

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE  
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

**Denys SCHMITT**

SUJET

**Champ Cristallin**

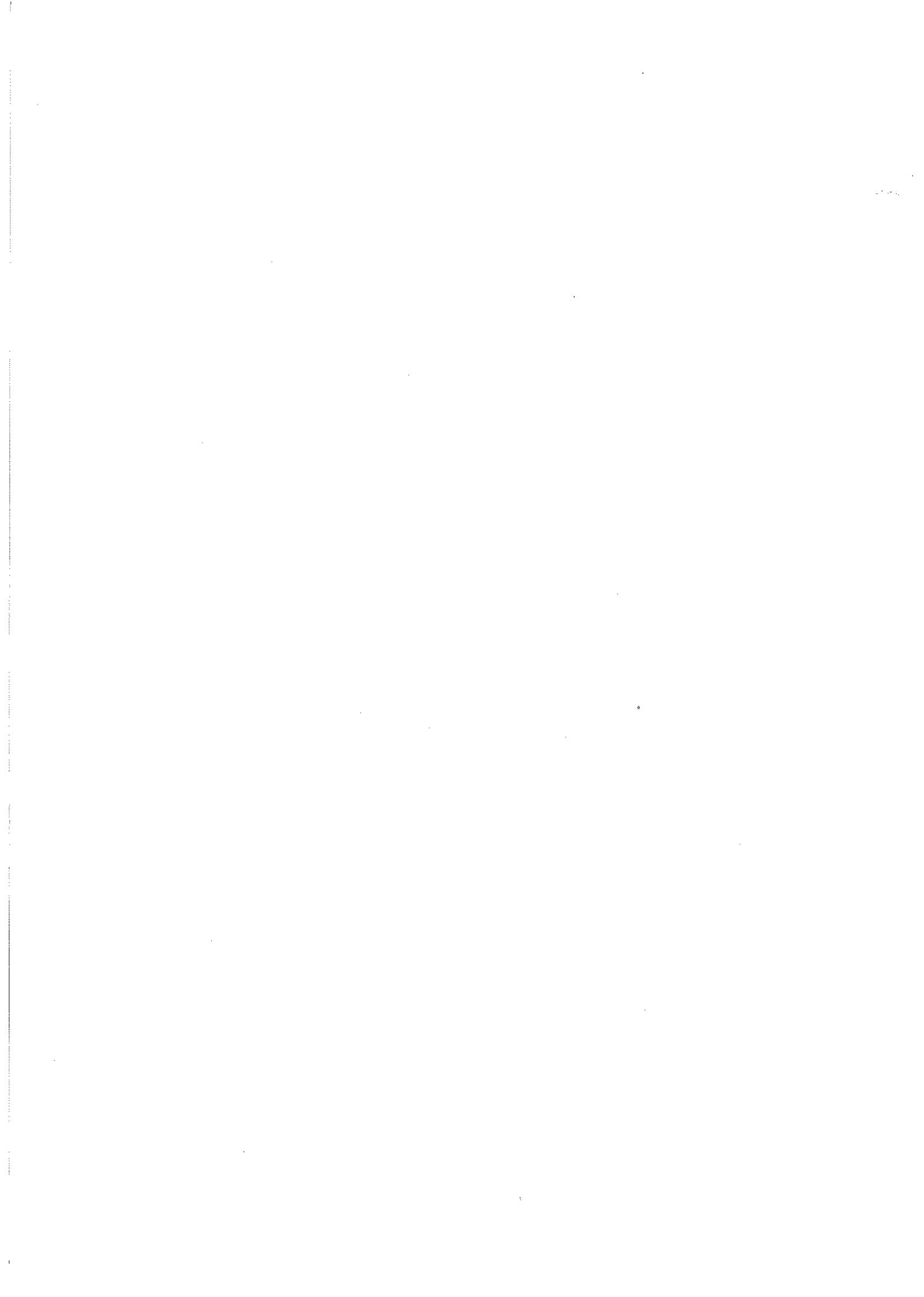
**et Interactions Quadrupolaires**

**dans les composés cubiques de Terres Rares**

---

Soutenue le 19 Septembre 1979 devant la commission d'Examen

MM.	P. NOZIERES	Président
	G. AUBERT	
	E. BELORIZKY	Examineurs
	A. FERT	
	P.M. LEVY	
	P. MORIN	



Monsieur Gabriel CAU : Président

MM. CALAS François  
CARLIER Georges  
CARRAZ Gilbert  
CAU Gabriel  
CAUQUIS Georges  
CHARACHON Robert  
CHATEAU Robert  
CHIBON Pierre  
COEUR André  
COUDERC Pierre  
CRABBÉ Pierre  
DEBELMAS Jacques  
DEGRANGE Charles  
DELORMAS Pierre  
DEPORTES Charles  
DESRÉ Pierre  
DODU Jacques  
DOLIQUE Jean-Michel  
DREYFUS Bernard  
DUCROS Pierre  
FONTAINE Jean-Marc  
GAGNAIRE Didier  
GALVANI Octave  
GASTINEL Noël  
GAVEND Michel  
GEINDRÉ Michel  
GERBER Robert  
GERMAIN Jean-Pierre  
GIRAUD Pierre  
JANIN Bernard  
JOLY Jean-René  
KAHANE André  
KLEIN Joseph  
KOSZUL Jean-Louis  
KRAVTCHEKO Julien  
LACAZE Albert  
LACHARNE Jean  
Lajzerowicz Janine  
Lajzerowicz Joseph  
Laitrille René

Anatomie  
Biologie végétale  
Biologie animale et pharmacodynamie  
Médecine légale et toxicologie  
Chimie organique  
Clinique Oto-rhino-laryngologique  
Clinique de neurologie  
Biologie animale  
Pharmacie chimique et chimie analytique  
Anatomie pathologique  
C.E.R.M.O.  
Géologie générale  
Zoologie  
Pneumophysiology  
Chimie minérale  
Métallurgie  
Mécanique appliquée (IUT I)  
Physique des plasmas  
Thermodynamique  
Cristallographie  
Maths Pures  
Chimie Physique  
Mathématiques pures  
Analyse numérique  
Pharmacologie  
Electroradiologie  
Mathématiques pures  
Mécanique  
Géologie  
Géographie  
Mathématiques pures  
Physique générale  
Mathématiques pures  
Mathématiques pures  
Mécanique  
Thermodynamique  
Biologie végétale  
Physique  
Physique  
Chirurgie générale

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. AMBLARD Pierre  
AMBROISE-THOMAS Pierre  
ARNAUD Paul  
ARVIEU Robert  
AUBERT Guy  
AYANT Yves  
Mme BARBIER Marie-Jeanne  
M. BARBIER Jean-Claude  
BARBIER Reynold  
BARJON Robert  
BARNAUD Fernand  
BARRA Jean-René  
BARRIE Joseph  
BEAUDOING André  
BELORIZKY Elie  
BENZAKEN Claude  
BERNARD Alain  
Mme BERTRANDIAS Françoise  
M. BERTRANDIAS Jean-Paul  
BEZES Henri  
BILLET Jean  
BLAMBERT Maurice  
BONNET Jean-Louis  
BONNET-EYHARD Joseph  
Mme BONNIER Jeanne-Marie  
M. BOUCHERIE André  
BOUCHEZ Robert  
BOUTET DE MONVEL Louis  
BRAVARD Yves  
CABANEL Guy

Clinique de dermatologie  
Parasitologie  
Chimie  
I.S.N.  
Physique  
Physique approfondie  
Electrochimie  
Physique Expérimentale  
Géologie appliquée  
Physique nucléaire  
Biosynthèse de la cellulose  
Statistiques  
Clinique chirurgicale A  
Clinique de Pédiatrie et Puériculture  
Physique  
Mathématiques appliquées  
Mathématiques Pures  
Mathématiques Pures  
Mathématiques Pures  
Clinique chirurgicale et Traumatologie  
Géographie  
Mathématiques Pures  
Clinique Ophthalmologique  
Clinique Hépatogastro-entérologique  
Chimie générale  
Chimie et Toxicologie  
Physique nucléaire  
Mathématiques Pures  
Géographie  
Clinique rhumatologique et hydrologique

.../...

MM. LATURAZE Jean  
 Biochimie Pharmaceutrique

LAURENT Pierre-Jean  
 Mathématiques appliquées

LE ROY Philippe  
 Mécanique (IUT I)

LIBOUTRY Louis  
 Géophysique

LOISEAUX Jean-Marie  
 Sciences nucléaires

LONGBOURIE Jean-Pie  
 Physique nucléaire - I.S.N.

LOUP Jean  
 Géographie

Mlle LUTZ Elisabeth  
 Mathématiques pures

MM. MALINAS Yves  
 Clinique obstétricale

MARTIN-NOEL Pierre  
 Clinique cardiologique

MAYNARD Roger  
 Physique du solide

MAZARE Yves  
 Clinique Médicale A

MICHEL Robert  
 Minéralogie et Pétrographie

MICOND Max  
 Clinique Maladies infectieuses

MOURQUAND Claude  
 Histologie

MOUSSA André  
 Chimie nucléaire

NEGRE Robert  
 Mécanique

NOZIERES Philippe  
 Spectrométrie Physique

OZENDA Paul  
 Botanique

PAYAN Jean-Jacques  
 Mathématiques pures

PERAY-PEYROUA Jean-Claude  
 Physique

PERRET Jean  
 Sémiologie Médicale (Neurologie)

RACHAIL Michel  
 Clinique Médicale B

RASSAT André  
 Chimie systématique

RENAUD Michel  
 Thermodynamique

REVOI Michel  
 Urologie

Mme RINAUDO Marguerite  
 Chimie macromoléculaire

MM. DE ROUGEMONT Jacques  
 Neuro-Chirurgie

SARRAZIN Roger  
 Clinique chirurgicale B

SEIGNERIN Raymond  
 Microbiologie et Hygiène

SENGEL Philippe  
 Zoologie

SIBILLE Robert  
 Construction mécanique (IUT I)

SOUTIF Michel  
 Physique générale

TANCHE Maurice  
 Physiologie

VAILLANT François  
 Zoologie

VALENTIN Jacques  
 Physique Nucléaire

VAN CUTSEM Bernard  
 Mathématiques appliquées

VAUQUOIS Bernard  
 Mathématiques appliquées

Mme VERAIN Alice  
 Pharmacie galénique

MM. VERAIN André  
 Biophysique

VERRET Paul  
 Géographie

VIGNAIS Pierre  
 Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. GREENE Richard  
 Basses Températures

ROTH Walter  
 Cristallographie

SZYMANSKI Zdzislaw  
 Institut des Sciences Nucléaires

PROFESSEURS SANS CHAÎNE

Mlle AGNUS-DELORD Claudine  
 Physique pharmaceutrique

ALARY Josette  
 Chimie analytique

MM. ARMAND Gilbert  
 Géographie

BENZAKEN Claude  
 Mathématiques appliquées

BIAREZ Jean-Pierre  
 Mécanique

BILLETT Jean  
 Géographie

BOUCHET Yves  
 Anatomie

BRUGEL Lucien  
 Energétique (IUT I)

BUISSON Roger  
 Physique (IUT I)

BUTEL Jean  
 Orthopédie

CHARDON Michel  
 Géographie

COHEN-ADDAD Jean-Pierre  
 Spectrométrie physique

COLOMB Maurice  
 Biochimie médicale

CONTE René  
 Physique (IUT I)

DELOBEL Claude  
 M.I.A.G.

DEPASSER Roger  
 Mécanique des fluides

GAURON René  
 Chimie

GIDON Paul  
 Chimie organique

GIENAT René  
 Géologie et Minéralogie

GROULADE Joseph  
 Chimie organique

HACQUES Gérard  
 Biochimie médicale

HOLLARD Daniel  
 Calcul numérique

HIGNONOT Robert  
 Hématologie

IDELMAN Simon  
 Hygiène et Médecine préventive

JABBERT Pierre  
 Physiologie animale

JUNIBEN Pierre  
 Histologie

Mathématiques appliquées

Mme KAHANE Josette  
 MM. KRAKOWIACK Sacha  
 KUHN Gérard  
 LUU DUC Cuong  
 MACHE Régis  
 MARECHAL Jean  
 MIC-HOULIER Jean  
 Mme MINIER Colette  
 MM. PELMONT Jean  
 PERRIAUX Jean-Jacques  
 PFISTER Jean-Claude  
 Mlle PIERY Yvette  
 MM. RAYNAUD Hervé  
 REBEQ Jacques  
 REYMOND Jean-Charles  
 RICHARD Lucien  
 SARRUT-REYNAUD Jean  
 SIROT Louis  
 Mme SOUTIF Jeanne  
 MM. STIEGLITZ Paul  
 VIALON Pierre

Physique  
 Mathématiques appliquées  
 Physique (IUT I)  
 Chimie organique - Pharmacie  
 Physiologie végétale  
 Mécanique (IUT)  
 Physique (IUT I)  
 Physique (IUT I)  
 Biochimie  
 Géologie et Minéralogie  
 Physique du solide  
 Physiologie Animale  
 M.F.A.G.  
 Biologie (CUS)  
 Chirurgie générale  
 Biologie végétale  
 Géologie  
 Chirurgie générale  
 Physique générale  
 Anesthésiologie  
 Géologie

MM. ARMAND Yves  
 AURIAULT Jean-Louis  
 BACHELOT Yvan  
 BARGE Michel  
 BEGUIN Claude  
 BENABID Alim-Louis  
 Mme BERIEL Hélène  
 MM. BOITET Christian  
 BOST Michel  
 BOUCHARLAT Jacques  
 Mme BOUCHE Liane  
 MM. BERNARD Pierre  
 CHAMBAZ Edmond  
 CHAMPTIER Jean

Chimie (IUT I)  
 Mécanique (IUT I)  
 Endocrinologie  
 Neuro-chirurgie  
 Chimie organique  
 Médecine et chirurgie expérimentales  
 Pharmacodynamie  
 Mathématiques appliquées  
 Pédiatrie  
 Psychiatrie adultes  
 Mathématiques (CUS)  
 Gynécologie  
 Biochimie médicale  
 Anatomie et organogénèse

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM. CERADAME Hervé  
 CHIAVERINA Jean  
 COHEN Henri  
 COLIN DE VERDIERE Yves  
 CONTAMIN Charles  
 CORDONNIER Daniel  
 COULOMB Max  
 CROUZET Guy  
 CYROT Michel  
 DENIS Bernard  
 DOUCE Roland  
 DUSSAUD René  
 Mme ETERRADOSSI Jacqueline  
 MM. FAURE Jacques  
 FAURE Gilbert  
 FLOYRAC Roger  
 FOURNET Jacques  
 GAUTIER Robert  
 GIDON Maurice  
 GROS Yves  
 GUIDICELLI Henri  
 GUIGNIER Michel  
 GUITTON Jacques  
 HICTER Pierre  
 JALBERT Pierre  
 JUNIEN-LAVILLAVROY Claude  
 KOLODIE Lucien  
 LE NOC Pierre  
 MAGNIN Robert  
 MALLION Jean-Michel  
 MARTIN-BOUYER Michel  
 MASSOT Christian  
 NEMOZ Alain  
 NOUGARET Marcel  
 OUDET Bruno  
 PARAMELLE Bernard  
 PEFFEN René  
 PERRAUD Robert  
 PERRIER Guy

