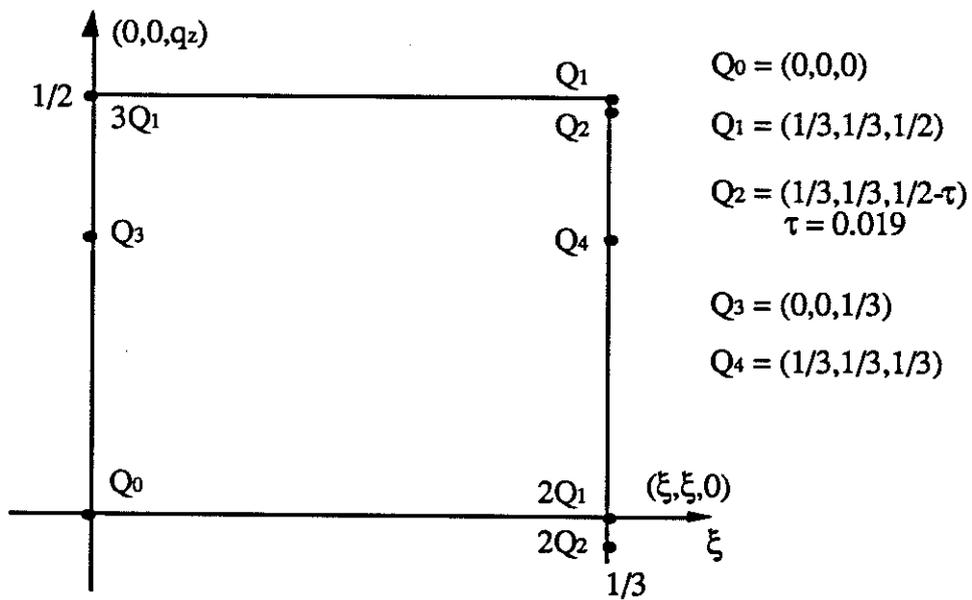


Figure 4.14 Différents vecteurs de propagations observés dans HoAlGa. pour  $Q_2$  un seul des deux domaines magnétiques est pris en compte.

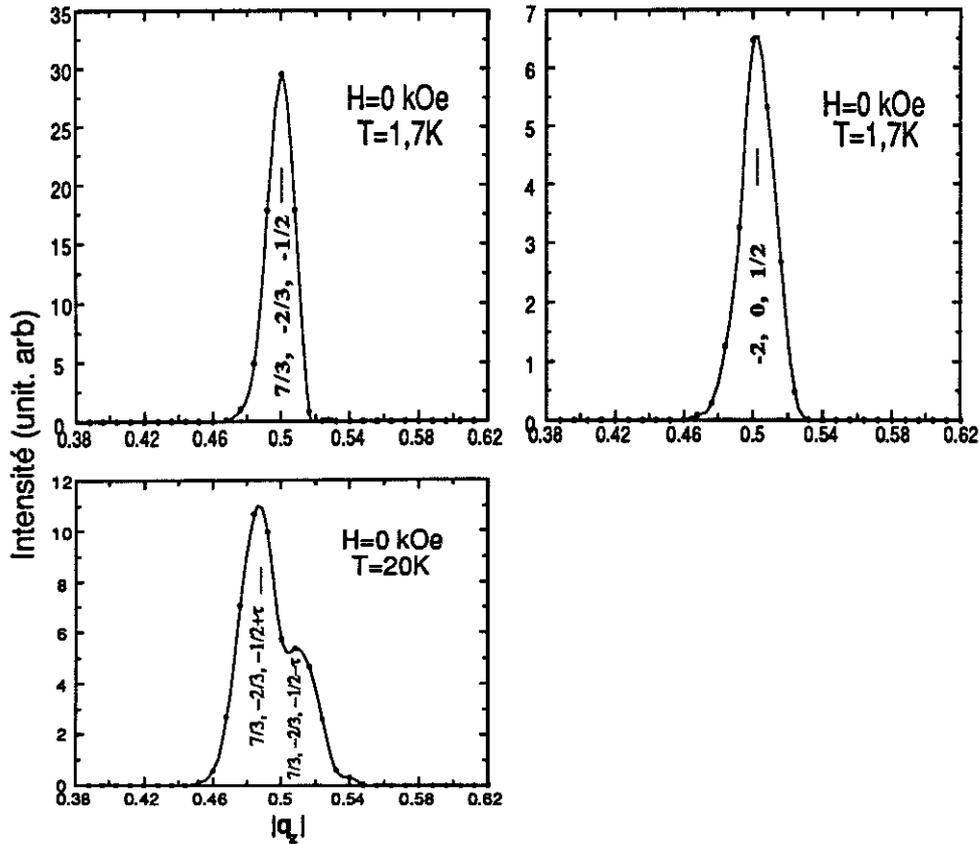


Figure 4.15  $q$  scans à 1,7 et 20 K en champ nul

#### IV.A.4.2 Structures magnétiques à 48 kOe (phase II)

Bien qu'à partir des mesures d'aimantations (*figure 4.4*), les points (48 kOe, 1,7 K) et (0 kOe, 20 K) du diagramme  $H$ - $T$  semblent appartenir à la même phase II, il est impossible a priori de connaître la structure du premier point. En effet, en raison de la basse température elle doit être à moments égaux alors que le second point correspond à une phase modulée. L'expérience de diffraction neutronique sous champ, en déterminant la structure basse température, peut permettre de savoir si ces deux points appartiennent réellement à la même phase.

##### IV.A.4.2.a Basse température ( $T = 1.7$ K)

Tous les pics de diffraction neutronique ayant une intensité significative peuvent être indexés à l'aide de trois vecteurs de propagation, à savoir  $Q_1$ ,  $2Q_1$  et bien sûr

$Q_0 = (0, 0, 0)$  qui est associé à la composante ferromagnétique induite par le champ. De plus le vecteur de propagation  $3Q_1$  observé en champ nul a disparu. Les  $q$  scans autour des raies  $(7/3 -2/3 -1/2)$  et  $(1/3 -5/3 0)$  associées respectivement aux deux premiers vecteurs de propagation  $Q_1$  et  $2Q_1$  sont présentés sur la *figure 4.16*. Cependant il est important de remarquer que les pics associés à  $Q_1$  et surtout ceux associés à  $2Q_1$  sont beaucoup plus larges que ceux associés à  $Q_0$  et que les pics aussi bien nucléaires que magnétiques de la phase en champ nul. En particulier la raie  $(1/3, -5/3, 0)$  est légèrement dédoublée. Cette élargissement correspond à une distribution de vecteurs de propagation autour de  $Q_1$  allant presque jusqu'à  $Q_2$ . Ce point sera discuté par la suite. Les vecteurs de propagation ( $Q_1, 2Q_1$  et  $Q_0$  sur la *figure 4.14*) correspondent à la même maille magnétique qu'en champ nul. Elle contient 6 atomes de Ho. Du fait que l'aimantation sous 48 kOe vaut pratiquement le tiers de l'aimantation à saturation, on peut considérer que  $\frac{1}{3}$  des moments magnétiques antiparallèles au champ au début du processus d'aimantation lui sont devenus parallèles. Le nombre des arrangements possibles est limité et la structure déterminée sans ambiguïté est présentée sur la *figure 4.17*. Les intensités calculées et observées sont comparées sur le *tableau 4.5* (le facteur de confiance est de 9,8 %). Le moment magnétique des atomes d'Holmium est le même qu'en champ nul, à savoir  $8,2 \pm 0,5 \mu_B$ . On peut voir que tous les moments des atomes de la ligne B sont parallèles au champ alors que selon les lignes A et C l'arrangement antiferromagnétique est le même qu'en champ nul. Il faut noter que les lignes B et C sont équivalentes, le ferromagnétisme peut donc avoir lieu aussi bien selon la ligne C que selon la ligne B.

#### IV.A.4.2.b Evolution thermique

Jusqu'à 4,5 K les diagrammes de diffraction neutronique ont les mêmes caractéristiques que celui à 1,7 K. De légers changements ont lieu entre 4,5 K et 6,5 K et à plus hautes températures (pour  $T < 20$  K) les contributions magnétiques peuvent être décrites principalement à l'aide de  $Q_2, 2Q_2$  et de la contribution ferromagnétique  $Q_0$  (*figure 4.14*). Sur la *figure 4.16*, nous avons reporté les  $q$  scans à 14 K autour des pics

$(7/3, -2/3, -1/2)$  et  $(1/3, -5/3, 0)$  associés aux deux vecteurs  $Q_2$  et  $2Q_2$  respectivement. Il faut noter que les intensités des pics  $(1/3, -5/3, \pm 2\tau)$  sont d'un ordre de grandeur plus faible que celles des pics  $(7/3, -2/3, \pm\tau)$ . De plus, la largeur des pics est redevenue celle des raies observées en champ nul. Les harmoniques d'ordres supérieurs d'intensités encore plus faibles ont également été observées. L'apparition de la composante  $2Q_2$  dans la description de Fourier des moments magnétiques est due à la distorsion de la forme sinusoidale de la structure par le champ appliqué. Cette distorsion est plus importante à basse température qu'à haute température car les moments ont tendance à être égaux à basse température. Les intensités intégrées conduisent aux valeurs  $M_{Q_0} = (2,6 \pm 0,3) \mu_B$  et  $M_{Q_2} = (8,6 \pm 0,5) \mu_B$  des composantes de Fourier associées à  $Q_0$  et  $Q_2$  respectivement. Lorsque la température augmente les pics associés à  $2Q_2$  disparaissent plus vite que ceux associés à  $Q_2$  et à 20 K seule cette dernière contribution existe en plus de la composante ferromagnétique.

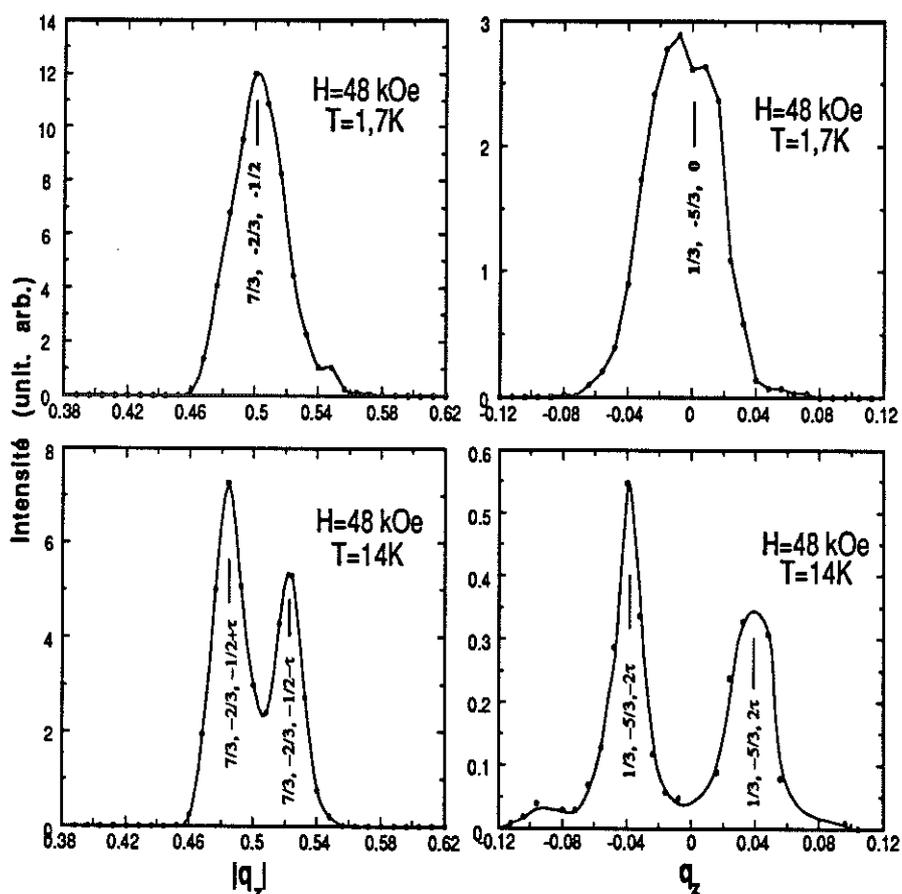


Figure 4.16  $q$  scans à 1,7 et 14 K sous 48 kOe.

Tableau 4.5 Intensités magnétiques (par atome d'Holmium) calculées et observées à 1,7 K et sous un champ appliqué de 48 kOe. L'accord est excellent à l'exception de la première réflexion pour laquelle l'intensité observée est trop faible par rapport à celle calculée. Ceci provient probablement à l'écrantage partiel du faisceau par le cryo-aimant. En effet l'angle du faisceau diffracté avec l'horizontale est le plus grand de toutes les réflexions. Cependant cette réflexion a été conservée dans le fit en lui attribuant un poids trois fois plus faible que les autres.

hkl (hexagonal)	Vecteur de Propagation Associé	1,7 K 48 kOe	
		$M_{\Gamma}^{\text{cal}}$ (barn)	$M_{\Gamma}^{\text{obs}}$ (barn)
(4/3 1/3 1/2)	Q <sub>1</sub>	1,02	0,59
(5/3 2/3 1/2)	„	0,84	0,81
(1/3 1/3 0)	2Q <sub>1</sub>	0,52	0,55
(2/3 2/3 0)	„	0,45	0,48
(4/3 1/3 0)	„	0,40	0,41
(0 1 0)	Q <sub>0</sub>	0,47	0,52
(0 2 0)	„	0,32	0,36
(1 2 0)	„	0,23	0,27

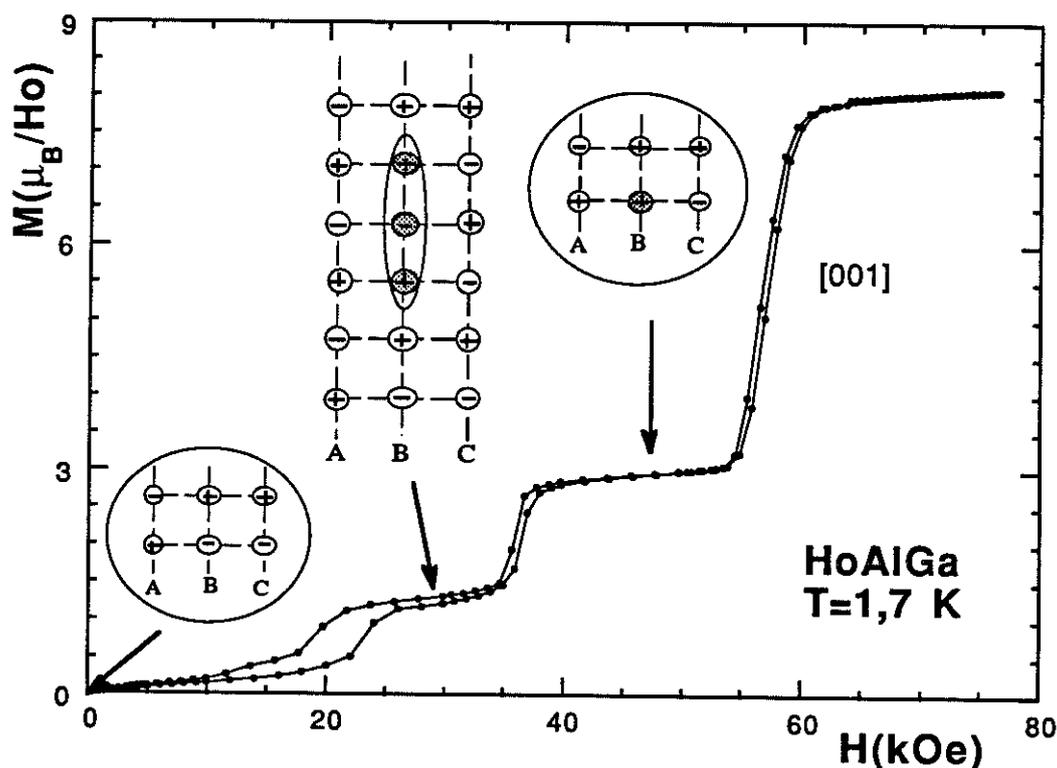


Figure 4.17 Processus d'aimantation de HoAlGa à 1,7 K selon l'axe [001] et structures magnétiques à 1,7 K sous 0 kOe, 30 kOe et 48 kOe. Les moments du plan passant par l'origine et parallèle à [001] et [110] sont représentés. Les structures consistent en un empilement de ces plans parallèlement à la direction [120]. A, B et C désignent, comme on peut voir sur figure 4.10, les lignes parallèles à z  $[3n, 3n, z]$ ,  $[3n+1, 3n+2, z]$  et  $[3n+2, 3n+2, z]$  ( $n$  entier).

### IV.A.4.3 Structures magnétiques à 30 kOe

#### IV.A.4.3.a Basse température (phase III)

En-dessous de 6 K, le processus d'aimantation (*figure 4.17*) présente trois paliers et le premier correspond à la phase III présentée sur la *figure 4.13*. Dans cette phase, en particulier à 1,7 K, tous les pics magnétiques ayant une intensité significative peuvent être indexés avec les vecteurs de propagation suivants:  $Q_0$ ,  $Q_1$ ,  $2Q_1$ ,  $Q_3=(0, 0, 1/3)$  et  $Q_4=(1/3, 1/3, 1/3)$ . Les  $q$  scans autour des pics  $(7/3 -2/3 -1/2)$ ,  $(1/3 -5/3 0)$ ,  $(-2 0 1/3)$  et  $(-2/3 -2/3 1/3)$  associés respectivement aux 4 derniers vecteurs sont présentés sur la *figure 4.18*. Il faut noter que, comme à 1,7 K et sous 48 kOe mais dans une moindre mesure, les pics sont plus larges qu'en champ nul. A cette température la structure doit être à moments égaux et compte tenu que tous les vecteurs sont commensurables, la maille la plus petite consistante avec les 5 vecteurs doit contenir 18 atomes d'Ho, 6 selon chaque ligne A, B et C. Le vecteur de propagation le plus petit et associé à la maille est  $(1/3, 1/3, 1/6)$ . Pour la détermination de la structure magnétique, nous avons utilisé le fait qu'il n'y a pas de pics associés aux vecteurs  $(1/3, 1/3, 1/6)$ ,  $(0, 0, 1/2)$  et  $(0, 0, 1/6)$  que l'on peut attendre pour la maille magnétique considérée. Ce sont des informations précieuses pour la détermination de la structure magnétique. De plus, à partir de l'amplitude de la première transition métamagnétique, on peut estimer que dans la nouvelle maille 10 moments sont parallèles et 8 moments sont antiparallèles au champ. Compte tenu de ces données nous avons trouvé la structure magnétique présentée sur la *figure 4.17* et qui rend compte d'une manière tout à fait satisfaisante du diagramme de diffraction neutronique (*tableau 4.6*). Par simplicité, nous avons affiné le diagramme de diffraction neutronique dans une maille 18 fois plus grande que la maille cristallographique hexagonale. Le moment magnétique affiné est de  $8,8 \pm 0,5 \mu_B$  et le facteur de confiance vaut 10,2 %. Cet arrangement magnétique conduit à une composante ferromagnétique égale à  $\frac{1}{9} M_s$ . Cette valeur, bien que légèrement plus faible

que celle observée par mesure d'aimantation, est tout à fait compatible avec l'amplitude de la transition métamagnétique estimée à partir des aimantations juste en-dessous et au-dessus de la transition.

*IV.A.4.3.b Evolution thermique*

A 6 K, au passage de la ligne parallèle à l'axe des champs (*figure 4.13*) qui sépare les phases III et II, un changement brusque du spectre de diffraction neutronique est observé. Au-dessus de cette température, les pics associés aux deux vecteurs de propagation  $(0, 0, 1/3)$  et  $(1/3, 1/3, 1/3)$  disparaissent et ceux associés à  $Q_1$  et  $2Q_1$  se transforment en pics associés à  $Q_2$  et  $2Q_2$ . Ceci apparaît clairement sur les  $q$  scans à 8 K autour des points  $(7/3 -2/3 -1/2)$  et  $(1/3 -5/3 0)$  de l'espace réciproque et qui correspondent à chacun de ces vecteurs respectivement (*figure 4.18*). A plus haute température, comme à 48 kOe et pour les mêmes raies, les intensités des pics associés à  $2Q_2$  diminuent plus vite en température que celles associés à  $Q_2$ , et à 20 K les premières n'existent plus.

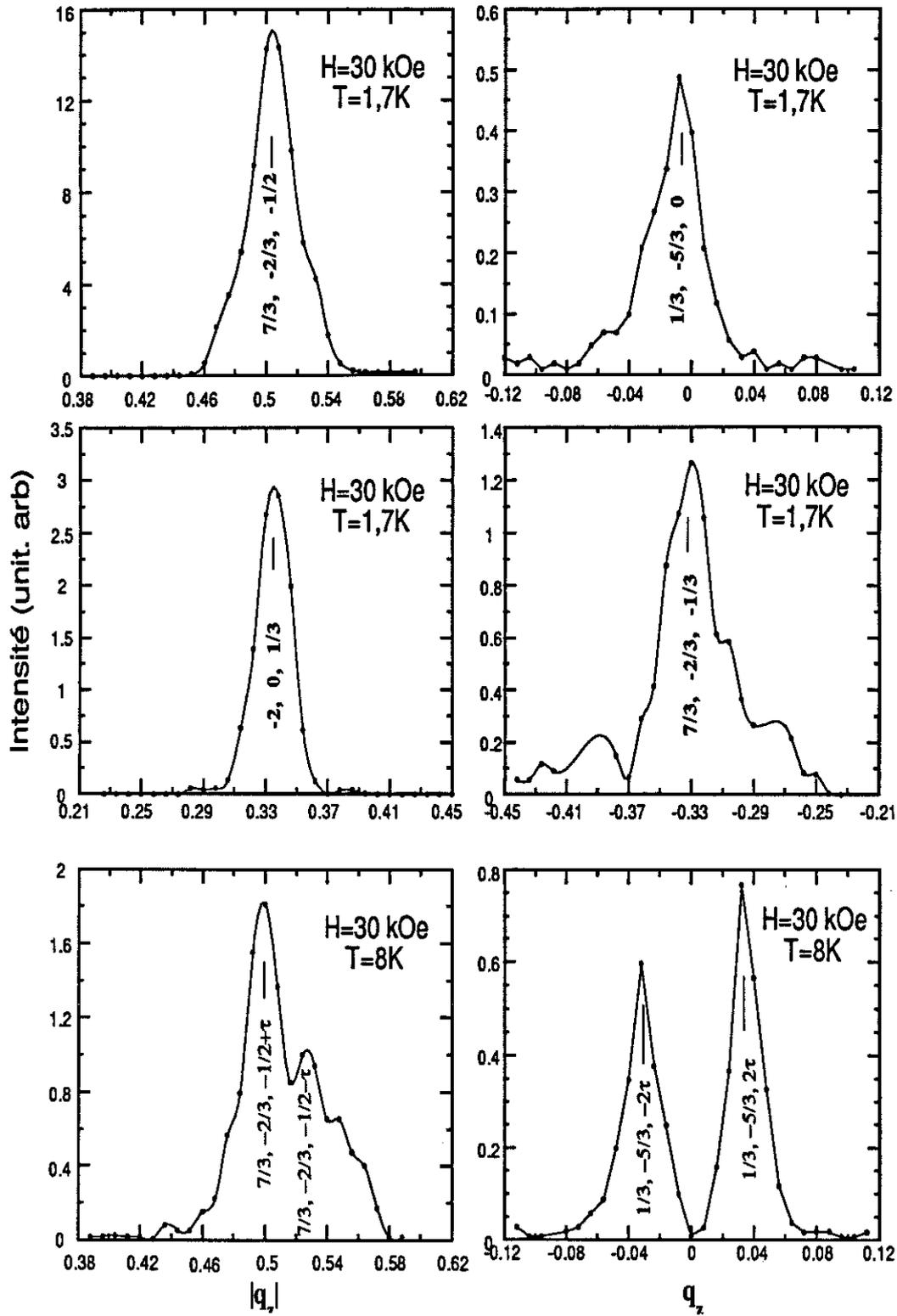


Figure 4.18  $q$  scans à 1.7 et 8 K sous 30 kOe .

Tableau 4.6 Intensités magnétiques (par atome d'Holmium) calculées et observées à 1,7 K et sous un champ appliqué de 30 kOe. Comme dans le tableau 4.5, pour la même raison le désaccord le plus important a lieu sur la première réflexion.

hkl (hexagonal)	Vecteur de Propagation Associé	1,7 K 30 kOe	
		$I^M_{cal}$ (barn)	$I^M_{obs}$ (barn)
(4/3 1/3 1/2)	Q <sub>1</sub>	1,17	0,87
(5/3 2/3 1/2)	..	0,97	1,02
(1/3 1/3 0)	2Q <sub>1</sub>	0,07	0,08
(2/3 2/3 0)	..	0,06	0,07
(4/3 1/3 0)	..	0,05	0,05
(2 0 -1/3)	Q <sub>3</sub>	0,16	0,16
(2 -1 -1/3)	..	0,18	0,16
(2 1 -1/3)	..	0,11	0,12
(-2 -2 1/3)	..	0,07	0,07
(7/3 -2/3 -1/3)	Q <sub>4</sub>	0,15	0,09
(2 -3 -1/2)	(0, 0, 1/2)	0,0	0,0
(-2 -2 1/2)	..	0,0	0,0
(2 -1 -1/6)	(0, 0, 1/6)	0,0	0,0
(2 0 -1/6)	..	0,0	0,0
(4/3 1/3 1/6)	(1/3, 1/3, 1/6)	0,0	0,0
(0 1 0)	Q <sub>0</sub>	0,06	0,07
(0 2 0)	..	0,04	0,04
(1 2 0)	..	0,03	0,04

#### IV.A.4 Discussion

La diffraction neutronique nous a permis de déterminer les aspects microscopiques du diagramme de phases magnétique de HoAlGa. En particulier les principales caractéristiques du processus métamagnétique à basse température (1,7 K) sont les suivantes:

- (i) Les deux premières transitions (*figure 4.17*) concernent seulement les atomes des lignes B (ou C ce qui est équivalent).
- (ii) Le mécanisme de la première transition correspond, selon les lignes B (ou C), au "renversement" (spin flip) de  $\frac{2}{3}$  des moments antiparallèles au champ et à "l'anti-renversement" (anti spin flip) de  $\frac{1}{3}$  des moments parallèles.
- (iii) La deuxième transition correspond au renversement, le long de ces lignes, du reste des moments antiparallèles.
- (iv) Dans les deux phases induites par le champ, comme dans la phase en champ nul, toutes les couches perpendiculaires à *c* ont le même arrangement ferrimagnétique (+ - - ou - + +). Ceci montre que cet arrangement est particulièrement stable.
- (v) La troisième transition correspond à la disparition complète des couches ferrimagnétiques qui deviennent maintenant ferromagnétiques.

En raison de la très forte anisotropie qui force les moments à être parallèles à l'axe *sénaire*, HoAlGa peut être considéré comme un pseudo système d'Ising et son diagramme de phases peut être discuté en terme d'interactions d'échange. En champ nul, la valeur incommensurable de *Q* dans la phase haute température est celle qui correspond au maximum de transformée de Fourier *J(Q)* des interactions d'échange et son piégeage sur une valeur commensurable à basse température provient du compromis entre les énergies d'échange et d'anisotropie magnétocristalline. Une première analyse simplifiée

peut être proposée en séparant les interactions à l'intérieur des couches hexagonales et les interactions entre couches. La valeur incommensurable de la composante de  $Q$  selon  $[001]$  montre que les interactions entre couches secondes voisines ne sont pas négligeables. De nombreuses études théoriques ont été consacré à la stabilité des stuctures magnétiques dans les couches (réseau triangulaire bidimensionnel)<sup>[56-60]</sup> et nous en parlerons dans la discussion générale. Dans un des modèles les plus simples ne faisant intervenir que les interactions entre premiers ( $J_1$ ) et seconds ( $J_2$ ) voisins dans les couches<sup>[4, 60]</sup>, il est possible de montrer que la valeur  $(1/3 \ 1/3)$  du vecteur de propagation dans les couches peut être stabilisée lorsque  $J_1 < 0$ <sup>[60]</sup>. Lorsque les moments sont égaux la structure est alors du type  $+-$ , comme cela est observée.

En ce qui concerne les effets du champ, on peut faire les commentaires suivants :

– (i) Il n'est pas surprenant de voir que lors des deux premières transitions, les renversements de moments ont lieu selon les lignes B (ou C qui est équivalent). En effet, si seuls  $J_1$  et  $J_2$  sont pris en compte dans une couche, on peut voir que le champ moléculaire est moins important sur les atomes B (ou C) que sur les atomes A. La faiblesse du champ moléculaire sur les atomes B résulte des interactions antiferromagnétiques frustrées dans une maille triangulaire. Notons de plus que lors des deux premières transitions métamagnétiques, l'énergie d'échange dans les couches n'est pas modifiée et que le mécanisme met en jeu la compétition entre le champ appliqué et l'interaction entre les couches.

– ii) *Transition commensurable-incommensurable : phase chaotique.*

Un aspect particulièrement intéressant et original concerne la largeur particulièrement élevée des pics magnétiques observés à basse température sous 48 kOe (et dans une moindre mesure à 30 kOe). A 1,7 K les pics sont larges et centrés en  $K \pm Q_1$  et  $K \pm 2Q_1$ , ces dernières étant plus larges que les autres. Quand la température augmente, en particulier à 8 K, chacun de ces pics se divise en deux pics étroits (de même largeur que les pics nucléaires) centrés en  $K \pm Q_2$  et  $K \pm 2Q_2$ . L'élargissement

provient d'un grand nombre de défauts aléatoires correspondant à une distribution de vecteurs  $(1/3, 1/3, q_z)$  autour de  $(1/3, 1/3, 1/2)$  associé à la phase commensurable. On a un état qui porte le nom de "chaotique" et qui est caractéristique de systèmes physiques où des compétitions entre états commensurable et incommensurable ont lieu<sup>[61]</sup>. Les phases chaotiques observées dans les systèmes physiques tels que les systèmes de Peierls, les ondes de densité de charge, les verres de spin..., ont été peu observées jusqu'à présent dans les systèmes magnétiques. HoAlGa est un très bon exemple. Ainsi on peut dire que la zone du diagramme de phases  $H-T$  située à gauche de la partie hachurée est différente de la phase II et correspond à une phase commensurable chaotique (phase IV).

C'est également parce que les phases commensurables et incommensurables ont des énergies très voisines qu'on observe une susceptibilité en champ faible particulièrement élevée selon l'axe [001] (comparée à des systèmes similaires<sup>[62, 63]</sup>) et que certaines raies magnétiques à 1,7 K et sous 30 kOe sont un peu plus larges qu'en champ nul : i) en-dessous de la transition un certain nombre de moments ont déjà été renversés, (ii) la première structure induite par le champ doit avoir un nombre notable de défauts de sorte que le nombre de moments parallèles au champ au-dessus de la transition est plus grand que dans la structure idéale.

Les processus métamagnétiques à sauts multiples observés dans HoAlGa, en particulier à basse température selon l'axe [001], sont très généraux dans les composés antiferromagnétiques du type-Ising. De plus en plus d'exemples apparaissent dans la littérature. A titre d'exemples on peut citer : TbNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>[39, 62]</sup>, DyCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>[64]</sup>, PrCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>[65]</sup>, NdRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>[66]</sup> et CeAl<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub><sup>[67]</sup> parmi les systèmes tétragonaux, ErGa<sub>2</sub><sup>[11]</sup> parmi les systèmes hexagonaux et CeZn<sub>2</sub><sup>[68]</sup> parmi les systèmes orthorhombiques. Dans ces composés, des transitions successives en température sont souvent observées comme dans le cas de HoAlGa et beaucoup d'études théoriques s'attachent à comprendre les diagrammes de phase  $H-T$ . Comme on va voir au paragraphe suivant, parmi toutes ces études théoriques, le modèle du champ moyen

périodique, développé récemment au Laboratoire, nous a permis de calculer le diagramme de phase  $H-T$ , les processus d'aimantation et les susceptibilités dans le domaine ordonné en utilisant seulement les 4 paramètres de champ cristallin  $B_1^m$ ,  $J(0)$  et  $J(Q)$  déterminés dans le domaine paramagnétique.

## IV.B Analyse

HoAlGa est le composé sur lequel nous avons pu effectuer l'analyse la plus approfondie. Dans un premier temps, à partir des différentes expériences réalisées dans le domaine paramagnétique (aimantation, susceptibilité, diffusion inélastique des neutrons) nous avons déterminé les quatre paramètres de champ cristallin  $B_1^m$  ainsi que  $J(0)$ . De la valeur de  $T_N$  et de la connaissance du champ cristallin nous avons déduit  $J(Q)$  ( $Q$  étant le vecteur de propagation juste en-dessous de  $T_N$  à savoir  $Q_2$ ). Sans introduire aucun paramètre supplémentaire nous avons alors utilisé le modèle du champ moléculaire périodique (CMP) pour rendre compte du diagramme de phase  $H-T$  en-dessous de  $T_N$ .

### IV.B.1 Etude du champ cristallin

Comme on l'a signalé précédemment, la détermination quantitative du champ cristallin nécessite souvent plusieurs expériences telles que la diffusion inélastique des neutrons sur polycristal, la susceptibilité paramagnétique parallèlement et perpendiculairement à l'axe [001] ainsi que les variations isothermes de l'aimantation paramagnétique juste au-dessus de  $T_N$ , car chacune de ces mesures apporte des informations importantes et complémentaires. Parmi ces expériences, la diffusion des neutrons inélastiques dans le domaine paramagnétique est une technique indispensable car elle est une mesure directe des transitions entre les différents niveaux de champ cristallin.

#### IV.B.1.1 Diffusion inélastique des neutrons

Les études de diffusion inélastique des neutrons de HoAlGa ont été réalisées sur le spectromètre IN4 de l'ILL à Grenoble. L'Holmium a été partiellement substitué par de l'Yttrium afin de réduire les interactions magnétiques entre les atomes de terres rares. La diminution de la température d'ordre  $T_N$  qui en résulte permet d'étudier le composé à une température suffisamment basse pour que seul le niveau fondamental de champ cristallin

soit peuplé tout en restant dans le domaine paramagnétique. Ainsi les mesures ont été effectuées sur le composé  $\text{Ho}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{AlGa}$  dont la température d'ordre est de 4,5 K. Le composé  $\text{YGa}_2$  utilisé comme composé de référence pour soustraire la contribution due au réseau a également été mesuré.

Deux énergies incidentes ont été utilisées : 17,2 et 68,9 meV. Les spectres ont été enregistrés pour des angles de diffusion  $\theta$  compris entre  $4^\circ$  et  $140^\circ$  afin de séparer les contributions magnétiques et de réseau. Les expériences sur  $\text{Ho}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{AlGa}$  ont été réalisées à des température comprises entre 10 K et 130 K afin de suivre l'évolution thermique des excitations de champ cristallin.

La *figure 4.19* présente quelques spectres mesurés sur  $\text{Ho}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{AlGa}$  pour l'énergie incidente  $E_0 = 17,2$  meV. La partie supérieure (a) montre l'évolution angulaire des spectres à 10 K alors que la partie inférieure (b) montre l'évolution thermique pour un angle de diffusion constant  $\theta = 20^\circ$ . A 10 K, on observe trois transitions :  $\Delta_1 = 3,7$ ,  $\Delta_2 = 6,5$  et  $\Delta_3 = 11,5$  meV. L'amplitude de ces transitions diminue quand l'angle  $\theta$  augmente. Ce sont donc des transitions magnétiques qui reflètent la variation du facteur de forme magnétique de l'atome d'Holmium en fonction de  $q$ . Lorsque la température croît, l'amplitude de la première transition ( $\Delta_1 = 3,7$  meV) augmente alors que celles des deux autres ( $\Delta_2 = 6,5$  et  $\Delta_3 = 11,5$  meV) diminuent. On peut en déduire que ces deux derniers transferts d'énergie sont dus principalement à des transitions entre le fondamental et des niveaux excités alors que le premier transfert met certainement en jeu une ou des transitions entre des niveaux excités.

Les spectres enregistrés sur le composé isomorphe non magnétique  $\text{YGa}_2$  à 10 K et pour différents angles de diffusion avec  $E_0 = 17,2$  meV sont représentés sur la *figure 4.20*. En comparant cette figure à la précédente on voit que dans le domaine d'énergie considéré la contribution due aux phonons est pratiquement négligeable devant la contribution magnétique. Nous avons donc utilisé les spectres bruts pour l'affinement des paramètres de champ cristallin.

Les spectres à 10 et 40 K, avec l'énergie incidente  $E_0 = 68,9$  meV, sont présentés sur la *figure 4.21*. Sur cette figure nous avons également reporté les spectres enregistrés sur le composé isomorphe non magnétique  $Y\text{Ga}_2$  à 10 K et pour différents angles de diffusion. A la différence des spectres à basse énergie incidente, la contribution des phonons n'est pas tout à fait négligeable.

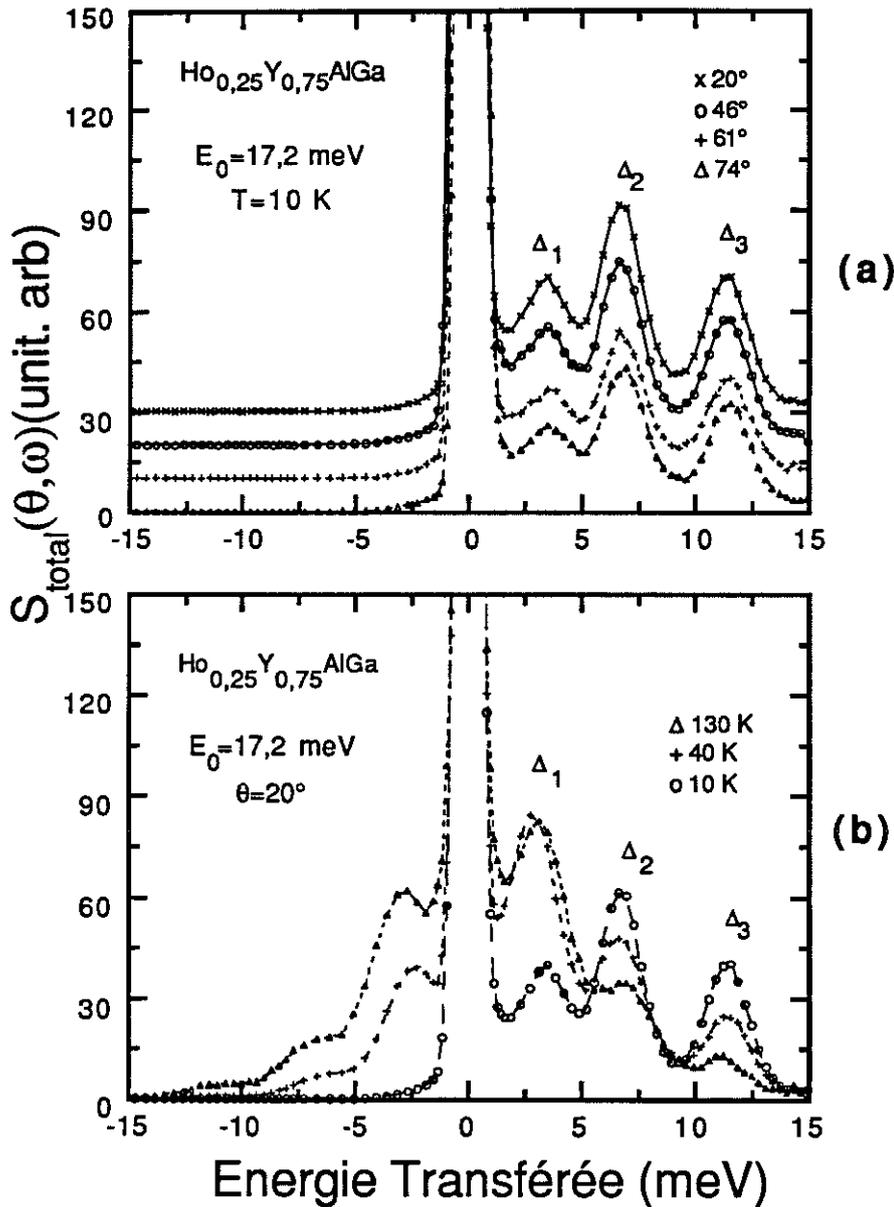


Figure 4.19 Spectres de diffusion inélastique des neutrons du composé  $\text{Ho}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{AlGa}$  avec  $E_0 = 17,2$  meV à 10 K et à différents angles  $\theta$  (a) et ceux à  $\theta = 20^\circ$  et à différentes températures (b).

Afin d'extraire la contribution magnétique pour les spectres avec  $E_0 = 68,9$  meV, nous avons utilisé la méthode proposée par Murani<sup>[69, 70]</sup> et basée sur l'hypothèse que si les contributions de réseau à la fonction de dispersion  $S(\theta, \hbar\omega)$  d'un composé de terre rare et du composé isomorphe non-magnétique peuvent avoir des intensités différentes, leurs dépendances angulaires doivent être les mêmes. A partir de cette hypothèse la correction de phonon s'effectue en trois étapes:

i) Premièrement, on calcule le rapport  $C_{\theta'}^{\theta}(\hbar\omega)$  des fonctions de dispersion à bas angle ( $\theta = 19,6, 46, 61$  degré) et à grand angle ( $\theta' = 74$  degré) du composé non-magnétique  $YGa_2$ :

$$C_{\theta'}^{\theta}(\hbar\omega) = \frac{S(\theta, \hbar\omega, Y)}{S(\theta', \hbar\omega, Y)} \quad (4.2)$$

ii) Deuxièmement, en admettant que la fonction de dispersion des phonons du composé  $Ho_{0,25}Y_{0,75}AlGa$  a une forme similaire à celle de  $YGa_2$ , on peut supposer que

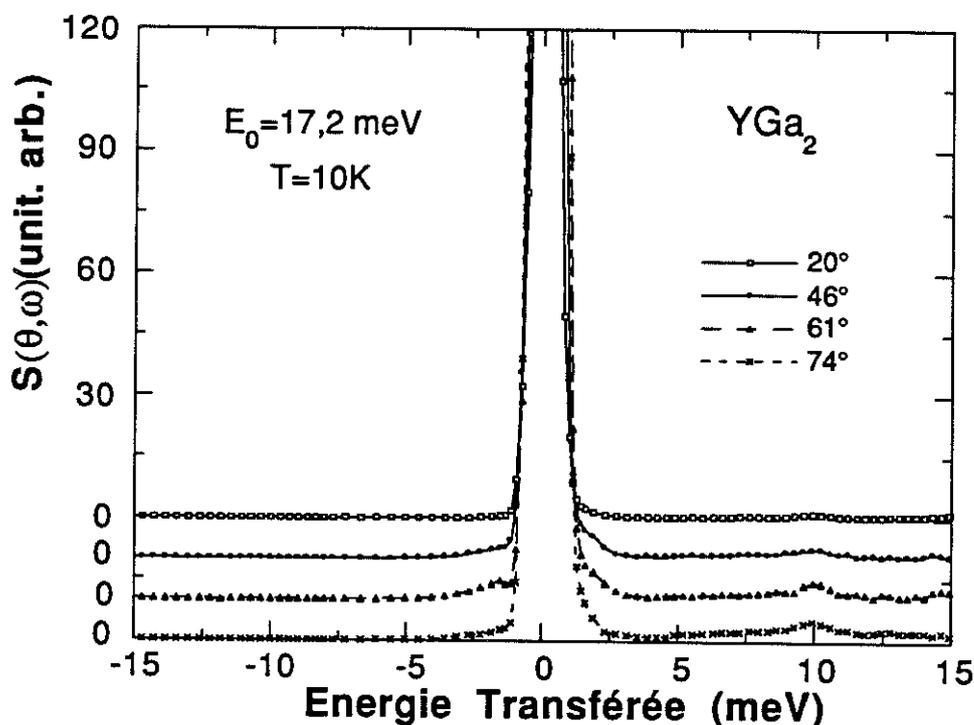


Figure 4.20 Spectres de diffusion inélastique des neutrons du composé  $YGa_2$  avec  $E_0 = 17,2$  meV à 10 K et à différents angles.

le rapport  $C_{\theta}^{\theta}(\hbar\omega)$  est la même pour la contribution de phonon du composé  $\text{Ho}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AlGa}$ . Si, de plus, on considère que le spectre de  $\text{Ho}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AlGa}$  à grand angle  $\theta' = 74^{\circ}$  est principalement dû aux phonons (en fait il reste encore une faible contribution magnétique à cet angle même pour les spectres à haute énergie incidente), la contribution de phonon du composé  $\text{Ho}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AlGa}$  à bas angle est donnée par:

$$S_{\text{phonon}}(\theta, \hbar\omega, \text{Ho}) = S(\theta', \hbar\omega, \text{Ho}) C_{\theta}^{\theta}(\hbar\omega) \quad (4.3)$$

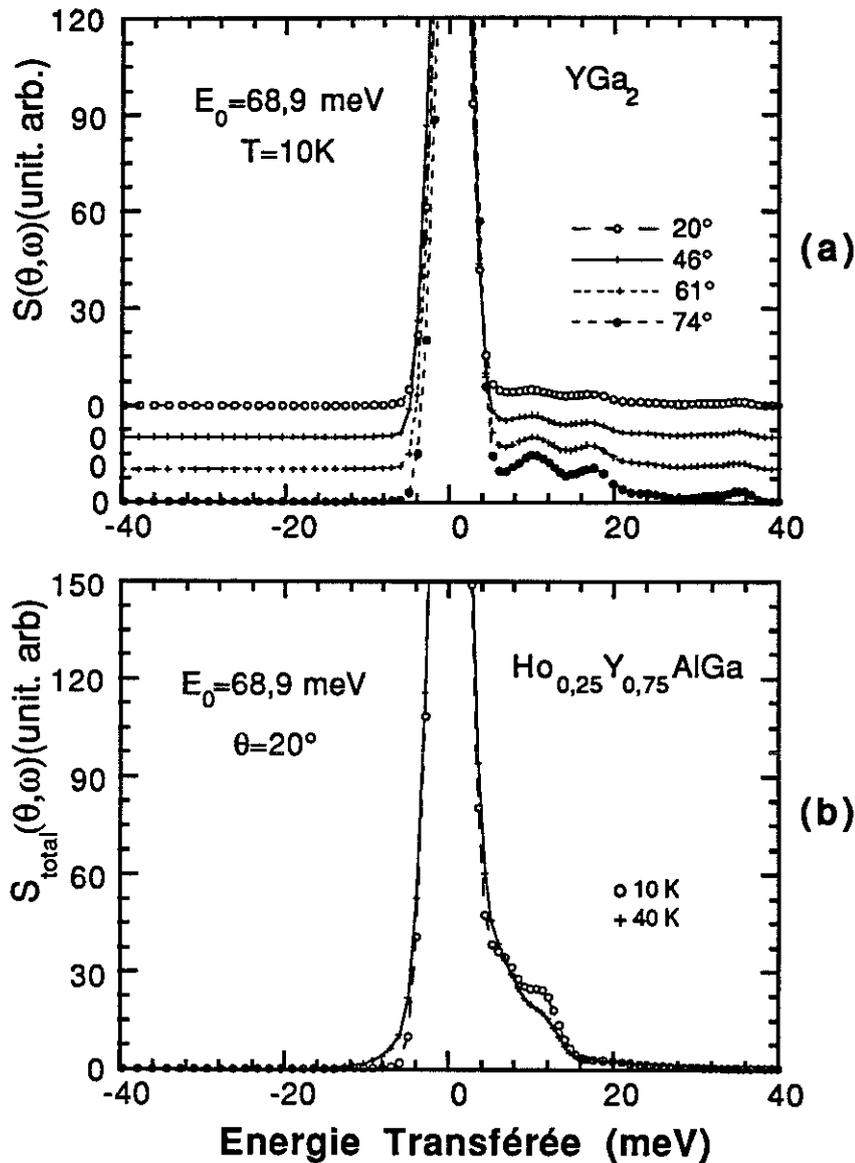


Figure 4.21 Spectres de diffusion inélastique des neutrons du composé  $\text{Ho}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AlGa}$  avec  $E_0 = 68.9 \text{ meV}$ ,  $\theta = 20^\circ$  à 10 et 40 K (b) et ceux du  $\text{YGa}_2$  à 10 K et à différents angles (a).

iii) Finalement, la contribution magnétique est obtenue en soustrayant la contribution de phonon:

$$\begin{aligned} S_{\text{mag}}(\theta, \hbar\omega, H_0) &= S_{\text{tot}}(\theta, \hbar\omega, H_0) - S_{\text{phonon}}(\theta, \hbar\omega, H_0) \\ &= S_{\text{tot}}(\theta, \hbar\omega, H_0) - S(\theta', \hbar\omega, H_0) C_{\theta'}^{\theta}(\hbar\omega) \end{aligned} \quad (4.4)$$

La contribution de phonon du composé  $\text{Ho}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AlGa}$  à 10 K et à différents angles ainsi que la contribution magnétique à 10 et 40 K à  $\theta=20^\circ$  sont représentées sur la *figure 4.22* respectivement. On voit que les spectres magnétiques ne sont pas très différents des spectres sans correction de phonon (*figure 4.21*). A l'exception des transferts en-dessous de 12 meV déjà observés à basse énergie incidente, aucun transfert de plus à haute énergie ne peut être mis en évidence. Comme on l'a observé pour  $E_0 = 17,2$  meV, quand la température augmente l'épaulement vers 10 meV ( $\Delta_2 + \Delta_3$ ) diminue alors qu'au contraire l'excitation en-dessous de 3 meV ( $\Delta_1$ ) augmente.

#### IV.B.1.2 Détermination des paramètres de champ cristallin

Dans le cas de l'ion  $\text{Ho}^{3+}$  ( $J = 8$ ) dans le site de symétrie hexagonale de la structure  $\text{AlB}_2$ , la représentation  $\mathcal{D}_{J=8}$  du groupe des rotation est décomposée par le champ cristallin selon les représentations irréductibles  $\Gamma_i$  du groupe ponctuel de symétrie  $D_{6h}^{[71]}$ , associées aux niveaux d'énergie:

$$\mathcal{D}_8 = 2 \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 3 \Gamma_5 + 3 \Gamma_6 \quad (4.5)$$

Les vecteurs propres associés aux différents états ainsi que les transitions permises sont reportés sur le *tableau 4.7*.

Nous avons déterminé les paramètres de champ cristallin ainsi que le coefficient de champ moléculaire paramagnétique en effectuant une analyse soignée de l'ensemble des expériences.

A partir de l'anisotropie de la susceptibilité paramagnétique entre l'axe [001] et le plan de base, le signe et une première valeur de l'amplitude du paramètre du second ordre

sont déterminés,  $B_2^0 = -0,28$  K. Dans le plan perpendiculaire à l'axe [001], l'axe [120] est de plus facile aimantation que l'axe [100]. Ceci conduit à un signe positif du paramètre  $B_6^0$ . En fixant  $B_2^0$ , nous avons effectué une recherche systématique de tous les couples possibles de  $B_4^0$  et  $B_6^0$  avec différentes valeurs fixes de  $B_6^0$ . Parmi les différents jeux de paramètres qui rendent compte de la susceptibilité paramagnétique, nous en avons trouvé un seul qui conduit à un schéma de champ cristallin en accord avec i) les expériences de spectroscopie neutronique et ii) les variations isothermes des aimantations au-dessus de  $T_N$  selon les principales directions de symétrie. L'affinement de ce jeu de paramètres a conduit à :  $B_2^0 = -0,272$  K,  $B_4^0 = -6,82 \times 10^{-4}$  K,  $B_6^0 = 4,34 \times 10^{-5}$  K et  $B_6^6 = 1,47 \times 10^{-4}$  K et au coefficient d'échange  $\theta^* = -11,25$  K. De cette dernière valeur et en utilisant la relation (3.32) on déduit  $J(0) = \frac{3\theta^*}{J(J+1)} = 0,469$  K. Le calcul des inverses des susceptibilités, des spectres inélastiques à 10, 40 et 130 K et des variations isothermes des aimantations paramagnétiques à 40 K selon les trois axes sont comparés aux valeurs expérimentales dans les *figure 4.7, 4.23 et 4.24* respectivement. Pour les trois expériences l'accord est tout à fait satisfaisant.

Sur la *figure 4.25* nous avons reporté le schéma de champ cristallin ainsi que les principales transitions dont les probabilités sont proportionnelles aux largeurs des flèches. On voit que les trois transferts d'énergie observés à 10 K correspondent à des transitions depuis le fondamental  $\Gamma_6^{(1)}$ .  $\Delta_1$  met en jeu premier état excité  $\Gamma_1^{(2)}$ ,  $\Delta_2$  correspond principalement à  $\Gamma_2$  et dans une moindre mesure à  $\Gamma_1^{(1)}$ . Finalement  $\Delta_3$  concerne des transitions vers les états  $\Gamma_5^{(3)}$  et  $\Gamma_5^{(1)}$ . L'augmentation importante de l'intensité de  $\Delta_1$  en fonction de la température provient de la population thermique du premier état excité  $\Gamma_1^{(2)}$  et des fortes probabilités de transitions de cet état vers les états  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_6^{(3)}$ . Les fonctions propres des différents niveaux de champ cristallin et les transitions permises sont présentées sur le *tableau 4.7*. Il faut noter que ce schéma de champ cristallin est fortement bouleversé par rapport à celui qu'on obtiendrait si  $B_2^0$  était seul ou tout au moins prépondérant. Par exemple les états caractérisés principalement par  $|\pm 7\rangle$  et  $|0\rangle$  sont associés au fondamental et au premier excité respectivement, alors que le niveau

$\Gamma_3^{(1)}$  qui contient principalement  $|\pm 8\rangle$  est celui de plus haute énergie. Avec un signe négatif de  $B_2^0$  on s'attend plutôt à un état  $|\pm 8\rangle$  comme fondamental et à l'état  $|0\rangle$  de plus haute énergie. Le bouleversement observé est dû à la valeur relativement faible de  $B_2^0$  (-0.272 K). En conséquence les autres paramètres de CC jouent un rôle plus important.

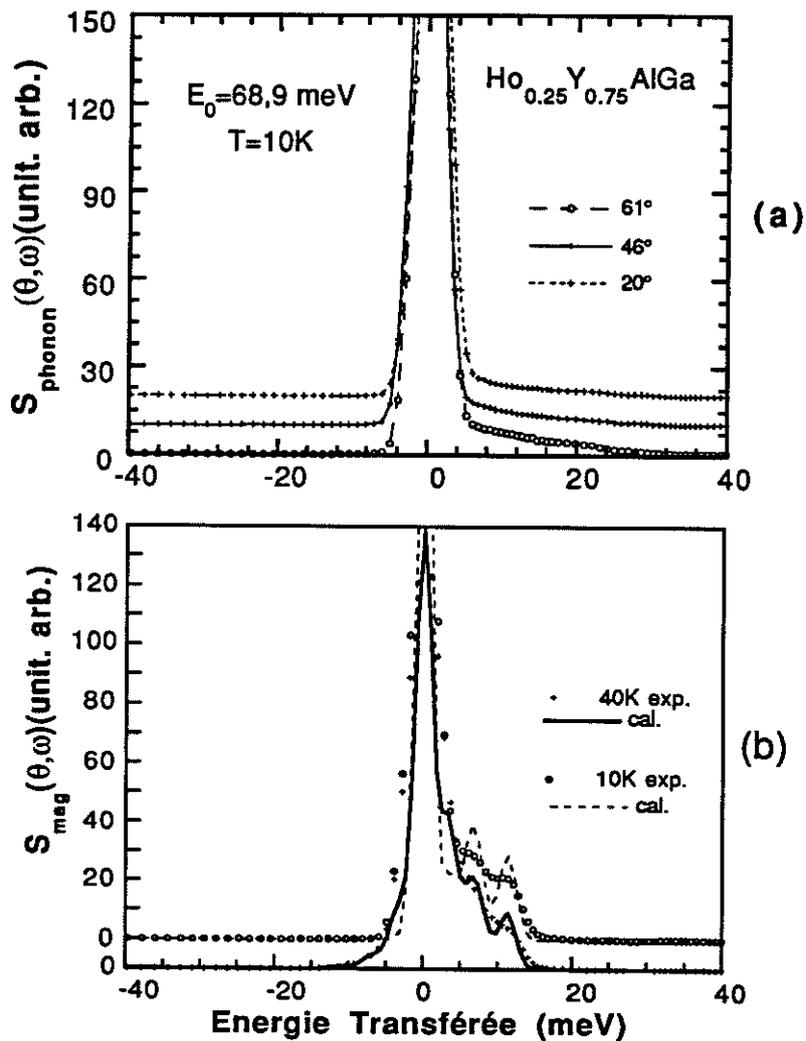


Figure 4.22 Contributions de phonon de  $\text{Ho}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{AlGa}$  à 10 K et à différents angles (a) et contributions magnétiques expérimentales et calculées à 10 et 40 K avec  $E_0 = 68.9 \text{ meV}$  (b).

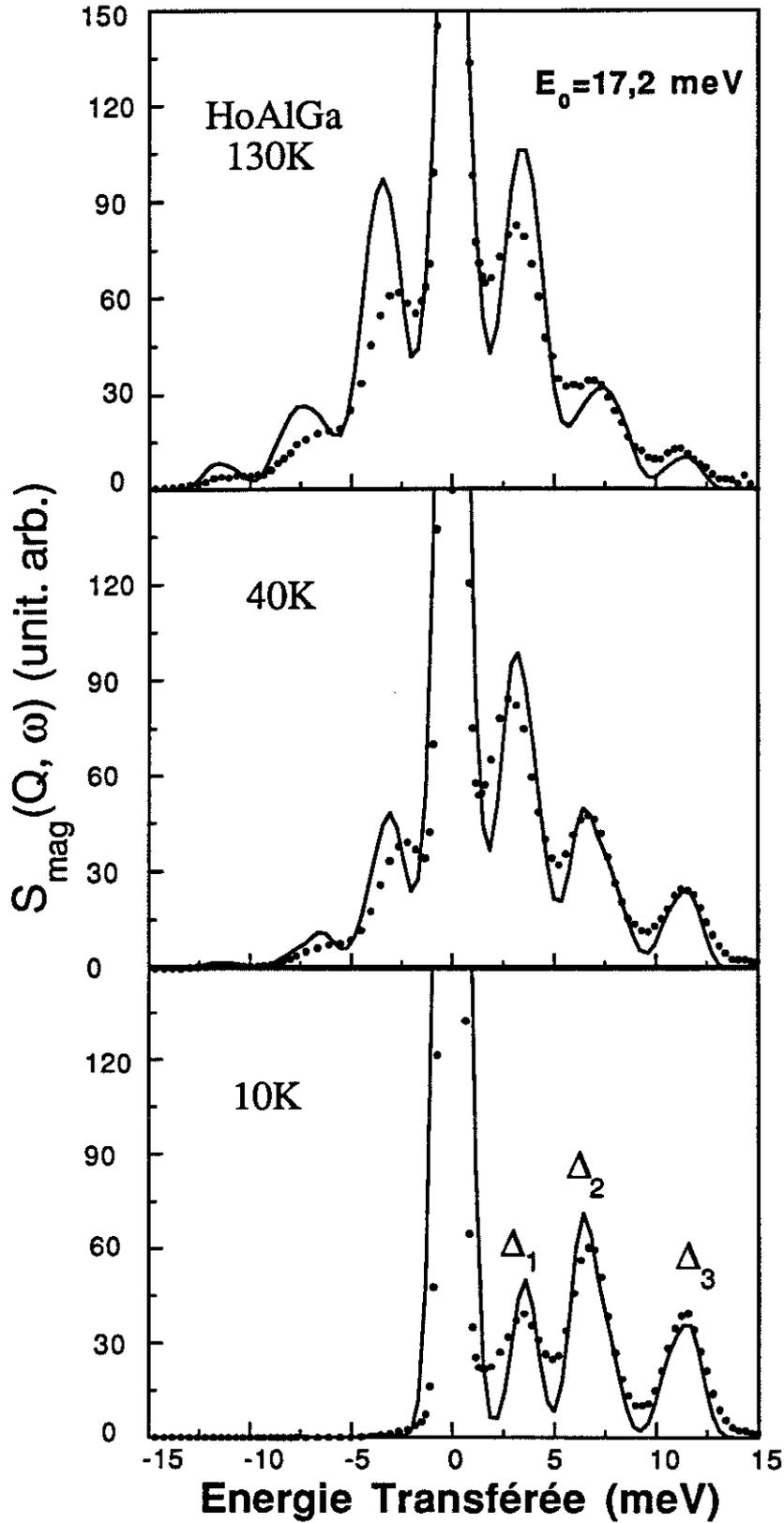


Figure 4.23 Spectres de diffusion inélastique des neutrons calculés (lignes) et observés (points) à 10, 40 et 130 K.

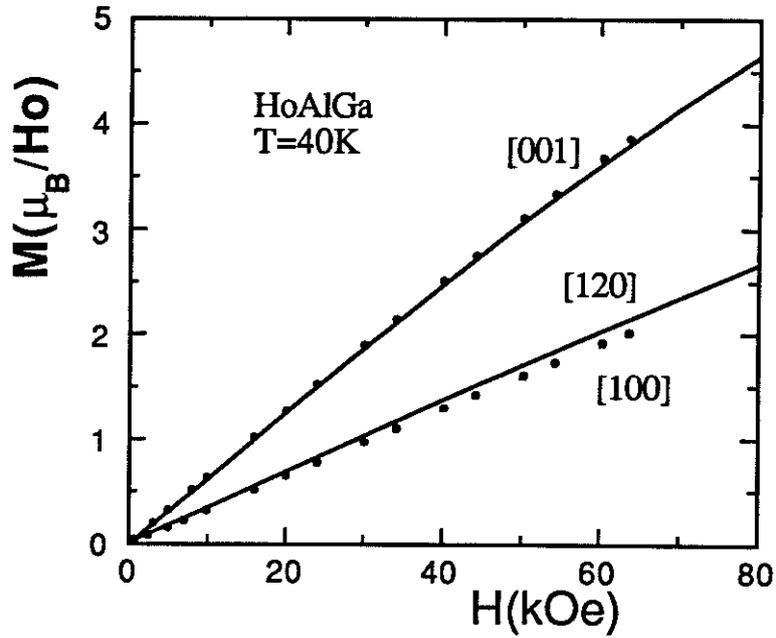


Figure 4.24 Comparaisons des courbes d'aimantation calculées (lignes) et observées (points) à 40 K.

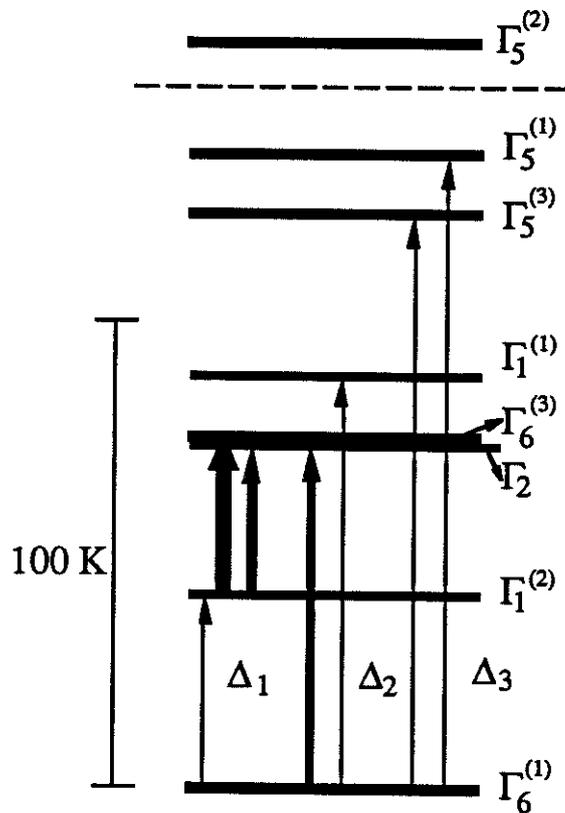


Figure 4.25 Schéma de champ cristallin. Les principales transitions sont indiquées par les flèches dont la largeur est proportionnelle à la probabilité de transfert.

Tableau 4.7 Etats de champ cristallin  $\Gamma_i$ , énergies  $E_i$  et fonctions propres  $\Psi_i$  de l'ion  $Ho^{3+}$  ( $J=8$ ) dans HoAlGa. Les états correspondants  $\Gamma_j$  tel que les transitions  $\Gamma_i - \Gamma_j$  sont permises sont également indiqués.

$\Gamma_i$	$E_i(K)$	Fonction Propres $\Psi_i = \sum_j \alpha_{ij}  j\rangle$	Transitions Permisses
$\Gamma_5^{(1)}$	136.74	$0.92  8\rangle + 0.37  2\rangle - 0.12  4\rangle$	$\Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_6^{(1)}, \Gamma_6^{(2)}, \Gamma_6^{(3)}$
$\Gamma_5^{(3)}$	123.99	$-0.89  2\rangle + 0.39  8\rangle + 0.24  4\rangle$	$\Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_6^{(1)}, \Gamma_6^{(2)}, \Gamma_6^{(3)}$
$\Gamma_1^{(1)}$	88.83	$0.59 ( 6\rangle +  -6\rangle) + 0.56  0\rangle$	$\Gamma_6^{(1)}, \Gamma_6^{(2)}, \Gamma_6^{(3)}$
$\Gamma_6^{(3)}$	75.42	$-0.97  1\rangle + 0.21  5\rangle - 0.13  7\rangle$	$\Gamma_1^{(1)}, \Gamma_1^{(2)}, \Gamma_2, \Gamma_5^{(1)}, \Gamma_5^{(2)}, \Gamma_5^{(3)}$
$\Gamma_2$	74.16	$\frac{\sqrt{2}}{2} ( -6\rangle -  6\rangle)$	$\Gamma_6^{(1)}, \Gamma_6^{(2)}, \Gamma_6^{(3)}$
$\Gamma_1^{(2)}$	42.03	$-0.83  0\rangle + 0.40 ( 6\rangle +  -6\rangle)$	$\Gamma_6^{(1)}, \Gamma_6^{(2)}, \Gamma_6^{(3)}$
$\Gamma_6^{(1)}$	0	$\pm 0.99  7\rangle \mp 0.13  1\rangle \pm 0.02  5\rangle$	$\Gamma_1^{(1)}, \Gamma_1^{(2)}, \Gamma_2, \Gamma_5^{(1)}, \Gamma_5^{(2)}, \Gamma_5^{(3)}$

Tableau 4.8 Principales caractéristiques et paramètres de HoAlGa.

paramètres	Valeurs (K)
$B_2^0$	- 0,272
$B_4^0$	- 6,83 x 10 <sup>-4</sup>
$B_6^0$	4,34 x 10 <sup>-5</sup>
$B_6^6$	1,47 x 10 <sup>-4</sup>
$\theta^*$	-11,25
$J(0)$	- 0,47
$J(Q)$	0,80
$T_I$	18,5
$T_N$	32

## IV.B.2 Application du modèle du Champ Moyen Périodique (CMP)

A partir des  $B_1^m$  et de  $T_N$  on peut calculer  $J(Q)$  où  $Q$  est le vecteur de propagation à  $T_N$ . En utilisant la formule (3.51) on obtient  $J(Q) = 0.80 K$ . Il convient maintenant de voir dans quelle mesure le modèle CMP peut être utilisé pour rendre compte des propriétés magnétiques de HoAlGa en-dessous de  $T_N$ , en particulier du diagramme de phase complexe selon l'axe [001] dans lequel les vecteurs de propagation varient d'une phase à l'autre en champ et en température. Le modèle CMP actuel est adapté à des structures décrites par un seul vecteur de propagation  $Q$  (et/ou ses multiples  $nQ$ ).

Comme on l'a présenté dans les paragraphes précédents, les structures magnétiques de HoAlGa sont décrites par  $Q_1=(1/3,1/3,1/2)$  et  $3Q_1$  dans la phase I et  $Q_2=(1/3,1/3,0,481)$  et ses harmoniques dans la phase II.  $Q_1$  et  $Q_2$  étant très proches, dans un but de simplification, nous avons considéré le même vecteur  $Q_1$  dans les deux phases. La phase III qui fait intervenir deux vecteurs supplémentaires non colinéaires à  $Q_1$ , à savoir  $(1/3,1/3,1/3)$  et  $(0,0,1/3)$ , ne peut pas pour l'instant être décrite à l'aide du modèle CMP. Par contre le modèle peut être utilisé pour les phases I, II et IV. Dans ces dernières, les moments de chaque plan perpendiculaire au vecteur de propagation  $Q_1$  forment un arrangement ferromagnétique (*figure 4.26*). Six plans ferromagnétiques doivent être considérés sur une période. La séquence de plan est + + + - - - dans la phase I. Dans la phase IV, le moment qui s'est tourné vers le champ est celui où le champ moléculaire négatif (en champ nul) est le plus faible (plan 4 sur la *figure 4.26*). La séquence de plan est alors + + + + - -. Quand la température augmente, les moments qui suivent une fonction carrée à basse température deviennent progressivement modulés sinusoidalement en amplitude. Notons que dans cette approche on ne distingue pas la phase IV et II car on utilise le même vecteur de propagation. Le problème, pour appliquer le modèle CMP, est donc réduit au cas d'une chaîne linéaire comprenant six moments ( $N=6$ ) sur une période. Si on utilise la vraie valeur  $Q_2$  dans la phase II, 75 atomes

doivent être pris en compte sur une période ce qui conduit à des calculs très lourds. Cependant nous avons effectué quelques calculs avec le vrai vecteur  $Q_2$  pour montrer qu'il ne change pas significativement les résultats et pouvoir discuter son effet dans certains cas.

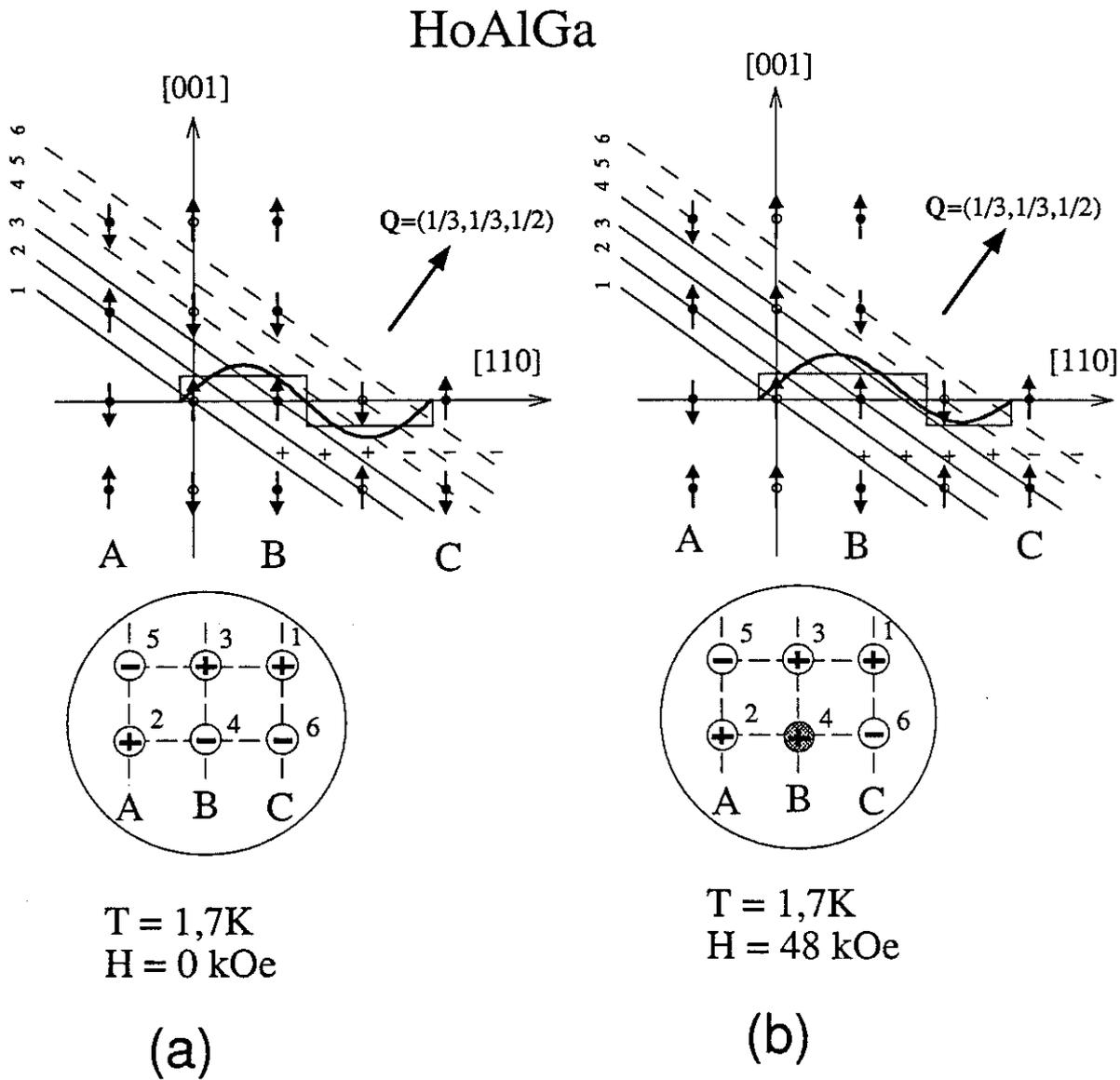


Figure 4.26 Projections des structures magnétiques d'HoAlGa à basse température sur le plan perpendiculaire à la direction  $[1-10]$  dans phases I et IV. Les ronds noirs et blancs représentent les atomes du plan  $(1-10)$  passant par l'origine et ceux du plan parallèle passant par le point  $1,0,0$  respectivement. On voit clairement l'empilement des plans ferromagnétiques perpendiculaires au vecteur de propagation  $Q_1$ . Les fonctions créneaux représentent des enveloppes des moments magnétiques. Les sinusoides représentent la variation du champ d'échange quand seuls  $J(Q)$  et  $J(0)$  sont pris en compte.

Comme nous l'avons présenté sur la *figure 4.26*, si seuls  $J(0)$  et  $J(Q)$  sont considérés, le champ d'échange a une forme sinusoidale (ce qui n'est pas le cas des moments magnétiques  $M(i)$  en raison de la nature du fondamental (doublet magnétique)). Le plupart des calculs sont effectués dans cette hypothèse qui utilise seulement les paramètres déterminés dans la phase paramagnétique.

#### **IV.B.2.1 Processus d'aimantation**

Nous avons tout d'abord utilisé le modèle CMP pour calculer les processus d'aimantation perpendiculairement et parallèlement à l'axe facile [001] en utilisant seulement les quatre paramètres de champ cristallin ainsi que  $J(0)=-0,47$  K et  $J(Q) = 0,80$  K.

##### IV.B.2.1.a $T = 20$ K

Les courbes calculées à  $T = 20$  K (phase II) selon les trois directions [001], [100] et [120] sont présentées sur la *figure 4.27*. Les lignes continues correspondent au calcul effectué sur 6 atomes. Selon la direction [001], la ligne discontinue est le résultat du calcul fait avec 75 atomes. La différence entre les lignes continue et discontinue est très faible, ce qui semble confirmer que, tant que  $M$  a encore une forte composante modulée (typiquement à  $T > T_N/2$ ), le processus d'aimantation dépend peu de  $N$ . Notons que sans qu'aucun paramètre supplémentaire à ceux déterminés dans le domaine paramagnétique n'ait été utilisé l'accord avec l'expérience est remarquable. Selon la direction [001], en accord avec la variation expérimentale, un changement de comportement est calculé à 50 kOe. Comme le montre la *figure 4.28* qui représente l'arrangement des moments pour différents champs appliqués, ce changement de comportement correspond à la disparition de la modulation. Notons que, comparé à  $T_N=32$  K, 20 K est une température suffisamment basse pour que la modulation ne soit pas purement sinusoidale. Elle se rapproche d'une façon significative d'une fonction carrée. Selon les directions de difficile aimantation [100] et [120], les courbes sont linéaires et se confondent pratiquement, l'aimantation étant légèrement plus grande selon [120] que selon [100]. Pendant ce

dernier processus d'aimantation, le calcul montre que la structure modulée est déformée (figure 4.29), le champ introduit une composante selon la direction du champ. Cette composante est également modulée mais avec une période deux fois plus petite que pour la composante selon la direction [001]. Les moments dont l'amplitude est maximum selon le champ sont ceux qui, selon l'axe facile, ont la composante la plus faible. Ceci est dû au fait que les petits moments magnétiques se tournent vers la direction du champ beaucoup plus facilement que les grands moments qui restent bloqués selon la direction [001].

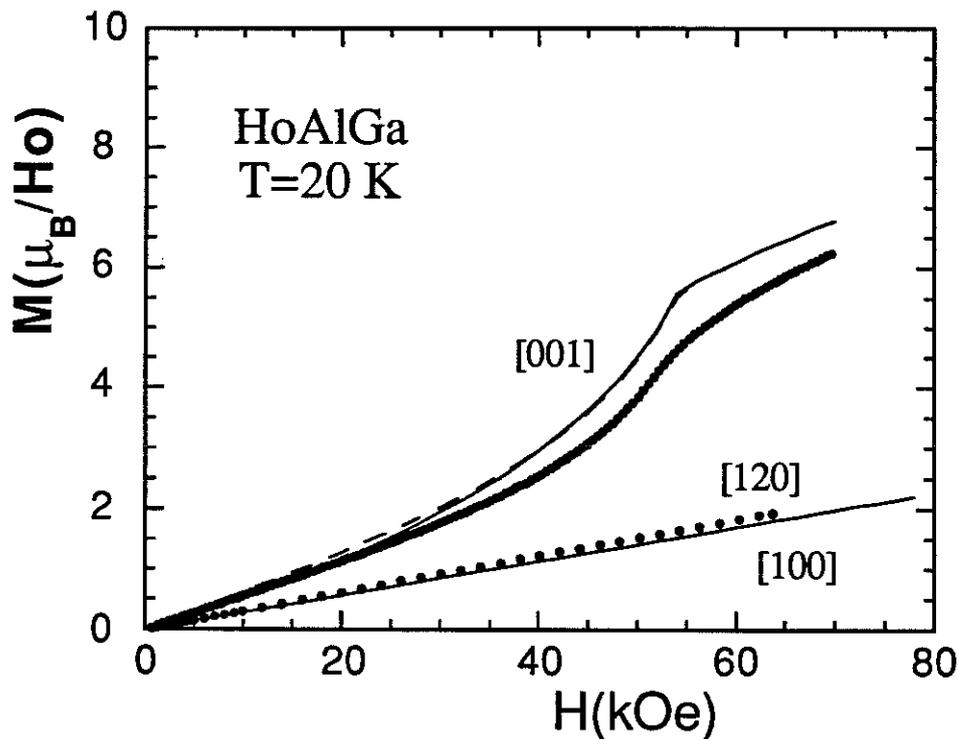


Figure 4.27 Processus d'aimantation de HoAlGa à 20 K selon les axes [001], [120] et [100]. Les lignes continues sont calculées dans le modèle CMP en utilisant vecteur de propagation  $Q_1$ , c'est à dire en prenant 6 atomes sur une période. La ligne discontinue correspond au calcul effectué avec le vecteur  $Q_2$ , i.e. en prenant 75 atomes sur une période. ([120] est légèrement plus facile que [100] mais la différence aussi bien expérimentale que calculée est tellement faible qu'elle n'est pas visible sur la figure).

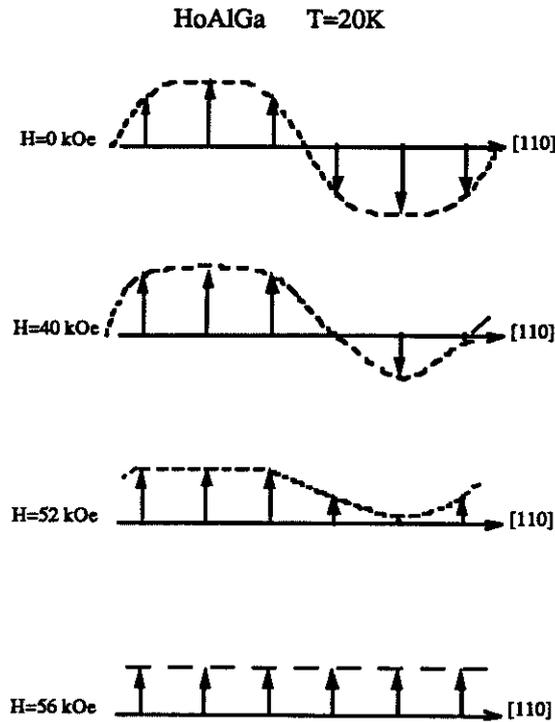


Figure 4.28 Représentation des moments magnétiques de HoAlGa appartenant à 6 plans successifs perpendiculaires au vecteur de propagation  $Q_1$  à 20 K sous différents champs appliqués selon la direction [001]. Cette figure montre bien que la transition à 53 kOe correspond à la disparition de la modulation.