Chimie papetière (EFP)  
 Biologie appliquées (EFP)  
 Mathématiques pures  
 Maths pures  
 Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire  
 Néphrologie  
 Radiologie  
 Radiologie  
 Physique du solide  
 Cardiologie  
 Physiologie végétale  
 Mathématiques (CUS)  
 Physiologie  
 Médecine légale  
 Urologie  
 Biophysique  
 Hépatogastro-entérologie  
 Chirurgie générale  
 Géologie  
 Physique (IUT I)  
 Chirurgie générale  
 Thérapeutique  
 Chimie  
 Chimie  
 Histologie  
 O.R.L.  
 Rhématologie  
 Bactériologie-virologie  
 Hygiène et médecine préventive  
 Médecine du travail  
 Chimie (CUS)  
 Médecine interne  
 Thermodynamique  
 Automatique (IUT I)  
 M.I.A.G.  
 Pneumologie  
 Métallurgie (IUT I)  
 Chimie (IUT I)  
 Géophysique-Glaciologie

MM. PHELIP Xavier  
 RACINET Claude  
 RAMBAUD Pierre  
 RAPHAEL Bernard  
 Mme RENAUDET Jacqueline  
 MM. ROBERT Jean-Bernard  
 SAKAROVITCH Michel  
 SCHAEFER René  
 Mme SEIGLE-MORANDI Françoise  
 MM. STOEHNER Pierre  
 STUTZ Pierre  
 VROUSOS Constantin

MAITRE DE CONFERENCE ASSOCIE

M. SIDNEY Stuart

MAITRE DE CONFERENCE DELEGUE

M. ROCHAT Jacques

PERSONNALITES HABILITEES PAR LE CONSEIL SCIENTIFIQUE DE L'U.S.M.G. A ETRE

DIRECTEURS DE THESE :

MM. BELAKHOVSKY Michel  
 BIARREZ Jean-Pierre  
 BOEHLER Jean-Pierre  
 BOIS Philippe  
 BOLLIER Louis  
 BOURRET Alain  
 BRODEAU François  
 CHAMBEROD André  
 CHAMBERON William  
 CHAPPERT Jacques  
 Mme CHATELAIN Françoise  
 MM. COURT Jean  
 DELAYE Jean-Marc

Rhumatologie  
 Gynécologie et Obstétrique  
 Pédiatrie  
 Stomatologie  
 Bactériologie (Pharmacie)  
 Chimie-Physique  
 Maths appliquées  
 Cancérologie  
 Cryptogamie  
 Anatomie Pathologie  
 Mécanique  
 Radiologie

Mathématiques pures

Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)

CENG-DRF/Chimie physique nucléaire  
 Professeur Mécanique  
 M.A. Mécanique  
 Mécanique  
 Prof. USS IUT II Informatique  
 CENG-DRF/Physique solide  
 Prof. USS Maths appliquées  
 CENG/DRF/Physique solide  
 CENG/DRF/Physique solide  
 CENG/DRF/Chimie physique nucléaire  
 Prof. USS Maths appliquées  
 M.A. Chimie générale  
 CENG

MM. DESCLAUX Jean-Paul  
 DOMINGO Luna  
 DUC-JACQUET Marc  
 DURESSNOY Alain  
 GIBOUD Jean-Pierre  
 HERVE Alain  
 HILLAIRET Jacques  
 JORRAND Philippe  
 KLEITZ Michel  
 Mme LEJEUNE-JALABERT Monique  
 MM. LEMOINE Marcel  
 LETOURNEUR Jean  
 LIGEON Emile  
 MAISONNEUVE Bernard  
 MONDARON Paul  
 MOSER Pierre  
 PECCOUD François  
 PERETTO Pierre  
 PIERRE Jean-Louis  
 PHAM DINH Tuan  
 POGGI André  
 RINAUDO Jean  
 ROBERT Raoul  
 ROMIER Guy  
 ROSSAT-MIGNOD Jean  
 ROUAULT Jacques  
 SAXOD Raymond  
 SOUQUET Jean-Louis  
 SUSCILLON Michel  
 TANE Michel  
 TEODIE Robert  
 VAILLON Michel  
 VILLAIN J.  
 VIVIAN Robert  
 Mme ZOLL

CENG/DRF/Chimie physique nucléaire  
 Maths pures  
 M.C.USS Maths appliquées  
 Maths pures  
 M.A. Mécanique  
 CENG/DRF/R.M.N.  
 CENG/DRF/Physique solide  
 M.R. CNRS Maths appliquées  
 Maître rech. CNRS ENSEEG  
 Maths pures  
 Géologie Alpine LA 69  
 Prof. Hon. Ecole mines Saint Etienne (France)  
 CENG/DRF/Physique solide  
 M.C.USS Maths appliquées  
 M.A. Zoologie  
 CENG/DRF/Physique solide  
 M.C. USS Maths appliquées  
 CENG/DRF/Chimie physique nucléaire  
 M.A. Chimie  
 Attaché rech. MATHS appliquées  
 Ingénieur CNRS Géophysique  
 M.A. Chimie générale  
 Maths appliquées  
 Prof. USS Maths appliquées  
 CENG/DRF/Diffraction neutronique  
 M.C. USS Maths appliquées  
 M.A. Zoologie  
 M.A. Chimie ENSREG  
 CENG/DRF/Hématologie  
 Chimie  
 CENG/Radiobiologie  
 M.A. Géophysique  
 CENG/DRF/Diffraction neutronique  
 M.A. Géographie  
 Pharmacie DION (matière médicale)

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : M. Philippe TRAYNARD  
Vice-Présidents : M. Georges LESPINARD  
M. René PAUTHENET

Année Universitaire

1978-1979

PROFESSEURS TITULAIRES

MM BENOIT Jean	Electronique - Automatique
BESSON Jean	Chimie Minérale
BLOCH Daniel	Physique du Solide - Cristallographie
BONNETAIN Lucien	Génie Chimique
BONNIER Etienne	Métallurgie
*BOUDOURIS Georges	Electronique - Automatique
BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide - Cristallographie
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique - Automatique
COUMES André	Electronique - Automatique
DURAND Francis	Métallurgie
FELICI Noël	Electronique - Automatique
FOULARD Claude	Electronique - Automatique
LANCIA Roland	Electronique - Automatique
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire Corpusculaire
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Electronique - Automatique
PERRET René	Electronique - Automatique
POLOUJADOFF Michel	Electronique - Automatique
TRAYNARD Philippe	Chimie - Physique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée

\*en congé pour études.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM BLIMAN Samuël	Electronique - Automatique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electronique - Automatique
GUYOT Pierre	Métallurgie Physique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide - Cristallographie
LACOUME Jean-Louis	Electronique - Automatique
ROBERT André	Chimie Appliquée et des Matériaux
ROBERT François	Analyse numérique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Electronique - Automatique
ZADWORYN François	Electronique - Automatique

MAITRES DE CONFERENCES

MM ANCEAU François	Informatique fondamentale et appliquée
CHARTIER Germain	Electronique - Automatique
Mme CHERUY Arlette	Automatique
CHIAVERINA Jean	Biologie, biochimie, agronomie
IVANES Marcel	Electronique - Automatique
LESIEUR Marcel	Mécanique
MORET Roger	Physique nucléaire - corpusculaire
PIAU Jean-Michel	Mécanique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
Mme SAUCIER Gabrielle	Informatique fondamentale et appliquée
SOHM Jean-Claude	Chimie Physique

.../...

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

- 2 -

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

M FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
BRONOEL Guy	Maître de Recherche
CARRE René	Maître de Recherche
DAVID René	Maître de Recherche
DRIOLE Jean	Maître de Recherche
KLEITZ Michel	Maître de Recherche
LANDAU Ioan-Doré	Maître de Recherche
MERMET Jean	Maître de Recherche
MUNIER Jacques	Maître de Recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

MM BISCONDI Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (dépt. Métallurgie)
BOOS Jean-Yves	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
DRIVER Julian	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
KOBYLANSKI André	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LE COZE Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
LESBATS Pierre	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
RIEU Jean	Ecole des Mines ST ETIENNE (Métallurgie)
SAINFORT	C.E.N.Grenoble (Métallurgie)
SOUQUET Jean-Louis	U.S.M.G.
CAILLET Marcel	E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
COULON Michel	E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
GUILHOT Bernard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
LALAUZE René	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
LANCELOT Francis	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
SARRAZIN Pierre	E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
SOUSTELLE Michel	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
THEVENOT François	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
THOMAS Gérard	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)
TOUZAIN Philippe	E.N.S.E.E.G. (Chimie Minérale Physique)
TRAN MINH Canh	Ecole des Mines ST ETIENNE (Chim.Min.Ph)

E.N.S.E.R.G.

MM BOREL Joseph	Centre d'Etudes Nucléaires de GRENOBLE
KAMARINOS Georges	Centre National Recherche Scientifique

E.N.S.E.G.P.

MM BORNARD Guy	Centre National Recherche Scientifique
DAVID René	Centre National Recherche Scientifique
DESCHIZEAUX Pierre	Centre National Recherche Scientifique

E.N.S.I.M.A.G.

MM COURTIN Jacques	Université des Sciences Sociales
LATOMBE Jean-Claude	Institut National Polytechnique GRENOBLE
LUCAS Michel	Université Scientifique et Médicale GRENOBLE

\*  
\* \*  
\*

La présente étude a été effectuée au Laboratoire Louis Néel du C.N.R.S. à Grenoble, dont je remercie le Directeur, Monsieur le Professeur J.C. Barbier, pour les excellentes conditions de travail qu'il m'a offertes.

Je remercie Monsieur le Professeur P. Nozières pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette Thèse.

Je remercie Messieurs les Professeurs G. Aubert et E. Belorizky pour avoir accepté de participer à ce jury.

Messieurs A. Fert, Professeur à l'Université de Paris XI, et P.M. Levy, Professeur à l'Université de New York, se sont intéressés à ce travail et ont bien voulu être présents dans le jury ; je les en remercie sincèrement.

Monsieur P. Morin, Maître-Assistant à l'Université de Grenoble, a suivi de très près le déroulement de cette étude ; je lui en suis très reconnaissant.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur J.P. Desclaux pour l'aide efficace qu'il m'a apportée dans les calculs de champ cristallin.

Je suis heureux de remercier en la personne de Messieurs R. Aléonard et E. de Lacheisserie, tous mes camarades du Laboratoire pour l'environnement favorable qu'ils y ont créé et qui a facilité l'aboutissement de ce travail.

Mademoiselle Menéroud et Madame Trévisson ont assuré avec soin et efficacité la dactylographie et le tirage de ce mémoire ; je les en remercie vivement.



## I N T R O D U C T I O N

Les composés de terres rares constituent un champ d'investigation du magnétisme dans les solides particulièrement riche. Parmi eux, les composés intermétalliques sont l'objet d'une attention particulière depuis quelques années. L'ensemble de leurs propriétés physiques a fait apparaître le rôle fondamental de la bande de conduction dans l'interprétation des phénomènes.

Les électrons de conduction interviennent dans la stabilité de la structure cristallographique et peuvent ainsi être à l'origine de transitions de phases structurales. Par exemple, les composés équatoriaux terres rares-cuivre cristallisent dans la structure de type FeB pour les terres rares légères, et dans la structure de type CsCl pour les terres rares lourdes ; à la charnière de ces 2 groupes, le composé GdCu possède la phase CsCl à température ambiante, mais sa structure évolue à basse température en direction de la phase FeB.

Le comportement itinérant de la bande de conduction permet la propagation dans le cristal des interactions magnétiques locales entre la couche 4f et les électrons de conduction et conduit au couplage à longue portée entre 2 terres rares (interactions d'échange de type Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida, mais aussi interactions d'échange d'ordre supérieur, tel l'échange quadrupolaire).

La répartition spatiale anisotrope des électrons de conduction et leur proximité de la couche 4f sont pour une bonne part responsables de l'importance du champ cristallin présent dans les composés. Interagissant avec le réseau cristallin d'une part, avec la couche 4f d'autre part, ils constituent le trait d'union entre la terre rare et le réseau qui est à l'origine des interactions magnétoélastiques.

Parmi les composés intermétalliques de terres rares, les composés équiatomiques à structure cubique de type CsCl, où le métal allié est non magnétique, permettent une étude approfondie des propriétés magnétiques de la couche 4f dans un environnement de haute symétrie.

Le mémoire présenté ici a pour but de développer 2 aspects particulièrement importants du comportement des électrons de conduction dans ces composés, à savoir l'origine du champ cristallin et l'étude des interactions quadrupolaires (tant d'échange que magnétoélastiques).

Dans la première partie, nous préciserons l'ensemble des manifestations expérimentales du champ cristallin qui ont conduit à la connaissance des paramètres correspondants dans un grand nombre de composés ; puis nous développerons la méthode de calcul des différentes contributions de la bande de conduction au champ cristallin et discuterons les résultats obtenus.

Dans la deuxième partie, nous présenterons le formalisme quantique d'analyse des propriétés magnétiques tenant compte en particulier des interactions quadrupolaires (couplage magnétoélastique et échange quadrupolaire) ; puis nous analyserons les effets de celles-ci sur les propriétés magnétiques statiques et dynamiques, dans les domaines ordonnés et non ordonné ; enfin nous discuterons de l'origine du couplage magnétoélastique et des interactions d'échange quadrupolaires.

PREMIERE PARTIE

CHAMP CRISTALLIN DANS

LES COMPOSES CUBIQUES DE TERRES RARES



## C H A P I T R E I

### L'HAMILTONIEN DE CHAMP CRISTALLIN

La notion de champ cristallin - électrique - a été introduite dans les années 30 afin d'expliquer les propriétés magnétiques des ions du groupe du fer (KRAMERS 1929, VAN VLECK 1932a), puis appliquée dès les années 50 aux ions de terres rares dans les isolants (BLEANEY 1953, BOWERS 1955). Dans l'étude de ces ions magnétiques la symétrie joue un très grand rôle ; c'est pourquoi la théorie des groupes a fortement contribué au succès de l'hypothèse du champ cristallin.

Dans l'approximation dite du couplage de Russel-Saunders, la règle de Hund appliquée aux ions de terres rares conduit à l'existence de 3 bons nombres quantiques, les moments angulaires orbital  $\vec{L}$ , de spin  $\vec{S}$  et total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Les "termes" (ensemble des niveaux quantiques caractérisés par L et S) issus de la configuration  $4f^n$  de la terre rare sont séparés par le couplage  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  en groupes de niveaux caractérisés par J et formant un multiplet. Dans les conditions usuelles, les propriétés magnétiques d'un ion terre rare dépendent exclusivement du multiplet fondamental, correspondant à  $J = |L-S|$  pour les terres rares légères (jusqu'à l'euprium) et  $J = L+S$  pour les terres rares lourdes (à partir du gadolinium), excepté pour le samarium où les deux premiers excités jouent un rôle. Ainsi, la base de fonctions d'onde que l'on utilisera pour décrire les propriétés magnétiques de la couche 4f sera formée des  $(2J+1)$  fonctions  $|L S J M_J\rangle$  (ou plus simplement  $|J M_J\rangle$ ), états propres communs des opérateurs  $\vec{L}^2$ ,  $\vec{S}^2$ ,  $\vec{J}^2$  et  $J_z$ . L'Hamiltonien décrivant les propriétés de l'ion 4f dans son environnement s'exprimera ainsi en fonction d'opérateurs agissant sur ces états. La partie de l'Hamiltonien dite de champ cristallin correspond à l'Hamiltonien à 1 ion, c'est-à-dire à l'interaction d'un ion 4f avec son environnement cristallin, à l'exclusion des interactions magnétoélastiques et des interactions à 2 ions et en l'absence de champ extérieur.