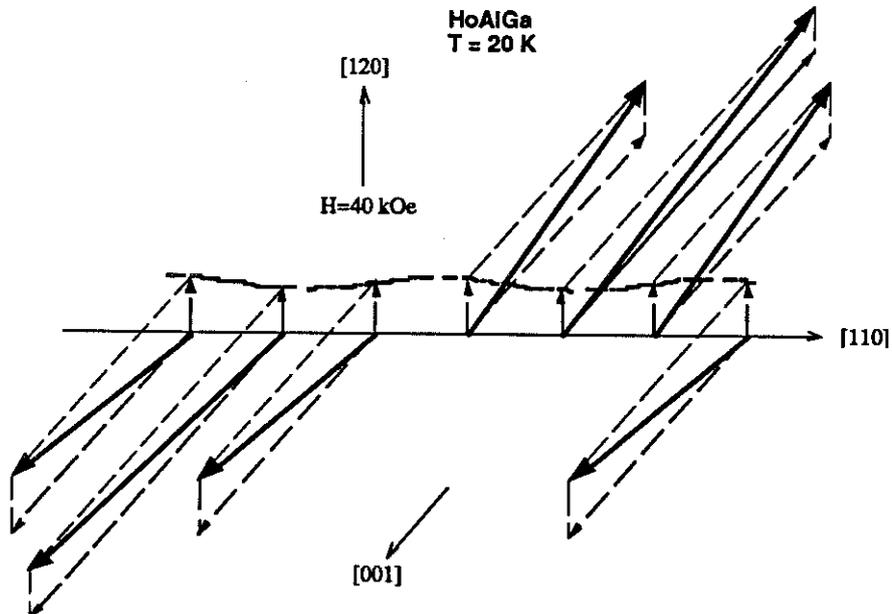


Figure 4.29 Déformation de la structure magnétique de HoAlGa, selon 6 plans successifs perpendiculaire au vecteur de propagation  $Q_1$  à 20 K sous un champ de 40 kOe appliqué selon la direction [120]. La ligne discontinue sinusoidale représente la modulation de la composante du moment parallèle au champ.

IV.B.2.1.b  $T = 10\text{ K}$ 

Les courbes observées et calculées en champ croissant et décroissant selon [001] à 10 K sont présentées sur la partie supérieure de la *figure 4.30*. La variation expérimentale ne présente pas d'hystérésis et est caractérisée par deux transitions: l'une peu marquée à 26 kOe correspondant au passage de la phase I à la phase II et l'autre très marquée à 56,4 kOe avant d'atteindre l'état ferromagnétique. Deux transitions similaires sont également obtenues par le calcul. Il est important de signaler qu'à l'exception de la très faible différence entre  $Q_1$  et  $Q_2$ , l'état intermédiaire entre les deux transitions prévoit par le calcul avec  $Q_1$  est le même que celui déterminé expérimentalement par diffraction neutronique sous champ. La principale différence entre le calcul et l'expérience concerne les cycles d'hystérésis calculés et qui entourent les transitions expérimentales. La partie basse de la *figure 4.30* montre la variation de l'énergie libre calculée en fonction du champ pour chacune des trois phases. Les croisements entre les différents états ont lieu à 28,5 et 58,0 kOe, valeurs très proches des valeurs expérimentales des champs critiques. L'hystérésis provient de barrières potentielles à franchir. Le calcul montre qu'une transition a lieu lorsque le champ total (appliqué+échange), qui agit sur les moments basculant lors de la transition, change de signe.

Des calculs en considérant la vraie valeur de  $Q$  ( $Q_2$ ) dans la phase II, c'est à dire en prenant 75 atomes sur une période, ont également été effectués à différentes températures. La courbe obtenue à 10 K est présentée sur la *figure 4.30* (ligne discontinue). Bien qu'elle ne présente plus de transition entre les phases I et II, elle est beaucoup plus proche de la variation expérimentale, en particulier en-dessous de  $H_{c1}$  où en principe le vecteur de propagation n'est pas  $Q_2$  mais  $Q_1$ . Ceci doit provenir de la compétition entre les états commensurables et incommensurables: sous l'effet du champ on a un état un peu chaotique conduisant à une susceptibilité plus proche de celle attendue avec  $Q_2$ .

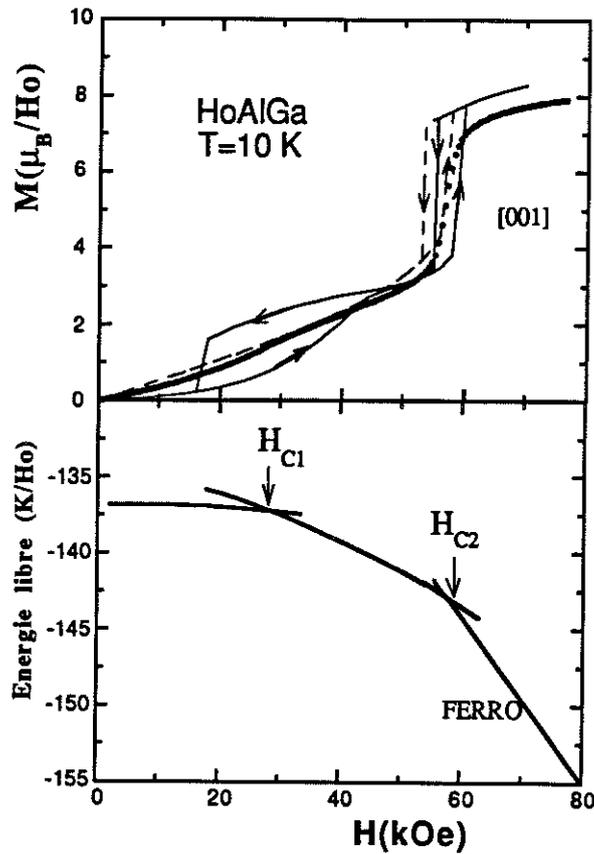


Figure 4.30 Partie supérieure : processus d'aimantation à 10 K dans HoAlGa en champ croissant et décroissant selon la direction [001]. Les ronds noirs, les lignes continues et discontinues correspondent aux points expérimentaux et aux calculs effectués avec  $Q_1$  et  $Q_2$  respectivement. Partie inférieure : variations de l'énergie libre en fonction du champ à 10 K dans les phases I, II et l'état ferromagnétique calculées avec  $Q_1$  selon le même axe.

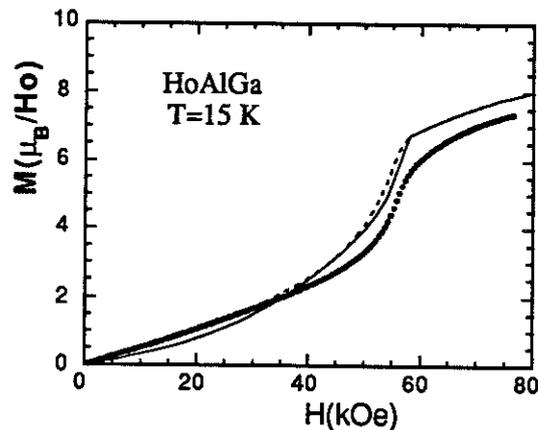


Figure 4.31 Processus d'aimantation de HoAlGa à 15 K selon l'axe [001]. La ligne continue représente le calcul avec  $Q_1$  et en prenant seulement les  $B_1^m$ ,  $J(0)$  et  $J(Q_1)$ ; la ligne discontinue montre l'effet produit en rajoutant :  $J(2Q) = -0,21$  et  $J(3Q) = -0,42$  K.

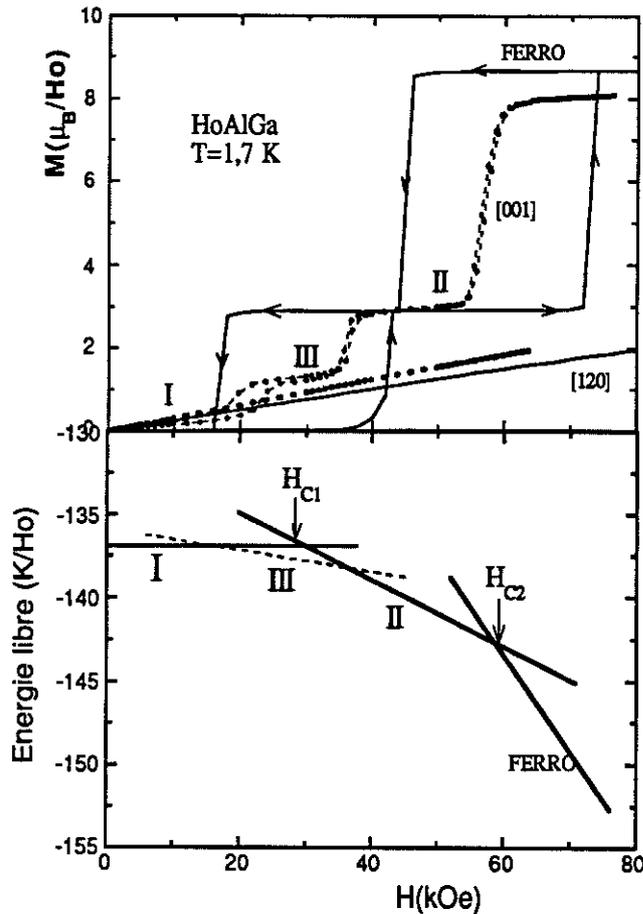


Figure 4.32 HoAlGa à 1,7 K. Partie supérieure : processus d'aimantation expérimentaux et calculés en champ croissant et décroissant selon les directions [001] et [120]. Partie inférieure : variation de l'énergie libre en fonction du champ selon l'axe [001] dans les phases I, II et dans l'état ferromagnétique (lignes continues). La ligne discontinue représente la variation de l'énergie libre de la phase III. L'intersection de cette ligne avec l'axe des énergies ne peut pas être calculé mais sa pente est connue compte tenu du fait que l'aimantation de cette phase vaut  $M_0/9$  où  $M_0$  est l'aimantation saturée.

IV.B.2.1.c 10 K < T < T<sub>i</sub>

Au-dessus de 10 K, les courbes d'aimantation calculées selon [001] en utilisant  $Q_1$  présentent une transition bien marquée vers l'état ferromagnétique mais l'amplitude de la première transition diminue rapidement lorsque la température augmente. Cette transition disparaît à 15 K (figure 4.31). Ce n'est pas une surprise car, en raison de l'apparition de la modulation, la seule différence entre les phases I et II provient de la très faible différence de périodicité, les différences d'énergie libre et d'arrangement des moments de

ces phases étant très proches. Ceci explique pourquoi expérimentalement aucune anomalie à  $T_t$  n'est observée par mesures d'aimantation, de susceptibilité et de chaleur spécifique. Seule la diffraction des neutrons nous a permis de déterminer la température de transition  $T_t$ . Pour rendre compte correctement de la transition entre les phases I et II pour  $15 \text{ K} < T < T_t$ , le modèle devrait considérer que  $J(Q_2)$  est en fait légèrement plus grand que  $J(Q_1)$ . Il devrait de plus prendre en compte des interactions supplémentaires telles que les interactions magnétoélastiques et quadrupolaires nettement moins importantes que les interactions d'échange et de champ cristallin. En raison de l'incertitude de la frontière entre les deux phases au-dessus de 15 K, cette dernière est représentée en ligne discontinue sur la *figure 4.34*.

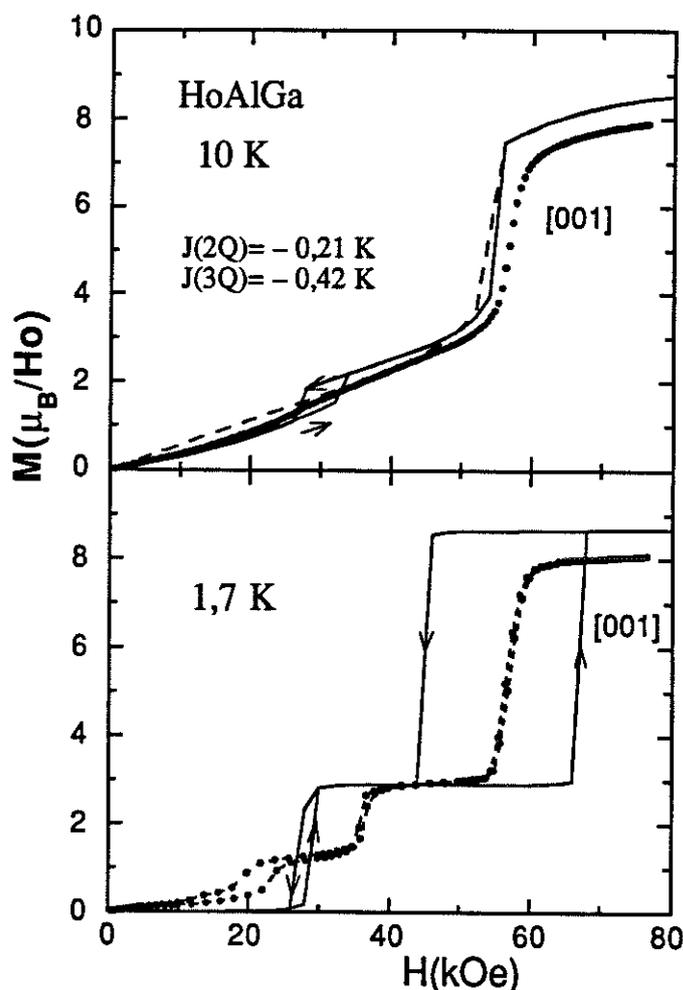


Figure 4.33 Effet de  $J(2Q)$  et  $J(3Q)$  sur les courbes d'aimantation selon l'axe [001] à 10 et 1,7 K (les lignes continues et discontinues correspondent aux calculs avec  $Q_1$  et  $Q_2$  respectivement).

#### IV.B.2.1.d $T < 6$ K

En-dessous de 6 K, comme elle met en jeu deux vecteurs de propagation, à savoir  $(0, 0, 1/3)$  et  $(1/3, 1/3, 1/3)$  en plus de  $Q_1$ , la phase III ne peut être décrite à l'aide d'un empilement de plans ferromagnétiques comme c'est le cas pour les phases I et II. Le modèle CMP sous sa forme actuelle (calcul simple  $Q$  ou plusieurs  $Q$  de même direction) ne peut donc pas être appliqué pour calculer les transitions entre phase III et les deux autres phases. En-dessous de 6 K, le modèle calcule directement le processus métamagnétique entre les phases I et II comme au-dessus de 6 K. La partie supérieure de la *figure 4.32* montre les courbes d'aimantation calculées et observées en champ croissant et décroissant selon  $[120]$  et  $[001]$  à 1,7 K. La partie inférieure de cette figure représente les énergies libres (lignes continues) des phases I, II ainsi que celle de l'état ferromagnétique calculées en fonction du champ appliqué. Comme le moment des atomes d'Holmium est pratiquement indépendant du champ à cette température, les variations des énergies libres sont linéaires avec des pentes égales à 0,  $-kM_0/3$  et  $-kM_0$  pour les trois états respectivement en raison de leurs arrangements magnétiques ( $k$  est une constante et  $M_0$  le moment magnétique de l'atome d'Holmium). Les croisements de ces droites définissent les champs critiques  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  qui sont les champs métamagnétiques en l'absence d'hystérésis, c'est à dire quand il n'y a pas de barrière d'énergie ou si cette dernière est facilement franchie (par fluctuations thermiques par exemple). Ces champs critiques peuvent être comparés aux valeurs expérimentales (sauf pour les transitions concernant la phase III) pour lesquelles pratiquement aucune hystérésis n'est observée.  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  sont calculés à différentes températures et leurs variations thermiques sont représentées par les lignes continues sur la *figure 4.34* où sont également reportées les champs des transitions expérimentales (ronds pleins). Bien que le modèle CMP ne fasse appel qu'à des paramètres déterminés dans la phase paramagnétique et à la connaissance de la périodicité magnétique juste en-dessous de  $T_N$ , il rend de compte d'une manière tout à fait satisfaisante du diagramme de phase magnétique à basse température de HoAlGa.

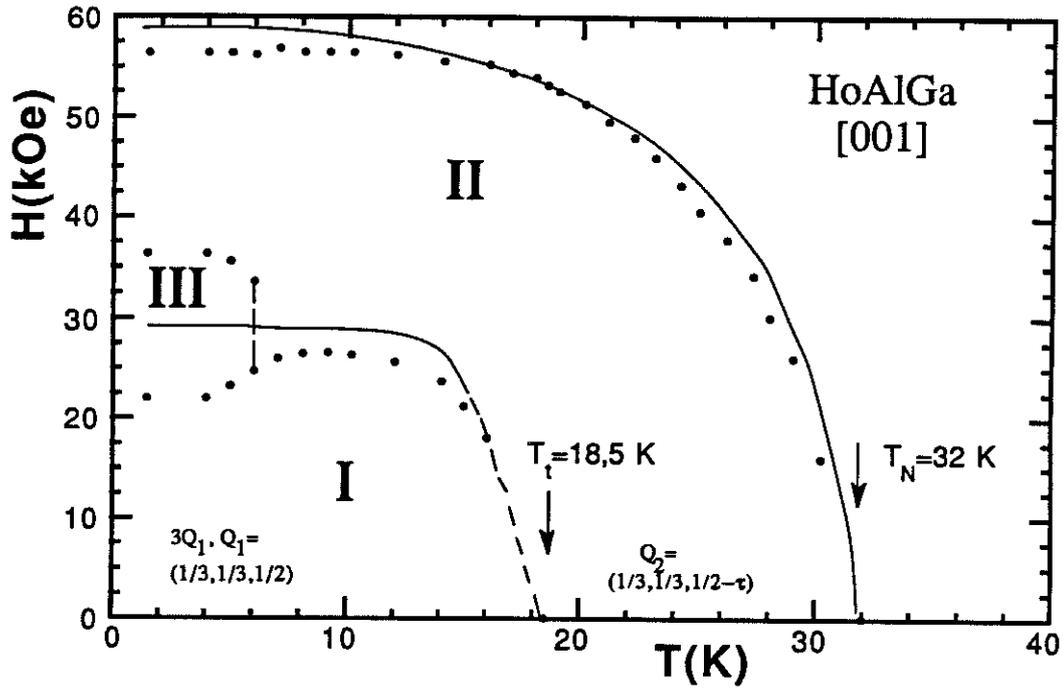


Figure 4.34 Diagramme de phases expérimental et calculé de HoAlGa selon l'axe facile [001].

Comme on l'a expliqué ci-dessus, le modèle ne peut pas rendre compte de la phase III. En regardant l'arrangement magnétique de cette phase (figure 4.17), on sait qu'à basse température, la variation de l'énergie libre en fonction du champ est linéaire avec une pente 3 fois plus faible que celle de la phase II comme le montre la figure 4.32 (ligne discontinue). (L'intersection avec l'axe d'énergie ne peut pas être déterminée car cette dernière dépend des  $J(nQ_3)$ ,  $J(nQ_4)$ ... qui sont inconnus). Cette figure montre que les champs de transitions concernant la phase III doivent être de part et d'autre de  $H_{c1}$  en accord avec les points expérimentaux reportés sur la figure 4.34 et représentant la frontière de cette phase avec les autres.

Revenons à la partie supérieure de la figure 4.32. Selon la direction difficile [120], bien que légèrement plus basse, la courbe d'aimantation calculée est en assez bon accord avec la variation expérimentale. Signalons enfin que selon l'axe [001], les hystérésis calculées sont beaucoup plus élevées que celles observées (voir ci-après).

Dans tous les calculs ci-dessus, nous n'avons pas considéré les effets des paramètres d'ordres supérieurs  $J(nQ)$  avec  $n = 2, 3, \dots$  car i) ils ont très peu d'influence lorsque la structure magnétique est principalement sinusoïdale, par exemple près de  $T_N$ , ii) ils ne peuvent pas être déterminés autrement que par l'étude de la dispersion des ondes de spin à partir d'une expérience de diffusion inélastique des neutrons sur monocristal, iii) les calculs ci-dessus donnent des résultats tout à fait satisfaisants dans l'ensemble sans prendre en compte ces effets. Il est cependant intéressant d'évaluer leur influence en particulier sur l'hystérésis. Nous avons donc calculé les courbes d'aimantations pour différentes valeurs de  $J(2Q)$  et  $J(3Q)$ . Selon l'axe difficile ces paramètres jouent un rôle négligeable. Selon l'axe facile [001] ils changent généralement non seulement les valeurs des champs critiques mais également l'hystérésis. La *figure 4.33* illustre leur effet à 1,7 et 10 K pour  $J(2Q) = -0,21$  K et  $J(3Q) = -0,42$  K. Ces valeurs sont celles qui permettent de diminuer l'hystérésis sans changer significativement les champs critiques. De plus leurs amplitudes sont raisonnables (moins grandes que  $J(Q)$ ). Cependant un large cycle d'hystérésis est toujours présent à la dernière transition en champ fort. Dans la partie supérieure de la *figure 4.33* nous avons reporté la courbe d'aimantation calculée à 10 K avec les mêmes valeurs de  $J(2Q)$  et  $J(3Q)$  mais en prenant 75 atomes sur une période ( $Q = Q_2$ ). Comme précédemment lors des calculs où les harmoniques n'étaient pas considérées, le processus métamagnétique correspondant à la transition entre les phases I et II n'existe plus.

A partir de ces différents calculs, on peut faire les commentaires suivants à propos de l'hystérésis et des processus métamagnétiques:

- L'hystérésis expérimentale comme celle calculée augmente lorsque la température diminue.
- La faible valeur de l'hystérésis expérimentale à basse température comparée à celle calculée avec  $Q_1$ , c'est à dire sur une période courte, est moins due i) au franchissement de barrières d'énergie par les fluctuations thermiques et/ou ii) à l'effet des harmoniques d'ordres supérieures  $J(nQ)$ , qu'à la grande distribution de champs d'échange associée à

l'existence d'effets chaotiques induits par le champ bien avant atteindre les phases III et IV.

On peut également faire une remarque intéressante au sujet du processus d'aimantation calculé à 10 K avec  $Q_1$  et  $Q_2$  (partie supérieure de la *figure 4.33*). A basse température, c'est à dire dans la phase I, le vrai vecteur de propagation est  $Q_1$  et la courbe d'aimantation expérimentale est en meilleure accord avec le calcul avec  $Q_1$  qu'avec  $Q_2$ . Au contraire en champ fort, c'est à dire dans la phase II, la courbe d'aimantation expérimentale est en meilleure accord avec le calcul effectué avec  $Q_2$ .

#### IV.B.2.2 Susceptibilité

Nous avons également utilisé le modèle CMP pour analyser les susceptibilités initiales à basse température (*figure 4.35*). En l'absence d'autres paramètres que  $J(0)$ ,  $J(Q)$  et les  $B_1^m$ , le calcul et l'expérience sont en bon accord selon les directions [001] et [120]: bon ordre de grandeur de l'amplitude, maximum bien prononcé à  $T_N$  selon [001], pratiquement aucune anomalie à cette température selon l'axe difficile. Par contre le calcul ne rend pas compte du plateau au voisinage de 20 K. Cependant avec les valeurs de  $J(2Q)$  et  $J(3Q)$  utilisées ci-dessus, à savoir  $-0,21$  et  $-0,42$  K respectivement, on rend mieux compte de ce plateau. Selon l'axe difficile, l'effet de ces deux paramètres supplémentaires est négligeable. L'origine du désaccord à très basse température selon l'axe facile a déjà été discuté dans les paragraphes précédents (cf. IV.B.2.1.d).

#### IV.B.2.3 Chaleur spécifique

La variation thermique calculée de la contribution magnétique à la chaleur spécifique est présentée sur la *figure 4.36* (ligne discontinue). Ce calcul rend très bien compte de la forme générale de la chaleur spécifique observée, tout en gardant à l'esprit que les valeurs expérimentales dépendent fortement de la correction de la contribution de réseau dont la détermination comporte une importante incertitude. En particulier une anomalie de type- $\lambda$  est prévue à  $T_N$  avec une discontinuité calculée  $\Delta C_{MA} \approx 15,3$  J/K-mol légèrement plus grande que la valeur expérimentale  $\Delta C_{exp} \approx 13,6$  J/K-mol, alors que le saut prévu pour

facile, ii) les courbes d'aimantation selon les axes difficiles, iii) l'amplitude et la direction de chaque moment magnétique pendant tous ces processus, iv) la dépendance thermique des susceptibilités parallèle et perpendiculaire à l'axe facile, v) la chaleur spécifique avec une bonne valeur de l'amplitude de l'anomalie  $\lambda$ , en particulier sa réduction dans le cas des structures modulées en amplitude (MA) comparée à celle des structures à moments égaux (ME). Pour l'instant ce modèle est applicable lorsque les différents arrangements des moments magnétiques à différents champs magnétiques et températures peuvent être décrits par un seul vecteur de propagation  $Q$  et/ou ses multiples de type  $nQ$  (y compris  $n=0$ ). Le problème est donc réduit au cas d'une chaîne linéaire. Le seul échec de ce modèle concerne la première structure induite à basse température par le champ (phase III) qui ne peut pas être décrite par des empilements des plans ferromagnétiques et donc ne peut pas être réduite à une chaîne linéaire. L'extension du modèle CMP dans le cas de structures multi- $Q$  (en direction) est en cours. Il devrait permettre d'analyser des systèmes ayant des diagrammes de phases encore plus complexes.



# Chapitre V

## **Composé DyAlGa**



# Chapitre V Composé DyAlGa

Les études antérieures<sup>[4, 5]</sup> avaient montré des comportements antiferromagnétiques similaires pour HoAlGa et DyAlGa. Compte tenu des résultats que nous avons obtenus sur HoAlGa, nous avons naturellement été amenés à étudier d'une manière plus approfondie le composé DyAlGa afin de comparer les propriétés magnétiques dans ces deux composés de la même famille. Pour cette étude nous avons effectué des mesures d'aimantation sur monocristal ainsi que des mesures de chaleur spécifique sur polycristal<sup>[72]</sup>. Nous avons interprété les comportements observés à la lumière de HoAlGa.

## V.1 Propriétés magnétiques

### V.1.1 Mesures d'aimantation

Les aimantations ont été mesurées jusqu'à 140 kOe: une expérience préliminaire à 1,5 K selon l'axe [001] a été effectuée sur l'installation de champs forts de l'université d'Amsterdam, les autres mesures ont été effectuées au Lab. Louis Néel selon les trois axes principaux de la symétrie hexagonale [100], [120] et [001] à des températures comprises entre 1,4 et 300 K.

Les processus d'aimantation de DyAlGa à 1,4 K selon les trois directions [100], [120] et [001] sont représentés sur la *figure 5.1*. Selon les axes [100] et [120], les aimantations ont été mesurées jusqu'à 70 kOe. Ces deux variations sont très proches l'une de l'autre et ne peuvent pas être distinguées sur la figure. Les aimantations

augmentent lentement et linéairement et atteignent  $0,39 \mu_B/\text{Dy}$  et  $0,36 \mu_B/\text{Dy}$  selon les axes [100] et [120] respectivement sous 69,6 kOe. En dehors d'une variation de la susceptibilité, ces caractéristiques des aimantations dans le plan de base ne sont pas modifiées à plus hautes températures.

Selon l'axe [001], les aimantations ont été mesurées jusqu'à 140 kOe. Trois transitions induites par le champ appliqué sont observées en champ croissant. Les principales caractéristiques de ce comportement métamagnétique à sauts multiples sont les suivantes :

- i) Au-dessus de la troisième transition, l'aimantation est pratiquement indépendante du champ appliqué et atteint  $9,67 \mu_B$  sous 140 kOe, cette valeur est peu inférieure à la valeur maximum théorique ( $10 \mu_B$ );
- ii) l'aimantation entre la seconde et la troisième transition est également indépendante de champ et 3 fois plus faible que la valeur maximum;
- iii) Entre la première et la seconde transition, dans la partie où la pente est la plus faible ( $\approx 30$  kOe), l'aimantation est 9 fois plus faible que la valeur à saturation. En champ décroissant des hystérésis sont observées, en particulier pour les deux premières transitions qui sont par ailleurs moins prononcées qu'en champ croissant. Notons également qu'en champ décroissant qu'une très légère transition supplémentaire a lieu à 70 kOe;
- iv) Les champs critiques des deux premières transitions sont comparables à ceux de HoAlGa, alors que le champ critique de la troisième transition est nettement plus grand pour DyAlGa.

Comme pour HoAlGa, selon l'axe [001], trois processus métamagnétiques différents selon la température sont observés en-dessous de  $T_N$  (figure 5.2). A 5 K, comme à 1,4 K, trois transitions sous champ sont observées. Cependant l'hystérésis est beaucoup moins importante et les transitions en champ croissant sont très similaires à celles en champ décroissant. A 9,9 K, les deux premières transitions en champ faibles sont beaucoup moins marquées. A 15,9 K, ces deux transitions sont remplacées par une seule plus douce alors que la dernière, en champ fort, est toujours bien marquée. Au-

dessus de cette température, en particulier à 20 K comme à 35 K, la première transition n'est plus observée; seule la dernière transition subsiste.

Les variations thermiques des champs critiques sont obtenues à partir de la dérivée de l'aimantation isotherme  $dM/dH(T)$  à différentes températures (*figure 5.3*). Le diagramme de phase magnétique *champ-température* ( $H-T$ ) obtenu selon l'axe [001], en champ croissant, est reporté sur la *figure 5.4*.

### V.1.2 Mesures de susceptibilité

La variation thermique de la susceptibilité mesurée en champ faible parallèlement et perpendiculairement à l'axe [001] est reportée sur la *figure 5.5*. Selon l'axe [001] un maximum est observé à 50 K; il correspond à la température d'ordre  $T_N$ . Cette valeur, quoique légèrement plus faible, est en accord avec les études précédentes<sup>[4, 5]</sup>. En-dessous de  $T_N$ , la susceptibilité passe par un maximum vers 20 K puis diminue rapidement à basse température. Notons que ce maximum est moins marqué que celui qui avait été mesuré précédemment sur polycristal<sup>[4]</sup>. Selon l'axe [120], la susceptibilité est beaucoup plus faible et ne présente pas d'anomalie à  $T_N$ . Cependant, au-dessus de  $T_N$ , un léger maximum très étalé est observé vers 75 K. Comme on le verra par la suite, il provient des effets dûs au champ cristallin dans la phase paramagnétique.

Les variations thermiques des inverses des susceptibilités paramagnétiques  $\chi^{-1}(T)$  de DyAlGa parallèle et perpendiculaire à l'axe [001] sont représentées sur la *figure 5.6*. La loi de Curie-Weiss est observée au-dessus de 100 K. Le moment effectif, identique selon les deux directions, est de  $10,9 \mu_B/\text{Dy}$ ; valeur légèrement supérieure à celle de l'ion libre  $\text{Dy}^{3+}$  ( $10,6 \mu_B$ ). Les températures de Curie paramagnétiques valent  $\theta_p^\perp = -51 \text{ K}$  et  $\theta_p^\parallel = 16 \text{ K}$ .

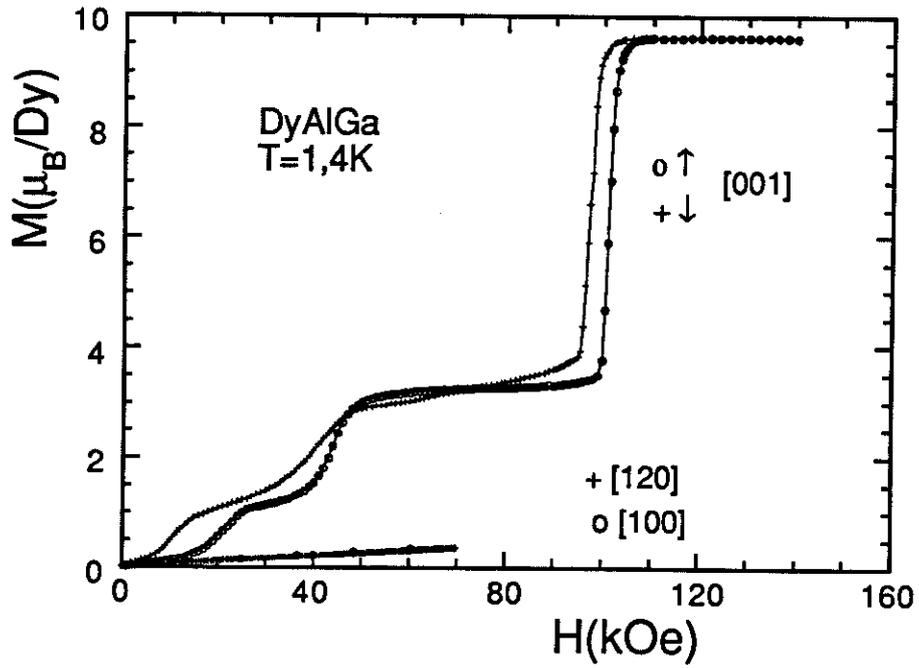


Figure 5.1 Variations isothermes de l'aimantation à 1,4 K dans DyAlGa selon les 3 axes de symétrie principaux [100], [120] et [001] de la maille hexagonale.

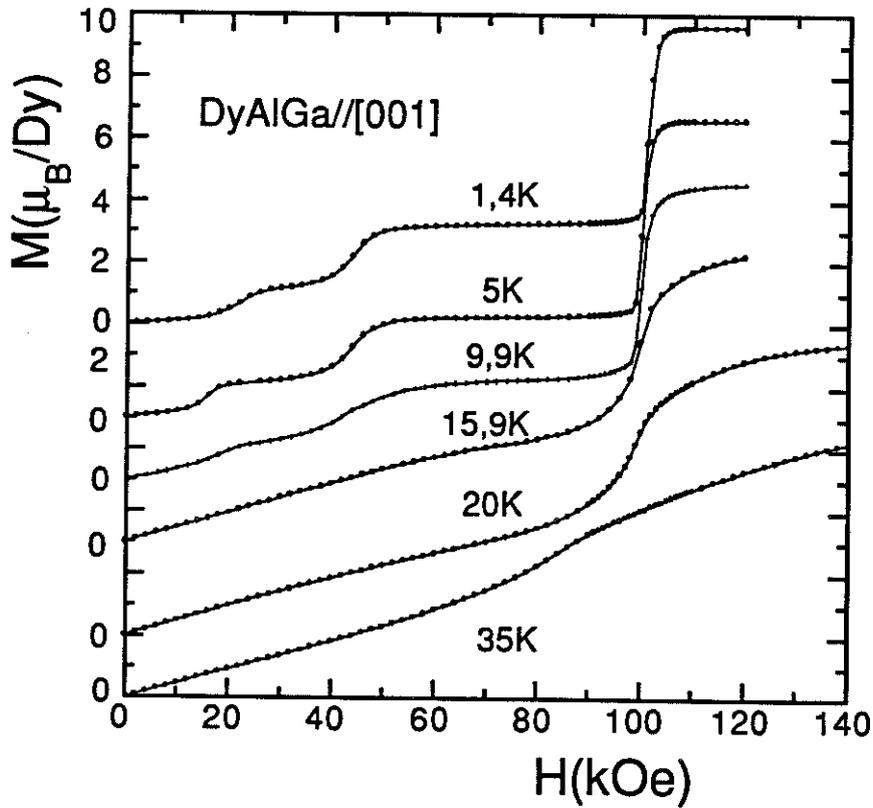


Figure 5.2 Courbes d'aimantation de DyAlGa à différentes températures selon l'axe [001].

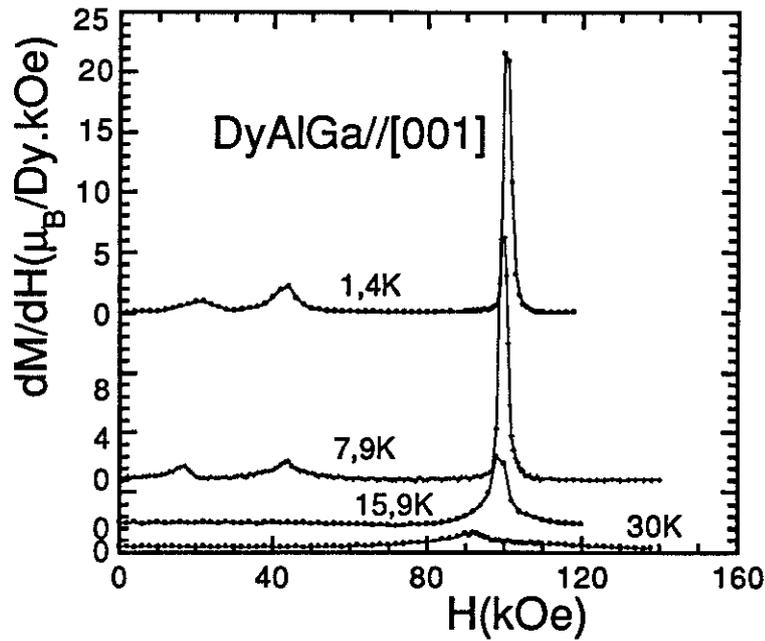


Figure 5.3 Dérivées  $dM/dH$  selon l'axe  $[001]$  à différentes températures.

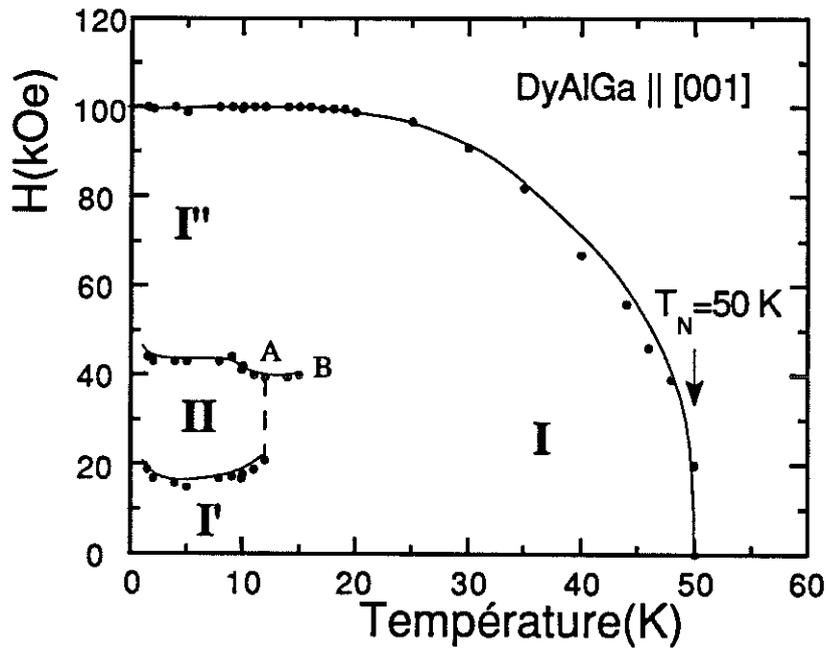


Figure 5.4 Diagramme de phases magnétiques  $H$ - $T$  selon la direction  $[001]$ . Les lignes continues servent de guides pour les yeux. Dans la région  $I$  la structure est modulée en amplitude,  $I'$  et  $I''$  correspondent à la structure antiferromagnétique en champ faible et à la structure sous champ à basse température au-dessus de la seconde transition respectivement. Ces trois phases ayant le même vecteur de propagation, ils appartiennent à la même famille. C'est la raison pour laquelle aucune frontière ne les sépare. La région  $II$  correspond à la structure sous champ au-dessus de la première transition.

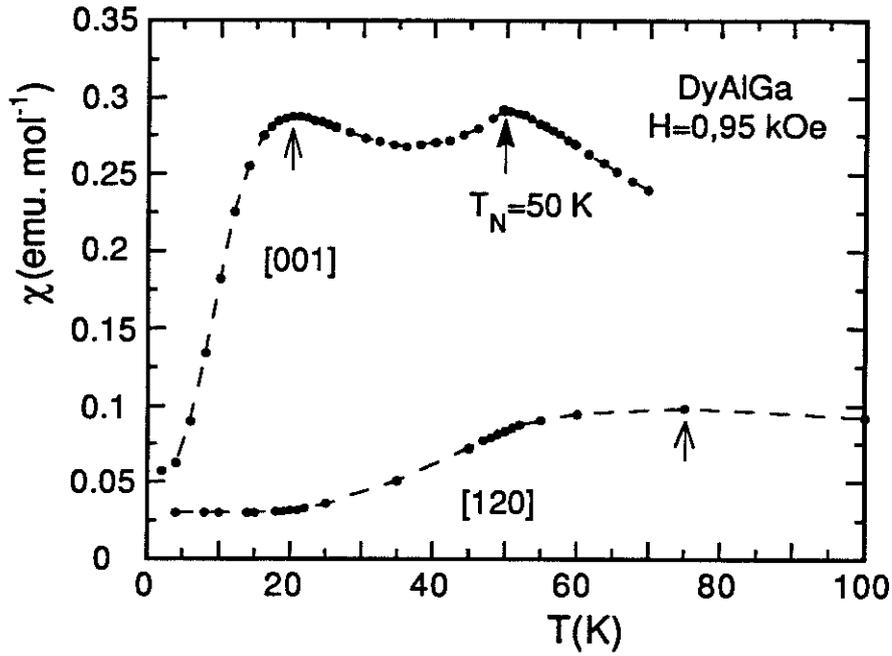


Figure 5.5 Variations thermiques des susceptibilités parallèle et perpendiculaire à l'axe [001] en-dessous de 100 K.

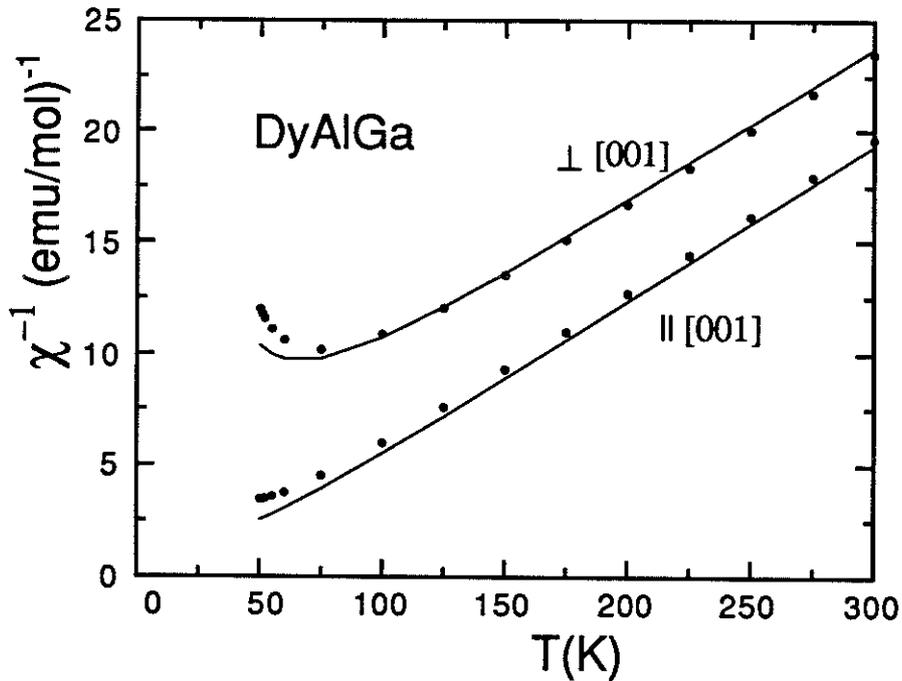


Figure 5.6 Inverses des susceptibilités paramagnétiques parallèle et perpendiculaire à l'axe [001]. Les lignes continues sont les variations calculées avec  $\theta^* = -13 \text{ K}$  et les paramètres de champ cristallin déduits de ceux de HoAlGa en utilisant une loi d'échelle.

## V.2 Structures magnétiques en champ nul

Les mesures d'aimantation (*figure 5.7*) montrent que, en-dessous et au-dessus de la température du maximum arrondi de la susceptibilité observé vers 20 K, il n'y a pas de changement remarquable aussi bien selon l'axe *c* que dans le plan de base. En particulier, le changement de direction des moments de l'axe [001] vers le plan de base déduit précédemment des diagrammes de diffraction neutronique<sup>[4, 5]</sup> n'est pas observé. On se retrouve dans la même situation que pour HoAlGa, car les auteurs précédents<sup>[5]</sup> avaient conclu que la phase haute température possédait une structure triangulaire dont les moments étaient perpendiculaires à l'axe [001]. Cependant, comme pour HoAlGa, les mesures d'aimantation montrent que l'axe *c* [001] est de facile aimantation quelle que soit la température. Pour éclaircir ce point nous avons réanalysé les données de diffraction neutronique à 25 K<sup>[4]</sup>. Le vecteur de propagation est le même, à savoir  $Q_1 = (1/3, 1/3, 1/2)$ , mais les intensités ont été affinées en considérant une structure modulée en amplitude, les moments restant parallèles à l'axe [001] comme à basse température. Ceci nous a conduit au même facteur de confiance de 19 % que pour la structure triangulaire proposée précédemment. L'amplitude de la modulation des moments de Dy est  $8,6 \mu_B$ . En comparant avec les propriétés similaires de HoAlGa, on peut estimer que le composé à base de Dysprosium a la même structure. Cette structure est présentée sur la *figure 5.8*. La structure basse température est la même que HoAlGa (*figure 4.10*) et caractérisée par le même vecteur de propagation  $Q_1$  et son harmonique d'ordre trois  $3Q_1$ . Cette harmonique traduit le fait que les moments magnétiques suivent une fonction créneau (structure antiphase). Par contre la transition du premier ordre à  $T_t$  dans HoAlGa, correspondant au léger changement du vecteur de propagation, qui vaut  $(1/3, 1/3, 0,48)$  et  $(1/3, 1/3, 1/2)$  au-dessus et en-dessous de  $T_t$  respectivement, n'existe plus dans DyAlGa. Le passage d'une structure antiphase à moments égaux vers une structure modulée sinusoidalement en amplitude lorsque la température croît a lieu progressivement et ne présente pas de transition, contrairement à ce que suggère le maximum de susceptibilité à 20 K.

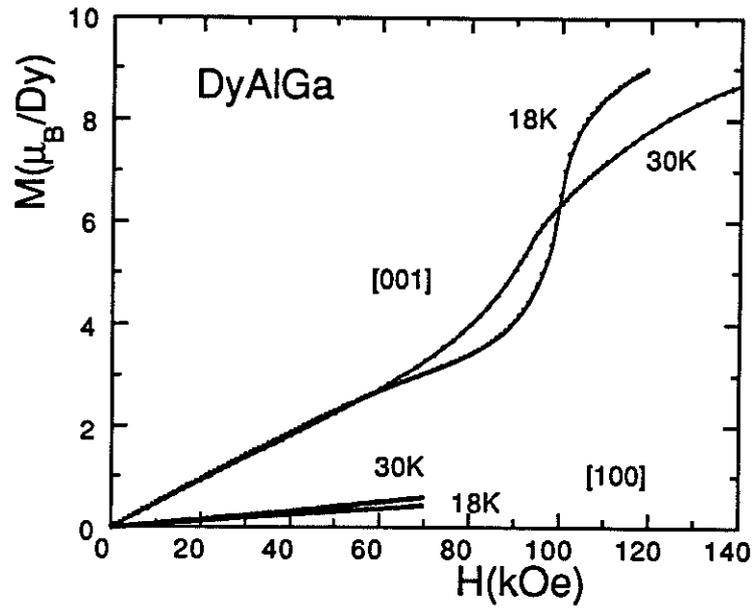


Figure 5.7 Courbes d'aimantation parallèle et perpendiculaire à l'axe [001] à 18 et 30 K.

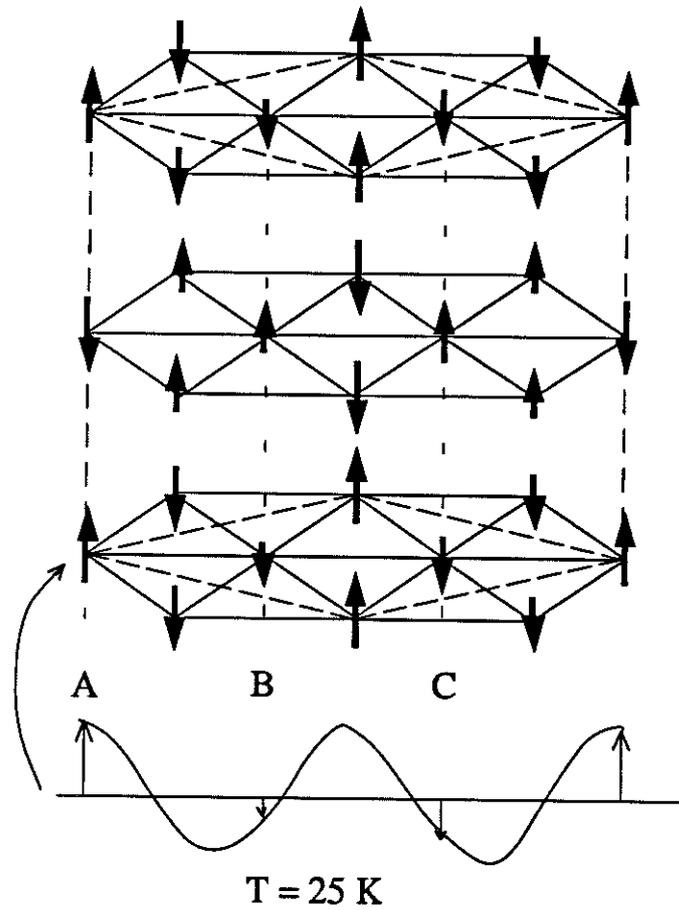


Figure 5.8 Structure magnétique de DyAlGa à 25 K. Seuls les atomes magnétiques Dy sont représentés.

### V.3 Mesures de la chaleur spécifique

Les chaleurs spécifiques d'échantillons polycristallins de DyAlGa et du composé isomorphe non-magnétique YAlGa ont été mesurées à l'Université Technique de Vienne (Autriche) à des températures comprises entre 4 et 70 K. La contribution magnétique à la chaleur spécifique de DyAlGa (figure 5.9) a été obtenue en soustrayant sa contribution de réseau déduite de YAlGa. Une anomalie associée à la température de Néel est observée à 48 K. En considérant que  $T_N$  est définie par le point d'inflexion de la partie droite de l'anomalie  $\lambda$  on obtient  $T_N = 50$  K, valeur identique à celle déterminée à partir des mesures de susceptibilités. L'entropie magnétique atteint  $R\ln(6)$  à une température (53 K) légèrement supérieure à  $T_N$ . Ceci montre que 3 doublets de champ cristallin sont essentiellement mis en jeu en-dessous de cette température.

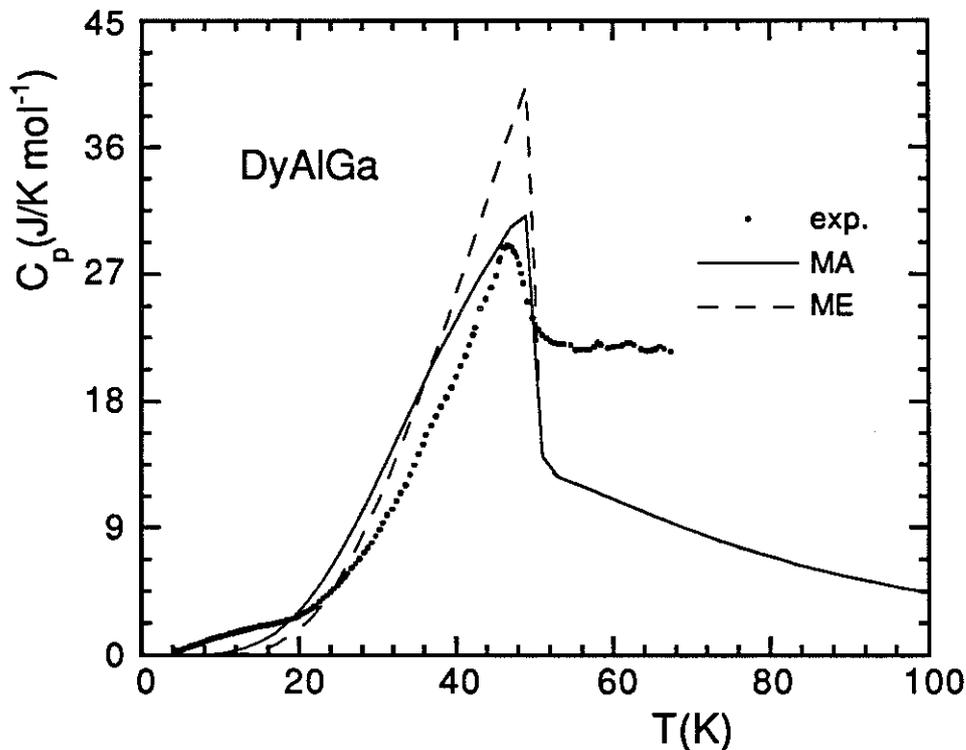


Figure 5.9 Dépendances thermiques calculées et observée de la chaleur spécifique de DyAlGa.

## V.4 Discussion

En raison de la similitude des propriétés magnétiques de DyAlGa et de HoAlGa, les résultats obtenus sur ce dernier composé peuvent être utilisés pour interpréter les propriétés magnétiques du composé avec le Dysprosium.

A basse température, les structures en champ nul et les processus métamagnétiques des deux composés sont tout à fait similaires. On peut donc en déduire que les structures induites sous champ sont très probablement identiques (figure 5.10). On peut faire les mêmes commentaires en ce qui concerne l'équivalence des lignes B et C ainsi que les spin flips et anti-spin flips des moments magnétiques pendant les processus d'aimantation<sup>[53]</sup>.

Cependant il existe des différences tout à fait essentielles entre ces deux composés:

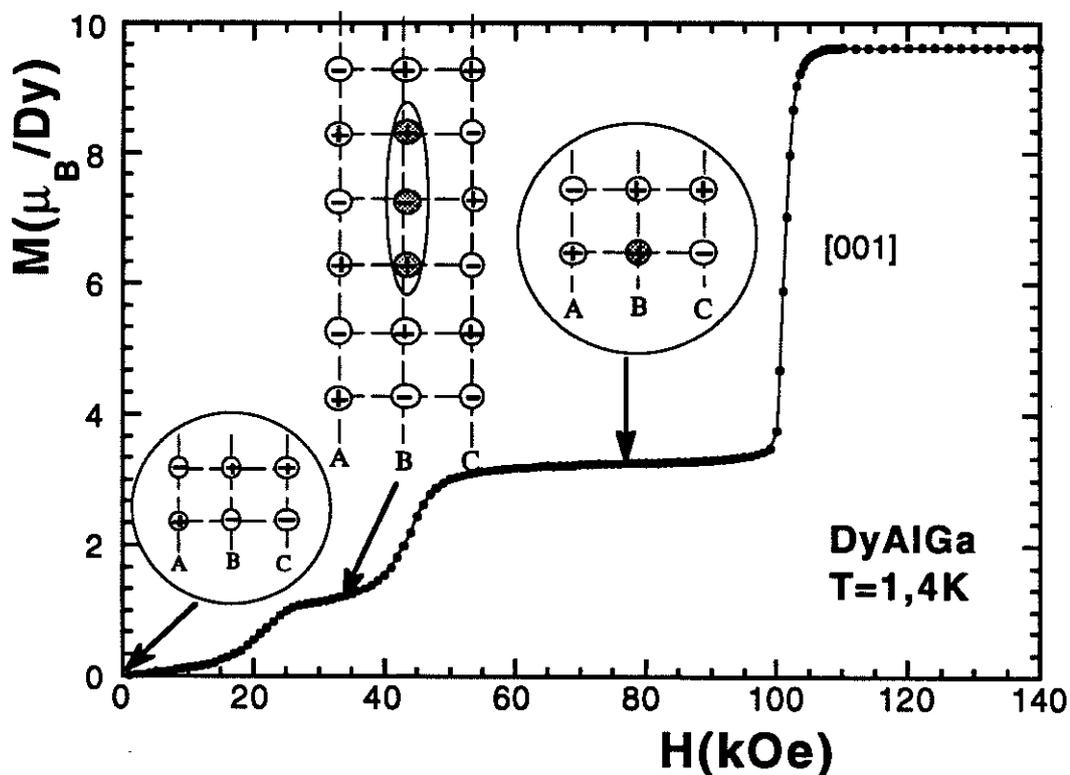


Figure 5.10 Structures magnétiques sous champ croissant à basse température proposées pour DyAlGa.

– i) Dans HoAlGa, les interactions d'échange favorisent un vecteur de propagation incommensurable légèrement différent de  $(1/3, 1/3, 1/2)$ . Comme nous l'avons vu, le désordre occasionné par la compétition entre la commensurabilité et l'incommensurabilité conduit à des états plus ou moins chaotiques et à des valeurs de l'aimantation du premier et du deuxième palier supérieures à  $M_s/9$  et à  $M_s/3$  respectivement (où  $M_s$  est l'aimantation atteinte au-dessus de la troisième transition). Par contre dans DyAlGa, le vecteur de propagation est le même à basse et à haute températures. Les paliers d'aimantations valent exactement  $M_s/9$  et  $M_s/3$  pour la première et la seconde transition respectivement.

– ii) Comme nous l'avons vu la transition à  $T_1$  de HoAlGa n'existe plus dans DyAlGa. La ligne partant du point A et rejoignant l'axe de température à  $T_1$  dans HoAlGa (*figure 4.4*) s'arrête au point B critique dans DyAlGa (*figure 5.4*). Il n'existe donc pas de frontières entre les phases I, I' et I'' dans DyAlGa, car elles possèdent une lien de parenté étroit. On peut dire que la phase modulée en amplitude I est la phase mère, caractérisée par le paramètre d'ordre principal  $M_{Q_1}$  ( $Q_1=(1/3, 1/3, 1/2)$ ). Lorsque la température décroît, cette phase engendre progressivement deux phases (filles) différentes selon le champ appliqué. La phase (fille) I' en champ faible est caractérisée par la croissance progressive du paramètre d'ordre secondaire  $M_{3Q_1}$ . La phase (fille) I'' en champ fort est caractérisée par la croissance progressive des paramètres d'ordre secondaires  $M_0=M_{6Q_1}$  et  $M_{2Q_1}$ . Bien que les deux phases (filles) I' et I'' soient différentes, il est possible de passer de l'une à l'autre sans franchissement de ligne de transition en suivant un trajet continu du diagramme de phase qui contourne le point critique B en passant par un état proche de la phase mère I. On voit donc une différence fondamentale avec HoAlGa où les trois phases correspondantes (I, II et IV *figure 4.13*) sont bien distinctes et séparées par des frontières. Le point critique B correspond à la température au-dessus de laquelle la modulation des moments des atomes de Dysprosium est suffisamment forte pour que, dans le processus d'aimantation, il n'y ait plus de renversement brutal d'une partie des moments, mais une modification continue de leur valeur. Ceci est clairement mis en évidence dans le calcul des processus d'aimantation dans HoAlGa en utilisant le modèle CMP<sup>[44]</sup> quand, ce qui est le cas pour DyAlGa, le même vecteur de propagation est utilisé dans les deux phases.

N'ayant pu effectuer d'expérience de diffusion inélastique des neutrons sur DyAlGa, nous n'avons pas déterminé les valeurs des quatre paramètres de champ cristallin. Seul  $B_2^0 = -0,74$  K a été obtenu à partir du décalage des susceptibilités paramagnétiques parallèle et perpendiculaire à l'axe [001]. A partir d'une loi d'échelle entre les terres rares, les paramètres de champ cristallin de HoAlGa ont été utilisés pour déduire les valeurs approximatives de ceux de DyAlGa :  $B_2^0 = -0,77$  K,  $B_4^0 = -1,21 \times 10^{-3}$  K,  $B_6^0 = -3,48 \times 10^{-5}$  K et  $B_6^6 = -1,18 \times 10^{-4}$  K. Il faut noter que la valeur de  $B_2^0$  déduite de la loi d'échelle est très proche de la valeur expérimentale. Les inverses des susceptibilités paramagnétiques parallèle et perpendiculaire calculées avec ces paramètres et  $\theta^* = -13$  K ( $\theta^* = \frac{J(J+1)}{3} J(0)$ ) sont représentées en lignes continues sur la *figure 5.6*. Ces variations calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales (points), en particulier on rend bien compte du minimum de l'inverse de la susceptibilité perpendiculairement à l'axe [001] à 75 K. Comme dans HoAlGa, ces paramètres de champ cristallin conduisent à une très grande anisotropie uniaxiale en faveur de l'axe sénaire [001].

En l'absence de paramètres de champ cristallin sûrs, il n'est pas possible d'effectuer une analyse approfondie comme pour HoAlGa<sup>[44]</sup>. Cependant les calculs avec les paramètres ci-dessus, déduits de ceux de HoAlGa, conduisent aux résultats suivants:

- i) Comme dans HoAlGa le processus métamagnétique calculé à basse température présente deux sauts avec l'état I'' comme phase intermédiaire. Ceci est tout à fait normal compte tenu des hypothèses des calculs<sup>[44]</sup>.
- ii) La valeur du champ critique de la dernière transition diminue régulièrement lorsque la température croît et disparaît à  $T_N$ . Cependant, dû au fait que trois des paramètres de champ cristallin utilisés ne sont probablement pas exacts, ce champ critique calculé (environ 80 kOe à 1.4 K), bien que supérieur à la valeur de la troisième transition dans HoAlGa, est inférieur à la valeur expérimentale.

- iii) La première transition en champ faible disparaît au-dessus d'une certaine température; ce qui donne lieu au point critique, en accord avec l'expérience.

La chaleur spécifique magnétique a été calculée de la même manière que pour HoAlGa. Elle est présentée sur la *figure 5.9* pour une structure modulée en amplitude (MA) près de  $T_N$  et pour une structure à moments égaux (ME). A partir de la comparaison avec l'expérience on peut faire les commentaires suivants: i) Dans le domaine paramagnétique les valeurs expérimentales sont nettement plus fortes que celles calculées. Ceci peut être dû au fait que la contribution de phonon a été sous-estimée, à la présence d'ordre magnétique à courte distance et/ou à une contribution de champ cristallin plus forte que celle calculée. ii) L'amplitude expérimentale du saut de chaleur spécifique à  $T_N$ , bien que plus faible que les valeurs calculées aussi bien dans le cas ME que MA, est mieux rendue en considérant une structure modulée à haute température qu'une structure à moments égaux. iii) L'entropie calculée met en jeu 3 doublets à  $T_N$  en accord avec l'expérience.

A 1,4 K, la douceur des deux premières transitions et la légère transition supplémentaire vers 70 kOe dans le processus métamagnétique en champ décroissant peuvent être expliqués de la manière suivante : les deux états intermédiaires ( $\approx 30$  et 80 kOe) sont caractérisés par le renversement d'un moment sur six pour le premier et d'un sur deux pour le second le long de la ligne B. Ces états ont des énergies voisines alors que d'autres états voisins correspondants aux renversements légèrement différents doivent également avoir des énergies comparables. Il n'est alors pas étonnant d'induire des états intermédiaires plus ou moins désordonnés qui expliqueraient la douceur des transitions et l'existence d'une légère transition supplémentaire. Cependant la raison pour laquelle ces caractéristiques sont plus marquées en champ décroissant qu'en champ croissant n'est pas encore comprise.

En conclusion, ces études ont permis de mettre en évidence les similitudes et les différences des propriétés magnétiques des deux composés isomorphes HoAlGa et DyAlGa. En particulier dans ce dernier, nous avons mis en évidence l'existence d'un

point critique dans le diagramme de phase magnétique  $H-T$ . Il est tout à fait possible de passer continûment de l'état I' à l'état I'' par l'intermédiaire de l'état I en jouant sur les effets de champ et de température en présence de l'anisotropie uniaxiale. En effet les structures magnétiques dans ces trois zones, décrites avec le même vecteur de propagation, diffèrent seulement par les proportions relatives des différentes harmoniques des moments magnétiques.

## Composés de type X-Y : HoGa<sub>2</sub> et DyGa<sub>2</sub>

Comme on l'a signalé précédemment, les composés HoGa<sub>2</sub> et DyGa<sub>2</sub> ont des comportements antiferromagnétiques dans leurs domaines ordonnés. Les études de diffraction neutronique antérieures<sup>[6]</sup> avaient conclu que ces deux composés avaient des structures antiferromagnétiques simples en-dessous de leur température de Néel. Cependant à la différence des composés de type Ising comme HoAlGa et DyAlGa, les moments magnétiques sont perpendiculaires à l'axe sénaire [001]. On a donc des systèmes de type X-Y.

Les études que nous présentons ci-dessous<sup>[73]</sup> (mesures d'aimantation sur monocristaux, de diffraction neutronique, de chaleur spécifique, de résistivité et de diffusion inélastique des neutrons) montrent que certaines des propriétés magnétiques de ces composés sont beaucoup plus complexes ( et dans certains cas différentes) que celles publiées précédemment.



# Chapitre VI

## **Composé HoGa<sub>2</sub>**



# Chapitre VI Composé $\text{HoGa}_2$

## VI.1 Mesure de la chaleur spécifique

La chaleur spécifique de  $\text{HoGa}_2$  a été mesurée au Laboratoire Louis Néel à des températures comprises entre 1.7 et 40 K. Elle est présentée avec celle du composé isomorphe non-magnétique  $\text{YGa}_2$  sur la *figure 6.1*. La contribution magnétique de  $\text{HoGa}_2$  est obtenue par soustraction directe de la chaleur spécifique du composé  $\text{YGa}_2$ . En effet la correction de masse de Ho et Y en utilisant la méthode à plusieurs-températures de Debye<sup>[12, 13]</sup>, conduit à une contribution des phonons dans  $\text{HoGa}_2$  trop importante. Cette contribution magnétique est présentée sur la *figure 6.2*. Un pic de  $20 \text{ J/K}\cdot\text{mol}^{-1}$  est observé à 6,5 K ( $T_1$ ). Cependant une anomalie moins marquée est observée à une température légèrement supérieure. La suite du chapitre confirmera que cette anomalie est associée à la vraie température d'ordre. A partir du point d'inflexion de cette anomalie on obtient  $T_N = 7,6 \text{ K}$ . Aucune hystérésis n'est observée. L'entropie atteint  $R\ln(3,6)$  à  $T_N$ . Signalons que les études antérieures n'avaient pas signalé de transition à  $T_1$  et que  $T_N$  était de 8 K.

## VI.2 Diffraction neutronique

Afin d'étudier les deux phases magnétiques mises en évidence par la chaleur spécifique, en particulier la nouvelle phase juste en-dessous de  $T_N$ , une expérience de diffraction de neutron sur un échantillon polycristallin réduit en poudre a été effectuée sur le multicompteur du réacteur Siloé du CENG. La longueur d'onde utilisée est  $\lambda = 2,474 \text{ \AA}$ . Les spectres ont été enregistrés à 1,8 K, 6,2 K, 6,8 K, 7,3 K, 7,5 K et 15 K.

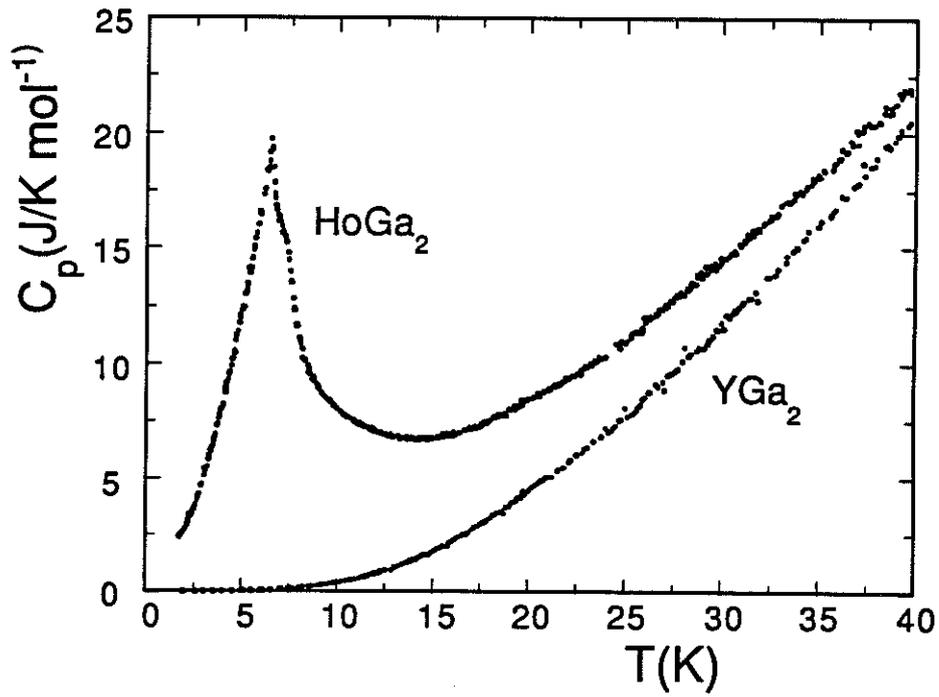


Figure 6.1 Chaleur spécifique de  $\text{HoGa}_2$  et  $\text{YGa}_2$ .

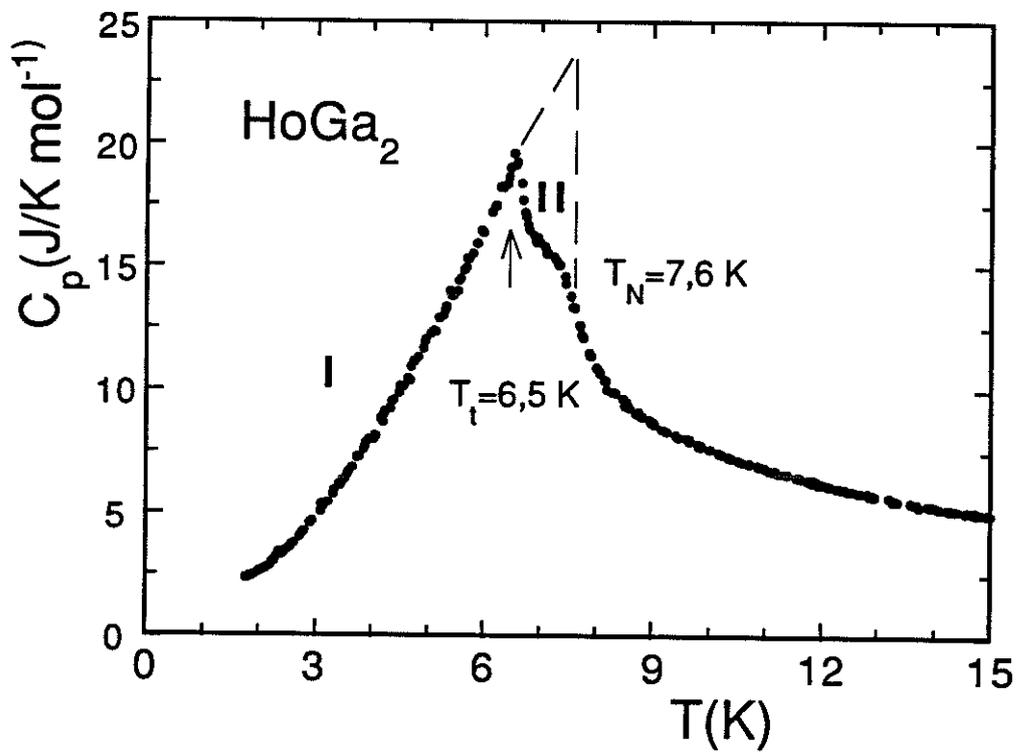


Figure 6.2 Contribution magnétique à la chaleur spécifique de  $\text{HoGa}_2$ .

Les cinq raies nucléaires observées à 15 K (figure 6.3) caractérisent la structure cristallographique de HoGa<sub>2</sub>. Les paramètres de maille sont  $a = 4,2050 \text{ \AA}$  et  $c = 4,0543 \text{ \AA}$  respectivement. En utilisant les longueurs de Fermi de  $0,85 \times 10^{-12} \text{ cm}$  et  $0,72 \times 10^{-12} \text{ cm}$  des atomes d'Holmium et de Gallium respectivement pour décrire la section efficace différentielle nucléaire, l'affinement des intensités observées (tableau 6.1) conduit au facteur d'échelle et à un facteur de confiance R:

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}|}{\sum I_{\text{obs}}} = 14 \%$$

Les spectres différences entre ceux à 1,8 K et 7,3 K d'une part et celui à 15 K d'autre part, caractéristiques de la diffraction magnétique, sont également représentés sur la figure 6.3.

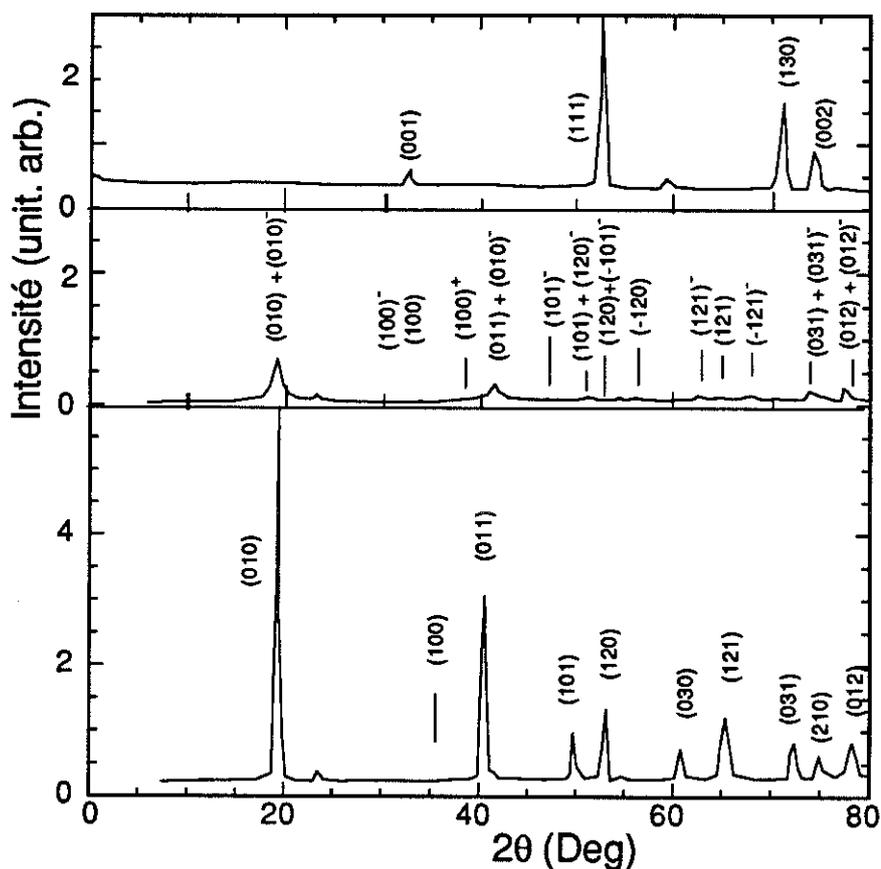


Figure 6.3 Spectres de diffraction neutronique de HoGa<sub>2</sub>: diagramme à 15 K et diagrammes différences entre ceux à 1,8 K et 7,3 K et celui à 15 K. L'indexation correspond au système orthohexagonal. Les réflexions  $(hkl)^\pm$  correspondent aux points  $(h \pm \tau, k, l)$  du réseau réciproque avec  $\tau = 0,123$ .

Le spectre de 1,8–15 K (phase I) est indexé de la même manière que lors des études antérieures<sup>[6-8]</sup> avec un vecteur de propagation  $Q_1 = (0, 1/2, 0)$  dans le réseau hexagonal qui correspond à  $Q_1 = (0, 1, 0)$  dans la maille orthohexagonale. Pour des raisons pratiques, la notation orthohexagonale est utilisée dans ce chapitre et le suivant. Les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  de la maille orthohexagonale correspondent aux vecteurs  $[100]$ ,  $[120]$  et  $[001]$  du réseau hexagonal (voir *figure 1.2(b)*). Le réseau réciproque et les réflexions magnétiques sont représentés sur la *figure 6.4*. Les raies  $(100)$  étant nulles et les raies  $(010)$  très fortes, il en résulte que les moments magnétiques sont parallèles à l'axe  $a$ . La structure correspondante est représentée sur la *figure 6.5*. L'affinement des intensités observées (*tableau 6.1*) nous a conduit à un moment magnétique des atomes d'Holmium de  $8,8 \mu_B$  et à un facteur de confiance de 8,2% (*tableau 6.3*).

A 7,3 K, c'est à dire entre  $T_I$  et  $T_N$ , les raies du spectre différence 7,3–15 K sont faibles en raison de la proximité de la température d'ordre. Deux vecteurs de propagation, provenant d'un mélange de phases, sont nécessaires pour indexer le diagramme. Une partie des raies s'indexe avec le même vecteur de propagation  $Q_1$  qu'à basse température et témoigne de la persistance de la phase associée. L'autre partie des raies s'indexe à l'aide d'un vecteur incommensurable légèrement différent  $Q_2 = (\tau, 1, 0)$  dans la maille orthohexagonale avec  $\tau = 0,123$  (*figure 6.4*). Les raies  $(1\ 0\ 0)$  et  $(1-\tau\ 0\ 0)$  étant nulles, les moments sont toujours parallèles à l'axe  $a$ .

L'affinement des raies associées à  $Q_2$  conduit à une modulation sinusoidale des moments magnétiques. En supposant que le moment  $M_{Ho}$  commensurable est le même que le moment maximum de la phase incommensurable, l'affinement de l'ensemble des intensités conduit à un moment de l'ordre de  $4 \mu_B$  et à une proportion de la phase modulée de 64 %. Les intensités des raies calculées et observées des deux phases présentées à 7,3 K sont comparées sur le *tableau 6.2*. En raison de l'incertitude des raies due à leur faible intensité, le facteur de confiance n'est que de 20 %. Pour décrire la phase modulée représentée sur la *figure 6.5*, il est plus simple d'utiliser le vecteur de propagation équivalent sur la ligne  $\Gamma K$  (*figure 6.4*),  $Q_2 = (1-\tau, 0, 0)$  qui se situe à

l'extérieure de la première zone de Brillouin. Dans ce cas la structure correspond à une modulation longitudinale de la phase basse température le long de la direction [100]. Le diagramme à 7,5 K, dont les raies sont encore plus faibles est difficilement exploitable. Cependant il semble indiquer que la proportion des deux phases ne change pas de façon notable jusqu'à T<sub>N</sub>.

Les caractéristiques principales des deux phases magnétiques de HoGa<sub>2</sub> sont reportées dans le *tableau 6.3*.

*Tableau 6.1 Comparaison des intensités calculées et observées à 15 K ((hkl)<sub>N</sub> pour les raies nucléaires) et à 1,8 K (pour les raies magnétiques). La comparaison concerne seulement la contribution magnétique.*

hkl (orthohexagonal)	1,8 – 15 K		
	θ <sub>cal</sub> (deg)	I <sub>obs</sub> (barn)	I <sub>cal</sub> (barn)
(0 1 0)	9,78	9,55	10,83
(1 0 0)	17,11	0	0
(0 0 1) <sub>N</sub>	17,77	1,4	0,7
(0 1 1)	20,44	18,79	19,07
(1 0 1)	25,08	8,10	9,17
(1 2 0)	26,70	10,09	9,82
(1 1 1) <sub>N</sub>	27,17	30,47	29,58
(0 3 0)	30,63	7,35	8,00
(1 2 1)	32,90	21,61	21,68
(2 0 0) <sub>N</sub>	36,04	28,6	31,46
(0 3 1)	36,43	14,15	14,33
(0 0 2) <sub>N</sub>	37,61	15,60	10,49
(2 1 0)	37,76	3,80	1,07
(0 1 2)	39,30	15,97	13,54
(2 0 1) <sub>N</sub>	41,51	6,19	4,18

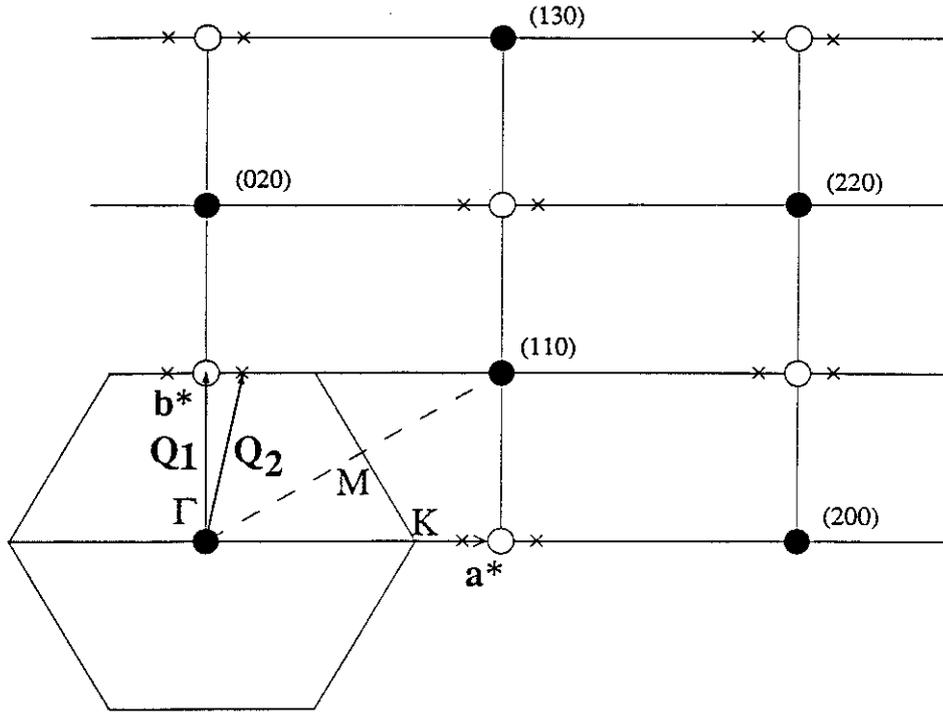


Figure 6.4 Réseau réciproque du HoGa<sub>2</sub> en notation orthohexagonale. Les cercles noirs et blancs représentent les raies nucléaires et les raies magnétiques de la phase I à basse température respectivement. Les croix correspondent aux réflexions de la phase II incommensurable haute température.