I-1 - FORME GENERALE DE L'HAMILTONIEN DE CHAMP CRISTALLIN

C'est ici que la théorie des groupes intervient pour donner la forme pleinement symétrique que doit prendre l'Hamiltonien de champ cristallin. En effet l'Hamiltonien doit être invariant pour toutes les opérations de symétrie qui laissent le système lui-même invariant (KAHAN 1972).

Nous nous intéressons ici aux composés cubiques de terres rares. La forme la plus générale d'un Hamiltonien respectant la symétrie cubique (groupe ponctuel  $O_h$ ) s'exprime dans le système des axes quaternaires du cube :

$$\mathcal{H}_{cc}(O_h) = B_4^0(O_4^0 + 5 O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21 O_6^4) \quad (I-1)$$

Le terme d'ordre zéro a été omis, ne conduisant qu'à un déplacement global des niveaux d'énergie. Les opérateurs  $O_l^m$  sont appelés opérateurs de Stevens (STEVENS 1952, HUTCHINGS 1964) ; ils s'expriment uniquement en fonction des opérateurs élémentaires  $J_z$ ,  $J_+$  et  $J_-$  agissant sur les états  $|JM_J\rangle$  (voir tableau I-1). Les valeurs de  $l$  sont limitées à 6, car les opérateurs d'ordre supérieur ne jouent aucun rôle dans les propriétés des ions terres rares, pour des raisons de symétrie (BLEANEY 1953, KAHAN 1972).

A titre d'exemple, dans le système tétragonal (groupe  $D_{4h}$ ), l'Hamiltonien prendrait la forme suivante (que nous retrouverons dans la deuxième partie, chapitre V) :

$$\mathcal{H}_{cc}(D_{4h}) = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \quad (I-2)$$

et dans le système trigonal (groupe  $D_{3d}$ ), l'axe de quantification  $Oz$  étant l'axe ternaire :

$$\mathcal{H}_{cc}(D_{3d}) = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 + B_6^0 O_6^0 + B_6^3 O_6^3 + B_6^6 O_6^6 \quad (I-3)$$

Ces différentes expressions sont absolument générales, elles ne résultent que de considérations de symétrie et ne donnent aucune explication quant à l'origine microscopique et à l'ordre de grandeur des coefficients  $B_l^m$  : ce sera l'objet des chapitres suivants (II à IV).

Tableau I-1 : Expression de quelques opérateurs équivalents  $\tilde{O}_I^{\pm m}$  ( $\equiv O_I^{\pm m}$ ) de la référence BUCKMASTER 1962) et  $O_I^m = \frac{1}{2}(\tilde{O}_I^m + \tilde{O}_I^{-m})$  (notation de STEVENS (1952) et HUTCHINGS (1964)). La dernière colonne donne le polynôme correspondant à l'opérateur  $O_I^m$  en coordonnées cartésiennes.

l	m	$\tilde{O}_I^{\pm m}$	$O_I^m$	f(x,y,z)
2	0	$3 J_z^2 - J(J+1)$	id.	$3 z^2 - r^2$
	1	$\frac{1}{2}(J_z J_{\pm} + J_{\pm} J_z)$	$\frac{1}{2}(J_z J_x + J_x J_z) \equiv P_{zx}$	zx
	2	$J_{\pm}^2$	$\frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2) = J_x^2 - J_y^2$ $\frac{1}{2}(J_x J_y + J_y J_x) \equiv P_{xy} = \frac{1}{4i}(O_2^{+2} - O_2^{-2})$ $\frac{1}{2}(J_y J_z + J_z J_y) \equiv P_{yz} = \frac{1}{2i}(O_2^{+1} - O_2^{-1})$	$x^2 - y^2$ xy yz
4	0	$35 J_z^4 - [30 J(J+1) - 25] J_z^2 + 3 J(J+1)[J(J+1) - 2]$	id.	$35 z^4 - 30 r^2 z^2 + 3 r^4$
	4	$J_{\pm}^4$	$\frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4)$	$x^4 - 6 x^2 y^2 + y^4$
6	0	$231 J_z^6 - 105[3 J(J+1) - 7] J_z^4 + [105 J^2(J+1)^2 - 525 J(J+1) + 294] J_z^2 - 5J(J+1)[J^2(J+1)^2 - 8J(J+1) + 12]$	id.	$231 z^6 - 315 z^4 r^2 + 105 z^2 r^4 - 5 r^6$
	4	$\frac{1}{2}[(11 J_z^2 - J(J+1) - 38) J_{\pm}^4 + J_{\pm}^4(\dots)]$	$\frac{1}{4}[(11 J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(\dots)]$	$(11 z^2 - r^2)(x^4 - 6 x^2 y^2 + y^4)$

I-2 - DEUXIEME PARAMETRISATION DE L'HAMILTONIEN DE CHAMP CRISTALLIN

L'origine du terme "champ cristallin" provient de la manière dont a été introduite historiquement cette notion. En effet, l'hypothèse du champ cristallin consistait à remplacer l'environnement de l'ion par un potentiel électrostatique  $V(\vec{r}) = \sum_l r^l \sum_m V_l^m Y_l^m(\hat{r})$  possédant la symétrie requise. Les premiers calculs de ce potentiel, dus à VAN VLECK (1939) et POLDER (1942), consistaient simplement à remplacer les ions voisins dans le cristal par des charges ponctuelles (voir chapitre III).

La théorie des groupes intervient encore une fois à ce niveau pour donner l'expression la plus générale du potentiel cristallin respectant une symétrie donnée. Ainsi, dans le système cubique (groupe ponctuel  $O_h$ ),  $V(\vec{r})$  prend la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = V_4^0 r^4 \left[ Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] + V_6^0 r^6 \left[ Y_6^0 - \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right] \quad (I-4)$$

les  $Y_l^m$  étant les harmoniques sphériques, limitées à  $l \leq 6$ , et en omettant le terme d'ordre zéro pour les mêmes raisons que précédemment (Section I-1).

Il s'agit ensuite d'évaluer l'effet d'un tel potentiel sur la couche 4f, c'est-à-dire sur les états  $|JM_J\rangle$ . Pour cela, il faut calculer les éléments de matrice de ce potentiel entre les différents états 4f. Ce calcul est particulièrement simplifié si l'on applique le théorème de Wigner-Eckart, comme l'a montré STEVENS (1952) : les éléments de matrice de l'opérateur  $Y_l^m$  sont, à un coefficient numérique près, les mêmes que ceux de l'"opérateur équivalent" généralisé  $\tilde{O}_l^m$  (voir tableau I-1):

$$\langle JM_J | Y_l^m | JM_J \rangle = \epsilon_l^m \theta_l(J) \langle JM_J | \tilde{O}_l^m | JM_J \rangle \quad (I-5)$$

Les  $\epsilon_l^m$  sont les coefficients numériques des harmoniques sphériques  $Y_l^m$  (voir tableau I-2) ; les coefficients de Stevens  $\theta_l(J)$  sont les éléments de matrice "réduits", qui ne dépendent que de la terre rare et de  $l$  (STEVENS 1952, ELLIOTT 1953, HUTCHINGS 1964) (on les note également  $\alpha_J = \theta_2(J)$ ,  $\beta_J = \theta_4(J)$ ,  $\gamma_J = \theta_6(J)$ ).

Par ailleurs, l'élément de matrice de  $r^l$  se calcule directement par intégration de la fonction d'onde radiale 4f,  $\psi_{4f}^{\text{rad}}(r)$  :

$$\langle r^l \rangle = \int \left| \psi_{4f}^{\text{rad}}(r) \right|^2 r^l r^2 dr \quad (I-6)$$

Tableau I-2 : Valeur des coefficients  $\epsilon_1^m$  des harmoniques sphériques  $Y_1^m$  (eq. I-5).

1	2	4	4	6	6
m	0	0	$\pm 4$	0	$\pm 4$
$\epsilon_1^m$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}$	$\frac{3}{16\sqrt{\pi}}$	$\frac{3}{16}\sqrt{\frac{35}{2\pi}}$	$\frac{1}{32}\sqrt{\frac{13}{\pi}}$	$\frac{3}{32}\sqrt{\frac{7 \times 13}{2\pi}}$

On en déduit ainsi la forme de l'Hamiltonien de champ cristallin qui décrit cette interaction électrostatique :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{cc} &= - |e| \sum_1 \langle r^1 \rangle \sum_m v_1^m \epsilon_1^m \theta_1(J) \tilde{O}_1^m \\ &\equiv \sum_{1m} \tilde{A}_1^m \langle r^1 \rangle \theta_1(J) \tilde{O}_1^m \equiv \sum_{1m} A_1^m \langle r^1 \rangle \theta_1(J) O_1^m \end{aligned} \quad (I-7)$$

avec les relations suivantes entre les opérateurs et coefficients généralisés (surmontés de  $\sim$ ) et réduits (sans  $\sim$ ) :

$$O_1^m = \frac{1}{2} (\tilde{O}_1^m + \tilde{O}_1^{-m}) \quad (I-8)$$

$$\tilde{A}_1^m = \tilde{A}_1^{-m} = \frac{1 + \delta_{m0}}{2} A_1^m \quad (m > 0) \quad (I-9)$$

Dans le cas cubique (équation I-4), on retrouve bien l'expression générale I-1, avec :

$$A_4^0 \langle r^4 \rangle = - \frac{3}{16\sqrt{\pi}} |e| v_4^0 \langle r^4 \rangle = \frac{B_4^0}{\beta_J} \quad (I-10)$$

$$A_6^0 \langle r^6 \rangle = - \frac{1}{32} \sqrt{\frac{13}{\pi}} |e| v_6^0 \langle r^6 \rangle = \frac{B_6^0}{\gamma_J} \quad (I-11)$$

En présence de termes d'ordre 2 dans le potentiel, on aurait de même :

$$A_2^0 \langle r^2 \rangle = - \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} |e| v_2^0 \langle r^2 \rangle = \frac{B_2^0}{\alpha_J} \quad (I-12)$$

Tout ce formalisme a été largement développé par HUTCHINGS (1964) qui a tabulé également les coefficients de Stevens  $\alpha_J$ ,  $\beta_J$  et  $\gamma_J$  ainsi que les éléments de matrice des opérateurs équivalents les plus courants pour chacune des terres rares.

I-3 - TROISIEME PARAMETRISATION POUR L'HAMILTONIEN DE CHAMP CRISTALLIN CUBIQUE

Une expression plus commode de l'Hamiltonien de champ cristallin cubique (équation I-1) a été introduite par LEA, LEASK et WOLF (1962) ; elle s'écrit en fonction d'un facteur d'échelle W et d'une mesure x de la proportion relative des termes d'ordre 4 et 6 :

$$\mathcal{H}_{cc} = \frac{Wx}{F_4(J)} (O_4^0 + 5 O_4^4) + \frac{W(1-|x|)}{F_6(J)} (O_6^0 - 21 O_6^4) \quad (I-13)$$

$F_4(J)$  et  $F_6(J)$  étant des facteurs communs à tous les éléments de matrice d'ordre 4 et 6 respectivement, pour une terre rare donnée.  $\mathcal{H}_{cc}$  étant exprimé de cette manière, il est clair que la disposition relative en énergie des niveaux de champ cristallin ne dépend que de x.

L'existence de termes non diagonaux dans  $\mathcal{H}_{cc}$  couple des états  $|JM_J\rangle$  différents : les fonctions d'onde 4f sont donc des combinaisons linéaires de ces états. La diagonalisation de  $\mathcal{H}_{cc}$  fournit les coefficients de ces combinaisons ainsi que la position relative des niveaux. Un certain nombre de propriétés magnétiques peut déjà être prédit à partir de l'expression des fonctions d'onde de champ cristallin, dès que se trouvent connues la valeur de x et le signe de W : niveau fondamental singulet ou dégénéré, magnétique ou non, transitions entre niveaux permises ou non, etc... Les schémas de niveaux ainsi que la tabulation des fonctions propres correspondantes en fonction de x (LEA 1962) sont donc particulièrement intéressants.

## CHAPITRE II

### MANIFESTATIONS EXPÉRIMENTALES DU CHAMP CRISTALLIN

L'application pratique de la théorie du champ cristallin passe d'abord par la connaissance des différents paramètres de champ cristallin, soit  $A_4^0 \langle r^4 \rangle$  et  $A_6^0 \langle r^6 \rangle$  (équation I-7) ou  $W$  et  $x$  (équation I-13). La connaissance de ces paramètres est fondamentale pour la compréhension de toutes les propriétés magnétiques de la couche  $4f$ , qui dépendent dans une très large mesure de la disposition relative des niveaux ainsi que de la composition exacte des fonctions d'onde correspondantes. Il existe donc un grand nombre d'expériences susceptibles de donner des informations plus ou moins précises sur les paramètres de champ cristallin (PURWINS 1972).

Après avoir donné une liste tout à fait incomplète d'expériences susceptibles de donner des informations sur le champ cristallin, dans le domaine paramagnétique puis dans l'état ordonné, nous nous étendrons en détail sur la spectroscopie neutronique avant de récapituler tous les résultats expérimentaux connus à l'heure actuelle dans les composés cubiques de terres rares à structure CsCl.

#### II-1 - METHODES EXPERIMENTALES DE DETERMINATION DU CHAMP CRISTALLIN

##### DANS LE DOMAINE PARAMAGNETIQUE

Les méthodes expérimentales les plus simples de détermination des paramètres de champ cristallin s'effectuent dans le domaine paramagnétique, éventuellement sous un faible champ de contrainte : c'est là que les effets du champ cristallin sont les plus simples à comprendre car moins perturbés par les interactions que dans le domaine ordonné.

II-1-1 - Chaleur spécifique

La chaleur spécifique totale d'un composé de terre rare contient un terme de champ cristallin provenant de l'étagement des niveaux, et dont l'expression, pour un ion 4f, est :

$$C_{cc} = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{k_B}{(k_B T)^2} \left[ \sum_{i,k} E_i^2 f_i - \left( \sum_{i,k} E_i f_i \right)^2 \right] \quad (II-1)$$

où  $\langle E \rangle$  est l'énergie interne du système.

Cette contribution est à l'origine de "l'anomalie Schottky" que l'on peut observer après avoir soustrait de la chaleur spécifique expérimentale la contribution du réseau.

Cependant, la chaleur spécifique étant un phénomène très intégré, l'interprétation de l'anomalie Schottky ne permet en général que de fournir une estimation de l'écart entre le niveau fondamental et les premiers excités, sans préciser la nature de ces niveaux.