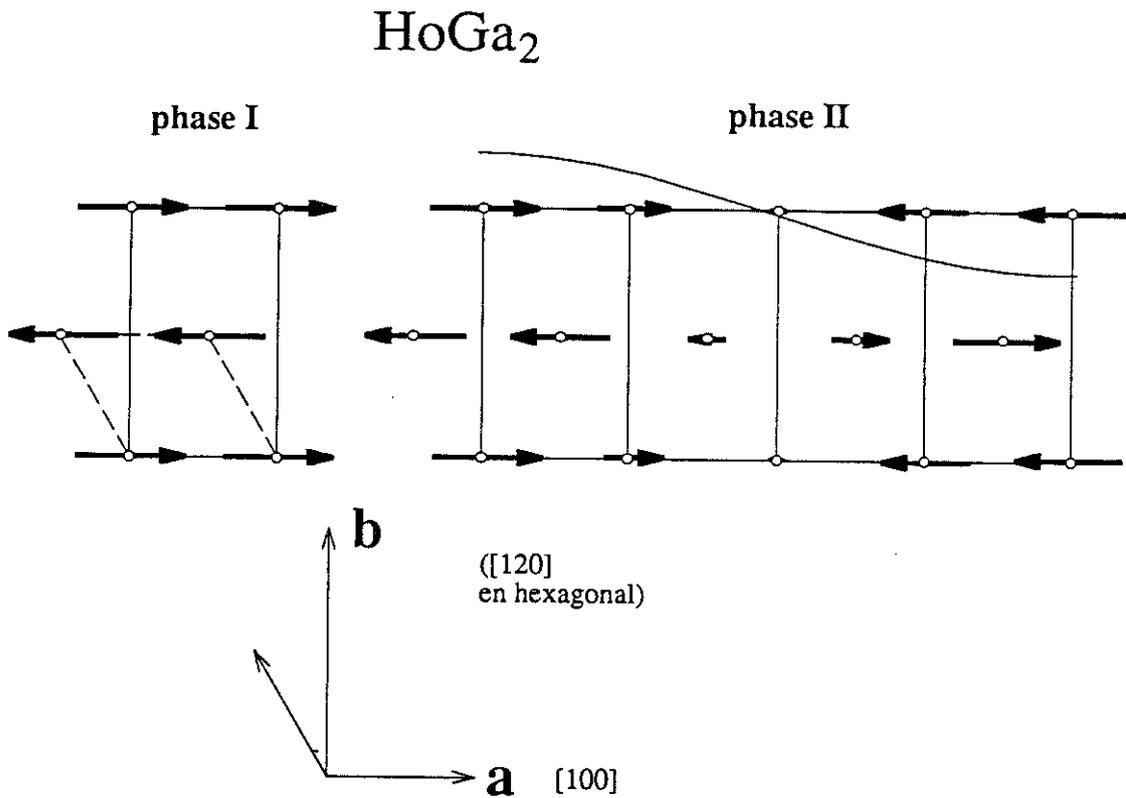


Figure 6.5 Structures magnétiques de HoGa<sub>2</sub> des phases basse et haute température. La courbe sinusoïdale représente la modulation des moments. Les directions  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{b}$  correspondent aux axes [100] et [120] du réseau hexagonal.

Tableau 6.2 Comparaison des intensités magnétiques calculées et observées à 7,3 K. Les réflexions  $(hkl)^\pm$  correspondent aux points  $(h\pm\tau,k,l)$  du réseau réciproque avec  $\tau = 0.123$ .

hkl (orthohexagonal)	7,3 - 15 K			
	$\theta_{cal}$ (deg)	$\theta_{obs}$ (deg)	$I_{obs}^M$ (barn)	$I_{cal}^M$ (barn)
(0 1 0)	9,85	9,85		
(0 1 0) <sup>-</sup>	10,00	9,85	2,03	1,41
(1 0 0) <sup>-</sup>	14,95		0	0
(1 0 0)	17,1		0	0
(1 0 0) <sup>+</sup>	19,29		0	0
(0 1 1)	20,44	20,48		
(0 1 0) <sup>-</sup>	20,55	20,48	2,22	2,53
(1 0 1) <sup>-</sup>	23,55	23,58	0,25	0,33
(1 0 1)	25,08	25,19		
(1 2 0) <sup>-</sup>	25,25	25,19	0,84	0,99
(1 2 0)	26,70	26,7		
(-1 0 1) <sup>-</sup>	26,72	26,7	0,01	0,02
(-1 2 0)	28,28	28,3	0,29	0,30
(0 3 0)	30,63	30,62		
(0 3 0) <sup>-</sup>	30,72	30,62	1,50	1,06
(1 2 1) <sup>-</sup>	31,63	31,62	0,89	0,75
(1 2 1)	32,90	32,99	1,43	1,52
(-1 2 1) <sup>-</sup>	34,30	34,30	0,30	0,62
(0 1 2)	39,30	39,43		
(0 1 2) <sup>-</sup>	39,38	39,43	1,70	1,80

Tableau 6.3 Principales caractéristiques des structures des deux phases magnétiques ( $\tau = 0,123$  pour le composé HoGa<sub>2</sub>).

T (K)	R (%)	Q (orthohexagonal)	M  ( $\mu_B$ )	Directions de moments (orthohexagonal)
1,8	8,19	(0,1,0)	8,79	[100]
7,3	5.1	( $\tau$ ,1,0) $\equiv$ (1- $\tau$ ,0,0)	3,8*	$\parallel Q_2$

\* la valeur correspond au maximum des valeurs des moments.

## VI.3 Mesures d'aimantation et de susceptibilité

Les mesures d'aimantation et de susceptibilité de HoGa<sub>2</sub> ont été effectuées sur un monocristal selon les trois axes principaux a, b et c. Rappelons que ce cristal a été préparé par la méthode de Bridgman qui ne permet pas d'obtenir des échantillons d'aussi bonne qualité que par la méthode de Czochralski. Malheureusement tous les essais effectués par cette dernière méthode ont été infructueux. Les aimantations selon ces trois axes à 1,5 K sont représentées sur la *figure 6.6*. L'axe c est de difficile aimantation. Cependant l'aimantation selon cet axe n'est pas tout à fait linéaire et laisse prévoir une transition au-dessus de 70 kOe. La valeur de l'aimantation est de 4,5  $\mu_B$ /Ho sous un champ de 64 kOe. Selon les axes a et b, une transition très douce est observée aux alentours de 30 kOe. Selon a une seconde transition plus faible est également observée vers 20 kOe. Selon l'axe a, l'aimantation atteint 9,5  $\mu_B$ /Ho à 75 kOe, valeur proche du moment magnétique de l'ion libre Ho<sup>3+</sup> (10  $\mu_B$ ). Les courbes d'aimantation selon a et b sont très similaires. Cependant au-dessus de 30 kOe l'aimantation, plus forte selon a, montre que cet axe est de plus facile aimantation. En effet sous 64,4 kOe, l'aimantation atteint 9,4  $\mu_B$ /Ho et 8,9  $\mu_B$ /Ho selon les axes a et b respectivement. Contrairement aux autres composés des familles RGa<sub>2</sub> ou RAlGa, les processus métamagnétiques de ce composé ne présentent pas de nombreuses transitions à sauts multiples. Comme nous le verrons à propos de DyGa<sub>2</sub>, ceci doit sans doute provenir de la qualité métallurgique moins bonne de cristal liée à la méthode de Bridgman pour ce type d'alliage qui ont pour conséquence de moyenniser les effets dus au champ.

Selon les deux axes du plan du base la transition devient encore plus douce lorsque la température augmente. Les courbes d'aimantation à différentes températures sont reportées sur les *figures 6.7* et *6.8*. L'évolution thermique des courbes d'aimantation selon l'axe c est également présentée sur la *figure 6.9*. La linéarité de l'aimantation selon cet axe est observée seulement au-dessus de T<sub>N</sub>.

Les variations thermiques des inverses des susceptibilités  $\chi^{-1}(T)$  paramagnétiques sont obtenues à partir des tracés de Arrott  $M^2$  vs  $H/M$  (figure 6.10). Elles sont linéaires et suivent la loi de Curie-Weiss au-dessus de 100 K. L'écart entre ces deux variations est faible. Le moment effectif est le même pour les deux directions :  $\mu_{\text{eff}} = 10,6 \mu_B/\text{Ho}$ , valeur égale à celle de l'ion  $\text{Ho}^{3+}$ . Les températures de Curie paramagnétiques valent  $\theta_P^\perp = 4 \text{ K}$  et  $\theta_P^\parallel = -14 \text{ K}$  respectivement. On en déduit une valeur de  $B_2^0$  de 0,16 K.

La susceptibilité en champ faible selon l'axe  $a$  et à basse température est reportée sur la figure 6.11. Un maximum très étalé est observé vers la température d'ordre  $T_N$ . Aucune anomalie n'est observée à  $T_f$ . Ceci peut provenir : i) de la persistance de la phase basse température au-dessus de  $T_f$ , ii) de la proximité de  $T_N$  qui fait que dans les deux structures les moments, fortement réduits, ont une susceptibilité assez voisine.

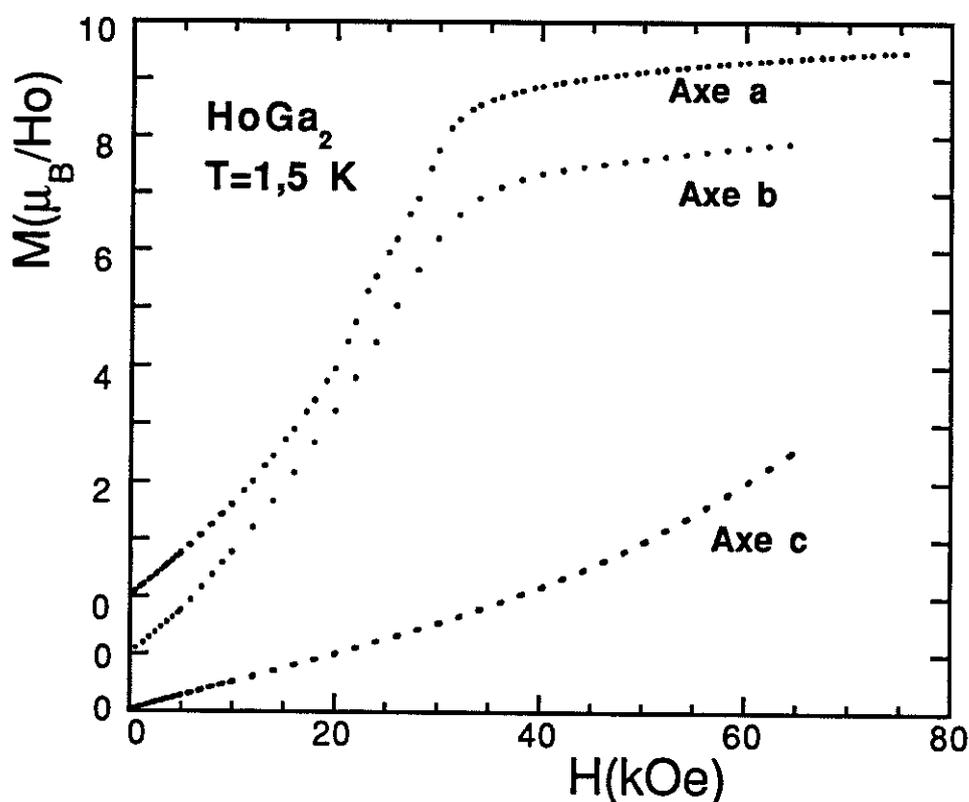


Figure 6.6 Courbes d'aimantation à 1,5 K selon les trois axes  $a$ ,  $b$  et  $c$ .

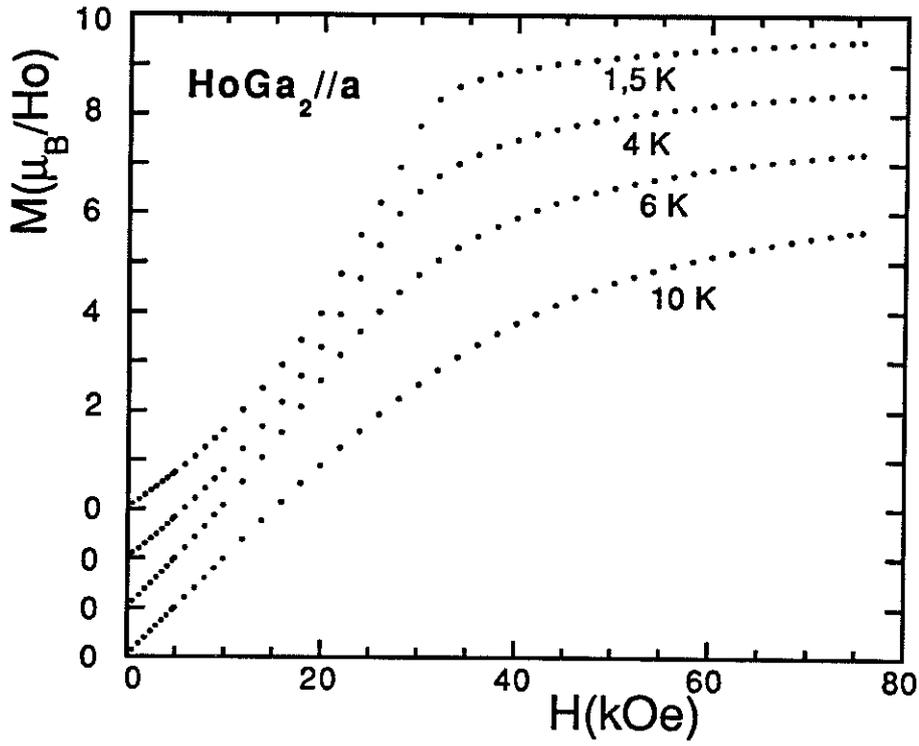


Figure 6.7 Courbes d'aimantation à différentes températures selon l'axe a.

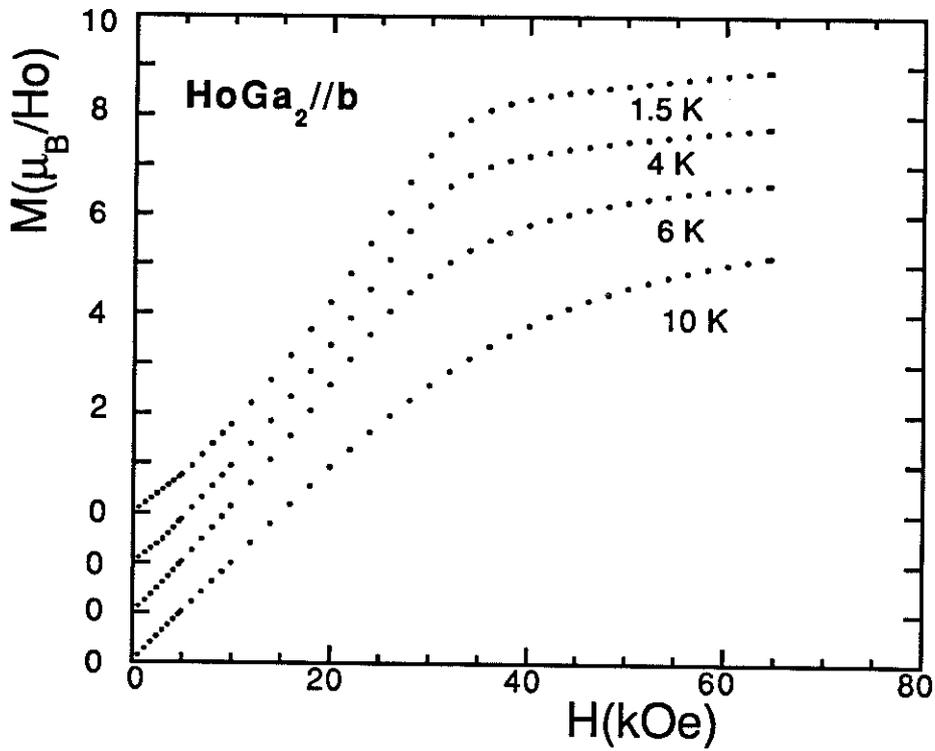


Figure 6.8 Courbes d'aimantation à différentes températures selon l'axe b.

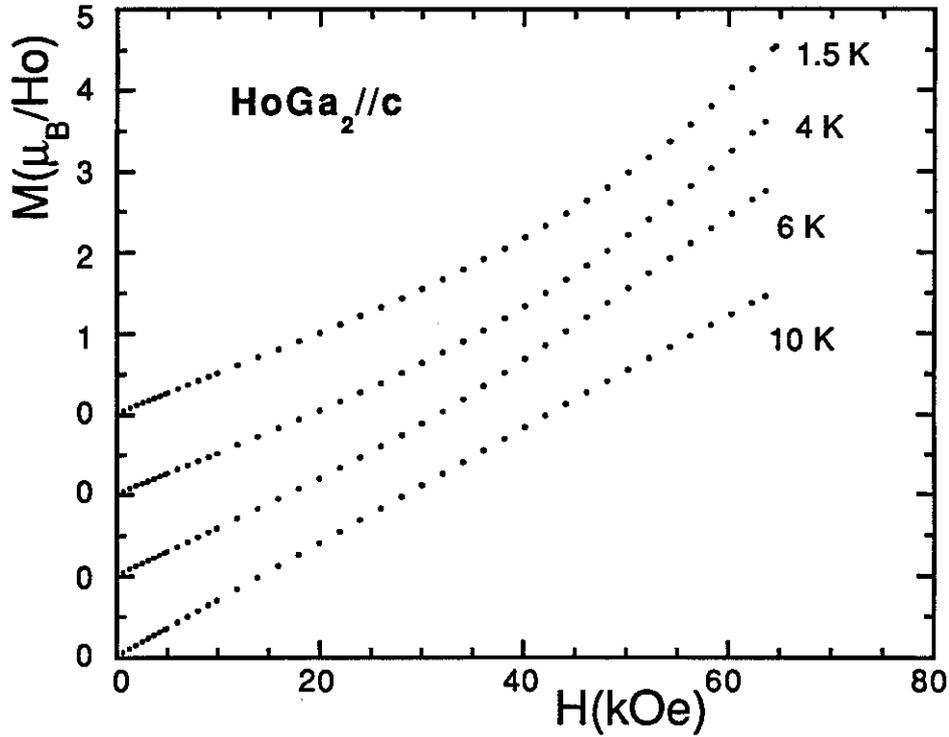


Figure 6.9 Courbes d'aimantation à différentes températures selon l'axe  $c$ .

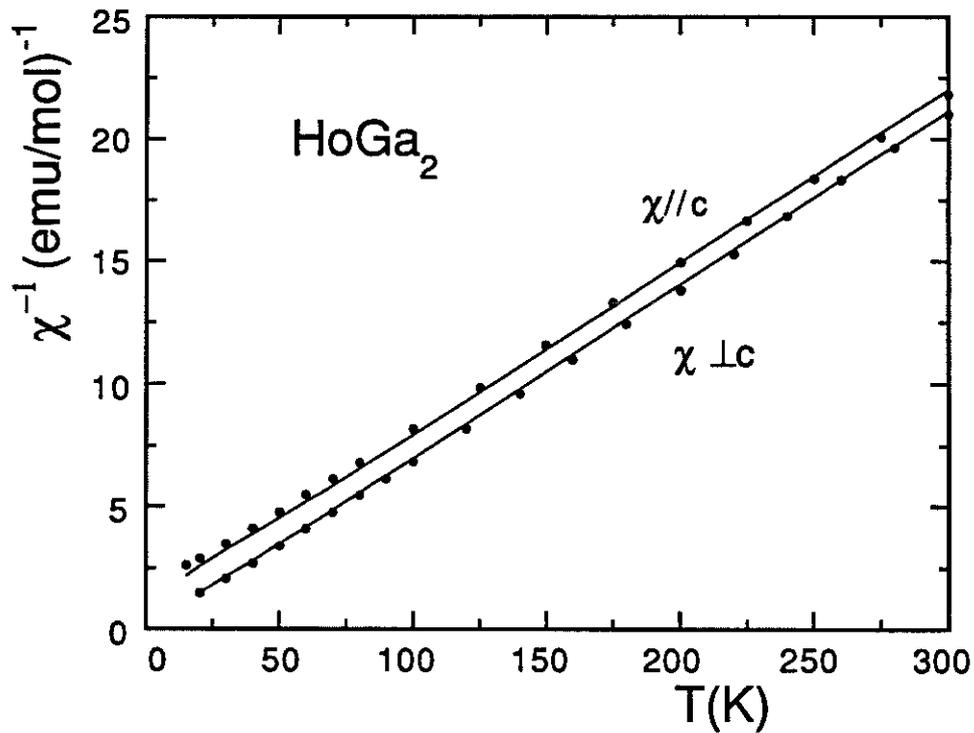


Figure 6.10 Variations thermiques des inverses des susceptibilités paramagnétiques parallèle et perpendiculaire à l'axe  $c$  (les lignes continues sont les variations calculées avec le meilleur jeu de paramètres de champ cristallin obtenus jusqu'à présent).

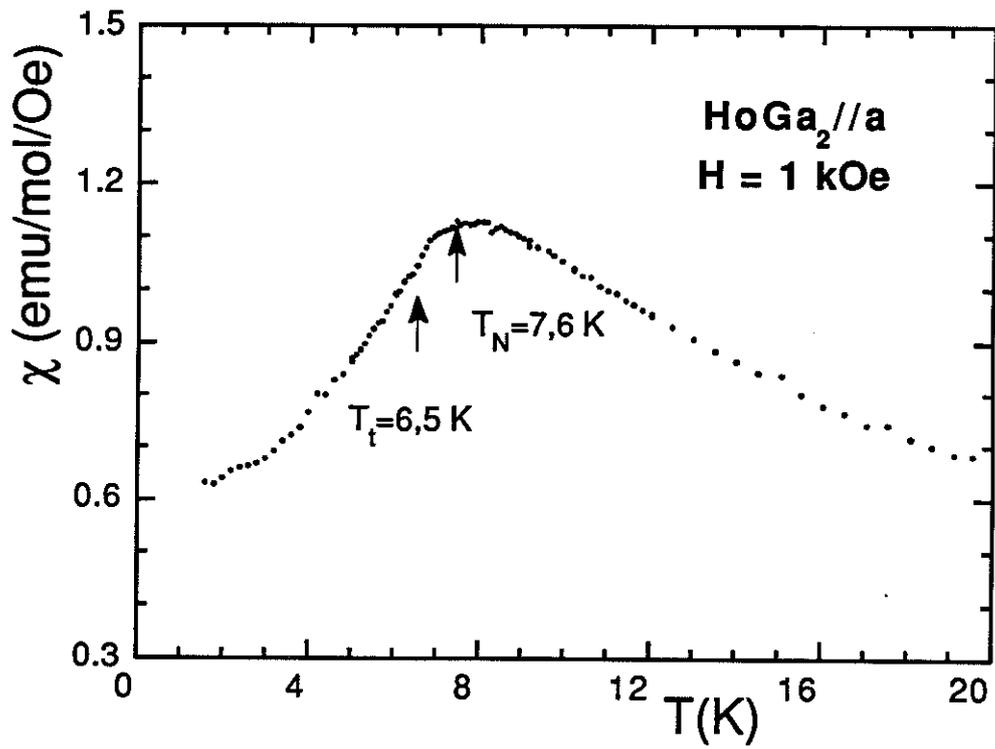


Figure 6.11 Susceptibilité à basse température selon l'axe a sous  $H = 1$  kOe.

## VI.4 Discussion

Grâce aux mesures de chaleur spécifique, nous avons pu montrer l'existence juste en-dessous de  $T_N$  d'une phase magnétique supplémentaire dont nous avons pu déterminer la structure par diffraction neutronique. Ainsi HoGa<sub>2</sub> vient s'ajouter à la liste toujours plus longue des composés incommensurables modulés juste en-dessous de  $T_N$  et qui se transforment en une structure commensurable à moments égaux à basse température.

Les commentaires suivants peuvent être fait à propos du vecteur de propagation incommensurable au-dessus de  $T_t$  :

- i) Il correspond au vrai maximum de  $J(\mathbf{q})$ .
- ii) Nous verrons dans la discussion générale qu'un vecteur de ce type, à savoir  $(\tau', 0, 0)$  dans la maille orthohexagonale ou  $(\tau', \tau', 0)$  dans la maille hexagonale, ne peut être stabilisé que si l'on prend en compte les interactions du plan de base allant jusqu'aux troisièmes voisins.
- iii) Le changement de vecteur de propagation vers une valeur commensurable à basse température n'est pas dû à la variation thermique de  $J(\mathbf{q})$ , c'est-à-dire des interactions d'échange. A basse température, le niveau fondamental dans le champ cristallin étant probablement magnétique, tous les moments doivent être égaux. Comme une structure héli magnétique est impossible en raison de l'anisotropie qui impose aux moments d'être parallèles à la direction  $\mathbf{a}$ , le bilan énergétique favorise un changement du vecteur de propagation vers une valeur simple.

La variation thermique de la chaleur spécifique en-dessous de  $T_t$  correspond tout à fait à ce que l'on peut attendre dans un système à moments égaux et son prolongement (ligne discontinue sur la *figure 6.2*) jusqu'à  $T_N$  conduirait à une discontinuité à cette

température du bon ordre de grandeur pour ce type de structure. La diminution de la chaleur spécifique entre  $T_I$  et  $T_N$ , ainsi que la réduction du saut (en réalité atténué par les fluctuations magnétiques au-dessus de  $T_N$ ) à  $T_N$  sont tout à fait cohérents avec l'existence d'une structure modulée à haute température.

Contrairement aux autres composés uniaxiaux de la famille  $RGa_2$  ou  $RAIGa$ , ce composé préparé par la méthode de Bridgman ne présente pas de manière aussi nette de transitions à sauts multiples. Nous verrons plus loin que, un monocristal de  $DyGa_2$  a des propriétés très similaires à  $HoGa_2$  lorsqu'il est préparé par la méthode de Bridgman alors qu'il présente de nombreuses transitions lorsqu'il est préparé par la méthode de Czochralski. Les transitions qui doivent avoir lieu dans  $HoGa_2$  sont vraisemblablement moyennées du fait de sa moins bonne qualité métallurgique.

# Chapitre VII

## **Composé DyGa<sub>2</sub>**



# Chapitre VII Composé DyGa<sub>2</sub>

Les études antérieures<sup>[6]</sup> avaient montré qu'à 4,2 K DyGa<sub>2</sub> présentait une structure antiferromagnétique colinéaire simple décrite à l'aide du vecteur de propagation (0,1/2,0), les moments magnétiques étant parallèles à l'axe [120] en symétrie hexagonale. A partir des mesures de susceptibilité et de résistivité<sup>[7, 8]</sup>, il avait été conclu que la température d'ordre T<sub>N</sub> était de 6,4 K alors qu'au voisinage de 11 K une anomalie de résistivité et un léger maximum très étalé de susceptibilité avaient été observés. Compte tenu des résultats obtenus sur d'autres composés de la même série, il nous a semblé intéressant de reprendre cette étude de manière plus approfondie, en particulier en ce qui concerne l'existence éventuelle d'une autre phase magnétique.

## VII.1 Mesures de chaleur spécifique et de résistivité

Nous avons mesuré la chaleur spécifique de DyGa<sub>2</sub> et celle du composé non-magnétique YGa<sub>2</sub> à des températures comprises entre 1,7 et 40 K (*figure 7.1*). La contribution magnétique de DyGa<sub>2</sub> a été obtenue par soustraction de sa contribution de phonon déduite de celle du composé YGa<sub>2</sub> après correction de masse de Dy et Y en utilisant la méthode à plusieurs-températures de Debye<sup>[12, 13]</sup>. Cette contribution magnétique est reportée sur la *figure 7.2*.

Contrairement aux mesures antérieures de susceptibilité et de résistivité, trois transitions sont clairement observées à T<sub>1</sub> = 6,2 K, T<sub>2</sub> = 8,7 K et enfin à la température d'ordre T<sub>N</sub> = 11,2 K. La première transition à 6,2 K est du premier ordre comme le montre l'existence de l'hystérésis (ΔT = 0,3 K) entre les mesures en température croissante et décroissante (*figure. 7.2*). La deuxième transition est également du premier

ordre en raison de la grande amplitude de cette anomalie ( $C_{\max} = 40 \text{ J/K-mol}$ ), cependant aucune hystérésis notable a été observée. On montre au paragraphe suivant que les deux transitions sont associées à des changements de structures magnétiques.

La résistivité sur un polycristal de DyGa<sub>2</sub> a été mesurée au Laboratoire Louis Néel (figure 7.3). Deux transitions bien marquées sont observées à  $T_1$  et  $T_2$ . En particulier comme on l'observe par la chaleur spécifique, une hystérésis est observée à la première transition. A la différence de la chaleur spécifique, la deuxième transition est moins prononcée que la première. Un léger changement de pente est observé à  $T_N$ .

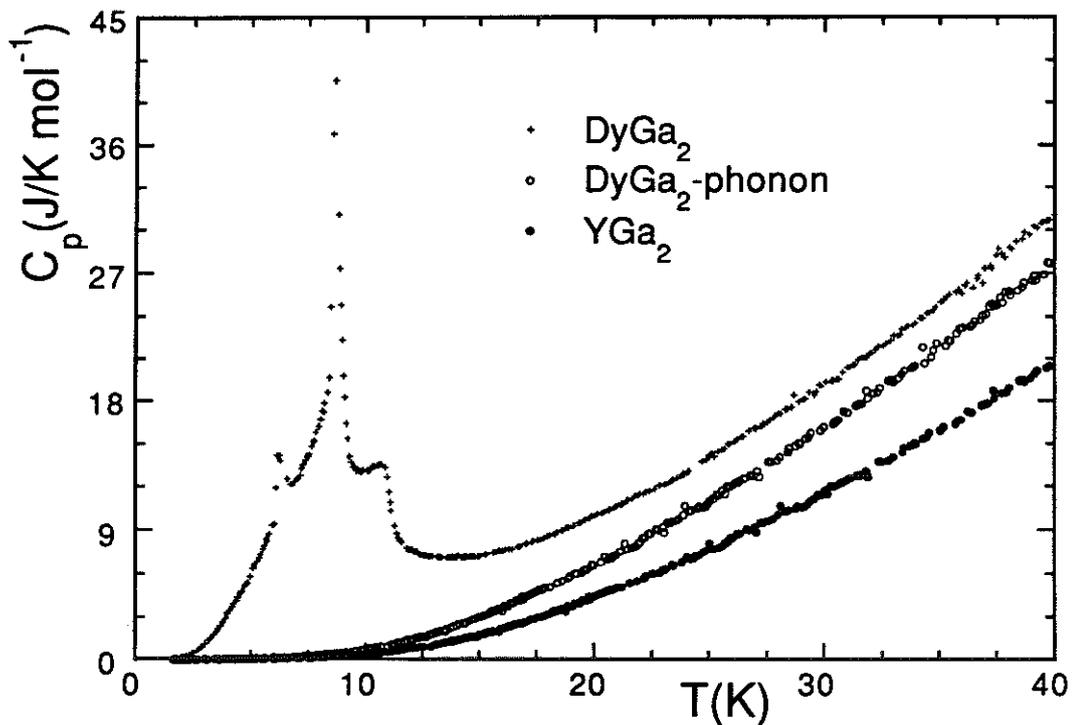


Figure 7.1 Chaleur spécifique de DyGa<sub>2</sub> et YGa<sub>2</sub>. La contribution de réseau dans DyGa<sub>2</sub> est également représentée.

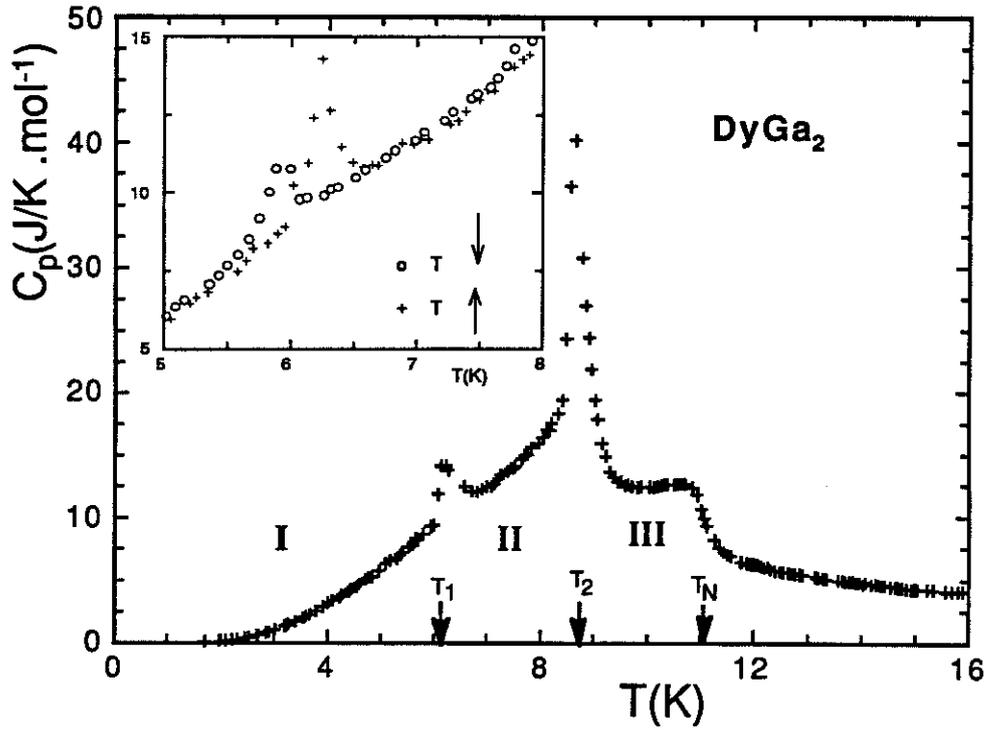


Figure 7.2 Chaleur spécifique magnétique de  $\text{DyGa}_2$ . L'encart montre l'hystérésis à  $T_1$ .

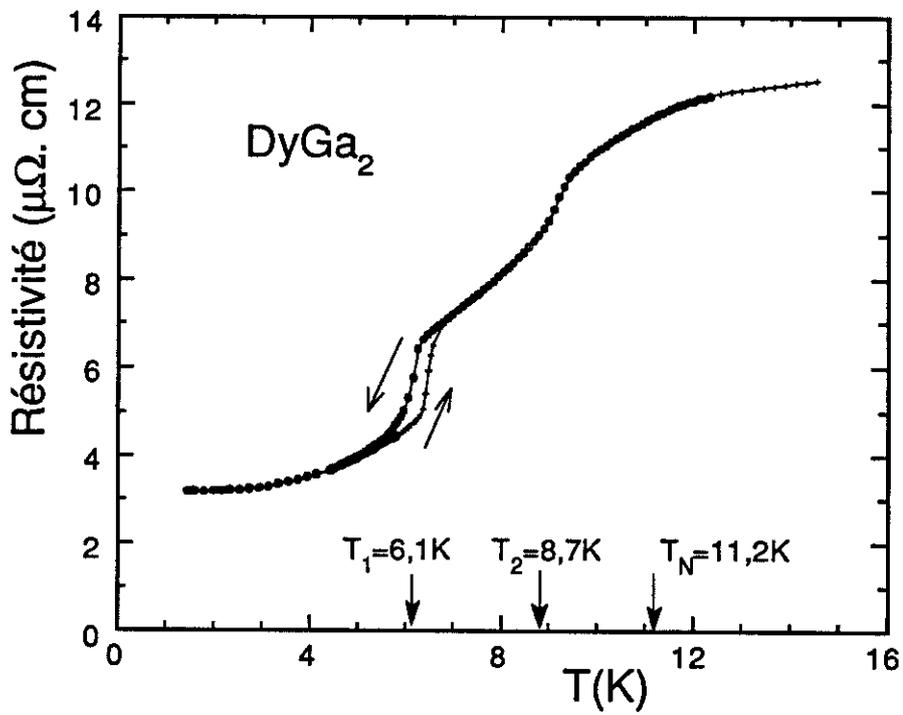


Figure 7.3 Résistivité de  $\text{DyGa}_2$ .

## VII.2 Diffraction neutronique sur polycristal

Afin de préciser les aspects microscopiques des trois phases magnétiques mises en évidence par chaleur spécifique, une expérience de diffraction neutronique sur un échantillon polycristallin réduit en poudre a été réalisée sur le diffractomètre D1B de l'ILL à Grenoble. La longueur d'onde utilisée était de 2,524 Å. Les spectres ont été mesurés à 1,5 K, 7,0 K, 9,7 K et 15 K.

A 15 K (*figure 7.4*), les quatre raies nucléaires observées caractérisent la structure cristallographique de DyGa<sub>2</sub> avec les paramètres de maille  $a = 4,181 \text{ \AA}$  et  $c = 4,039 \text{ \AA}$ . En utilisant les longueurs de Fermi de  $1,69 \times 10^{-12} \text{ cm}$  et  $0,72 \times 10^{-12} \text{ cm}$  des atomes de Dy et Ga respectivement pour décrire la section efficace différentielle nucléaire, la comparaison des intensités calculées et observées (*tableau 7.1*) nous a conduit au facteur d'échelle et à un facteur de confiance:

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}|}{\sum I_{\text{obs}}} = 11,1\%$$

Les spectres des différences entre ceux à 1,5, 7,0, 9,7 K d'une part et celui à 15 K d'autre part sont également présentés sur la *figure 7.4*. Ces spectres différences caractérisent la diffraction magnétique.

Le spectre 1,5-15 K correspond à la phase basse température (phase I). Il est indexé avec un vecteur de propagation  $Q_1 = (0, 1/2, 0)$  dans la maille hexagonale, ce qui correspond à  $Q_1 = (0, 1, 0)$  dans la maille double orthohexagonale (*figure 7.5*). Comme pour le composé HoGa<sub>2</sub>, pour des raisons de commodité, nous utiliserons dans tous ce chapitre la notation orthohexagonale. Le réseau réciproque et les réflexions magnétiques sont représentés sur la *figure 7.5*. Contrairement au composé HoGa<sub>2</sub>, les raies (010) sont nulles alors que les raies (100) sont très fortes. Ceci montre que les moments magnétiques sont parallèles à l'axe b. Ce diagramme à basse température peut être interprété à l'aide de la même structure antiferromagnétique simple proposée dans les études antérieures. Cette structure est présentée sur la *figure 7.6*. Le moment magnétique des atomes de

Dysprosium est de  $8,3 \mu_B$ . La comparaison des intensités calculées et observées est reportée dans le *tableau 7.1*. Le facteur de confiance est de 16%.

Le spectre différence 7,0-15 K (phase II) peut être indexé avec un vecteur de propagation incommensurable  $Q_2 = (\tau, 1, 0)$ , avec  $\tau = 0,134 \pm 0,001$ , qui n'est pas très loin de celui de la phase à basse température (*figure 7.5*). L'affinement des intensités montre que les moments magnétiques sont parallèles à l'axe **b** et modulés en amplitude avec un moment maximum de  $8,7 \mu_B$ . En ce qui concerne la description de la structure, il est plus simple d'utiliser le vecteur de propagation équivalent  $Q = (1-\tau, 0, 0)$  sur la ligne  $\Gamma K$  (*figure 7.5*) du réseau réciproque. Dans ce cas, la structure magnétique correspond à une modulation transversale sinusoïdale selon la direction [100] de la structure à basse température (*figure 7.6*).

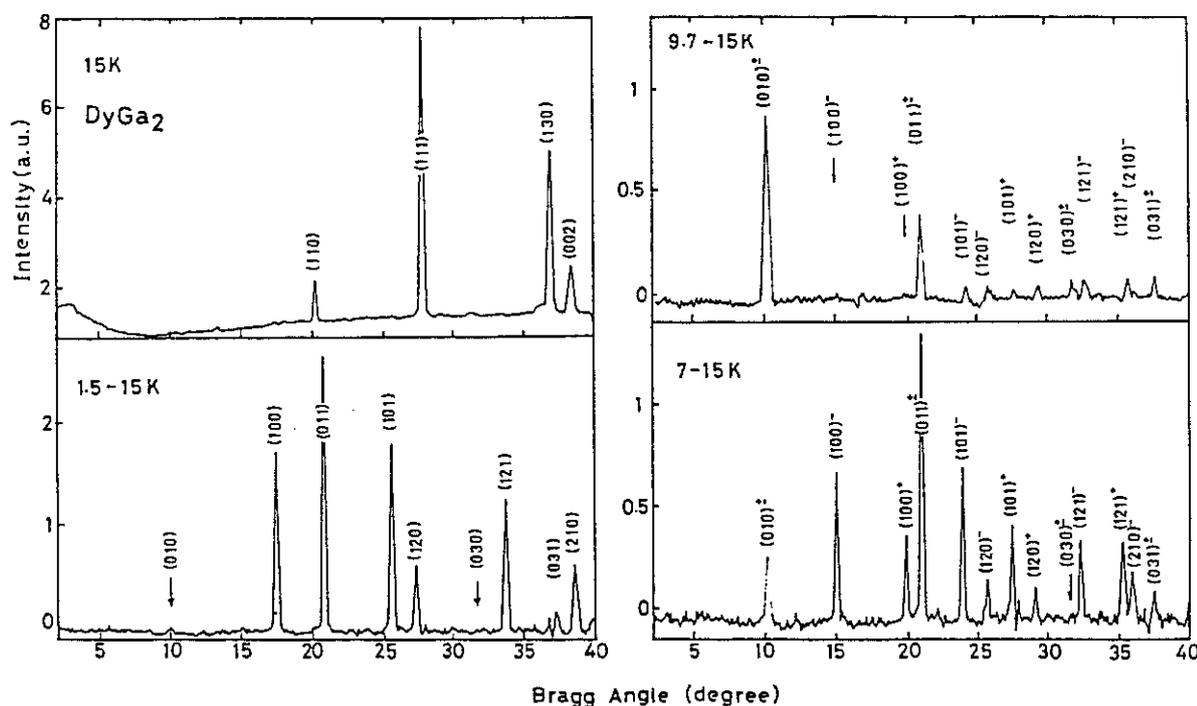


Figure 7.4 Spectres de diffraction neutronique de DyGa<sub>2</sub>: diagramme à 15 K et diagrammes différences entre ceux à 1,5 K, 7 K, 9,7 K et celui à 15 K. L'indexation est donnée dans le système hexagonal. Les réflexions  $(hkl)^\pm$  correspondent aux points  $(h \pm \tau, k, l)$  avec  $\tau = 0,134$  du réseau réciproque.

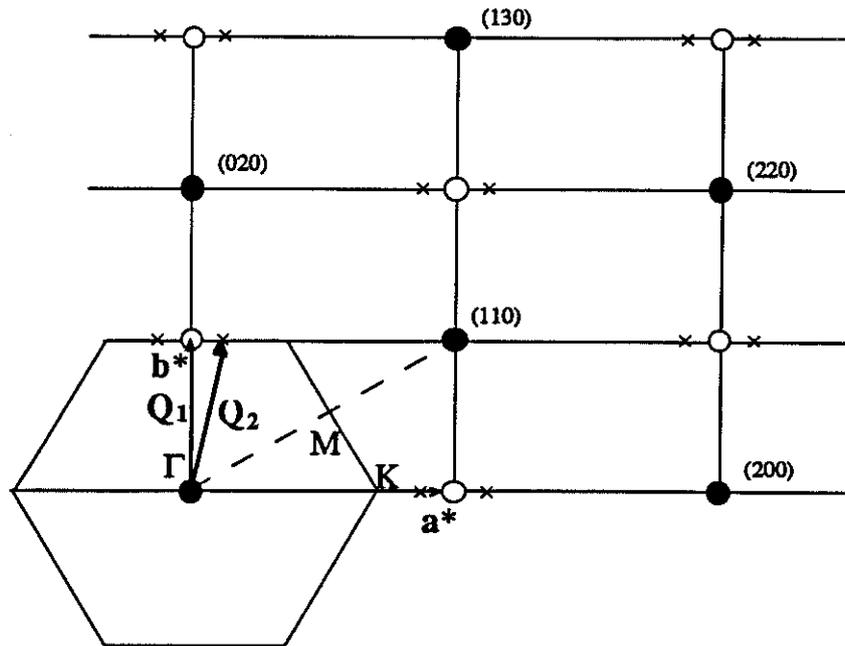


Figure 7.5 Réseau réciproque de DyGa<sub>2</sub>. Les cercles noirs et blancs correspondent aux réflexions nucléaires et magnétiques de la phase basse température respectivement. Les croix représentent les réflexions magnétiques au-dessus de T<sub>1</sub> associées au vecteur de propagation incommensurable  $Q_2 = (\tau, 1, 0)$  avec  $\tau = 0,134$  dans le réseau orthohexagonal.

DyGa<sub>2</sub>

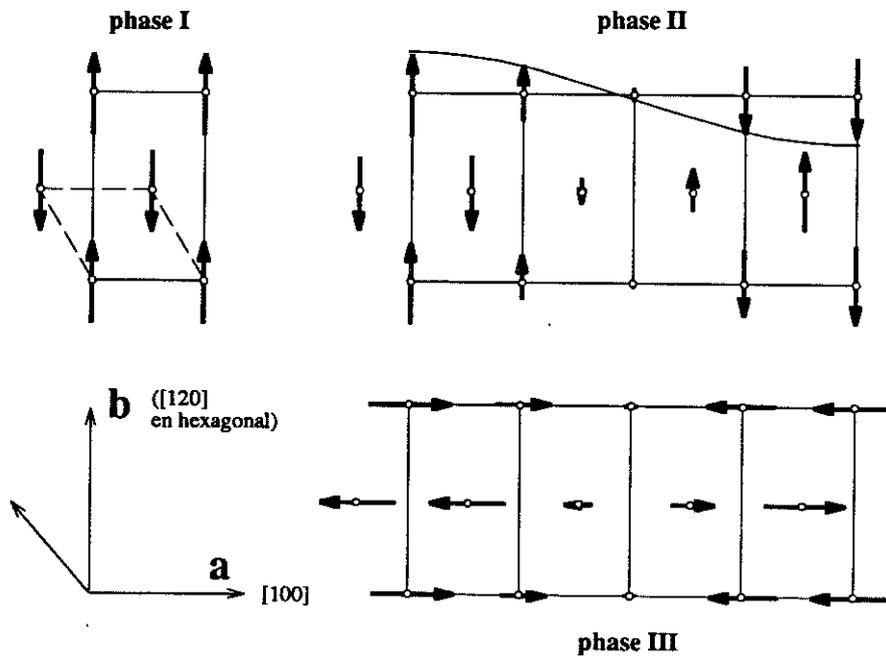


Figure 7.6 Structures magnétiques de DyGa<sub>2</sub> dans les phases I, II et III. Dans la phase III la modulation est la même que dans la phase II mais les moments ont tourné de 90° (i.e. parallèle à a). [100] et [120] représentent les deux axes principaux de la maille hexagonale alors que a et b sont les deux vecteurs de base de la maille orthohexagonale.

Le diagramme différence 9,7-15 K (phase III) s'indexe avec le même vecteur incommensurable mais les intensités sont très différentes. En particulier l'annulation des raies  $(100)^\pm$  met en évidence que la direction des moments est maintenant selon l'axe *a*, i.e. parallèle à la direction de la modulation. La valeur maximale du moment est de 4,3  $\mu_B$ . La transition à T<sub>2</sub> correspond donc à une rotation de 90° des moments magnétiques, i.e. un changement de modulation qui, de transversale, devient longitudinale. Les intensités calculées et observées sont comparées dans le *tableau 7.2*.

Les principales caractéristiques des trois phases magnétiques (phase I, II et III) sont reportées dans le *tableau 7.3*.

*Tableau 7.1 Comparaison des intensités calculées et observées à 15 K (pour les raies nucléaires  $(hkl)_N$ ) et à 1,5 K (pour les raies magnétiques). A 1,5 K la comparaison concerne seulement la contribution magnétique.*

hkl (orthohexagonal)	$\theta_{cal}$ (deg)	I <sub>cal</sub> (barn)	I <sub>obs</sub> (barn)
(0 1 0)	10,04	0	0
(1 0 0)	17,57	8,6	6,4
(1 1 0) <sub>N</sub>	20,33	4,9	5,6
(0 1 1)	20,96	12,3	12,5
(1 0 1)	25,75	14,6	13,9
(1 2 0)	27,46	6,0	4,4
(1 1 1) <sub>N</sub>	27,79	63,8	69,7
(0 3 0)	31,52	0	0
(1 2 1)	33,84	14,5	17,4
(1 3 0) <sub>N</sub>	36,99	63,9	59,1
(0 3 1)	37,52	2,9	0,1
(0 0 2) <sub>N</sub>	38,45	25,3	19,6
(2 1 0)	38,93	9,3	8,7

Tableau 7.2 Comparaison des intensités magnétiques calculées et observées à 7,0 et 9,7 K. Les réflexions  $(hkl)^\pm$  correspondent aux points  $(h\pm 0,134, k, l)$  du réseau réciproque.

hkl (orthohexagonal)	$\theta_{cal}$ (deg)	7,0-15K		9,7-15K	
		$I_{cal}^M$ (barn)	$I_{obs}^M$ (barn)	$I_{cal}^M$ (barn)	$I_{obs}^M$ (barn)
(0 1 0) <sup>±</sup>	10,30	0,3	0,4	1,2	1,0
(1 0 0) <sup>-</sup>	15,15	2,5	1,6	0,0	0,0
(1 0 0) <sup>+</sup>	20,02	2,1	1,9	0,0	0,0
(0 1 1) <sup>±</sup>	21,10	6,8	6,8	2,1	2,1
(1 0 1) <sup>-</sup>	24,04	4,2	4,0	0,6	0,6
(1 2 0) <sup>-</sup>	25,83	1,4	1,5	0,6	0,6
(1 0 1) <sup>+</sup>	27,61	3,9	3,8	0,4	0,4
(1 2 0) <sup>+</sup>	29,24	1,8	1,7	0,4	0,5
(0 3 0) <sup>±</sup>	31,63	0,0	0,0	0,8	0,9
(1 2 1) <sup>-</sup>	32,42	4,0	4,5	1,2	1,2
(1 2 1) <sup>+</sup>	35,44	4,0	4,4	1,0	1,1
(2 1 0) <sup>-</sup>	36,12	2,8	2,9	0,1	0,1
(0 3 1) <sup>±</sup>	37,62	1,6	1,6	1,4	1,4

Tableau 7.3 Principales caractéristiques des structures magnétiques dans les trois phases en champ nul.

T (K)	R (%)	Q (orthohexagonal)	M  ( $\mu_B$ )	Direction des moments (orthohexagonal)
1,5	16,0	(0,1,0)	8,3	[010]
7,0	8,5	( $\tau,1,0$ ) ou (1- $\tau,0,0$ )	8,7*	$\perp Q_2$
9,7	5,1	..	4,3*	$\parallel Q_2$

\* les valeurs correspondent au maximum des valeurs de moments.

## VII.3 Diagrammes de phases magnétiques complexes *H-T*

### VII.3.1 Mesures d'aimantation

Des mesures d'aimantation et de susceptibilité ont été effectuées sur un monocristal de DyGa<sub>2</sub>. Rappelons que c'est le seul monocristal que nous avons réussi à préparer par la méthode Czochralski et qu'en conséquence il est de meilleure qualité que ceux de HoAlGa, DyAlGa et HoGa<sub>2</sub>. Les aimantations à 1,5 K mesurées selon les trois axes *a*, *b* et *c* sont reportées sur la *figure 7.7*. Un grand nombre de transitions induites par le champ magnétique appliqué ont lieu selon les axes *a* et *b* du plan de base. La plupart de ces transitions sont brutales et présentent une hystérésis dont l'amplitude diminue lorsque le champ critique augmente. Selon l'axe *b*, l'aimantation atteint à 9,66  $\mu_B$ /Dy à 75 kOe, valeur très proche du moment magnétique de l'ion libre Dy<sup>3+</sup> (10  $\mu_B$ ). Ceci signifie que la structure antiferromagnétique est complètement détruite sous ce champ appliqué. Selon l'axe *a* l'aimantation n'atteint que 8,69  $\mu_B$  sous 75 kOe. Cette valeur sensiblement plus faible que la valeur précédente montre soit qu'il existe une importante anisotropie de l'aimantation dans le plan de base, soit que les moments ne sont pas tout à fait parallèles au champ (ce point sera repris plus loin au paragraphe VII.3.2). Ce résultat montre, en accord avec les résultats de diffraction neutronique, que l'axe *b* est de facile aimantation.

Selon l'axe sénaire *c* de difficile aimantation, le comportement est très différent. L'aimantation est beaucoup plus faible (3,57  $\mu_B$  à 75 kOe). Cependant, de manière surprenante, deux légères transitions sont observées en champs forts (une analyse détaillée nous montre une autre transition plus faible). Ces deux transitions ne peuvent pas être expliquées par une désorientation du cristal et en conséquence ne peuvent correspondre aux deux transitions fortes dans le plan de base car le rapport des champs critiques est différent de celui des champs critiques correspondants dans le plan de base.

Elles pourraient être dues à l'apparition de nouvelles phases magnétiques induites par le champ magnétique.

Signalons que les mesures d'aimantation effectuées sur un monocristal préparé par Bridgman conduit à des processus d'aimantation beaucoup plus doux et très semblables à celui de HoGa<sub>2</sub> (*figure 6.7*). Il est donc loisible de penser que dans ce dernier composé on devrait également obtenir des transitions beaucoup plus marquées sur un monocristal de meilleur qualité.

### **VII.3.2 Diagrammes de phases magnétiques**

Lorsque la température augmente, les transitions s'adoucissent selon les trois axes (*figures 7.8, 7.9 et 7.10*) et disparaissent dans le domaine paramagnétique (*figure 7.11*).

A partir de la dérivée des courbes d'aimantations  $dM/dH$  à différentes températures (*figures 7.12, 7.13 et 7.14*), nous avons déterminé les champs de transitions et déduits les diagrammes de phases magnétiques Champ-Température  $H-T$  selon les trois axes (*figures 7.15, 7.16 et 7.17*). Ces diagrammes sont très complexes et présentent au moins 8 phases différentes selon les axes  $a$  et  $b$ . Signalons que les trois premières transitions à 1,5 K selon  $a$  et  $b$  correspondent au premier saut d'aimantation visible sur les courbes d'aimantation, saut d'ailleurs moins brutal que les suivants. Ces deux diagrammes, similaires en champs faibles, diffèrent considérablement en champs forts. En particulier le diagramme de phase en champ fort ( $\geq 60$  kOe) selon l'axe  $a$  présente un caractère inhabituel et doit être sans doute incomplet; une transition supplémentaire (la ligne discontinue dans la partie supérieure de la *figure 7.15*), doit sans doute avoir lieu en champ fort à basse température. Le diagramme selon l'axe  $c$  est plus simple et également incomplet car sous le champ maximum appliqué l'aimantation est loin d'être saturée. Il n'est pas impossible que de nouvelles transitions aient lieu en champs plus forts.

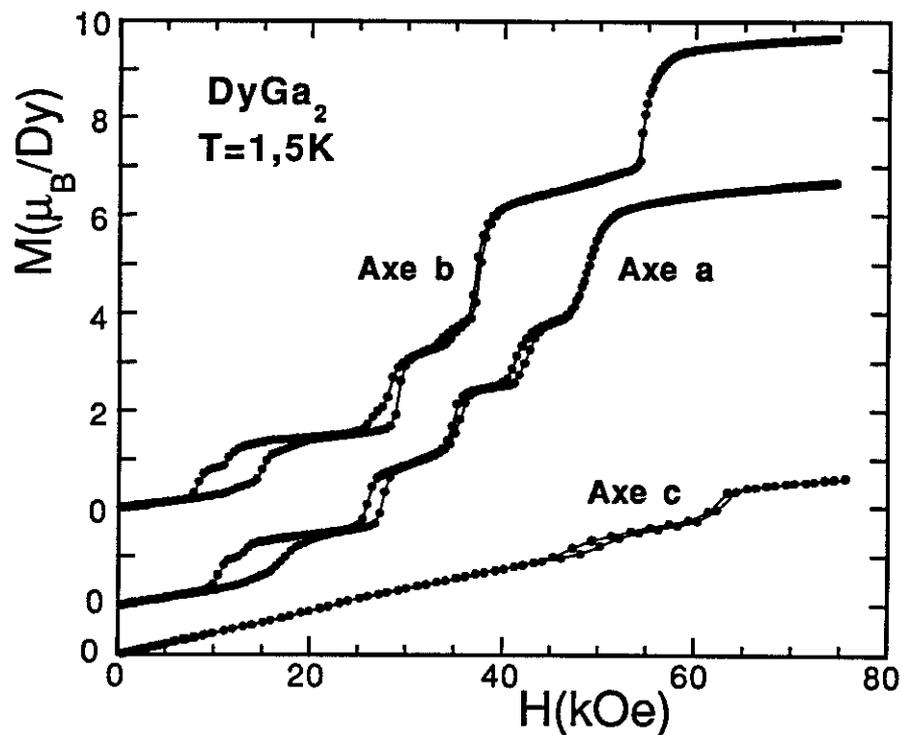


Figure 7.7 Variations isothermes de l'aimantation à 1,5 K selon les trois axes a, b et c.

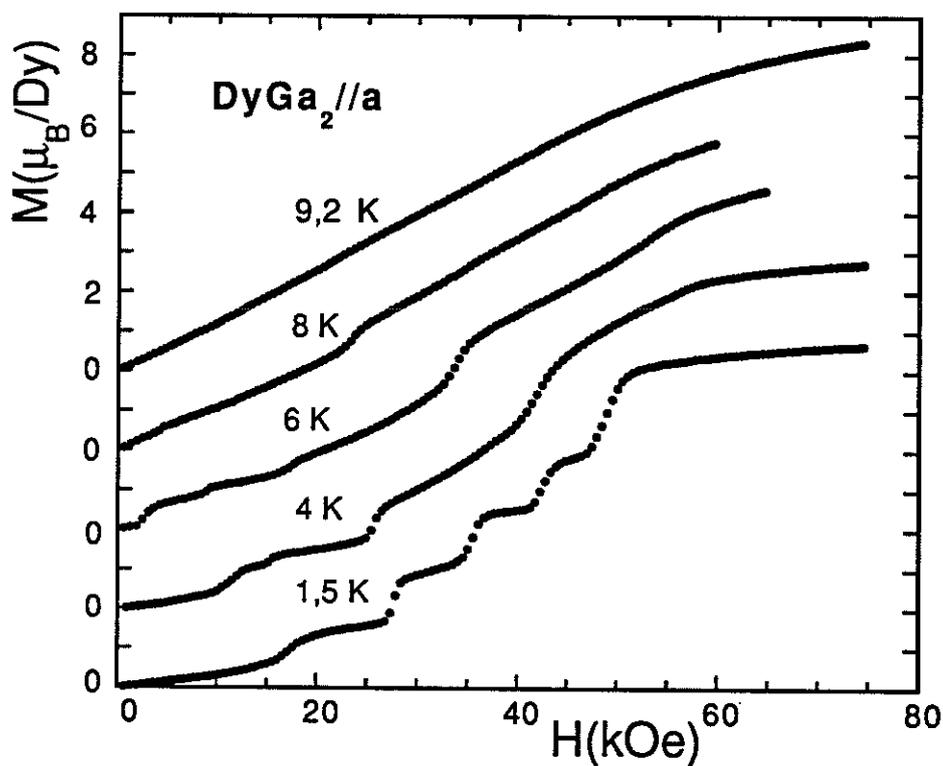


Figure 7.8 Variation isotherme de l'aimantation à différentes températures selon l'axe a.

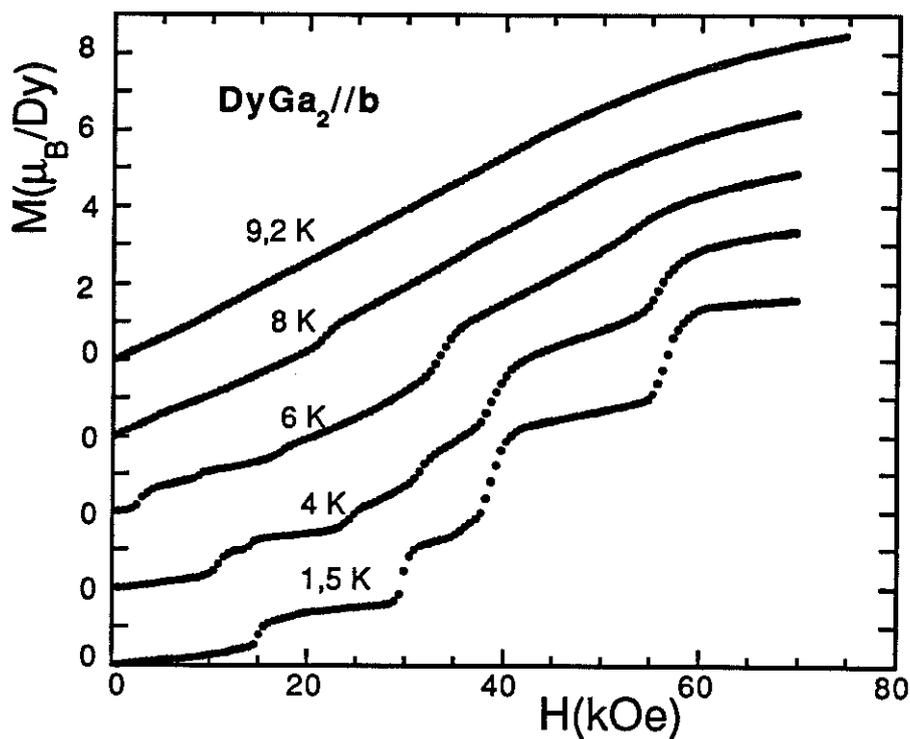


Figure 7.9 Variation isotherme de l'aimantation à différentes températures selon l'axe b.

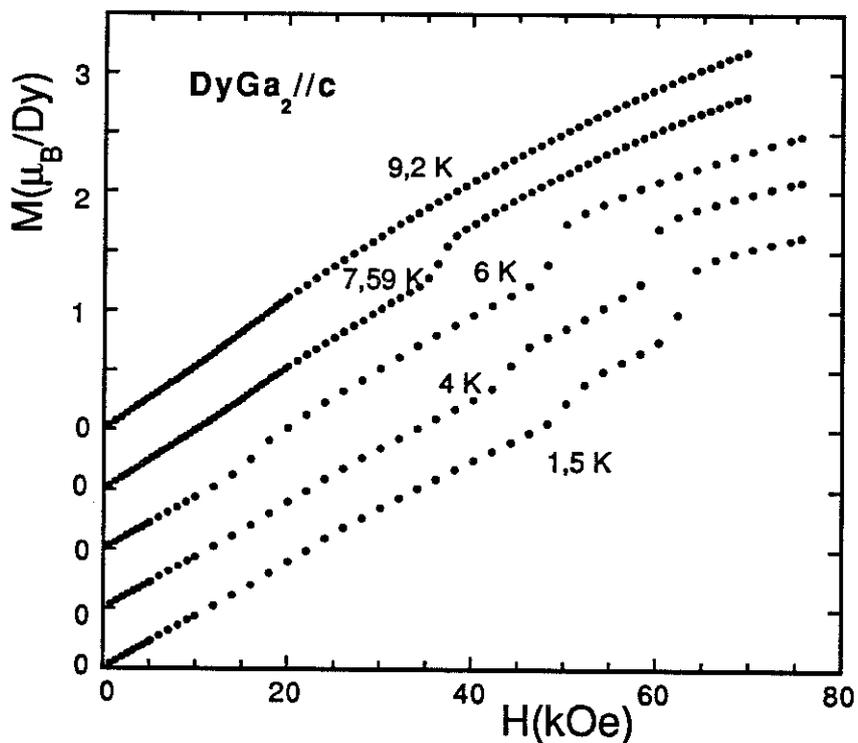


Figure 7.10 Variation isotherme de l'aimantation à différentes températures selon l'axe c.

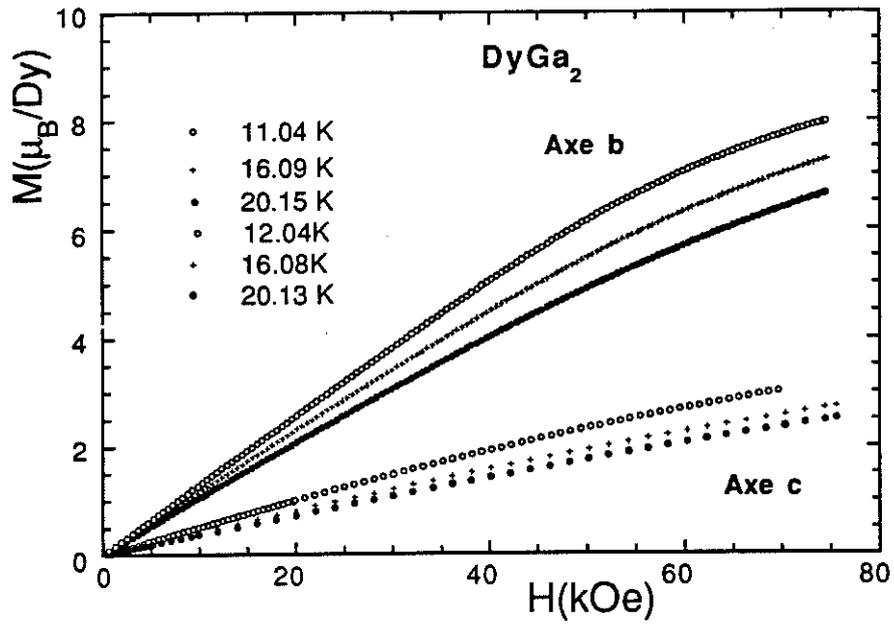


Figure 7.11 Variation isotherme de l'aimantation à 12, 16 et 20 K selon les axes b et c.

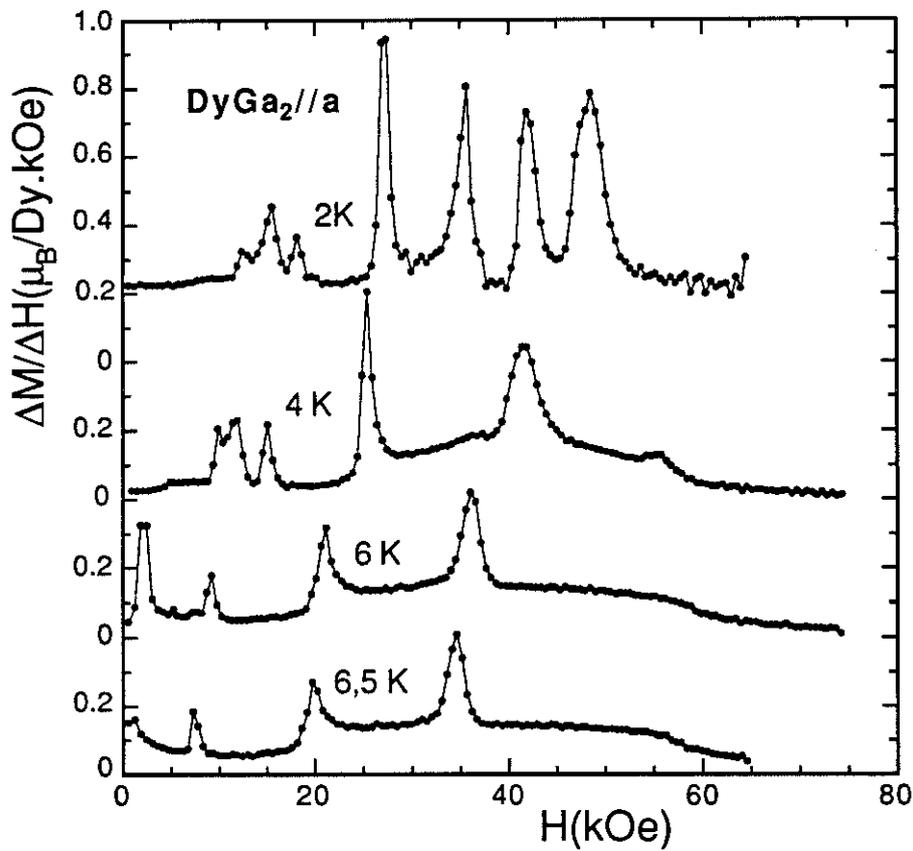


Figure 7.12 Dérivée  $dM/dH$  selon l'axe a à différentes températures.

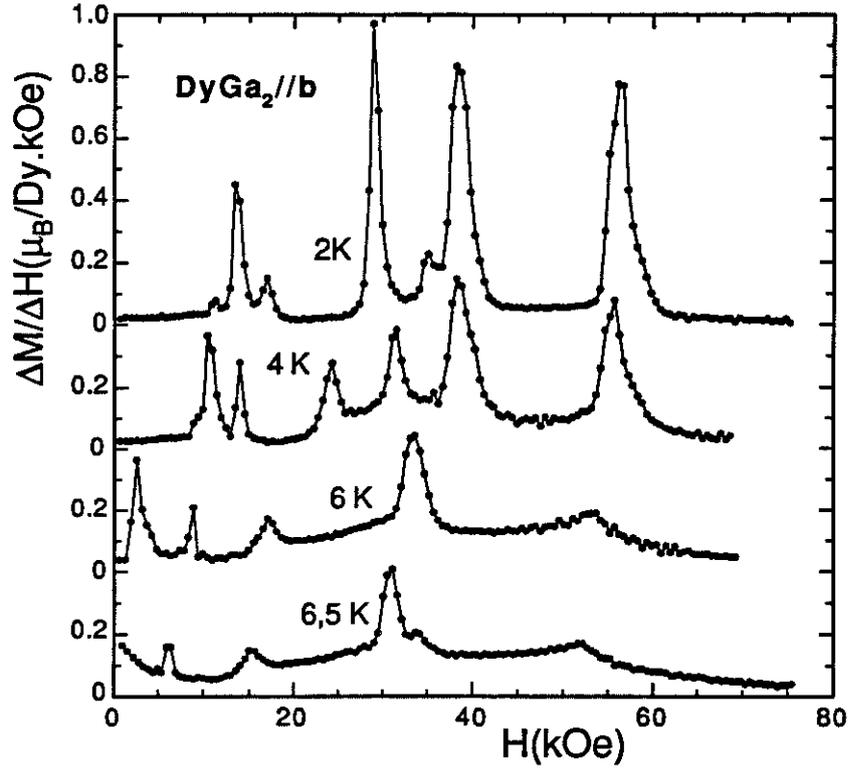


Figure 7.13 Dérivée  $dM/dH$  selon l'axe  $b$  à différentes températures.

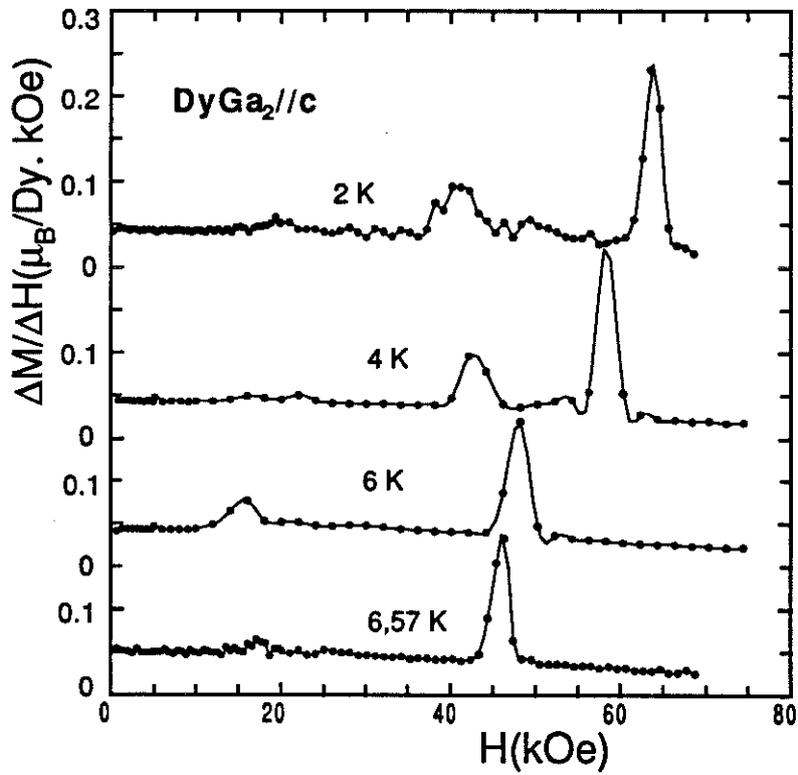


Figure 7.14 Dérivée  $dM/dH$  selon l'axe  $c$  à différentes températures.

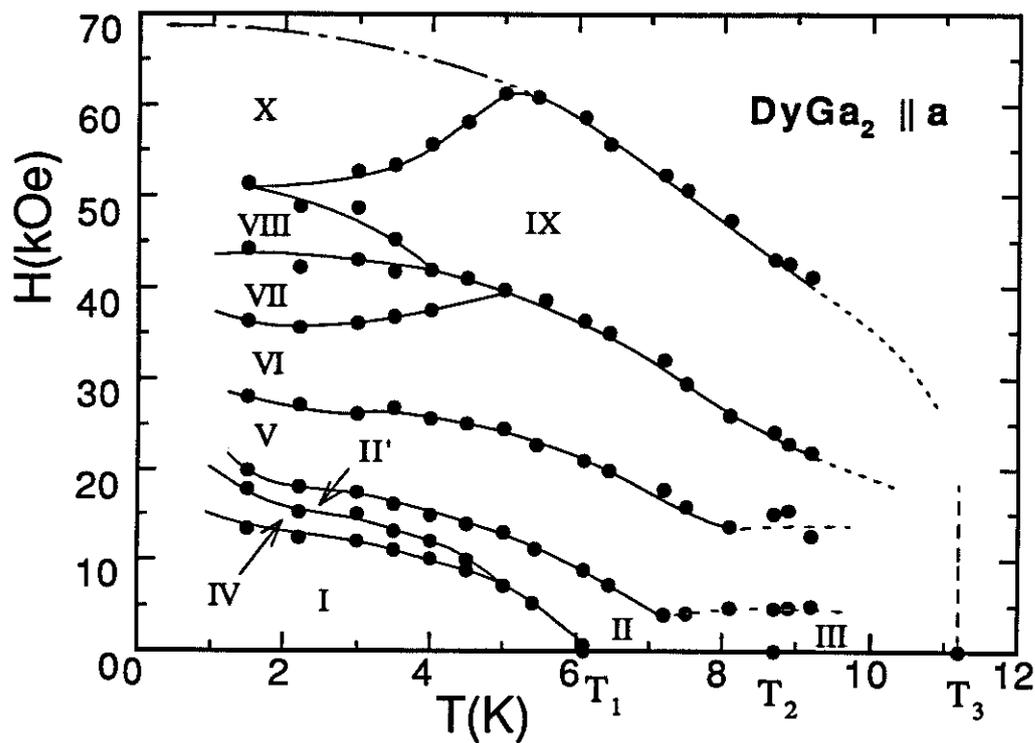


Figure 7.15 Diagramme de phase H-T selon l'axe a.

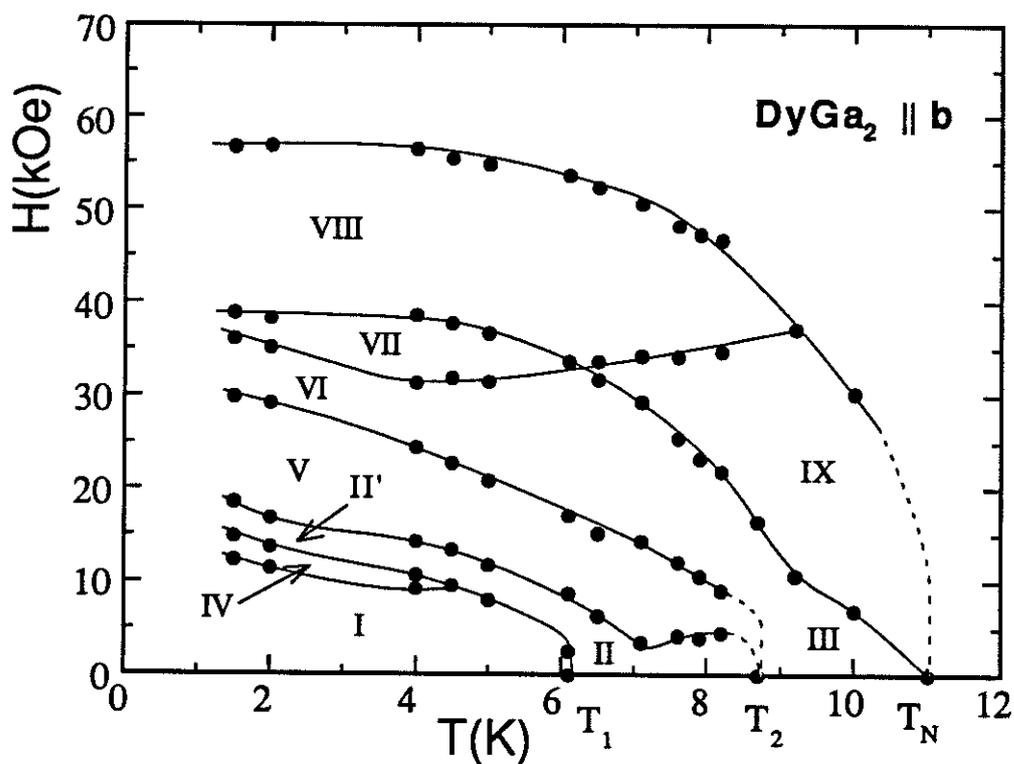


Figure 7.16 Diagramme de phase H-T selon l'axe b.

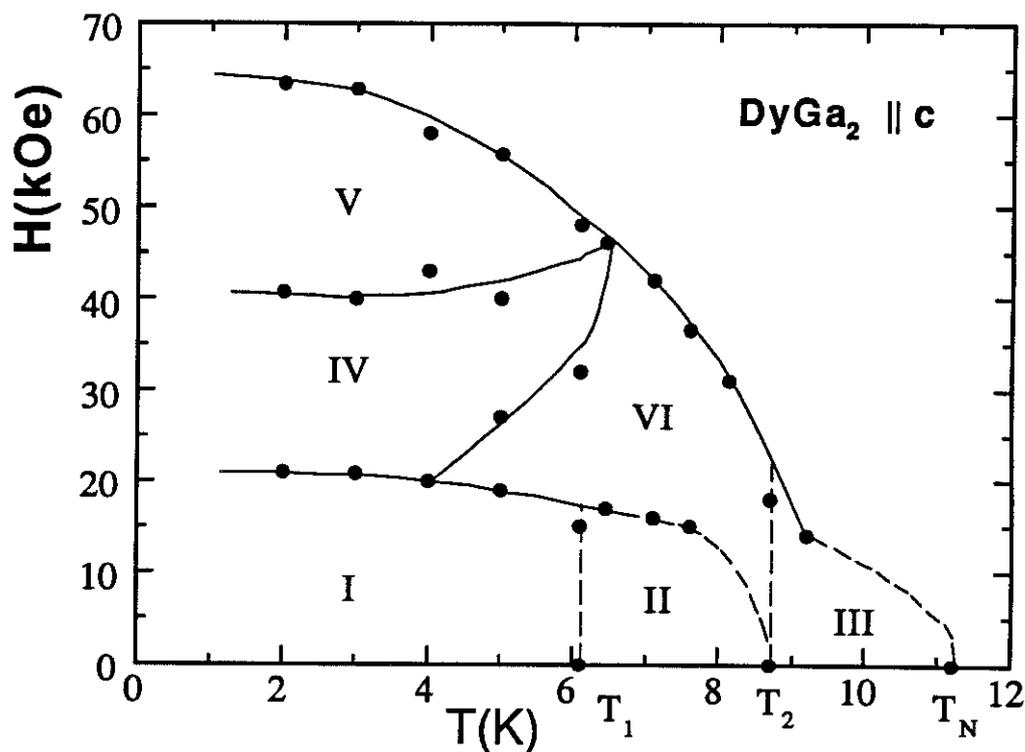


Figure 7.17 Diagramme de phase H-T selon l'axe c.