II-1-2 - Susceptibilité magnétique

Sous l'influence d'un faible champ magnétique  $\vec{H}$ , il apparaît sur un ion terre rare un moment magnétique  $\vec{M}$  qui s'exprime, au premier ordre en  $H$ , par :

$$\vec{M} = g_J \mu_B \langle \vec{J} \rangle = \chi_M^{(1)} \vec{H} \quad (II-2)$$

où  $g_J$  est le facteur de Landé de la terre rare considérée et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr. La susceptibilité magnétique  $\chi_M^{(1)}$  s'obtient par un calcul de perturbation sur les niveaux de champ cristallin (voir 2e partie, section IV-1-1) ; son expression, en l'absence de toute interaction magnétique, est (VAN VLECK 1932b) :

$$\chi_M^{(1)} = \chi_0 = g_J^2 \mu_B^2 \sum_{i,k} f_i \left[ -2 \sum_{j \neq i} \frac{|\langle 0ik | \vec{J} | 0j1 \rangle|^2}{E_i - E_j} + \frac{1}{k_B T} |\langle 0ik | \vec{J} | 0ik \rangle|^2 \right] \quad (II-3)$$

où  $E_i$  et  $|0ik\rangle$  sont respectivement l'énergie et les fonctions propres du niveau  $i$ ,  $f_i = e^{-E_i/k_B T} / \left( \sum_{i,k} e^{-E_i/k_B T} \right)$  sa population,  $k_B$  le facteur de Boltzman, et où  $\vec{J} = \vec{J} \cdot \left( \frac{\vec{H}}{H} \right)$  ; dans le cas cubique, où la susceptibilité magnétique  $\chi_M^{(1)}$  est isotrope, il suffit de prendre  $\vec{J} = J_z$  par exemple.

De l'expression II-3 on peut montrer que la variation thermique de l'inverse de  $\chi_0$  est linéaire en première approximation, à haute température (loi de Curie), alors qu'à basse température peuvent apparaître des déviations dues à la nature des niveaux de champ cristallin les plus bas en énergie. En particulier, si le niveau fondamental est magnétique, le deuxième terme de l'équation II-3 prédomine à basse température et diverge à température nulle, alors que ce terme disparaît dans le cas contraire, ne laissant subsister que le premier terme qui tend, lui, vers une constante.

L'étude expérimentale de la variation thermique de  $\chi_0^{-1}$  apporte donc de précieux renseignements sur le champ cristallin, en particulier sur la nature du niveau fondamental pour la partie basse température. Un exemple peut être fourni avec le composé TmZn. Diverses considérations permettent de penser que le schéma de champ cristallin est déterminé soit par  $W = 1,2$  K,  $x = -0,31$  (triplet magnétique  $\Gamma_5^{(1)}$  fondamental), soit par  $W = 2,7$  K,  $x = -0,96$  (doublet non magnétique  $\Gamma_3$  fondamental) (équation I-13). La figure II-1 montre la variation thermique attendue de  $\chi_0^{-1}$  pour ces 2 configurations, ainsi que les points expérimentaux obtenus avec les composés TmZn,  $\text{Tm}_{0,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Zn}$  et  $\text{Tm}_{0,7}\text{Lu}_{0,3}\text{Zn}$ , la dilution dans le lutécium pour ces derniers ayant pour conséquence d'abaisser la température d'ordre de manière à prolonger vers les températures les plus basses possibles le domaine paramagnétique ; les points expérimentaux ont été par ailleurs translatés vers le haut dans le but de corriger les effets des interactions magnétiques (cf. 2e partie, section IV-1-1). On peut immédiatement rejeter la 2e solution pour  $W$  et  $x$  : le niveau fondamental est bien le niveau magnétique  $\Gamma_5^{(1)}$ .

Comme on a pu le voir sur cet exemple, l'étude de la susceptibilité magnétique permet de lever complètement certaines ambiguïtés de schéma résultant d'autres expériences (comme la chaleur spécifique) ; il est cependant plus difficile de déterminer précisément les paramètres de champ cristallin sans l'aide d'autres renseignements : seule, la susceptibilité magnétique fournit plutôt un domaine de variations possible pour  $W$  et  $x$ .

On peut citer ici une autre méthode expérimentale parallèle à la susceptibilité magnétique : les constantes élastiques. Dans ce cas, les variables thermodynamiques couplées ( $M, H$ ) sont remplacées par les variables ( $O_2^{\Gamma}, \epsilon_{\Gamma}$ ) et leur couplage est révélé par la variation thermique des constantes élastiques qui s'exprime, en l'absence de toute interaction (LÜTHI 1973, MULLEN 1974) :

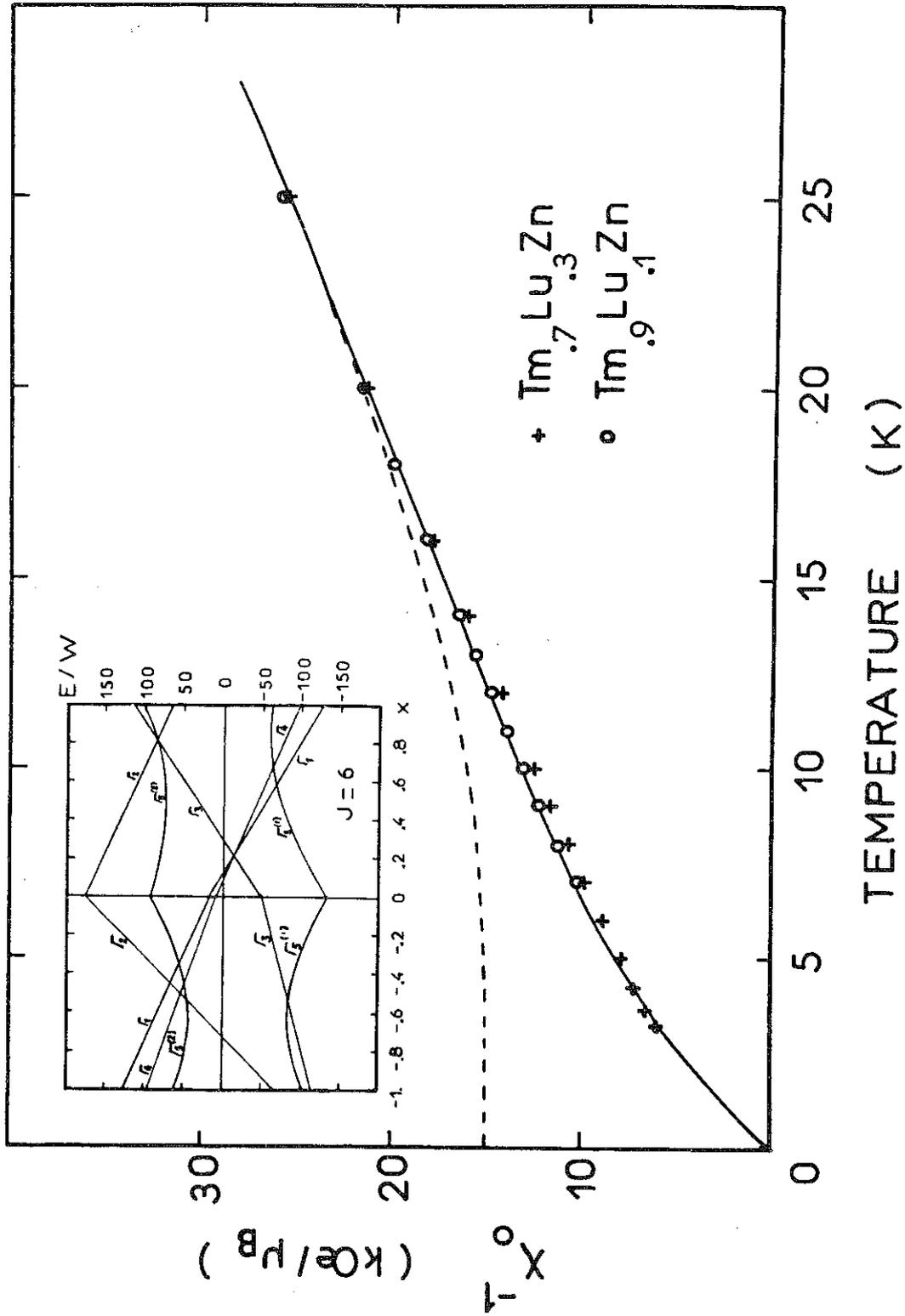


Figure II-1 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité  $\chi_0$  pour le système  $\text{Tm}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Zn}$  ; le pointillé correspond aux valeurs  $W = 2,7 \text{ K}$ ,  $x = -0,96$ , la ligne continue à  $W = 1,2 \text{ K}$ ,  $x = -0,31$  ; en encart, schéma des niveaux de champ cristallin cubique pour  $J = 6$ .

$$c_{\Gamma} - c_{\Gamma}^{\circ} = - (B_{\Gamma})^2 \chi_2^{\Gamma} = - (B_{\Gamma})^2 \sum_{i,k} f_i \left[ - 2 \sum_{\substack{j \neq i \\ 1}} \frac{|\langle 0ik | O_2^{\Gamma} | 0j1 \rangle|^2}{E_i - E_j} + \frac{1}{k_B T} |\langle 0ik | O_2^{\Gamma} | 0ik \rangle|^2 \right] \quad (\text{II-4})$$

$\chi_2^{\Gamma}$  étant la susceptibilité de déformation associée à la contrainte  $\varepsilon_{\Gamma}$  de symétrie  $\Gamma$ . L'étude de cette méthode sera reprise plus loin (2e partie, section IV-1-2), en relation avec les interactions quadrupolaires.

### II-1-3 - Résonance paramagnétique électronique

Si l'état fondamental de la terre rare est dégénéré, un champ magnétique statique  $\vec{H}$  peut lever cette dégénérescence, faisant apparaître entre chaque niveau une différence d'énergie  $\Delta E_{mn}$  dépendant de la valeur de  $\vec{H}$  et de la composition des niveaux. Une onde électromagnétique, avec sa composante magnétique perpendiculaire à  $\vec{H}$ , peut alors induire des transitions dipolaires entre ces niveaux pour une certaine fréquence de résonance des photons correspondant à l'énergie  $h\nu = \Delta E_{mn}$ . On peut ainsi avoir des renseignements sur la nature du niveau fondamental de champ cristallin (SUGAWARA 1977).

### II-1-4 - Résistivité électrique

L'effet du champ cristallin sur la résistivité se situe à 2 niveaux. Il y a tout d'abord la contribution à la résistivité en champ nul, dont l'expression est (RAO 1970) :

$$\rho_o(T) = \frac{3\pi N m}{\hbar e^2 E_F} G^2 (g_J - 1)^2 \sum_{i,j} \sum_{m_s, m'_s} \frac{2f_i}{1 + e^{-E_{ij}/k_B T}} |\langle m'_s, j | \vec{s} \cdot \vec{J} | m_s, i \rangle|^2 \quad (\text{II-5})$$

où  $m_s$  et  $m'_s$  sont les spins des électrons de conduction dans l'état initial et l'état final, et  $G$  la constante de couplage 4f-électron de conduction. Comme pour les expressions précédentes (éq. II-1,3,4),  $\rho_o(T)$  dépend ainsi du schéma de niveaux de champ cristallin. Le même défaut que pour la chaleur spécifique est retrouvé : il faut savoir soustraire les contributions du réseau et des impuretés. Cependant la nature magnétique du niveau fondamental peut être déterminée.

Par ailleurs, par suite de l'interaction coulombienne anisotrope entre la couche 4f et les électrons de conduction, il apparaît une anisotropie dans la résistivité sous champ, suivant que celui-ci est parallèle ou perpendiculaire au courant ; cette anisotropie est proportionnelle au moment quadrupolaire de l'ion 4f induit par le champ magnétique (FERT 1977a et b) :

$$\frac{\rho_{//}(H) - \rho_{\perp}(H)}{\rho_0} = K \langle O_2^0 \rangle_{T,H} \quad (\text{II-6})$$

D'une manière analogue à la susceptibilité paramagnétique, le comportement de cette anisotropie de résistivité en fonction du champ et de la température dépend de la nature (quadrupolaire ou non) du niveau fondamental et donne donc des informations sur celui-ci.

#### II-1-5 - Autres méthodes

Les quelques méthodes présentées ici ne sont qu'une fraction du grand nombre d'expériences existantes donnant des informations sur le champ cristallin dans le domaine paramagnétique. Parmi celles-ci, certaines sont moins connues, telles le pouvoir thermoélectrique (SIERRO 1975) et l'anomalie de volume (OTT 1976) ; par contre la méthode la plus puissante de détermination du champ cristallin nécessite une section entière et sera présentée plus loin (section II-3) ; il s'agit de la spectroscopie neutronique.

#### II-2 - METHODES EXPERIMENTALES DE DETERMINATION DU CHAMP CRISTALLIN DANS L'ETAT ORDONNE MAGNETIQUEMENT

La détermination du champ cristallin dans l'état d'ordre est plus complexe que dans le domaine paramagnétique, du fait des modifications apportées par la présence des interactions magnétiques sur les niveaux de champ cristallin : parmi les difficultés rencontrées se trouvent le choix du modèle employé pour décrire l'ordre magnétique (en général le modèle du champ moléculaire), les types d'interactions à prendre en compte (interactions dipolaires de type Heisenberg, quadrupolaires...), et l'effet des électrons de conduction qui peut ne pas être négligeable dans les propriétés magnétiques. Parmi toutes les méthodes existantes, nous ne développerons que 3 exemples.

#### II-2-1 - Courbes d'aimantation en champ fort

La levée de dégénérescence des niveaux de champ cristallin paramagnétiques par l'ordre magnétique et/ou un champ magnétique extérieur se fait de manière anisotrope : il en résulte une anisotropie de l'énergie et une anisotropie de l'aimantation. Pour un ferromagnétique, le réseau des courbes d'aimantation selon les 3 principales directions cristallographiques permet ainsi usuellement de déterminer les paramètres de champ cristallin (GIGNOUX 1977). Pour des composés à structure magnétique plus complexe, seule l'anisotropie de l'aimantation est accessible, à la condition d'utiliser des champs suffisamment forts pour aligner les moments.

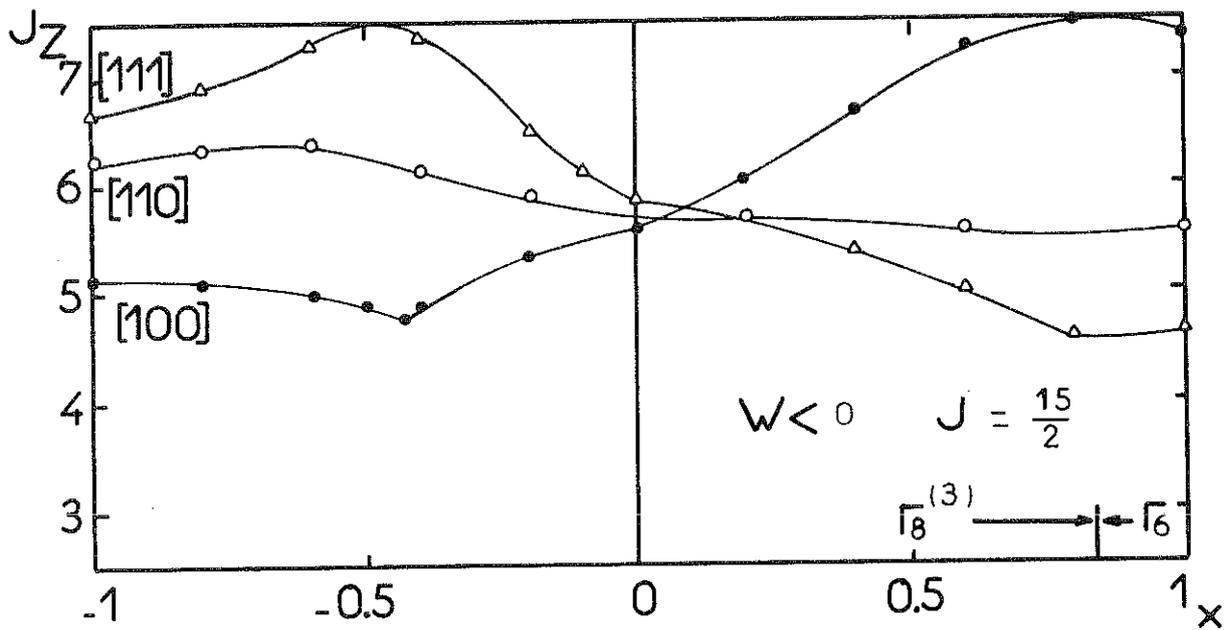
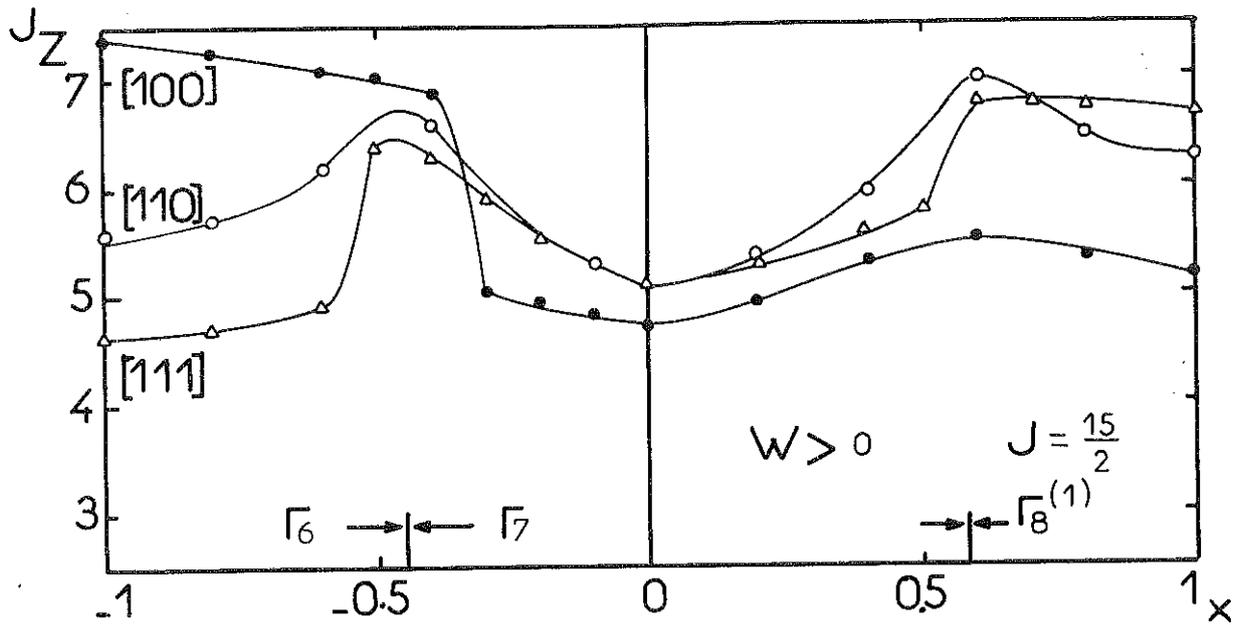


Figure II-2 : Valeurs de l'aimantation selon les 3 axes principaux du cube pour  $J = 15/2$ , en fonction de  $x$  (pour  $W = \pm 0,6$  K) ; le champ total (extérieur plus d'échange) vaut 143 kOe.

La figure II-2 montre les différentes valeurs de l'aimantation selon les 3 axes principaux du cube, dans le cas de l'erbium ( $J = 15/2$ ), en fonction du paramètre de champ cristallin  $x$ , et pour une valeur particulière de  $W (\pm 0,6 \text{ K})$ ; le champ total (extérieur + d'échange) utilisé ici correspond à peu près au cas du composé ErMg à 4,2 K. On voit que la succession des axes dépend étroitement de la valeur de  $x$ . Rendre compte des valeurs expérimentales dans ErMg (ALEONARD 1976) conduit à une seule solution  $W = -0,45 \text{ K}$ ,  $x = -0,10$ ; ces valeurs sont très proches des valeurs réelles déterminées plus précisément par spectroscopie neutronique (voir sections II-3 et 4) :  $W = -0,32 \text{ K}$ ,  $x = -0,03$  (MORIN 1976).

#### II-2-2 - Interactions hyperfines

Le noyau d'un ion terre rare subit de la part de son environnement, en particulier de la couche 4f, des interactions hyperfines magnétiques et quadrupolaires qui sont respectivement proportionnelles aux moments magnétique et quadrupolaire de la terre rare qui, comme on l'a vu plus haut pour le premier (section II-2-1), dépendent du champ cristallin. Parmi les méthodes d'investigation des interactions hyperfines, citons la R.M.N. (résonance magnétique nucléaire) et l'effet Mössbauer. L'étude de ce dernier dans le composé DyMg ( $J=15/2$ ) par exemple (BELAKHOVSKY 1977) a montré que les interactions hyperfines magnétiques et quadrupolaires y étaient très voisines de celles du dysprosium métallique, elles-mêmes très proches de celles de l'ion libre. On en conclut que l'état fondamental de l'ion  $\text{Dy}^{3+}$  dans DyMg est peu différent de  $|J_z\rangle = |+15/2\rangle$ , valeur qui, en présence de champ cristallin, ne peut se trouver que pour  $W < 0$  et  $x \sim +0,8$  ou  $-0,5$  (voir figure II-2), la première solution étant la plus vraisemblable, tant du point de vue anisotropie de l'aimantation en champ fort que cohérence des paramètres de champ cristallin dans la série terres rares-magnésium. On peut cependant remarquer que ces circonstances sont particulières : en général, les interactions hyperfines étant des grandeurs très intégrées vis à vis du champ cristallin, elles ne permettent de donner que des indications qualitatives sur ce dernier.

#### II-2-3 - Facteur de forme magnétique

L'étude du facteur de forme magnétique par la diffusion élastique des neutrons polarisés est une méthode très riche d'investigation du champ cristallin (BOUCHERLE 1977). En effet, à partir de la dépendance en  $\vec{q}$  des amplitudes magnétiques, il est possible d'en séparer les contributions localisée et délocalisée : l'analyse de la première d'entre elles permet de déterminer directement les coefficients dans la base  $|JM_J\rangle$  de la fonction d'onde du niveau fondamental de champ cristallin.

Cette méthode a été mise en oeuvre pour le composé TmZn, dans le but d'étudier la modification du niveau fondamental de champ cristallin sous l'effet d'un champ magnétique (cf. 2e partie, chapitre II-1).

### II-3 - SPECTROSCOPIE NEUTRONIQUE

La spectroscopie est la méthode expérimentale la plus directe et la plus complète pour déterminer un schéma de champ cristallin. Utilisée au départ dans le domaine optique pour les composés de terres rares isolants, cette méthode a été généralisée aux composés métalliques (RAINFORD 1968). Il s'agit simplement d'effectuer des transitions entre les différents niveaux de champ cristallin grâce à l'interaction entre le spin des neutrons et le moment de la couche 4f, puis à mesurer les pertes ou les gains d'énergie des neutrons.

#### II-3-1 - Théorie

La section efficace de diffusion inélastique magnétique des neutrons par un ion terre rare s'écrit, dans l'approximation dipolaire (pour de petits vecteurs de diffusion  $\vec{q}$ , c'est-à-dire pour de faibles transferts) (MARSHALL 1971, TRAMMELL 1953)

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d(\hbar\omega)} = \left(\frac{\gamma e^2 g_J}{2m_e c^2}\right)^2 f(\vec{q})^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{m,n} f_n |\langle m | \vec{J}_\perp | n \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_m + E_n) \quad (\text{II-7})$$

$\gamma = -1,91$  est le rapport gyromagnétique du neutron,  $k_i$  et  $k_f$  les vecteurs d'onde du neutron incident et émergent,  $\hbar\omega$  le transfert d'énergie,  $f(\vec{q})$  le facteur de forme de la terre rare ;  $\vec{J}_\perp = \hat{q} \wedge (\vec{J} \wedge \hat{q})$  est la composante du moment angulaire total perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ . La probabilité de transition est donc proportionnelle au carré de l'élément de matrice de  $\vec{J}_\perp$  entre les deux niveaux de champ cristallin considérés  $m$  et  $n$ , séparés de l'énergie  $E_m - E_n$ . Ces éléments de matrice ont été calculés en fonction du paramètre  $x$  et pour toutes les terres rares en symétrie cubique (BIRGENEAU 1972).

De l'ensemble des transferts observés, à basse température où seul le niveau fondamental est peuplé et à plus haute température où de nouvelles transitions apparaissent à partir des niveaux excités, il est en général possible de remonter à une ou plusieurs solutions du schéma de champ cristallin.

II-3-2 - Exemple : HoZn

Un exemple de cette méthode peut être fourni par le composé  $\text{Ho}_{0,15}\text{Y}_{0,85}\text{Zn}$ . La dilution du composé HoZn dans l'yttrium permet de réduire les interactions magnétiques et d'observer à basse température dans l'état paramagnétique les transitions issues du seul niveau fondamental. Par ailleurs différentes études sur des composés analogues ont montré que les paramètres de champ cristallin ne varient pas fondamentalement avec la dilution (TELLENBACH 1975b, SCHMITT 1977, MORIN 1974b, FURRER 1975).

L'expérience a été réalisée sur le spectromètre à temps de vol IN7 de l'Institut Laue-Langevin à Grenoble : des "paquets" de neutrons mono-énergétiques sont diffusés par l'échantillon, et un compteur détecte l'instant d'arrivée de chaque neutron, permettant ainsi de remonter à leur vitesse à la sortie de l'échantillon donc à l'énergie échangée avec le composé. Deux diagrammes sont présentés sur la figure II-3. Le spectre à 15 K montre 2 transitions (en excitation) très nettes à 6,1 et 8,6 meV. A 68 K il apparaît une nouvelle transition vers 2,7 meV, tandis que les deux premières sont observées aussi par un processus de désexcitation, les niveaux excités correspondants étant à cette température suffisamment peuplés pour que la couche 4f fournisse aux neutrons de l'énergie en retombant vers son état fondamental.

Dans le schéma des niveaux de champ cristallin pour  $J = 8$  (figure II-4) (LEA 1962), cet ensemble de transitions ainsi que la variation thermique de leur intensité est décrit sans ambiguïté malgré la complexité du diagramme par  $W = 0,36 \pm 0,02$  K et  $x = 0,08 \pm 0,02$ . La connaissance précise de ces paramètres de champ cristallin sera une aide précieuse dans l'interprétation des propriétés magnétiques du composé HoZn dans l'état d'ordre (2e partie, section II-2).

II-4 - RECAPITULATIF POUR LES COMPOSES A STRUCTURE CsCl

Une détermination systématique des paramètres de champ cristallin a pu être entreprise depuis quelques années dans les composés équiatomiques de terres rares à structure CsCl, où la terre rare est alliée

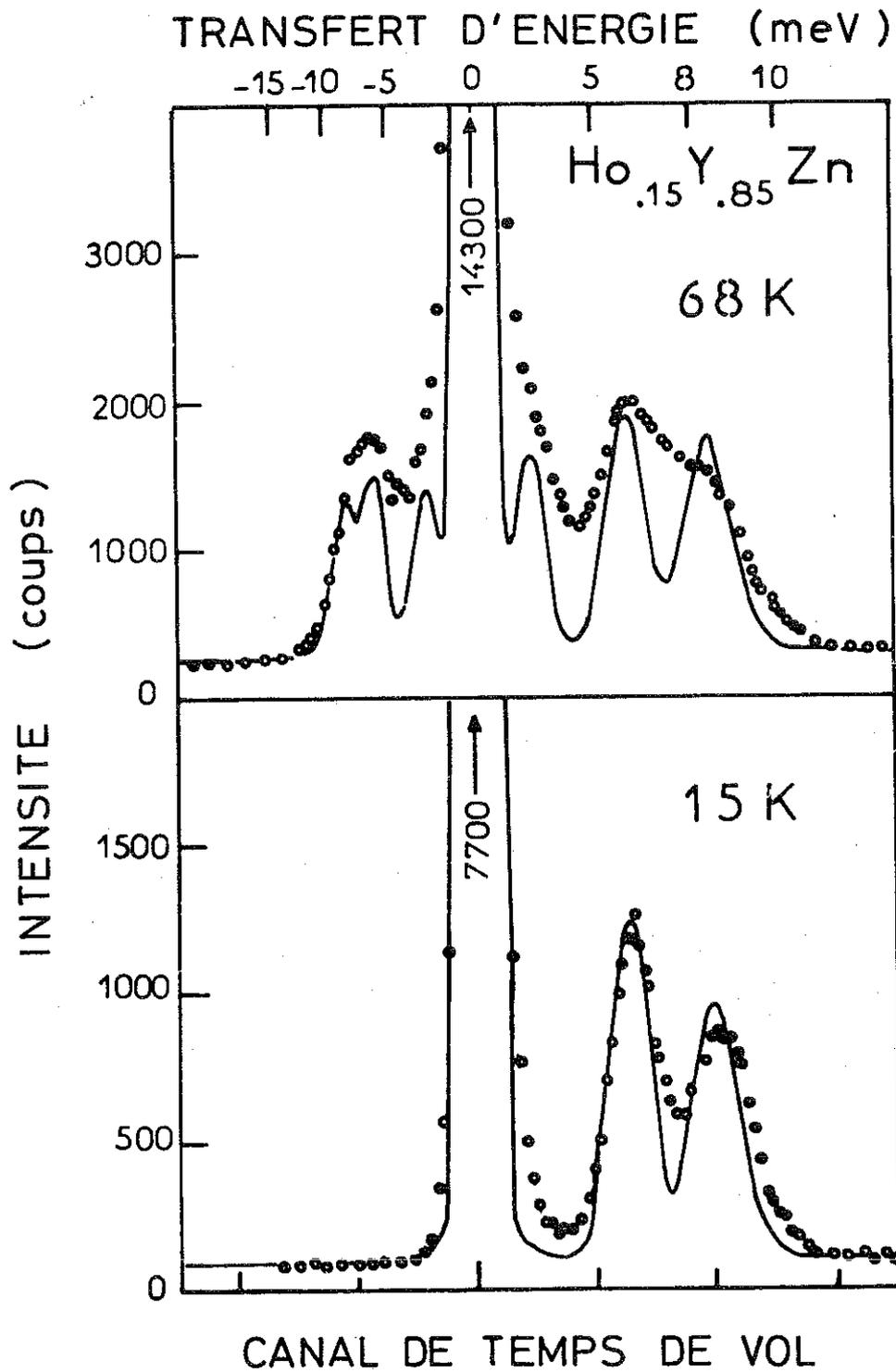


Figure II-3 : Spectres de diffusion inélastique de neutrons pour le composé  $\text{Ho}_{0.15}\text{Y}_{0.85}\text{Zn}$ , à 15 K et 68 K ; les lignes continues sont des résultats de calcul ( $1 \text{ meV} = 11,6 \text{ K}$ ;  $E_0 = 22,7 \text{ meV}$ ).