L'étude microscopique des nombreuses phases intermédiaires induites par le champ magnétique selon les différentes directions nécessite des expériences de diffraction neutroniques sous champ et sur un monocristal. Cependant à partir des structures sous champ étudiées sur un nombre croissant de monocristaux tels que  $HoAlGa$ <sup>[53]</sup> et  $PrGa_2$ <sup>[74]</sup> etc., les remarques suivantes peuvent être faites en ce qui concerne ces diagrammes de phase complexes : i) Un certain nombre de phases sont sans doute incommensurables, en particulier les phases II', V, VI et IX qui rejoignent ou semblent rejoindre les phases incommensurables modulées au-dessus de  $T_1$  en champ faible. ii) Selon a, à basse température la phase X dont on ne connaît pas la frontière supérieure, doit correspondre à une structure cantée ou en éventail faisant de part et d'autre de la direction du champ un angle au départ et qui diminue progressivement jusqu'à  $0^\circ$ .

### VII.3.3 Susceptibilité magnétique

Les susceptibilités en champ faible dans le domaine ordonné mesurées parallèlement et perpendiculairement à *c* (axe *a*) sont reportées sur la *figure 7.18*. Selon l'axe *a*, la transition à  $T_1 = 6,2$  K caractérisée par un pic particulièrement fort et étroit, sépare une susceptibilité faible à basse température d'une susceptibilité nettement plus forte au-dessus de  $T_1$ . Ce phénomène est très intéressant et peut être expliqué de la manière suivante: dans la phase commensurable à basse température ( $T < T_1$ ), l'anisotropie due au champ cristallin favorise la direction *b*. Le champ appliqué selon l'axe *a* incline légèrement les moments vers cette direction et crée une faible susceptibilité initiale. Dans la phase modulée entre  $T_1$  et  $T_2$ , un nombre notable d'ions Dy<sup>3+</sup> ont des moments magnétiques faibles ou pratiquement nuls dont la susceptibilité intrinsèque est beaucoup plus forte que celle des ions ayant un moment fort. La contribution des moments réduits conduit alors à une susceptibilité macroscopique plus forte qu'en-dessous de  $T_1$ . La hauteur particulièrement élevée du pic doit provenir des comportements critiques vers la transition. Par contre la transition à  $T_2$  est tout à fait différente. La susceptibilité selon l'axe *b* est tout à fait la même que celle selon l'axe *a*. Contrairement à la chaleur spécifique, la susceptibilité ne présente qu'une faible anomalie (léger minimum) car les deux phases modulées ont des susceptibilités similaires. Enfin le maximum de susceptibilité à  $T_N$  est à peine visible. Ainsi on comprend pourquoi avec une variation thermique de la susceptibilité aussi particulière, les premières études avaient conduit à confondre  $T_N$  avec  $T_1$ . La susceptibilité selon l'axe *b* est tout à fait similaire que celle de l'axe *a*.

Selon l'axe *c*, de difficile aimantation, la susceptibilité est très faible et ne présente pas de transition visible.

A partir des tracés de Arrott  $M^2$  vs  $H/M$ , nous avons déduit les variations thermiques des inverses des susceptibilités paramagnétiques  $\chi^{-1}(T)$  parallèlement et perpendiculairement à *c* (*figure 7.19*). La loi de Curie-Weiss est observée au-dessus de 100 K. Le moment effectif  $\mu_{\text{eff}} = 11,0 \mu_B/\text{Dy}$  est le même parallèlement et

perpendiculairement à c. Sa valeur est légèrement supérieure à la valeur théorique de l'ion Dy<sup>3+</sup> (10,6 μ<sub>B</sub>). Les températures de Curie paramagnétiques valent  $\theta_P^\perp = 9,6$  K et  $\theta_P^\parallel = -70$  K. A partir de ce décalage et de les formules 3.34 et 3.35, on peut estimer une valeur de  $B_2^0 = 0,92$  K.

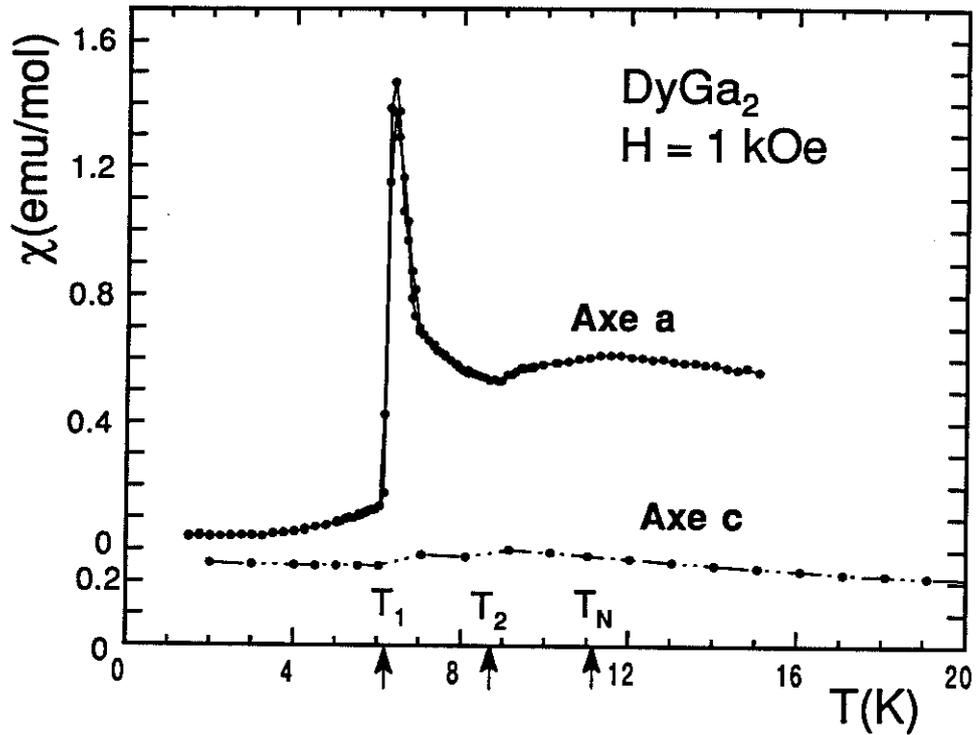


Figure 7.18 Variations thermiques des susceptibilités à basse température selon les axes a et c à H = 1 kOe.

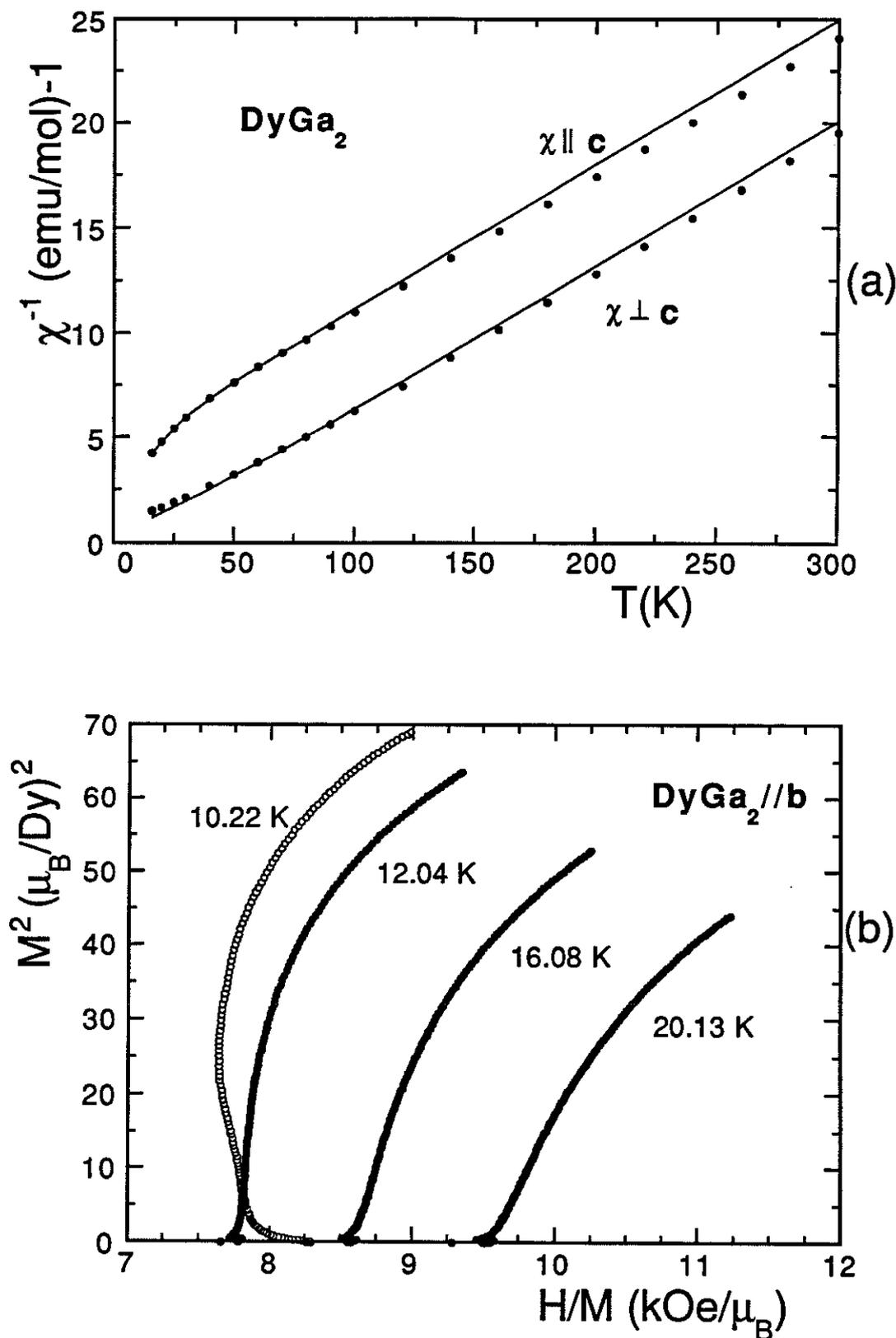


Figure 7.19 (a) Variations thermiques des inverses des susceptibilités paramagnétiques parallèle et perpendiculaire à l'axe  $c$  (les lignes continues sont les variations calculées après affinement des paramètres de champ cristallin). (b) Tracés de Arrott selon l'axe  $b$  à plusieurs températures au voisinage de  $T_N$ .

## VII.4 Détermination des paramètres de champ cristallin

### VII.4.1 Diffusion inélastique des neutrons

Comme pour le composé HoAlGa, les études de diffusion inélastique des neutrons ont été réalisées sur l'appareillage IN4 de l'ILL à Grenoble. Le Dysprosium a été partiellement substitué par de l'Yttrium afin de diminuer l'interaction magnétique entre les atomes de terre rare. Les mesures ont été effectuées sur le composé Dy<sub>0,5</sub>Y<sub>0,5</sub>Ga<sub>2</sub> dont la température d'ordre est de 6 K. Le composé YGa<sub>2</sub> a été également utilisé comme composé de référence pour soustraire la contribution de réseau. Les énergies incidentes utilisées sont 17,2 et 68,9 meV respectivement. Les spectres de Dy<sub>0,5</sub>Y<sub>0,5</sub>Ga<sub>2</sub> ont été enregistrés à des températures comprises entre 9 K et 60 K.

La *figure 7.21* présente les spectres totaux de Dy<sub>0,5</sub>Y<sub>0,5</sub>Ga<sub>2</sub> pour les deux énergies incidentes à différentes températures et à différents angles de diffusion. Trois transitions à  $\Delta_1 = 1,3$  meV,  $\Delta_2 = 2,7$  meV et  $\Delta_3 = 4,6$  meV sont observées sur les spectres avec  $E_0 = 17,2$  meV. L'amplitude de ces transitions diminue lorsque l'angle  $\theta$  augmente, ce sont donc des transitions magnétiques. Aucun transfert d'énergie clair n'est observée à partir des spectres à haute énergie incidente, mais seulement une large diffusion qui s'étend vers 17 meV. Par rapport au composé Ho<sub>0,25</sub>Y<sub>0,75</sub>AlGa la contribution de phonons de Dy<sub>0,5</sub>Y<sub>0,5</sub>Ga<sub>2</sub> n'est pas tout à fait négligeable même pour les spectres avec  $E_0 = 17,2$  meV. La contribution magnétique est obtenue en soustrayant la contribution de phonon déduite du spectre recueilli sur le composé non-magnétique YGa<sub>2</sub>. Le processus est la même que celui présenté au chapitre IV pour le composé Ho<sub>0,25</sub>Y<sub>0,75</sub>AlGa. Les spectres magnétiques obtenus sont reportés sur les *figures 7.21 et 7.22* pour la basse et la haute énergie incidente respectivement.

paramagnétiques à 16 K selon les trois axes sont comparés aux valeurs expérimentales sur les figures 7.19(a), 7.21, 7.22 et 7.23 respectivement. L'accord avec l'ensemble des expériences est satisfaisant à l'exception des valeurs relativement fortes de l'aimantation calculée dans le plan de base. Le schéma de champ cristallin ainsi que les principales transitions (les largeurs des flèches sont proportionnelles aux probabilités de transition entre les niveaux indiqués) sont représentés sur la figure 7.24. On constate que les transferts d'énergie  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  correspondent aux transitions  $\Gamma_8^{(1)} \rightarrow \Gamma_9^{(2)}$  et  $\Gamma_7^{(2)} \rightarrow \Gamma_9^{(2)}$  respectivement. Le troisième transfert  $\Delta_3$  correspond aux transitions  $\Gamma_7^{(1)} \rightarrow \Gamma_7^{(2)}$  et  $\Gamma_9^{(1)} \rightarrow \Gamma_7^{(1)}$  (figure 7.21). L'intensité du transfert  $\Delta_1$  diminue lorsque la température augmente car  $\Gamma_8^{(1)}$  est très près du fondamental, et qu'il est déjà peuplé à basse température. Au contraire, pour les deux autres transferts, les niveaux initiaux plus élevés seront peuplés lorsque la température augmente. Les transitions entre les niveaux proches du fondamental sont incluses dans le pic central élastique et ne sont pas indiquées.

L'entropie due au champ cristallin seul est reportée sur la figure 7.25. Au-dessus de  $T_N$ , la valeur supérieure de cette entropie calculée par rapport à l'entropie mesurée remet en question l'exactitude des paramètres de champ cristallin d'ordre 4 et 6 cités ci-dessus. Ces désaccords et les valeurs relativement fortes de l'aimantation calculée selon a et b semblent indiquer que le schéma de champ cristallin déduit préliminairement met en jeu trop de niveaux à basse température et favorise trop le plan de base par rapport à l'expérience. Des études plus approfondies sont nécessaires pour atteindre une meilleure solution.

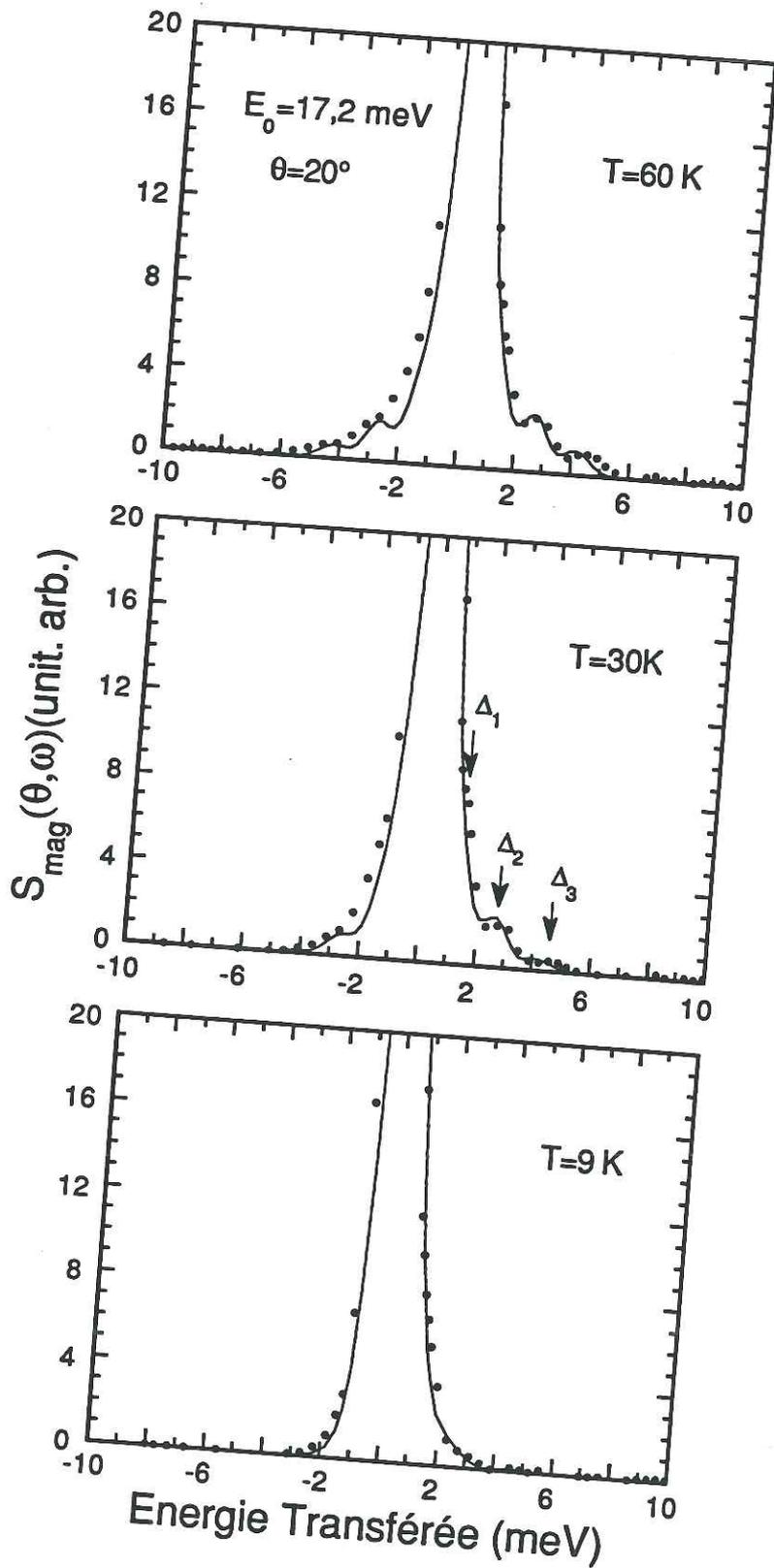


Figure 7.21 Spectres de diffusion magnétique expérimentaux (points) et calculés (lignes continues) de  $\text{Dy}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ga}_2$  à  $\theta = 20^\circ$  et à différentes températures avec  $E_0 = 17.2 \text{ meV}$ .

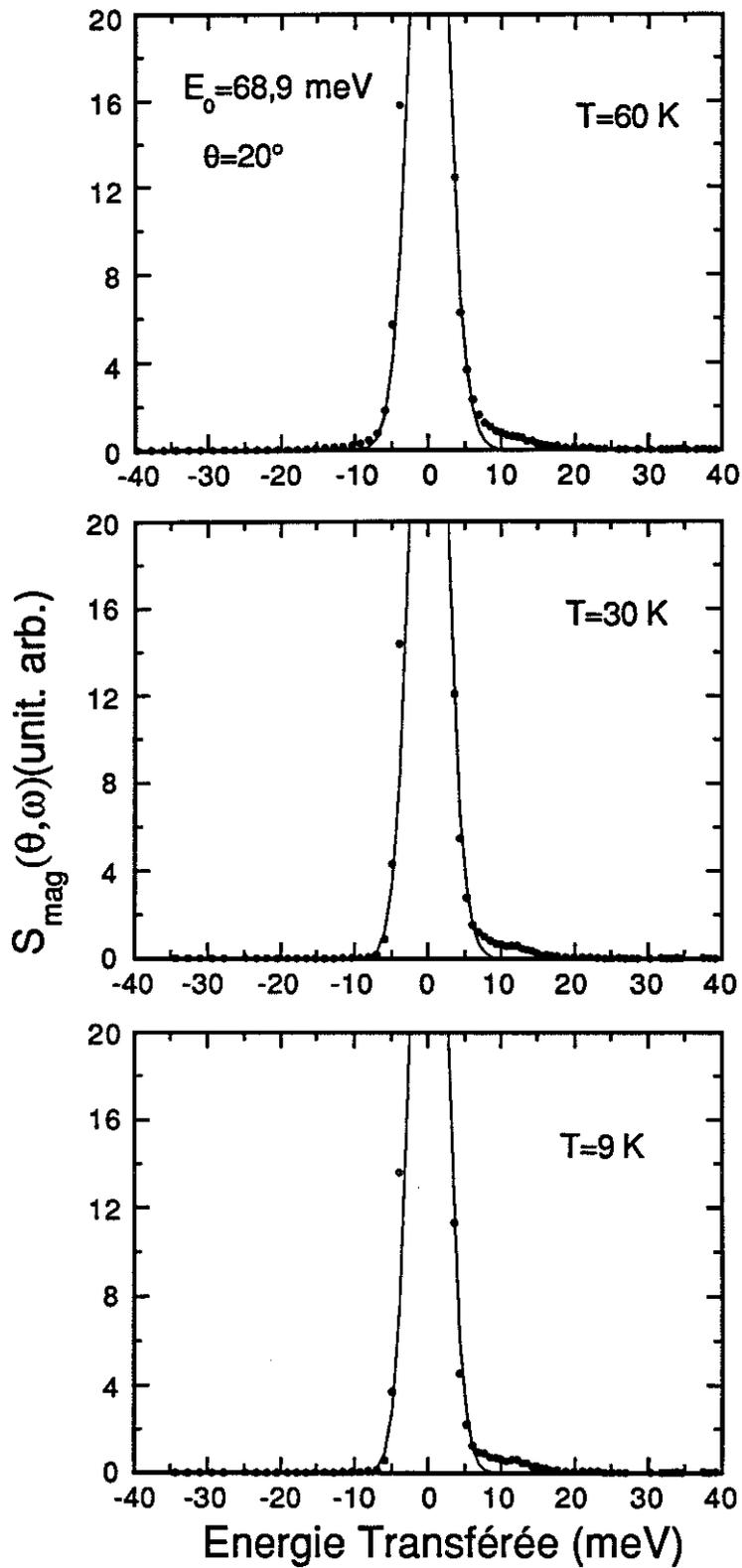


Figure 7.22 Spectres de diffusion magnétique expérimentaux (points) et calculés (lignes continues) de  $\text{Dy}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Ga}_2$  à  $\theta = 20^\circ$  et à différentes températures avec  $E_0 = 68.9$  meV.

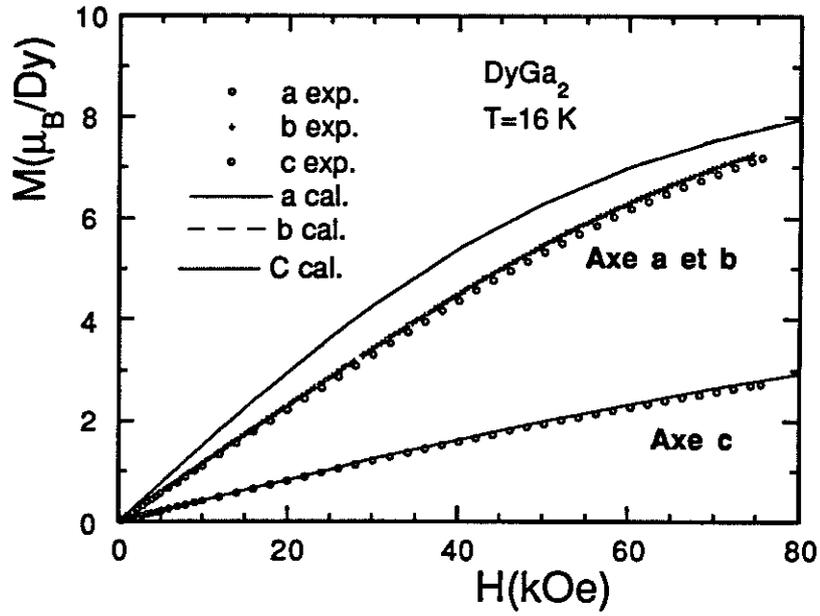


Figure 7.23 Courbes d'aimantation expérimentales et calculées (lignes continues) selon les trois axes à 16 K.

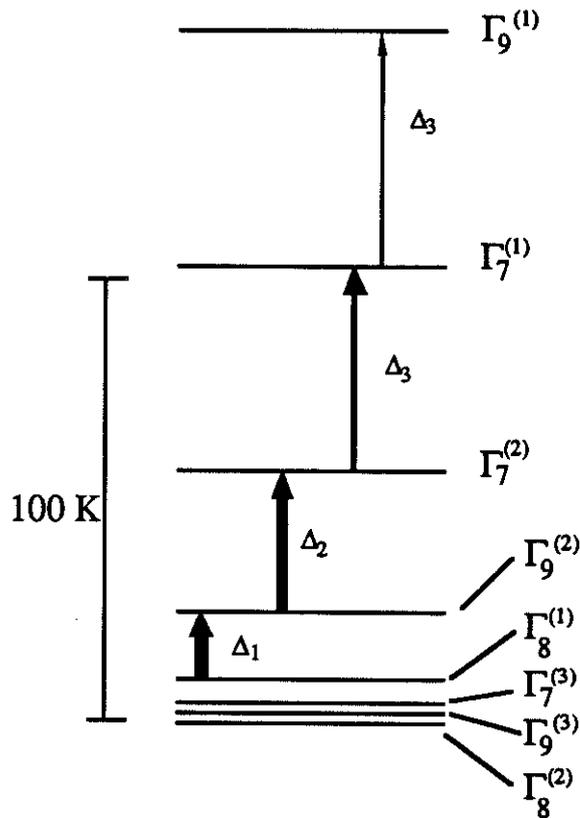


Figure 7.24 Schéma de champ cristallin proposé dans DyGa<sub>2</sub>. Les flèches représentent les principales transitions observées sur les spectres de diffusion inélastiques. Leur largeur est proportionnelle aux probabilités de transitions entre les niveaux correspondants.

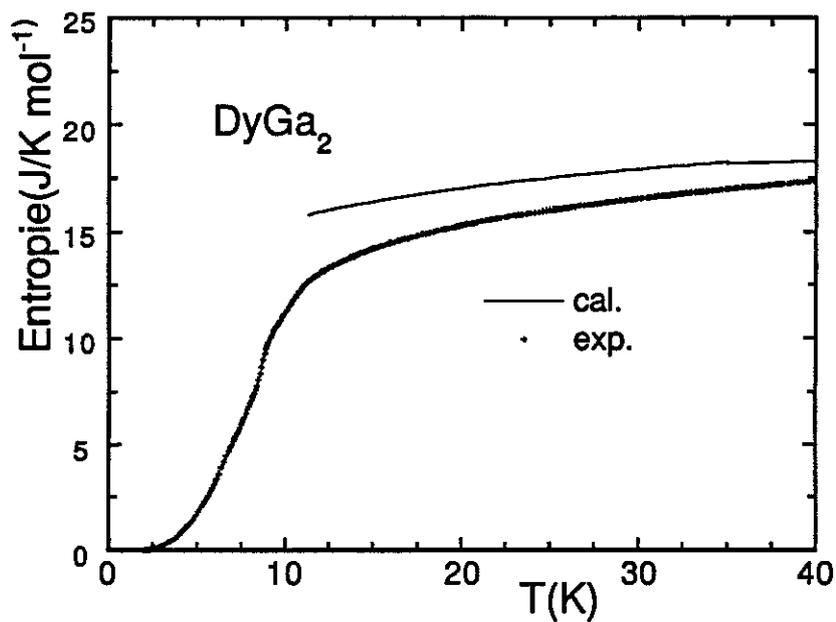


Figure 7.25 Entropie expérimentale et calculée (contribution de champ cristallin : ligne continue).

Tableau 7.4 Paramètres de champ cristallin proposés et principales caractéristiques de DyGa<sub>2</sub>.

Paramètre	Valeurs (K)
$B_2^0$	0,92
$B_4^0$	$1,18 \times 10^{-3}$
$B_6^0$	$-4,44 \times 10^{-6}$
$B_6^6$	$3,85 \times 10^{-5}$
$\theta^*$	-4,5
J(0)	-0,21
J(Q)	0,39
$T_1$	6,1
$T_2$	8,7
$T_N$	11,2

## VII.5 Discussion

Grâce à différentes techniques expérimentales nous avons pu mettre en évidence les propriétés magnétiques très originales du composé DyGa<sub>2</sub> associées à des diagrammes de phases complexes selon les différents axes de symétrie. En particulier trois phases magnétiques en champ nul apparaissent en-dessous de la température d'ordre  $T_N$ :

- i) La phase III est caractérisée par une modulation sinusoïdale longitudinale et incommensurable.
- ii) La phase II est caractérisée par une modulation transverse et incommensurable de même période.
- iii) La phase I est antiferromagnétique simple avec des moments qui gardent la même direction que dans la phase II.

Il est très important de noter que les températures de transitions entre ces différentes phases sont difficiles à déterminer à partir d'une seule technique expérimentale. En particulier, la température d'ordre est très peu prononcée sur la susceptibilité et la résistivité. C'est la raison pour laquelle les études antérieures<sup>[6-8]</sup> ont confondu la température de Néel avec  $T_1$  car l'anomalie de susceptibilité à cette température est très marquée. L'aspect le plus surprenant concerne  $T_2$  où il n'existe pas d'anomalie de résistivité et seulement un très léger minimum de la susceptibilité, alors qu'en général on s'attend à une anomalie plus prononcée. Au contraire la chaleur spécifique nous montre des anomalies aux trois températures de transitions; en particulier un pic très prononcé est observé à  $T_2$ . Dans le composé HoAlGa on se retrouve dans la situation inverse où aucune anomalie de chaleur spécifique n'est observée à la température de transition  $T_1$ . Les caractéristiques microscopiques des trois phases en champ nul de DyGa<sub>2</sub> ont pu être déterminées grâce à la diffraction neutronique. Les études antérieures ainsi que celles que nous avons menées montrent l'importance d'utiliser plusieurs techniques expérimentales pour déterminer les propriétés magnétiques de ce type de composés antiferromagnétiques.

Le signe de  $B_6^6$  conduit à l'axe  $b$  comme direction de facile aimantation dans le plan de base. C'est ce qui est observé expérimentalement en-dessous de  $T_2$ . Un calcul approximatif à partir de l'ensemble des paramètres de champ cristallin montre que, dans le domaine ordonné, l'entropie augmente plus rapidement avec la température selon l'axe  $a$  que selon l'axe  $b$  de sorte qu'à une température légèrement inférieure à  $T_N$  l'énergie libre est un peu plus faible selon  $a$  que selon  $b$ . Ce résultat permet de comprendre la rotation des moments à  $T_2$ . Ce changement de direction des moments peut également être favorisé par les effets magnétoélastiques à un ou deux-ions : ces effets, qui apparaissent lors de l'abaissement de symétrie en-dessous de  $T_N$ , sont associés aux interactions quadrupolaires et à la dépendance des interactions bilinéaires avec la déformation<sup>[75]</sup>.

La discussion faite dans le cas de  $HoGa_2$  quant au vecteur de propagation incommensurable juste en-dessous de  $T_N$  et à son évolution thermique, reste valable pour  $DyGa_2$ .

Le grand nombre de phases observées, en particulier quand le champ est appliqué dans le plan de base, n'est pas surprenant pour un composé uniaxial hexagonal de type  $X$ - $Y$  où des interactions antiferromagnétiques stabilisent des structures magnétiques frustrées. Trois mécanismes doivent probablement intervenir pendant les processus d'aimantation à basse température:

- i) d'une part les transitions magnétiques peuvent être associées à des changements de sous-réseaux magnétiques, c'est à dire à des changements de maille magnétique (avec ou sans changement du vecteur de propagation). Ce mécanisme est similaire à celui du composé antiferromagnétique à forte anisotropie uniaxiale  $ErGa_2$ <sup>[11]</sup> où le processus métamagnétique présente plusieurs sauts.
- ii) d'autre part, tout en gardant la même maille magnétique, certaines transitions peuvent correspondre à un changement de direction d'aimantation d'un ou de plusieurs sous-réseaux résultant de la compétition entre les interactions d'échange, l'interaction Zeeman

et l'énergie d'anisotropie, cette dernière favorisent les six directions d'aimantation équivalentes du plan de base (structures multiaxiales).

– iii) Enfin des modifications de la répartition en domaine en particulier en champ faible doivent également avoir lieu.

Des expériences de diffraction neutronique sous champ sur monocristal sont indispensables à la détermination des aspects microscopiques des diagrammes de phases complexes selon les trois axes *a*, *b* et *c* et à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors des processus métamagnétiques. Nous espérons entreprendre ce travail dans un avenir proche. Cependant en raison de la complexité des diagrammes de DyGa<sub>2</sub>, une telle étude va probablement prendre beaucoup de temps.

# Chapitre VIII

## **Discussion générale**



structures sont également colinéaires mais les moments sont dans le plan de base. Ils sont parallèles à l'axe  $b$  (ou l'un des deux autres axes équivalents) dans les deux phases à basse température et à l'axe  $a$  (ou l'un des deux autres axes équivalents) dans la phase à plus haute température pour  $DyGa_2$  et parallèles à l'axe  $a$  dans les deux phases de  $HoGa_2$ . Le changement de direction des moments entre  $HoGa_2$  et  $DyGa_2$  à basse température est tout à fait cohérente avec le changement de signe du coefficient multiplicatif de Stevens d'ordre six  $\gamma_J$  entre les ions  $Dy^{3+}$  et  $Ho^{3+}$ . Notons le changement de signe des paramètres de champ cristallin  $A_2^0$  et  $A_6^6$  entre les composés  $RAIGa$  et  $RGa_2$ .

Tableau 8.2 : Paramètres de champ cristallin et interactions d'échange des composés  $HoAlGa$ ,  $DyAlGa$ ,  $HoGa_2$  et  $DyGa_2$ . Les valeurs entre parenthèses doivent être considérés avec une certaine réserve car ils résultent d'une première analyse mais ne rendent pas compte de manière satisfaisante de certaines expériences.

Composé $B_1^m, A_1^m$ (K)	$HoAlGa$	$DyAlGa$	$HoGa_2$	$DyGa_2$
$B_2^0$	-0,272	-0,74	0,16	0,92
$B_4^0 \times 10^4$	-6,82	-12,1	( 11,8 )	( 11,8 )
$B_6^0 \times 10^5$	4,34	-3,48	( -2,52 )	( -0,444 )
$B_6^6 \times 10^4$	1,47	-1,18	( -1,74 )	( 0,385 )
$\langle 2 \rangle A_2^0$	122,4	116,55	-72,0	-144,9
$\langle 4 \rangle A_4^0$	20,48	20,44	( -35,44 )	( -19,93 )
$\langle 6 \rangle A_6^0$	-33,55	-33,62	( 19,48 )	( -4,289 )
$\langle 6 \rangle A_6^6$	-113,6	-114,0	( 134,5 )	( 37,20 )
$\theta^*$ (K)	-11,25	-13,0	( -1,18 )	( -4,5 )
$\theta(Q)$ (K)	19,2	23,4	( 7,92 )	( 8,26 )
$J(0)$ (K)	-0,47	-0,61	( -0,05 )	( -0,21 )
$J(Q)$ (K)	0,80	1,1	( 0,33 )	( 0,39 )

## VIII.2 Analyse des structures magnétiques en champ nul en terme d'interactions d'échange

Les différentes structures magnétiques peuvent être discutées en terme d'interactions d'échange, sachant que la direction des moments est principalement fixée par le champ cristallin. Il est pratique de distinguer l'arrangement à l'intérieur des plans hexagonaux (composante de  $Q$  dans le plan de base) et l'arrangement d'un plan à l'autre (composante de  $Q$  parallèle à  $c$ ). En première approximation, on peut faire le lien entre le vecteur de propagation et les interactions si l'on se restreint à celles qui ont lieu dans les plans et celles qui ont lieu entre les atomes le long d'une même direction parallèle à l'axe  $c$  (autrement dit on néglige les interactions entre atomes quand le vecteur qui les relie a des composantes le long de l'axe  $c$  et dans le plan de base).

### VIII.2.1 Interactions dans les plans

Le réseau bidimensionnel triangulaire a fait et continue de faire l'objet d'un grand nombre d'approches théoriques à l'aide de modèles plus ou moins simplifiés et plus ou moins réalistes. La liste de ces travaux est trop longue pour être reportée ici. On peut citer parmi les différentes études, des modèles se limitant à l'état fondamental, d'autres s'intéressant également aux effets thermiques, des modèles de type Ising, de type X-Y. Parmi les méthodes utilisées on peut faire mention de la méthode du *champ moyen* qui fait intervenir l'interaction entre premiers voisins seulement ou s'étendant jusqu'aux deuxièmes voisins (ANNNI : Axial Next-Nearest Neighbor Ising model)<sup>[58, 76, 77]</sup> et même troisièmes voisins, les calculs de type *Monte Carlo*<sup>[59, 78, 79]</sup>, la méthode de la *variation des amas*<sup>[80]</sup>... Parmi tous ces modèles, l'approche de Bertaut<sup>[56]</sup> prenant en compte les interactions entre les deux premiers voisins et plus récemment l'approche de Rastelli<sup>[57]</sup> que nous avons généralisée<sup>[60]</sup> et qui prend en compte les troisièmes voisins semblent les plus appropriées pour discuter les propriétés magnétiques des  $RGa_2$ .

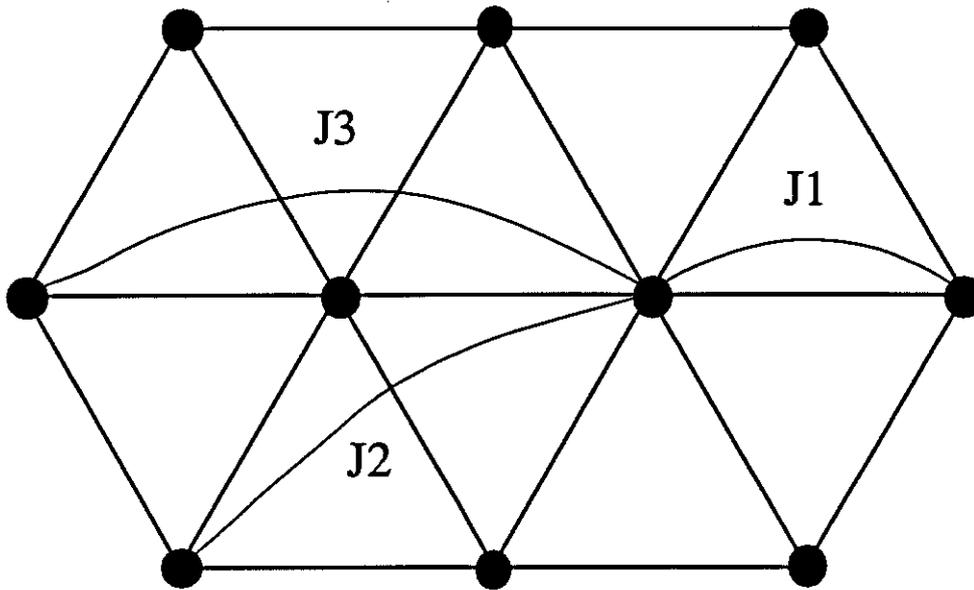


Figure 8.1 Interactions d'échange entre premiers, deuxièmes et troisièmes voisins dans un réseau hexagonal.