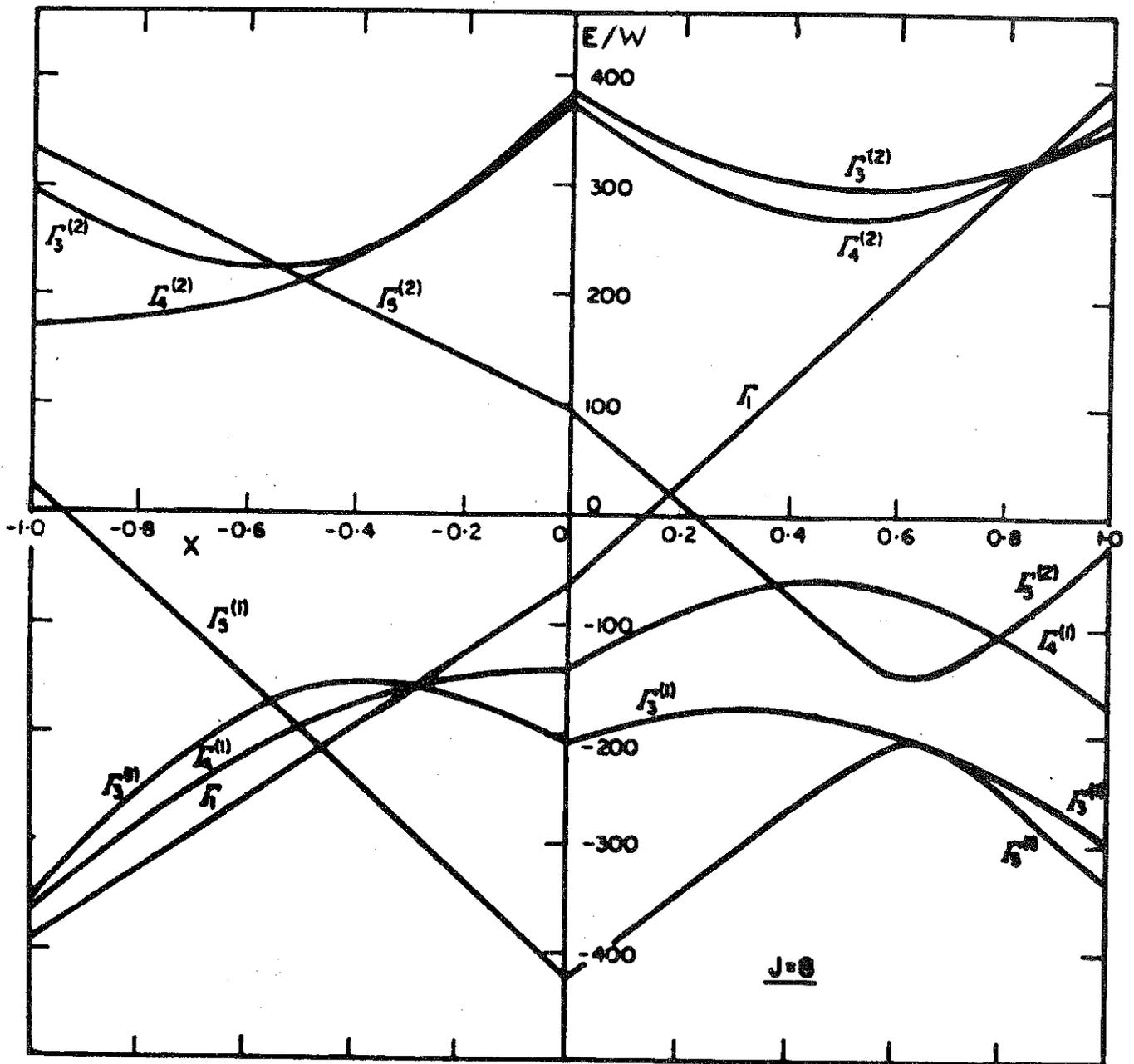


Figure II-4 : Schéma des niveaux de champ cristallin cubique pour  $J = 8$ .

à un métal non magnétique, tel le rhodium, le palladium, le cuivre, l'argent, le zinc, le cadmium ou le magnésium (TAYLOR 1971, MORIN 1975a).

Le tableau II-1 résume l'ensemble des résultats obtenus à ce jour par divers auteurs dans ces composés. Tous les paramètres de champ cristallin ont été obtenus par spectroscopie neutronique sauf TbAg et TmCd où l'évaluation des paramètres a pu être faite principalement à partir de mesures de susceptibilité magnétique. Pour certains composés, seule la solution la plus probable a été indiquée.

Plusieurs remarques générales peuvent être faites. Le paramètre du 4e ordre  $A_4^0 \langle r^4 \rangle$  varie très fortement d'un composé à l'autre, devenant de plus en plus positif, pour une terre rare donnée, à mesure qu'on se déplace selon la séquence Rh, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Mg : ainsi,  $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ , négatif au début de cette séquence, devient positif pour le magnésium. Cette très forte variation sera en partie expliquée plus loin (chapitre IV). On note également une ressemblance entre les composés de cuivre et d'argent, comme entre ceux de zinc et de cadmium : ce résultat est cohérent avec la similitude de leurs propriétés magnétiques.

Le paramètre du 6e ordre  $A_6^0 \langle r^6 \rangle$  varie relativement beaucoup moins que  $A_4^0 \langle r^4 \rangle$  : il reste toujours compris entre -20 K et -10 K environ. Il semble systématiquement plus faible en amplitude pour les composés d'argent et plus fort aux extrémités de la séquence ci-dessus.

Dans le chapitre suivant, seront développés les modèles permettant d'évaluer quantitativement l'ordre de grandeur des paramètres de champ cristallin et d'expliquer leur origine ainsi que leur variation en fonction de la terre rare ou du métal allié.

Tableau II-1 : Récapitulatif des paramètres de champ cristallin obtenus par spectroscopie neutronique (sauf pour TbAg et TmCd) dans les composés cubiques de terres rares TM à structure CsCl (entre parenthèses sont indiqués le diluant et la proportion de terres rares quand le composé a été dilué).

Composés	W (K)	x	$A_4^0 \langle r^4 \rangle$ (K)	$A_6^0 \langle r^6 \rangle$ (K)	Références
CeAg	±44,5	1	±117	-	Schmitt 1978
CeZn	-28	1	- 73,5	-	"
CeMg	-31,7	1	- 83,2		Pierre 1979
PrAg (La, 0,5 et 1)	- 5	-0,80	- 90,8	- 13	Brun 1974
PrZn (La, 0,25)	- 3,6	-0,57	- 46,6	- 20,1	Morin 1978a
PrMg (La, 0,25)	- 5,8	0,68	+ 89,5	- 24,2	"
NdZn (La, 0,2)	3,4	0,52	-101	- 17	"
NdMg (La, 0,25)	3,5	-0,465	+ 93,2	- 19,6	"
TbRh (Y, 0,6)	0,86	-0,72	- 84,3	- 28,4	Chamard-Bois 1974
TbAg	0,48	-0,90	- 58,8	- 5,7	Hoening 1977 (susceptibilité)
HoRh	0,58	0,43	-125	- 18,4	Chamard-Bois 1973
HoCu (Y, 0,25)	0,40	0,34	- 68,1	- 14,7	Schmitt 1977
HoAg (Y, 0,2)	0,32	0,42	- 67,3	- 10,4	"
HoAg	0,32	0,43	- 68,9	- 10,2	Tellenbach 1975b
HoZn (Y, 0,15)	0,36	0,08	- 14,4	- 18,5	Schmitt 1977
HoMg (Y, 0,2)	0,32	-0,26	+ 41,6	- 13,2	"
ErRh	- 0,86	0,38	-123	- 18,6	Chamard-Bois 1974
ErPd	- 0,65	0,48	-117	- 11,8	Morin 1976
ErCu (Y, 0,2)	- 0,65	0,34	- 83	- 15	Morin 1974b
ErAg (Y, 0,2)	- 0,50	0,42	- 78,8	- 10,1	"
ErAg	- 0,46	0,42	- 72,5	- 9,3	Furrer 1975
ErZn (Y, 0,2)	- 0,61	0,16	- 36,6	- 17,9	Morin 1974b
ErMg	- 0,32	-0,03	+ 4	- 10,8	Morin 1976
TmRh	1,68	-0,61	-105	- 15,5	Chamard-Bois 1974
TmCu	1,44	-0,42	- 61,7	- 19,7	à paraître
TmAg	1,09	-0,71	- 79	- 7,5	Tellenbach 1975a
TmZn	1,20	-0,31	- 38	- 19,5	Morin 1978b
TmCd	0,95	-0,34	- 33	- 14,8	Aléonard 1979 (susceptibilité)

## CHAPITRE III

### L'ORIGINE DU CHAMP CRISTALLIN

Comme annoncé dans la section I-2, le champ cristallin a été introduit initialement à partir du potentiel électrostatique  $V(\vec{r})$  créé par les charges électriques environnant la terre rare et développé en harmoniques sphériques :

$$V(\vec{r}) = \sum_{lm} r^l V_l^m Y_l^m(\hat{r}) \quad (\text{III-1})$$

Le problème est alors d'évaluer les coefficients  $V_l^m$  de ce développement afin de pouvoir en déduire les paramètres de champ cristallin par l'équation I-7.

#### III-1 - LES MODELES DE CHAMP CRISTALLIN

Deux modèles ont été introduits pour décrire le champ cristallin : le modèle de charges localisées, et le modèle de bande.

##### III-1-1 - Modèle de charges localisées

Les premiers calculs de ce modèle sont dus à VAN VLECK (1939) et POLDER (1942) : ils consistaient à remplacer les ions entourant la terre rare par des charges ponctuelles. L'expression générale de  $V_l^m$  est :

$$V_l^m = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_j \frac{q_j}{r_j^{l+1}} Y_l^{m*}(\hat{r}_j) \quad (\text{III-2})$$

où la sommation est effectuée sur tous les voisins  $j$ . Ce formalisme a été appliqué par HUTCHINGS (1964) au cas de la symétrie cubique. Remarquons que chacune de ces sommations (eq. III-2) peut s'exprimer en fonction des sommes élémentaires suivantes (GARG 1977) :

$$S_1^{P_1 P_2 P_3}(R) = a^{1-(P_1+P_2+P_3)} \sum_{j \in R} \frac{x_j^{P_1} y_j^{P_2} z_j^{P_3}}{(x_j^2 + y_j^2 + z_j^2)^{(1/2)}} \quad (\text{III-3})$$

où R est l'un des réseaux de Bravais (cubique simple, cubique centré...).

Le facteur  $a^{1-(P_1+P_2+P_3)}$  permet de rendre la somme indépendante du paramètre de maille a. Le tableau III-1 donne quelques valeurs de ces sommes qui seront utiles par la suite. En utilisant les équations I-10 et I-11 on obtient pour la structure CsCl :

$$A_4^0 \langle r^4 \rangle = -\frac{7}{32} \frac{e^2 \langle r^4 \rangle}{a^5} \left[ q_{TR} (S_9^{400}(TR) - 3 S_9^{220}(TR)) + q_M (S_9^{400}(M) - 3 S_9^{220}(M)) \right] \quad (\text{III-4})$$

$$A_6^0 \langle r^6 \rangle = -\frac{3}{128} \frac{e^2 \langle r^6 \rangle}{a^7} \left[ q_{TR} (S_{13}^{600}(TR) - 15 S_{13}^{420}(TR) + 30 S_{13}^{222}(TR)) + q_M (S_{13}^{600}(M) - 15 S_{13}^{420}(M) + 30 S_{13}^{222}(M)) \right] \quad (\text{III-5})$$

où  $q_{TR}$  et  $q_M$  sont respectivement les charges électriques de la terre rare et du métal allié en unité de  $|e|$  et où l'on a :

$$S_1^{P_1 P_2 P_3}(TR) = S_1^{P_1 P_2 P_3} \quad (\text{cubique simple}) \quad (\text{III-6})$$

$$S_1^{P_1 P_2 P_3}(M) = S_1^{P_1 P_2 P_3} \quad (\text{cubique centré}) - S_1^{P_1 P_2 P_3} \quad (\text{cubique simple}) \quad (\text{III-7})$$

Dans un modèle de charges ponctuelles pur, on prendra  $q_{TR} = +3$  et  $q_M = +1$  ( $M = Rh, Cu, Ag$ ) ou  $+2$  ( $M = Zn, Cd, Mg$ ). Dans un modèle de charges ponctuelles amélioré, on utilisera les charges effectives  $q_{ion}^{eff}$  évaluées à partir des calculs de bande selon la méthode APW pour tenir compte partiellement des électrons de conduction :

$$q_{ion}^{eff} = q_{ion} - n_{ion} + V_{ion} \frac{n_{ext}}{V_{ext}} \quad (\text{III-8})$$

où  $q_{ion}$  est la charge ionique,  $n_{ion}$  le nombre d'électrons de conduction à l'intérieur de la sphère APW considérée de volume  $V_{ion}$  et  $n_{ext}/V_{ext}$  la densité moyenne d'électrons de conduction à l'extérieur des sphères APW. Cette formule suppose que les électrons de conduction dans la sphère APW ont le même effet que s'ils étaient concentrés sur le noyau (1er terme correctif de III-8) et que la densité électronique entre les sphères APW est constante (2e terme correctif de III-8).

Tableau III-1 : Valeurs de quelques sommes  $S_l^{P_1 P_2 P_3}$  (équation III-3) pour les réseaux cubique simple (c.s.) et cubique centré (c.c.).

$S_l^{P_1 P_2 P_3}$	c.s.	c.c.
$S_7^{400} - 3 S_7^{220}$	1,556	-0,960
$S_9^{400} - 3 S_9^{220}$	1,776 1	-1,774 9
$-4 S_{11}^{600} + 25 S_{11}^{420} - 15 S_{11}^{222}$	-6,595 3	-3,290 7
$S_7^{000}$	7,467 0	30,256
$S_9^{200}$	2,489 0	10,085 4
$S_{11}^{400}$	2,249 8	4,877 5
$S_{11}^{220}$	0,119 63	2,603 93
$S_{13}^{600}$	2,137 8	3,098 94
$S_{13}^{420}$	0,055 971	0,889 251
$S_{13}^{222}$	0,007 687	0,825 467
$S_{15}^{800}$	2,082 9	2,473 43
$S_{15}^{620}$	0,027 472	0,312 772
$S_{15}^{440}$	0,025 936	0,301 316
$S_{15}^{422}$	0,002 562	0,275 152

III-1-2 - Modèle de bande

L'évaluation des paramètres de champ cristallin dans un modèle de bande peut être introduite pour tenir compte de manière plus réaliste de la contribution des électrons de conduction au champ cristallin dans les composés intermétalliques de terres rares. En effet, du fait de la périodicité du cristal, la répartition des électrons de conduction n'est ni uniforme (cas des électrons libres) ni sphérique mais fortement anisotrope (caractère p, d ou f) donc source d'un potentiel cristallin lui aussi

anisotrope ; de plus les électrons de conduction, par leur nature même, peuvent se trouver beaucoup plus près de la couche 4f que les "charges ponctuelles" voisines. Leur possible recouvrement avec les électrons 4f complète, par un terme électrostatique d'échange, leur contribution directe au champ cristallin vu par la terre rare.

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet d'un tel caractère anisotrope de la bande de conduction sur le champ cristallin. L'existence d'un état lié virtuel 5d sur le site de terre rare a été suggéré pour expliquer les paramètres de champ cristallin observés dans les alliages dilués de terres rares dans les métaux nobles : sa contribution coulombienne directe a été trouvée d'un ordre de grandeur trop forte (WILLIAMS 1969). L'introduction d'un terme d'échange entre cet état lié virtuel et la couche 4f réduit considérablement (de l'ordre de 85 %) la valeur du champ cristallin effectif (CHOW 1973). L'importance de l'inclusion d'un caractère d ou f dans la bande de conduction a été démontrée par des calculs de bande selon la méthode OPW (ondes planes orthogonalisées) effectués pour des alliages dilués de terres rares dans les métaux nobles et pour les terres rares lourdes pures (DIXON 1973, EAGLES 1975).

Dans ce chapitre nous allons développer le formalisme de calcul des contributions directe et d'échange des électrons de conduction au champ cristallin à partir des fonctions d'onde électroniques obtenues par un calcul de bande auto-cohérent selon la méthode APW (ondes planes augmentées) (SCHMITT 1977, SCHMITT 1979a et b). Le chapitre suivant (IV) sera consacré à l'évaluation numérique des contributions au champ cristallin dans le modèle de charges ponctuelles et le modèle de bande, ainsi qu'à la discussion de ces résultats.

### III-2 - CONTRIBUTION COULOMBIENNE DIRECTE DES ELECTRONS DE CONDUCTION

#### AU CHAMP CRISTALLIN

Dans cette section nous partirons des fonctions d'onde électroniques telles que les fournit le calcul de bande APW pour calculer le potentiel électrique qu'elles créent au voisinage de la terre rare (eq. III-1) puis les paramètres de champ cristallin correspondants (eq. I-7).

#### III-2-1 - Le formalisme APW

La méthode APW fournit des fonctions d'onde électroniques  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  correspondant aux états propres du système formé par les électrons

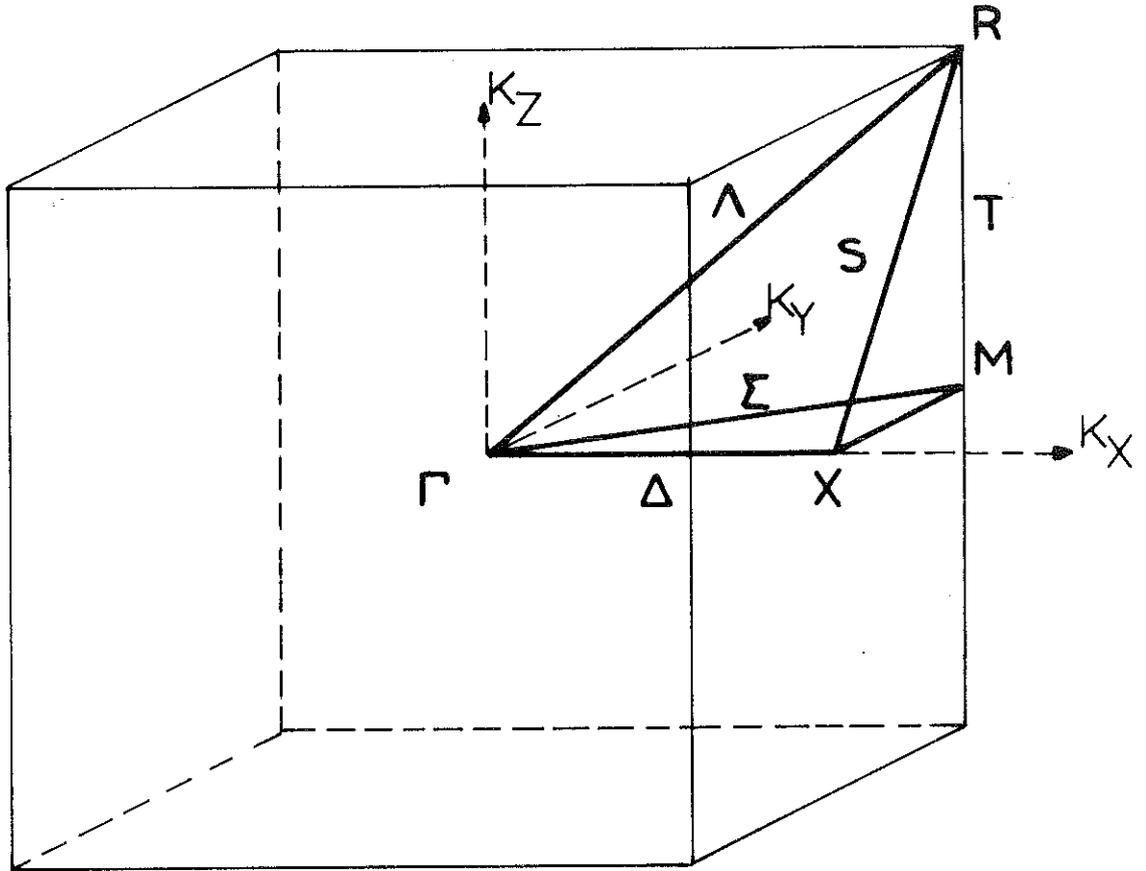


Figure III-1 : Zone de Brillouin de la structure cubique simple ; en traits pleins, zone de Brillouin réduite.

de conduction dans le potentiel périodique du cristal, d'énergie  $E(\vec{k})$  et associés à un vecteur  $\vec{k}$  de la première zone de Brillouin (figure III-1). Dans la méthode APW, la maille élémentaire du cristal est divisée en sphères de rayon  $R_s$  centrées sur l'ion d'indice  $s$ . En dehors des sphères la fonction d'onde APW est une combinaison linéaire d'ondes planes :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n D_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} \quad (\text{III-9})$$

alors que dans la sphère d'indice  $s$  centrée en  $\vec{r}_s$ ,  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\lambda\mu} d_{\lambda}^{\mu}(\vec{k}) Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{\rho}) R_{\lambda}'(\rho) \quad (\text{III-10})$$

La continuité de la fonction d'onde sur la sphère impose une relation entre les coefficients  $d_{\lambda}^{\mu}(\vec{k})$  et  $D_n(\vec{k})$  :

$$d_{\lambda}^{\mu}(\vec{k}) = 4\pi \sum_n D_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}_s} i^{\lambda} \frac{j_{\lambda}(k_n R_s)}{R_{\lambda}'(R_s)} Y_{\lambda}^{\mu*}(\hat{k}_n) \quad (\text{III-11})$$

Dans ces expressions, on a  $\vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r}_s$  et  $\hat{\rho} = \vec{\rho}/\rho$  ;  $\vec{k}_n = \vec{k} + \vec{K}_n$ ,  $\vec{K}_n$  étant un vecteur du réseau réciproque ;  $j_\lambda$  est la fonction de Bessel sphérique d'ordre  $\lambda$  ;  $R'_\lambda$  est la solution de l'équation de Schrödinger radiale d'ordre  $\lambda$ , normée dans la sphère correspondante (BELAKHOVSKY 1975).

### III-2-2 - Densité électronique $\rho(\vec{r})$

La densité électronique  $\rho(\vec{r})$  est la somme des densités partielles de chaque état occupé  $\{\vec{k}, E(\vec{k})\}$  de la première zone de Brillouin ; elle peut se développer en harmoniques sphériques dans chaque sphère APW :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\text{états occupés}} |\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 = \sum_{LM} \rho_L^M(\rho) Y_L^M(\hat{\rho}) \quad (\text{III-12})$$

avec :

$$\rho_L^M(\rho) = \int d\Omega \rho(\vec{r}) Y_L^{M*}(\hat{\rho}) \quad (\text{III-13})$$

De l'équation III-10 on déduit l'expression générale des densités radiales  $\rho_L^M(\rho)$  :

$$\rho_L^M(\rho) = \sum_{\lambda\lambda'} \rho_{L\lambda\lambda'}^M(\rho) = \sum_{\lambda\lambda'} r_{L\lambda\lambda'}^M R'_\lambda(\rho) R'_{\lambda'}(\rho) \quad (\text{III-14})$$

avec :

$$r_{L\lambda\lambda'}^M = (-)^M \left[ \frac{(2L+1)(2\lambda+1)(2\lambda'+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} L & \lambda & \lambda' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \sum_{\text{états occupés}} \sum_{\mu} (-)^{\mu} d_{\lambda}^{\mu*}(\vec{k}) d_{\lambda'}^{\mu+M}(\vec{k}) \begin{pmatrix} L & \lambda & \lambda' \\ M & \mu & -\mu-M \end{pmatrix} \quad (\text{III-15})$$

Les  $\begin{pmatrix} L & \lambda & \lambda' \\ M & \mu & -\mu-M \end{pmatrix}$  sont les symboles "3j" de Wigner (MESSIAH 1964, p. 906) ; les règles de sélection pour ces symboles sont  $|\lambda-\lambda'| \leq L \leq \lambda+\lambda'$  et  $L+\lambda+\lambda'$  pair. En conséquence de la symétrie cubique, une fois la sommation sur les états occupés effectuée, seuls les termes  $L = 0, 4$  et  $6$  subsistent comme pour le potentiel cristallin (eq. I-4), le terme d'ordre zéro jouant ici un rôle :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0^0(\rho) Y_0^0(\hat{\rho}) + \rho_4^0(\rho) \left[ Y_4^0(\hat{\rho}) + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4(\hat{\rho}) + Y_4^{-4}(\hat{\rho})) \right] + \rho_6^0(\rho) \left[ Y_6^0(\hat{\rho}) - \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_6^4(\hat{\rho}) + Y_6^{-4}(\hat{\rho})) \right] \quad (\text{III-16})$$

Ainsi, seuls les termes  $r_{0\lambda\lambda'}^0$ ,  $r_{422}^M$ ,  $r_{433}^M$ ,  $r_{431}^M$  et  $r_{633}^M$  ( $M=0, \pm 4$ ) ne sont pas nuls et on doit avoir les relations suivantes :

$$r_{4\lambda\lambda}^{\pm 4} = \sqrt{\frac{5}{14}} r_{4\lambda\lambda}^0 \quad (\text{III-17})$$

$$r_{6\lambda\lambda}^{\pm 4} = -\sqrt{\frac{7}{2}} r_{6\lambda\lambda}^0$$

### III-2-3 - Caractère des électrons de conduction

Il sera utile pour la suite de connaître le nombre  $n_\lambda$  d'électrons de conduction de moment angulaire  $\lambda$  à l'intérieur de la sphère APW de la terre rare par intégration de la densité  $\rho(\vec{r})$  :

$$n_\lambda = \int_{\text{sphère APW}} \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \sqrt{4\pi} r_{0\lambda\lambda}^0 = \sum_{\substack{\text{états} \\ \text{occupés}}} \sum_{\mu} |d_\lambda^\mu(\vec{k})|^2 \quad (\text{III-18})$$

Dans le cas des électrons d ( $\lambda=2$ ) et f ( $\lambda=3$ ) il est intéressant de séparer les types d'orbitales  $\Gamma$  qui restent invariants pour les opérations de symétrie du groupe ponctuel cubique  $O_h$ , c'est-à-dire les types  $e_g$  et  $t_{2g}$  pour les électrons d et les types  $a_{2u}$ ,  $t_{1u}$  et  $t_{2u}$  pour les électrons f (notations de EYRING 1940 et SLATER 1963). Pour cela on considère une nouvelle base de fonctions angulaires, les harmoniques cubiques  $y_{\lambda,\Gamma}^m(\hat{r})$  (voir, tableau III-2, la matrice B de passage des  $Y_\lambda^\mu$  aux  $y_{\lambda,\Gamma}^m$ ).

Le développement de la fonction d'onde  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  dans cette nouvelle base fournit de nouveaux coefficients  $d_{\lambda,\Gamma}^m(\vec{k})$  qui sont reliés aux  $d_\lambda^\mu(\vec{k})$  de l'équation III-10 par l'identité suivante :

$$\sum_{\mu} d_\lambda^\mu(\vec{k}) Y_\lambda^\mu(\hat{r}) \equiv \sum_m d_{\lambda,\Gamma}^m(\vec{k}) y_{\lambda,\Gamma}^m(\hat{r}) \quad (\text{III-19})$$

La matrice B du tableau III-2 étant unitaire (pour  $\lambda$  fixé), on en déduit que la matrice de passage des  $d_\lambda^\mu$  aux  $d_{\lambda,\Gamma}^m$  est simplement la matrice conjuguée  $B^*$ .

Le nombre d'électrons  $n_{\lambda,\Gamma}$  pour chaque type d'orbitale s'obtient alors de la même manière que dans l'équation III-18, après substitution de  $d_\lambda^\mu(\vec{k})$  par  $d_{\lambda,\Gamma}^m(\vec{k})$  et sommation pour les valeurs appropriées de  $m$  ; ainsi, pour les électrons d :

$$n_{2,e_g} = \sum_{\substack{\text{états} \\ \text{occupés}}} \sum_{m=1}^2 |d_{2,e_g}^m(\vec{k})|^2 \quad (\text{III-20})$$

$$n_{2,t_{2g}} = \sum_{\substack{\text{états} \\ \text{occupés}}} \sum_{m=1}^3 |d_{2,t_{2g}}^m(\vec{k})|^2$$

Tableau III-2 : Élément  $B_{\lambda, \Gamma}^{m, \mu}$  de la matrice de passage des harmoniques sphériques  $Y_{\lambda}^{\mu}$  aux harmoniques cubiques  $y_{\lambda, \Gamma}^m$  pour  $\lambda = 2, 3$  et pour chaque type d'orbitale  $\Gamma$  ; l'expression des coefficients  $d_{\lambda, \Gamma}^{m, \mu}$  en fonction des  $d_{\lambda}^{\mu}$  (éq. III-19) s'obtient en prenant l'expression conjuguée de la précédente.