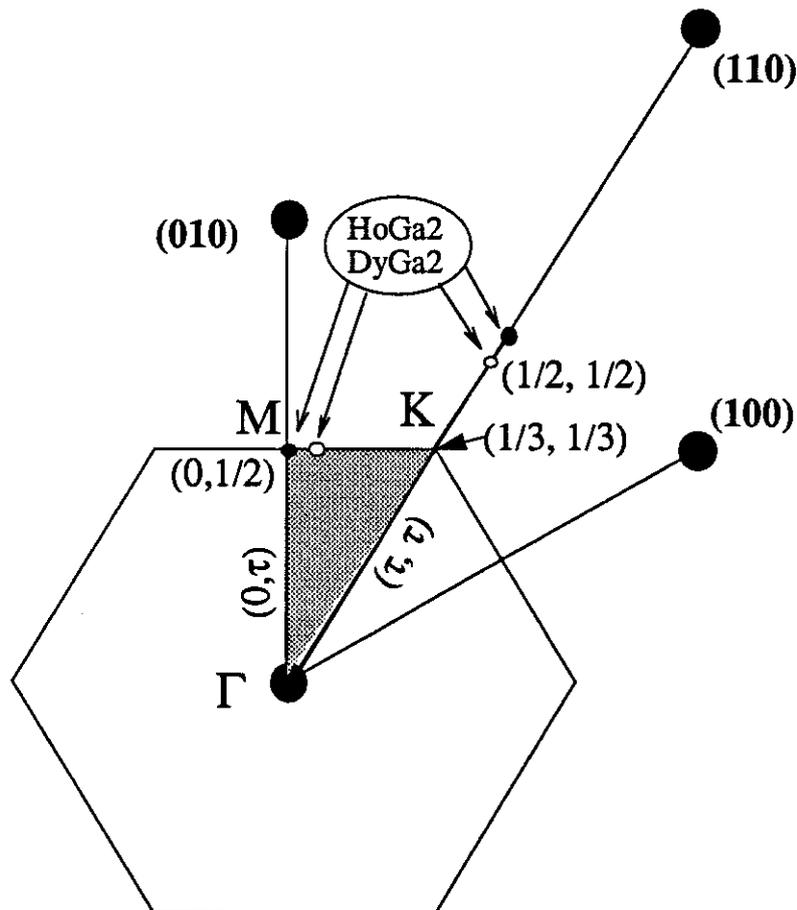
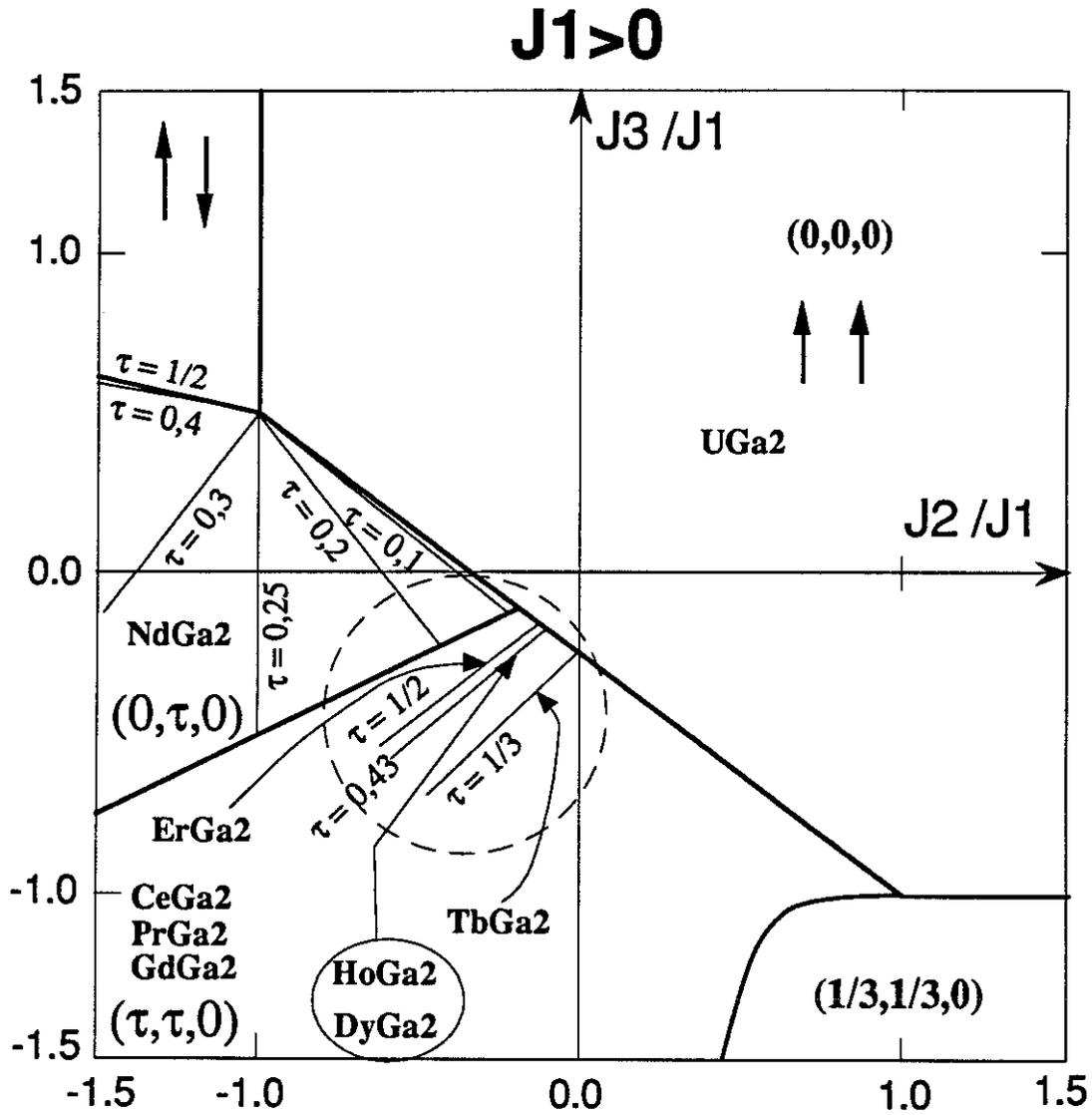


Figure 8.2 Réseau réciproque et première zone de Brillouin . Notons que le point  $(1/2, 1/2)$  en dehors de la première zone de Brillouin est équivalent au point M  $(0, 1/2)$  en bord de zone. La ligne  $K \rightarrow (1/2, 1/2)$  est équivalente à la ligne KM.

En considérant les interactions entre premiers, deuxièmes et troisièmes voisins  $J_1$ ,  $J_2$  et  $J_3$  respectivement (*figure 8.1*), cette méthode consiste à regarder le domaine de stabilité des différents arrangements mono- $\mathbf{Q}$ , associés à n'importe quel point du triangle  $\Gamma\text{KM}$  de la première zone de Brillouin (*figure 8.2*). On définit ainsi les vecteurs de propagation  $\mathbf{Q}$  du plan de base qui rendent  $J(\mathbf{q})$  maximum, valeur de  $\mathbf{Q}$  que l'on peut alors comparer à celles observées juste en-dessous de  $T_N$ . Les *figures 8.3(a)* et *8.3(b)* donnent pour  $J_1 > 0$  et  $J_1 < 0$  les différents vecteurs de propagation que l'on peut attendre dans l'espace  $j_2 = J_2/J_1$  et  $j_3 = J_3/J_1$ .

De la comparaison entre ces diagrammes et les structures à  $T_N$  des  $\text{RGa}_2$  et  $\text{RAlGa}$  on peut tirer les conclusions suivantes :

- i) La plupart des arrangements permis sont observés dans les  $\text{RGa}_2$  et  $\text{RAlGa}$ .
- ii) L'existence de vecteurs de propagation incommensurables de type  $(\tau, \tau, 0)$  avec  $\tau = 0,43$  dans  $\text{DyGa}_2$  et  $\text{HoGa}_2$  résulte d'interactions positives entre premiers voisins ( $J_1 > 0$ ) et négatives entre deuxièmes ( $J_2 < 0$ ) et troisièmes voisins ( $J_3 < 0$ ).
- iii) Le vecteur de type  $(1/3, 1/3)$  de  $\text{HoAlGa}$  et  $\text{DyAlGa}$  n'est pas très restrictif au niveau des interactions. Comme  $J_3$  et  $J_2$  sont vraisemblablement plus petits que  $J_1$ , on doit se trouver dans le cas de la *figure 8.3(b)* tel que  $J_1 < 0$ . A la différence des  $\text{RGa}_2$ , il n'est pas nécessaire de faire appel à l'interaction entre troisièmes voisins pour stabiliser une telle structure.
- iv) Les composés  $\text{TbGa}_2$  et  $\text{ErGa}_2$  n'appartiennent sans doute pas au cas  $J_1 < 0$  (*figure 8.3(b)*) mais plutôt au cas  $J_1 > 0$  pour des raisons de continuité avec les autres composés de la même série. Notons que  $J_1$  est positif pour les  $\text{RGa}_2$  et négatif dans le cas des  $\text{RAlGa}$ . Compte tenu du signe de  $J_1$  pour les  $\text{RGa}_2$ , il est nécessaire de faire appel à des interactions négatives allant au moins jusqu'aux deuxième voisin ( $J_2$ ) pour expliquer les structures frustrées.



(a)

Figure 8.3(a) Zones de stabilité des différents vecteurs de propagation dans l'espace  $j_2$  et  $j_3$  pour  $J_1 > 0$ . Dans la zone  $(0, \tau, 0)$  et  $(\tau, \tau, 0)$  nous avons tracé quelques lignes d'égales valeurs de  $\tau$ , en particulier celles observées dans  $DyGa_2$ ,  $HoGa_2$ ,  $ErGa_2$  et  $TbGa_2$ . Tous les  $RGa_2$  se trouvent sans doute à l'intérieur du cercle en trait discontinu.

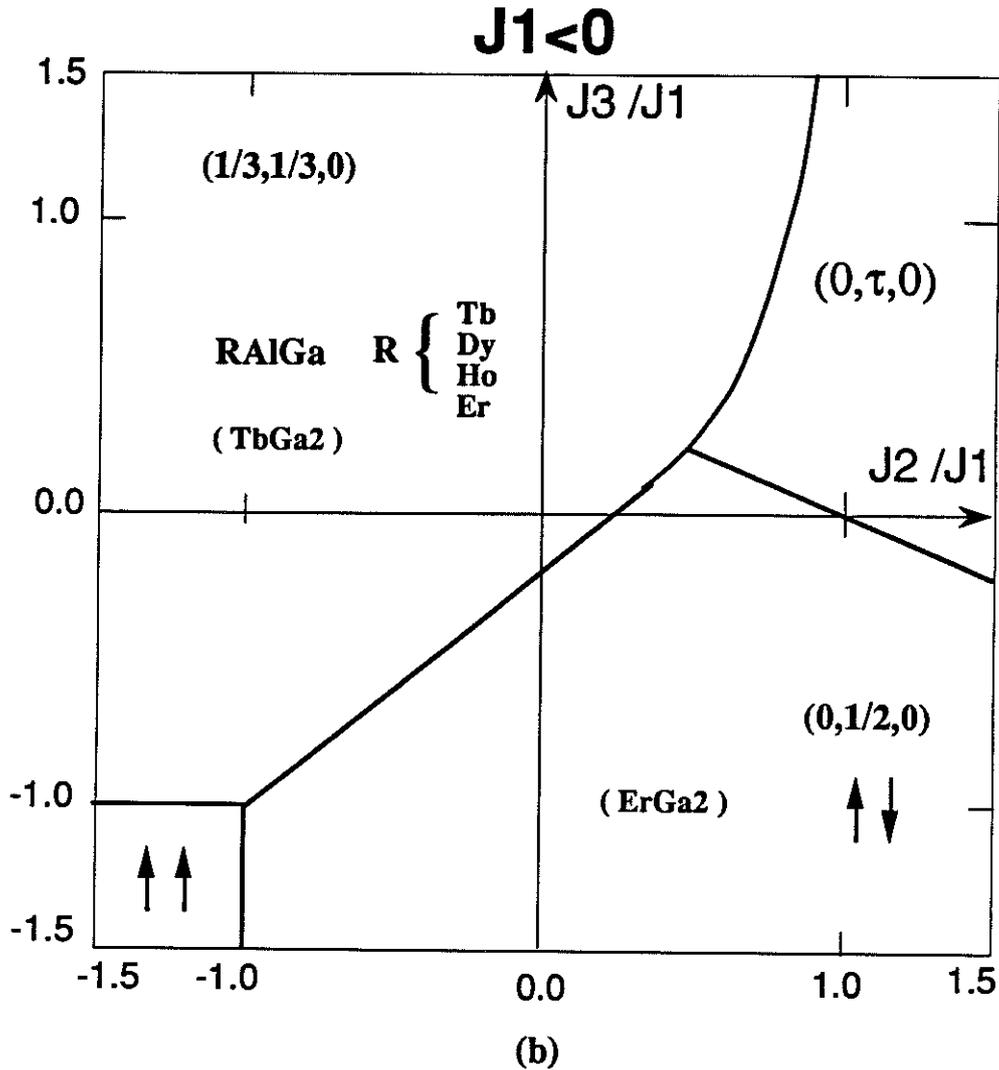


Figure 8.3(b) Zones de stabilité des différents vecteurs de propagation dans l'espace  $j_2$  et  $j_3$  pour  $J_1 < 0$ .

### VIII.2.2 Interactions le long de l'axe c

Dans un modèle faisant intervenir les interactions d'échange  $J_1$  et  $J_2$  entre moments premiers et seconds voisins le long de l'axe c on obtient le diagramme de phase classique reporté sur la figure 8.4 où la valeur  $\tau_z$  dans la phase incommensurable est donnée par :  $\cos(2\pi\tau_z) = -\frac{J_1}{4J_2}$ . En comparant ce diagramme avec les valeurs de  $\tau_z$  près de  $T_N$  des composés étudiés on peut conclure que :

Tableau 8.3 Mise en évidence des différences entre les RAlGa et RGa<sub>2</sub> (R = Dy et Ho) en ce qui concerne les interactions d'échange et l'anisotropie.

	RAlGa	RGa <sub>2</sub>
A <sub>0;2</sub>	+	-
A <sub>6;6</sub>	-	+
J <sub>1</sub>	-	+
J <sub>2</sub>	?	-
J <sub>3</sub>	?	-
J' <sub>1</sub>	-	+
J' <sub>2</sub>	J' <sub>2</sub> ≈ J' <sub>1</sub> /4	J' <sub>2</sub> ≥ -J' <sub>1</sub> /4

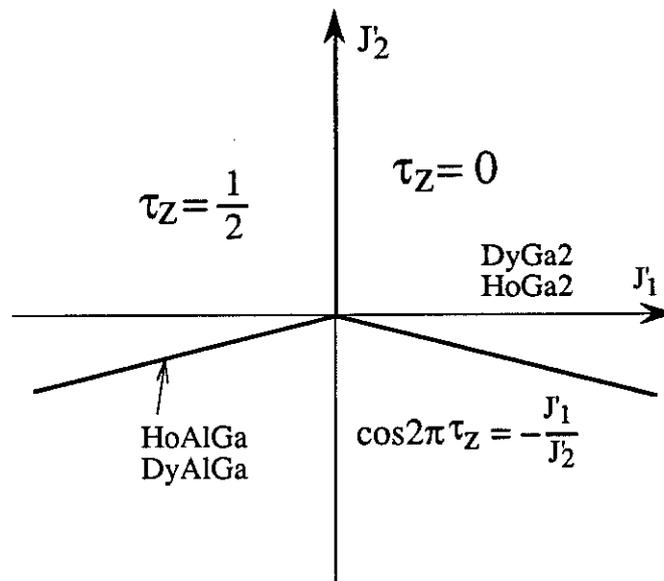


Figure 8.4 Stabilité de la composante du vecteur de propagation le long de l'axe *c* dans l'espace  $J_1$  et  $J_2$ .  $\tau_z = 0$  dans le cas de  $\text{HoGa}_2$  et  $\text{DyGa}_2$ .  $\tau_z = 1/2$  dans le cas de  $\text{HoAlGa}$  et  $\text{DyAlGa}$  qui se trouvent pratiquement sur la ligne  $J_2 = J_1/4$  ( $J_1 < 0$ ).

- i) Dans  $\text{HoGa}_2$  et  $\text{DyGa}_2$   $J_1 > 0$  et  $J_2 > -J_1/4$  (vraisemblablement  $|J_2| < J_1/4$ ).
- ii) Au contraire dans  $\text{HoAlGa}$  et  $\text{DyAlGa}$  on a  $J_1 < 0$  et  $J_2 \approx J_1/4$ .

Comme le montre le *tableau 8.3*, des différences fondamentales existent entre les  $\text{RGa}_2$  et le  $\text{RAlGa}$  aussi bien au niveau des interactions d'échange que de l'anisotropie due au champ cristallin. Cette évolution provient du changement de la structure électronique. Ce

changement n'est pas associé au remplissage de la bande d'électron (le Gallium et l'Aluminium étant tous les deux trivalents) mais à l'évolution de la structure de bande due aux variations des paramètres de maille en particulier du rapport  $c/a$  (voir *tableau 1.1*) provoquées par le remplacement du Gallium par l'Aluminium.

Dans de nombreux composés intermétalliques à base de terres rares la frustration des interactions oscillantes et à longue portée donne lieu à des structures magnétiques incommensurables à  $T_N$ . Dans HoAlGa c'est  $\tau_z$  qui vient se piéger sur  $1/2$  alors que dans DyGa<sub>2</sub> et HoGa<sub>2</sub> c'est dans le plan de base que l'extrémité du vecteur de propagation vient coïncider avec  $M$  (*figure 8.2*). Comme on l'a déjà mentionné le vecteur de propagation  $Q$  associé, est celui pour lequel  $J(q)$  est maximum. Ici, comme dans un très grand nombre de cas, le vecteur de propagation évolue, souvent de manière discontinue et parfois en plusieurs étapes (escalier du diable) vers un vecteur de propagation simple  $Q_0$  (souvent de type 0 ou  $1/2$ ) proche du vecteur incommensurable à  $T_N$ . Cette évolution ne provient pas d'une évolution thermique des interactions d'échange mais du fait que les moments magnétiques (si comme c'est le cas le plus fréquent le fondamental en l'absence de champ moléculaire et/ou appliqué est magnétique) sont tous maximum à basse température alors que le champ moléculaire reste modulé (voir la formule (3.43) et la *figure 3.3*). Bien que  $J(Q_0)$  soit plus faible que  $J(Q)$ , avec le premier vecteur tous les moments voient le même champ moléculaire alors qu'avec le second vecteur les moments voient un champ dont la valeur maximale est supérieure au précédent mais dont la modulation fait que beaucoup de moments voient un champ faible de sorte que l'énergie moyenne est plus élevée que dans le cas commensurable. Signalons que lorsque le fondamental est un singulet non-magnétique la structure modulée peut rester stable jusqu'à 0 K comme dans PrNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>[43]</sup>. C'est la compétition entre l'incommensurabilité (à haute température ou qui tend à être induite par le champ à basse température) et commensurabilité (à basse température et en champ nul) qui conduit à des phases chaotiques, phases que nous avons mises en évidence dans HoAlGa.

Revenons sur la valeur de  $\tau_z$  dans les RAlGa étudiés. Dans HoAlGa les valeurs de  $J'_1$  et  $J'_2$  sont telles que  $J'_2 = 0,252J'_1$  alors que dans DyAlGa on se trouve sur la frontière  $J'_2 = 0,25J'_1$  (ou légèrement au-dessus) qui sépare la zone  $\tau_z = 1/2$  de la zone  $\tau_z$  quelconque. Bien que le modèle soit simplifié on peut conclure que les interactions dans ces deux composés sont très voisines. Il en résulte des propriétés très semblables (structures basse température avec ou sans champ). Cependant la faible différence des interactions conduit à des différences fondamentales entre ces deux composés à savoir l'absence de température de transition  $T_I$  et l'existence d'un point critique dans DyAlGa dont le vecteur de propagation est simple et commensurable dès  $T_N$ .

### VIII.3 Effets du champ et diagrammes de phases complexes

Bien que l'on connaisse un grand nombre de systèmes présentant différentes phases en fonction de la température et du champ, le nombre de composés dont on a déterminé les aspects microscopiques de ces diagrammes de phases complexes pour  $H \neq 0$  est encore limité à l'heure actuelle. Un certain nombre de modèles ont vu le jour afin d'interpréter les diagrammes observés, en particulier l'évolution thermique des structures en champ nul et les processus métamagnétiques à basse température. Parmi ces modèles citons celui du champ moyen incommensurable<sup>[41, 42]</sup> qui malgré ses imperfections et son incapacité à rendre compte quantitativement de phénomènes observés a permis de rendre compte de l'existence des différentes structures observées dans quelques composés tel que CeSb<sup>[81]</sup>, CeBi<sup>[82]</sup> et PrCo<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>[65]</sup>. Le modèle développé au Laboratoire depuis plusieurs années nous a permis une analyse quantitative tout à fait satisfaisante dans le domaine ordonné magnétiquement. Il est important de noter que ce modèle, en n'utilisant que des paramètres (champ cristallin plus interactions d'échanges) déterminés dans le domaine paramagnétique et s'appuyant sur la connaissance du vecteur de propagation à  $T_N$ , a permis l'analyse la plus satisfaisante menée à ce jour dans ce type

de systèmes complexes. Ce modèle CMP n'a pu être appliqué dans les autres composés DyAlGa, HoGa<sub>2</sub> et DyGa<sub>2</sub> en raison de l'absence de paramètres de champ cristallin sûrs.

Une analyse encore plus complète du diagramme de phase de HoAlGa, en particulier en ce qui concerne la première phase induite sous champ à basse température, devrait être possible lorsque le modèle CMP sera étendu au cas de plusieurs vecteurs de propagation non colinéaires. Il en résultera bien sûr des temps de calculs nettement plus longs. Il est important de noter que l'ensemble des propriétés magnétiques est remarquablement décrit en ne considérant que  $J(Q)$  (et  $J(0)$  sous champ). On peut donc considérer que la description du champ moléculaire à l'aide d'une modulation sinusoidale consiste une bonne approximation.

Il reste à éclaircir le problème de l'hystérésis des processus d'aimantation à basse température. Les défauts peuvent être invoqués pour expliquer la faiblesse des hystérésis observées à des températures suffisamment basses pour que les fluctuations thermiques soient négligeables, mais d'autres mécanismes ne seraient-ils pas responsables du franchissement des barrières de potentiel entre les différentes phases ?

# Conclusion



# Conclusion

Les études expérimentales ainsi que les analyses quantitatives nous ont permis de mettre en évidence les propriétés magnétiques complexes de quelques composés hexagonaux à base de terres rares  $RAiGa$  et  $RGa_2$  avec  $R = Ho$  et  $Dy$ . La détermination des aspects macroscopiques et microscopiques des diagrammes de phases complexes résultant de la **frustration** des interactions magnétiques a pu être réalisée grâce à l'utilisation de méthodes expérimentales variées.

Des structures modulées en amplitudes sont observées juste en-dessous de  $T_N$  dans les quatre composés. Ces structures, dont les vecteurs de propagation  $Q$  correspondent aux maximum de  $J(q)$ , deviennent toutes antiferromagnétiques simples à moments égaux à basse température. Ce changement de structure donne lieu à une transition d'un vecteur de propagation incommensurable vers un vecteur de propagation commensurable dans les composés  $HoAlGa$ ,  $HoGa_2$  et  $DyGa_2$ . Dans  $DyAlGa$ , où  $Q$  est commensurable (à courte période) à toute température, l'évolution ("squaring") est progressive.

Les processus métamagnétiques présentent des transitions à sauts multiples dans tous les composés étudiés. Il en résulte des diagrammes de phase *champ-température* complexes dont les aspects microscopiques ont été déterminés par diffraction neutronique sous champ sur monocristal dans le composé de type Ising  $HoAlGa$ . La compétition entre **commensurabilité** et **incommensurabilité** fait apparaître dans ces systèmes frustrés des phases **chaotiques** en champ fort et à basse température comme le montre le diagramme de phase de  $HoAlGa$  (phase IV). Dans  $DyAlGa$ , qui présente de grandes similitudes avec  $HoAlGa$  la faible différence des interactions d'échange, qui impose une commensurabilité indépendante de la température, conduit à un diagramme de phase original caractérisé par l'existence d'un **point critique** où se rejoignent la phase modulée haute température (phase mère I) et deux phases (filles) basse température à

## Conclusion

---

moments égaux et différentes, l'une en champ faible (phase I') et l'autre en champ plus fort (phase I''). Les systèmes de type X-Y présentent des diagrammes de phases *H-T* encore plus complexes comme le montre DyGa<sub>2</sub> dont les aspects microscopiques sont sans doute encore plus riches et plus intéressants.

Un modèle développé récemment au Laboratoire a permis, en l'appliquant au cas de HoAlGa, l'analyse la plus poussée et la plus satisfaisante effectuée à ce jour sur des systèmes de ce type. L'aspect le plus remarquable est que ce modèle, qui n'utilise que des paramètres déterminés à  $T_N$  et au-dessus de  $T_N$ , peut prévoir les comportements complexes observés à basse température. Signalons qu'une telle analyse ne peut être effectuée que sur des composés dont on a acquis une connaissance approfondie des structures magnétiques des différentes phases, des paramètres de champ cristallin, de  $J(Q)$  et de  $J(0)$ .

Une analyse phénoménologique des différentes structures observées nous a permis de préciser les principales caractéristiques des interactions d'échange et de l'anisotropie de champ cristallin, et de mettre en évidence l'importance des changements produits par la substitution du Gallium par l'Aluminium dans les composés RGa<sub>2</sub>.

L'étude microscopique du diagramme de phase du composé DyGa<sub>2</sub> de type X-Y est un des objectifs futurs. Grâce à la diffraction des neutrons sous champ et sur monocristal nous comptons préciser les nombreuses transitions sous champ qui doivent mettre en jeu des effets de domaines (domaines Q et domaines S), des "spin flip" et des "spin slip", et faire apparaître des arrangements non colinéaires. Une détermination plus précise des paramètres de champ cristallin et l'extension du modèle à ce type d'arrangement devrait permettre de décrire le diagramme de phase observé et de comprendre les mécanismes en jeu.

# Références



# Références

- [1] S. P. Yatsenko, A. A. Semyannikov, B. G. Semenov et K. A. Chuntonov, *JLCM*, **64** (1979) 185.
- [2] A. Raman, *Z. für Metallk.*, **58** (1967) 179.
- [3] A. E. Dwight, "The Rare Earth in Modern Science and Technology", (Plenum, New York) (1980) p39.
- [4] M. Doukouré, D. Gignoux et F. Sayetat, *Solid State Communications*, **58** (1986) 713.
- [5] K. Girgis et P. Fischer, *Journal de Physique. Colloque C5*, **40** (1979) 159.
- [6] B. Barbara, C. Bècle et E. Siaud, *J. Physique*, **C1-32** (1971) 1126.
- [7] T. H. Tsai, J. A. Gerber, J. W. Weymouth et D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys*, **49** (1978) 1507.
- [8] T. Tsai et D. Sellmyer, *Phys. Rev. B*, **20** (1979) 4577.
- [9] H. Asmat, D. Gignoux et R. Lemaire, "Physica", **86-88B**, 185, (1976).
- [10] H. Asmat et D. Gignoux, dans "Inst. Phys. Conf. Ser.", ed. (1978) p286.
- [11] M. Doukouré et D. Gignoux, *J. Magn. Magn. Mat.*, **30** (1982) 111.
- [12] M. Bouvier, P. Lethuillier et D. Schmitt, *Phys. Rev. , B* **43** (1991) 13137.
- [13] J. A. Hofmann, A. Paskin, K. J. Tauer et R. J. Weiss, *J. Phys. Chem. Solids*, **1** (1956) 45.
- [14] W. Marshall et S. W. Lovesey, "Theory of Thermal Neutron Scattering", (Oxford University Press, Oxford) (1971) .
- [15] G. L. Squires, "Introduction to The Theory of Thermal Neutron Scattering", (Cambridge University Press, Cambridge) (1978) .
- [16] P. Verkeck et A. Van Well, *Nucl. Inst. and Meth.*, **228** (1985) 438.
- [17] R. M. Galéra, Thèse de Doctorat d'état de Université de grenoble, Université de grenoble, (1985). .
- [18] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.*, **A 65** (1952) 209.

Références

---

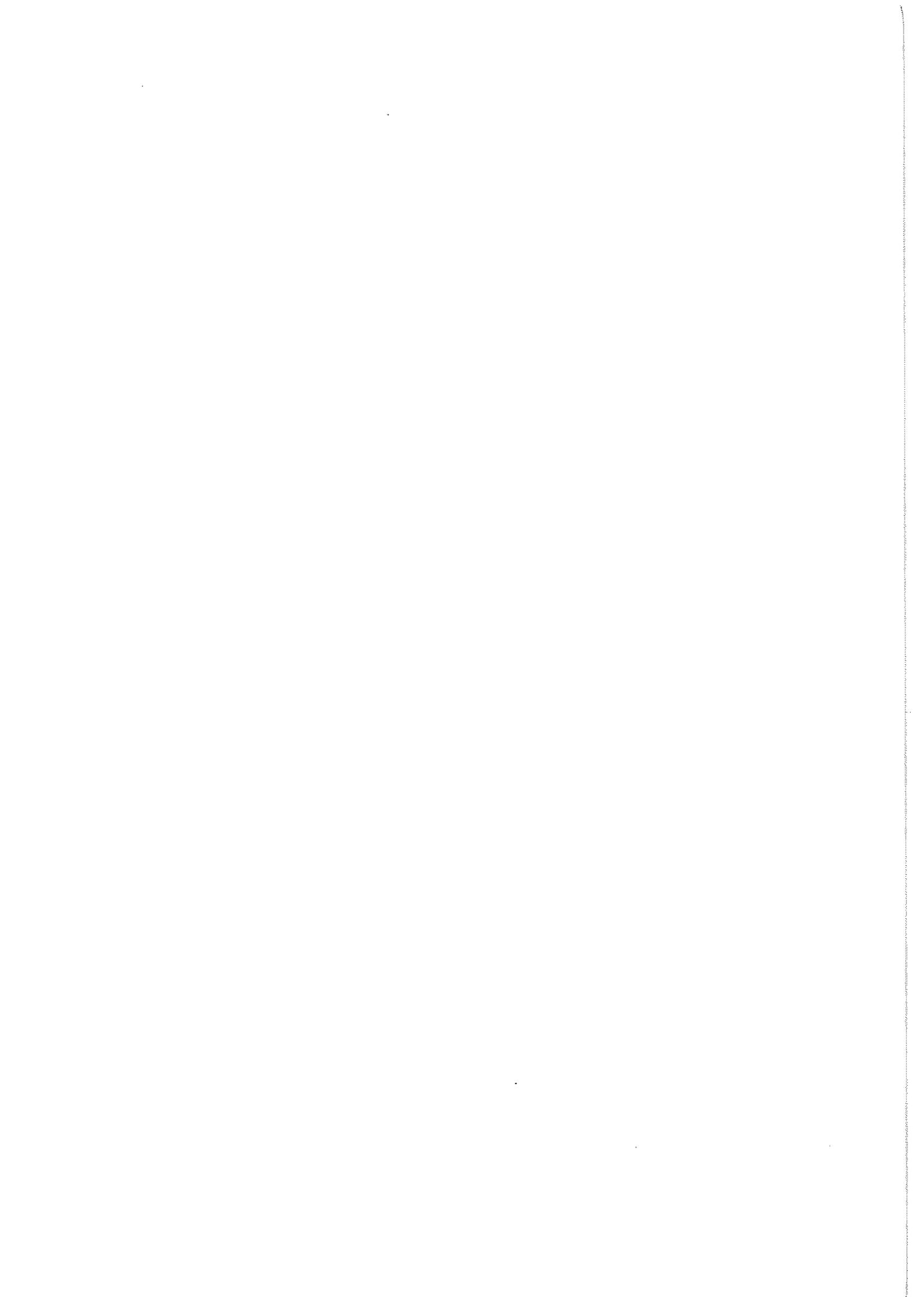
- [19] D. Gignoux, dans "Materials Science and Technology", ed. R. W. Cahn, P. Haasen et E. J. Kramer, (VCH Publishers, Weinheim, New York), (1991) p392.
- [20] R. J. Elliot et K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.*, A **218** (1953) 553.
- [21] M. T. Hutching, *Sol. Stat. Phys.*, **16** (1964) 227.
- [22] B. Barbara, D. Gignoux et C. Vettier, "Lectures on Modern Magnetism", (Science Press, Beijing) (1988) .
- [23] B. Coqblin, "The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys", (Academic, London) (1977) .
- [24] J. A. Blanco, D. Gignoux et D. Schmitt, *Phys. Rev. B*, **43** (1991) 13145.
- [25] J. H. Van Vleck, "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", (Oxford University Press, (1932b) .
- [26] P. Boutron, Thèse de Doctorat d'état, Université de Grenoble, (1969). .
- [27] P. Boutron, *Phys. Rev.*, **7** (1973) 3226.
- [28] B. Bleaney, *Proc. of the Royal Society*, **263A** (1963) 19.
- [29] Y. A. Izyumov, V. M. Laptev et S. B. Petrov, *J. Mag. Mag. Mat.*, **44** (1984) 35.
- [30] J. W. Felix, D. Mukamel et R. M. Hornreich, *Phys. Rev. Lett.*, **57** (1986) 2180.
- [31] W. Selke et M. E. Fisher, *J. Magn. Magn. Mat.*, **15-18** (1980) 403.
- [32] P. Bak, *Phys. Rev. Lett.*, **46** (1981) 791.
- [33] M. H. Jensen et P. Bak, *Phys. Rev. B*, **27** (1983) 6853.
- [34] K. Nakanishi, *J. Magn. Magn. Mat.*, **31-34** (1983) 1039.
- [35] I. Morgenstern, *Phys. Rev. B*, **29** (1984) 1458.
- [36] B. Fynbo, *J. Phys. F*, **7** (1977) 2179.
- [37] K. A. McEwen et M. B. Walker, *Phys. Rev. B*, **34** (1986) 1781.
- [38] R. M. Nicklow et N. Wakabayashi, *Phys. Rev. B*, **26** (1982) 3994.
- [39] H. Fujii et T. Shigeoka, *J. Magn. Magn. Mater.*, **90&91** (1990) 115.
- [40] D. Gignoux et D. Schmitt, *J. Magn. Magn. Mat.*, **100** (1991) 99.
- [41] M. Date, *J. Phys. Soc. Japan*, **57** (1988) 3682.
- [42] M. Date, *J. Magn. Magn. Mat.*, **90-91** (1990) 1.
- [43] J. A. Blanco, D. Schmitt et J. C. Gomez Sal, *J. Magn. Magn. Mat.*, **116** (1992) 128.
- [44] A. R. Ball, D. Gignoux, D. Schmitt et F. Y. Zhang, *soumis à Phys. Rev. B*, (1992b) .

- [45] P. Morin, J. Rouchy et D. Schmitt, *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 5401.
- [46] D. C. Mattis, "*The Theory of Magnetism*", (Harper and Row, New York) (1965) .
- [47] J. S. Smart, "*Effective Field Theories of Magnetism*", (Saunders, Philadelphia) (1966).
- [48] H. E. Stanley, "*Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena*", (Clarendon, Oxford) (1971) .
- [49] G. Ballensiefen et D. Wagner, *Physica*, **30** (1964) 1543.
- [50] R. S. Fishman et S. H. Liu, *Phys. Rev.*, **40** (1989) 11028.
- [51] P. Morin et D. Schmitt, *Phys. Rev. B*, **27** (1983) 4412.
- [52] D. Gignoux, D. Schmitt, A. Takeuchi, F. Y. Zhang, C. Rouchon et E. Roudaut, *J. Magn. Magn. Mat.*, **98** (1991) 333.
- [53] A. Ball, D. Gignoux, D. Schmitt, F. Y. Zhang et M. Reehuis, *J. Magn. Magn. Mat.*, **110** (1992) 343.
- [54] A. Abragam et B. Bleaney, "*E. P. R. of Transition ions*", (Clarendon Press, .
- [55] D. Gignoux, D. Paccard, J. Rossat Mignod et F. Tcheou, *10<sup>th</sup> Rare Earth Research Conference II*, (1973) 596.
- [56] E. F. Bertaut, *J. Phys. Chem. Solids*, **21** (1961) 295.
- [57] E. Rastelli, A. Tassi et L. Reatto, *Physica B*, **97** (1979) 1.
- [58] K. Nakanishi et H. Shiba, *J. of the Phys. Soc. of Japan*, **51** (1982) 2089.
- [59] K. Wada, T. Tsukada et T. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn*, **51** (1982) 1331.
- [60] A. R. Ball, D. Gignoux, D. Schmitt et F. Y. Zhang, *J. Magn. Magn. Mat.*, **104-107** (1992) 170.
- [61] P. Bak, *Rep. Prog. Phys.*, **45** (1982) 587.
- [62] J. A. Blanco, D. Gignoux, D. Schmitt et C. Vettier, *J. Magn. Magn. Mater.*, **97** (1991) 4.
- [63] D. Gignoux, P. Morin, J. Voiron et P. Burlet, *J. Magn. Magn. Mater.*, **104-107** (1992) 1262.
- [64] N. Iwata, K. Honda, T. Shigeoka, Y. Hashimoto et H. Fujii, *J. Magn. Magn. Mater.*, **90&91** (1990) 63.
- [65] T. Shigeoka, H. Iwata, H. Fujii, T. Okamoto et Y. Hashimoto, *J. Magn. Magn. Mat.*, **70** (1987) 239.
- [66] T. Shigeoka, M. saeki, H. Iwata, T. Takabatake et H. Fujii, *J. Magn. Magn. Mat.*, **90&91** (1990) 557.
- [67] D. Gignoux, D. Schmitt et M. Zerguine, *J. de Phys.*, **49 C8** (1988) 4334.
- [68] J. Voiron, P. Morin, D. Gignoux et R. Aléonard, *J. de Phys*, **49 C8** (1988) 527.

**Références**

---

- [69] A. P. Murani, *J. Phys. C*, **33** (1983) 6359.
- [70] A. P. Murani, *Phys. Rev. B*, **28** (1983) 2308.
- [71] G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler et H. Statz, "*Properties of the thirty-two points groups*", (MIT Press, Cambridge) (1963) .
- [72] D. Gignoux, D. Schmitt, J. Voiron, F. Y. Zhang, E. Bauer et G. Schaudy, *apparaît dans J. of Alloys and Compounds*, (1992c) .
- [73] D. Gignoux, D. Schmitt, A. Takeuchi et F. Y. Zhang, *J. Magn. Magn. Mat.*, **97** (1991) 15.
- [74] A. Ball, D. Gignoux, D. Schmitt, F. Y. Zhang et P. Burlet, *soumis à J. Magn. Magn. Mat.*, (1992a) .
- [75] P. Morin et D. Schmitt, dans "*Ferromagnetic Materials*", ed. K.H.J. Buschow et E.P. Wohlfarth, (Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam), (1990) .
- [76] P. Bak et J. von Boehm, *Phys. Rev. B*, **21** (1980) 5297.
- [77] M. E. Fisher et W. Selke, *Phys. Rev. Lett.*, **44** (1980) 1502.
- [78] M. Mekata, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **42** (1977) 76.
- [79] M. Mekata et K. Adachi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **44** (1978) 806.
- [80] M. Kaburagi, T. Tonegawa et J. Kanamori, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51** (1982) .
- [81] J. Rossat-Mignod, P. Burlet, S. Quezel, J. M. Effantin, D. Delacote, H. Bartholin, O. Vogt et D. Ravot, *J. Magn. Magn. Mat.*, **31-34** (1983) 398.
- [82] T. Chattopadhyay, P. Burlet et J. Rossat-Mignod, *J. Magn. Magn. Mat.*, **54-57** (1986) 503.





## Résumé

L'étude des composés  $\text{RGa}_2$  et  $\text{RAlGa}$  ( $\text{R} = \text{Ho}$  et  $\text{Dy}$ ) par différentes méthodes expérimentales a montré la richesse des propriétés magnétiques macroscopiques et microscopiques résultant de la frustration des interactions d'échange.

Les structures magnétiques, modulées en amplitude juste en-dessous de  $T_N$ , deviennent toutes antiferromagnétiques simples à basse température. Cette évolution est soit progressive soit brutale avec une transition incommensurable-commensurable du vecteur de propagation. Des processus métamagnétiques à sauts multiples sont observés à basse température. Il en résulte des diagrammes de phases  $H$ - $T$  complexes dont les aspects microscopiques mis en évidence sont caractérisés par des retournements partiels des moments, des changements de vecteur de propagation, l'existence de phases chaotiques et de point critique.

Un modèle de champ moléculaire périodique, n'utilisant que des paramètres déterminés au-dessus et à  $T_N$ , a permis d'effectuer une analyse quantitative tout à fait satisfaisante des propriétés magnétiques complexes observés dans le domaine ordonné telles que les processus métamagnétiques, les structures induites par le champ, la susceptibilité et la chaleur spécifique.

**Mots-clés** : Diagrammes de phases magnétiques complexes, Commensurabilité et incommensurabilité magnétique, Transitions métamagnétiques à sauts multiples, Structures modulées en amplitude, Systèmes magnétiques frustrés, Anisotropie magnétocristalline, Modèle du champ moyen périodique