$\lambda$	$\Gamma$	m	$\mu=-3$	-2	-1	0	1	2	3	forme	
2	$e_g$	1	0	0	0	1	0	0	0	$3z^2 - r^2$	
		2	0	$1/\sqrt{2}$	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	0	$x^2 - y^2$	
	$t_{2g}$	1	0	$i/\sqrt{2}$	0	0	0	$-i/\sqrt{2}$	0	xy	
		2	0	0	$i/\sqrt{2}$	0	$i/\sqrt{2}$	0	0	yz	
		3	0	0	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$	0	0	zx	
3	$a_{2u}$	1	0	$-i/\sqrt{2}$	0	0	0	$i/\sqrt{2}$	0	xyz	
	$t_{1u}$	1	0	0	0	1	0	0	0	$z(5z^2 - 3r^2)$	
		2	$+i\sqrt{5}/4$	0	$+i\sqrt{3}/4$	0	$+i\sqrt{3}/4$	0	$+i\sqrt{5}/4$	0	$y(5y^2 - 3r^2)$
		3	$-i\sqrt{5}/4$	0	$\sqrt{3}/4$	0	$-\sqrt{3}/4$	0	$\sqrt{5}/4$	0	$x(5x^2 - 3r^2)$
	$t_{2u}$	1	0	$1/\sqrt{2}$	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	0	$z(x^2 - y^2)$	
		2	$+i\sqrt{3}/4$	0	$-i\sqrt{5}/4$	0	$-i\sqrt{5}/4$	0	$+i\sqrt{3}/4$	0	$y(z^2 - x^2)$
		3	$-i\sqrt{3}/4$	0	$-i\sqrt{5}/4$	0	$\sqrt{5}/4$	0	$\sqrt{3}/4$	0	$x(y^2 - z^2)$

De même les densités radiales correspondantes peuvent être calculées à partir des équations III-14 et 15 ; ainsi :

$$\rho_{422}^0(r) \Big|_{e_g} = \frac{1}{14\sqrt{\pi}} \sum_{\substack{\text{états} \\ \text{occupés}}} |R_2^i(r)|^2 \times \left[ 6|d_{2, e_g}^{i,1}|^2 + |d_{2, e_g}^{i,2}|^2 \right] \quad (\text{III-21})$$

$$\rho_{422}^0(r) \Big|_{t_{2g}} = \frac{1}{14\sqrt{\pi}} \sum_{\substack{\text{états} \\ \text{occupés}}} |R_2^i(r)|^2 \times \left[ |d_{2, t_{2g}}^{i,1}|^2 - 4(|d_{2, t_{2g}}^{i,2}|^2 + |d_{2, t_{2g}}^{i,3}|^2) \right]$$

Ces relations permettront ultérieurement (section IV-2-1) de visualiser la répartition spatiale des électrons de conduction de caractère d selon leur type d'orbitale ( $e_g$  ou  $t_{2g}$ ), expliquant ainsi les signes des paramètres de champ cristallin correspondants.

III-2-4 - Contribution coulombienne directe au champ cristallin

Il faut d'abord évaluer le potentiel électrique  $V(\vec{r}')$  créé au point  $\vec{r}'$  par la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  - limitée à l'intérieur de la sphère de terre rare - (éq. III-12), et développé en harmoniques sphériques :

$$V(\vec{r}') = - |e| \int_{\text{sphère}} \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} = \sum_{LM} V_L^M(r') Y_L^M(\hat{r}') \quad (\text{III-22})$$

avec :

$$V_L^M(r') = \int d\Omega' V(\vec{r}') Y_L^{M*}(\hat{r}') = - \frac{4\pi |e|}{2L+1} \int_0^{R_s} \rho_L^M(r) \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} r^2 dr \quad (\text{III-23})$$

$r_{<}$  et  $r_{>}$  étant respectivement le plus petit et le plus grand des deux rayons  $r$  et  $r'$ . Dans le cas  $r' \ll r$  (cas des charges ponctuelles) on retrouve bien la dépendance en  $r'^L$  de l'équation III-1 ; cependant dans le cas présent où les électrons de conduction "recouvrent" la couche 4f, la dépendance est plus complexe.

On suit alors le même processus que dans la section I-2 pour en déduire les paramètres de champ cristallin, excepté dans l'intégration radiale (éq. I-6) qui devient ici, d'après III-14 et 23 :

$$\int_0^{R_s} V_L^M(r') |\Psi_{4f}^{\text{rad}}(r')|^2 r'^2 dr' = - \frac{4\pi}{2L+1} \cdot \frac{1}{|e|} \sum_{\lambda\lambda'} F_{\lambda\lambda'}^L r_{L\lambda\lambda'}^M \quad (\text{III-24})$$

où :

$$F_{\lambda\lambda'}^L = e^2 \int_0^{R_s} R_{\lambda'}^L(r) R_{\lambda}^L(r) \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} |\Psi_{4f}^{\text{rad}}(r')|^2 r^2 dr r'^2 dr' \quad (\text{III-25})$$

est une intégrale de Slater directe.

L'Hamiltonien de champ cristallin (éq. I-7) s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_{cc} = \sum_{LM} \frac{4\pi}{2L+1} \sum_{\lambda\lambda'} F_{\lambda\lambda'}^L r_{L\lambda\lambda'}^M \epsilon_L^M \Theta_L(J) \tilde{O}_L^M \quad (\text{III-26})$$

d'où les paramètres de champ cristallin :

$$\tilde{A}_{L\langle r^L \rangle}^M \text{ direct} = \sum_{\lambda\lambda'} \tilde{A}_{L\lambda\lambda'}^M \langle r^L \rangle = \frac{4\pi}{2L+1} \epsilon_L^M \sum_{\lambda\lambda'} F_{\lambda\lambda'}^L r_{L\lambda\lambda'}^M \quad (\text{III-27})$$

Par suite des règles de sélection en symétrie cubique (section III-2-2), on voit que les électrons de caractère p (via le terme  $r_{431}^M$ ), d et 5f contribuent aux paramètres de champ cristallin d'ordre 4, alors que le terme d'ordre 6 ne provient que des électrons de caractère 5f.

D'autre part, les équations III-17 conduisent aux relations suivantes :

$$\begin{aligned} \tilde{A}_4^{\pm 4} \langle r^4 \rangle &= \frac{5}{2} \tilde{A}_4^0 \langle r^4 \rangle \\ \tilde{A}_6^{\pm 4} \langle r^6 \rangle &= -\frac{21}{2} \tilde{A}_6^0 \langle r^6 \rangle \end{aligned} \quad (\text{III-28})$$

ce qui redonne bien la forme générale cubique de l'Hamiltonien de champ cristallin (éq. I-1).

### III-2-5 - Effets de la symétrie cubique

Il faut rappeler ici que le calcul APW ne fournit les fonctions d'onde  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  (éq. III-9, 10) que pour des vecteurs  $\vec{k}$  de la zone de Brillouin réduite (voir figure III-1), ce qui correspond au 1/48e de la zone de Brillouin totale : c'est en effet suffisant pour connaître la fonction d'onde correspondant à un vecteur  $\vec{k}'$  quelconque de cette dernière, à l'aide d'une opération de symétrie du cube.

On est ainsi amené à définir l'"étoile"  $\vec{k}^*$  d'un vecteur  $\vec{k}$  de la zone de Brillouin réduite :  $\vec{k}^*$  est formé de tous les vecteurs  $\vec{k}'$  distincts (en nombre  $m_{\vec{k}}$ ) qui se déduisent de  $\vec{k}$  par toutes les opérations de symétrie  $\mathcal{R}$  qui laissent le cube invariant (groupe ponctuel  $O_h$ ). Par exemple, l'"étoile" de  $\vec{k} = 0$  contient le seul vecteur  $\vec{k} = 0$ , alors que l'"étoile" du vecteur le plus général  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$  avec  $0 < k_z < k_y < k_x < \pi/a$  contient 48 vecteurs distincts correspondant aux 48 opérations de symétrie du groupe  $O_h$ .

La sommation III-15 sur les états occupés se réduit donc à :

$$\sum_{\text{état } \vec{k}' \text{ occupés}} \equiv \sum_{\substack{\vec{k} \in \text{zone de Brillouin} \\ \text{réduite}}} \sum_{\vec{k}' \in \vec{k}^*} \quad (\text{III-29})$$

Il reste à déterminer l'effet d'une opération de symétrie  $\mathcal{R}$  sur les coefficients  $d_{\lambda}^{\mu}(\vec{k})$ , les densités partielles  $\rho_{L\lambda\lambda}^M(r)$  et les paramètres de champ cristallin  $A_{L\lambda\lambda}^M \langle r^L \rangle$ . Si  $\mathcal{R}\vec{k} \neq \vec{k}$  on utilisera l'identité suivante :

$$\mathcal{R}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \equiv \Psi_{\mathcal{R}\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}}(\mathcal{R}^{-1}\vec{r}) \quad (\text{III-30})$$

Si  $\mathcal{R}\vec{k} = \vec{k}$ , la nouvelle fonction  $\mathcal{R}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  sera dans le même sous-espace que  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ . Ces deux cas sont traités dans l'appendice A.

On a vu précédemment (section III-2-3) que les opérations de symétrie considérées ici (celles du groupe ponctuel  $O_h$ ) ne modifiaient ni le caractère (s, p, d, f) ni le type d'orbitale ( $e_g, t_{2g}, a_{2u}, \dots$ ) des électrons de conduction. On en déduit que, dans les équations III-18 et 20, la sommation à l'intérieur de l'"étoile" de  $\vec{k}$  se réduit à la multiplication par le nombre  $m_{\vec{k}}$  de vecteurs de  $\vec{k}^*$  :

$$\sum_{\vec{k}' \in \vec{k}^*} n_{\lambda}(\vec{k}') = m_{\vec{k}} n_{\lambda}(\vec{k}) = m_{\vec{k}} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} |d_{\lambda}^{\mu}(\vec{k})|^2 \quad (\text{III-31})$$

et par exemple :

$$\sum_{\vec{k}' \in \vec{k}^*} n_{2, e_g}(\vec{k}') = m_{\vec{k}} n_{2, e_g}(\vec{k}) = m_{\vec{k}} \sum_{m=1}^2 |d_{2, e_g}^m(\vec{k})|^2 \quad (\text{III-32})$$

Une fonction d'onde quelconque  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  ne possédant généralement pas la symétrie cubique, il en est de même pour les quantités calculées à partir d'elle, telles les densités radiales  $\rho_{L\lambda\lambda}^M(r) \Big|_{\vec{k}}$  (éq. III-14) et les paramètres de champ cristallin  $\tilde{A}_{L\lambda\lambda}^M, \langle r^L \rangle \Big|_{\vec{k}}$  (éq. III-27). Cependant, la sommation sur toute l'"étoile" de  $\vec{k}$  de ces mêmes quantités doit respecter la symétrie cubique (voir la démonstration dans l'appendice B) ; par exemple :

$$\sum_{\vec{k}' \in \vec{k}^*} |d_{2, e_g}^1(\vec{k}')|^2 = \sum_{\vec{k}' \in \vec{k}^*} |d_{2, e_g}^2(\vec{k}')|^2 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}' \in \vec{k}^*} n_{e_g}(\vec{k}') = \frac{1}{2} m_{\vec{k}} n_{e_g}(\vec{k}) \quad (\text{III-33})$$

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{k}' \in \vec{k}^*} |d_{2, t_{2g}}^1(\vec{k}')|^2 &= \sum_{\vec{k}' \in \vec{k}^*} |d_{2, t_{2g}}^2(\vec{k}')|^2 = \sum_{\vec{k}' \in \vec{k}^*} |d_{2, t_{2g}}^3(\vec{k}')|^2 \\ &= \frac{1}{3} m_{\vec{k}} n_{t_{2g}}(\vec{k}) \end{aligned}$$

Ainsi les densités radiales (éq. III-21) peuvent s'écrire plus simplement :

$$\rho_{422}^0(r) \Big|_{e_g, \vec{k}^*} = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} |R'_2(r)|^2 m_{\vec{k}} n_{e_g}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \rho_{022}^0(r) \Big|_{e_g, \vec{k}^*} \quad (\text{III-34})$$

$$\rho_{422}^0(r) \Big|_{t_{2g}, \vec{k}^*} = -\frac{1}{6\sqrt{\pi}} |R'_2(r)|^2 m_{\vec{k}} n_{t_{2g}}(\vec{k}) = -\frac{1}{3} \rho_{022}^0(r) \Big|_{t_{2g}, \vec{k}^*}$$

Pour des électrons  $e_g$  ou  $t_{2g}$ , la densité radiale d'ordre 4 s'exprime donc très simplement en fonction de la densité radiale sphérique (d'ordre 0). On pouvait d'ailleurs prédire ce résultat en remarquant que pour des

électrons  $e_g$  (respectivement  $t_{2g}$ ) la densité totale  $\rho(\vec{r})$  (éq. III-12)

$$\rho(\vec{r}) \Big|_d = \rho_{022}^0(r) Y_0^0 + \rho_{422}^0(r) \left[ Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] \quad (\text{III-35})$$

doit s'annuler quand  $\vec{r}$  pointe selon une direction ternaire (respectivement quaternaire) (voir la forme de  $\rho(\vec{r})$  en coordonnées cartésiennes dans le tableau III-2).

En appliquant le même processus à  $r_{422}^0$  dans l'équation III-27, on obtient pour les paramètres de champ cristallin :

$$\begin{aligned} \tilde{A}_4^0 \langle r^4 \rangle \Big|_{e_g, \vec{k}^*} &= \frac{\sqrt{\pi}}{12} F_{22}^4 r_{422}^0 \Big|_{e_g, \vec{k}^*} = \frac{1}{48} F_{22}^4 n_{e_g} \Big|_{\vec{k}^*} \\ \tilde{A}_4^0 \langle r^4 \rangle \Big|_{t_{2g}, \vec{k}^*} &= \frac{\sqrt{\pi}}{12} F_{22}^4 r_{422}^0 \Big|_{t_{2g}, \vec{k}^*} = -\frac{1}{72} F_{22}^4 n_{t_{2g}} \Big|_{\vec{k}^*} \end{aligned} \quad (\text{III-36})$$

Pour des électrons  $e_g$  ou  $t_{2g}$ , le paramètre de champ cristallin d'ordre 4 s'exprime donc très simplement en fonction du nombre d'électrons et de l'intégrale de Slater correspondants.

Les conclusions sont les mêmes pour des électrons f de symétrie  $a_{2u}$ ,  $t_{1u}$  ou  $t_{2u}$  et nous retrouverons tous ces résultats d'une autre manière plus loin (section III-4). On démontrerait de même, que la sommation sur l'"étoile" de  $\vec{k}$  permet de retrouver les relations III-17 entre  $r_{L\lambda\lambda}^{\pm 4}$ , et  $r_{L\lambda\lambda}^0$ .

Nous présenterons au chapitre IV les résultats numériques de ce chapitre appliqué à un certain nombre de composés de terres rares à structure CsCl.

### III-3 - CONTRIBUTION COULOMBIENNE D'ÉCHANGE DES ÉLECTRONS DE CONDUCTION AU CHAMP CRISTALLIN

On a vu précédemment (section III-2) comment la contribution coulombienne directe des électrons de conduction au champ cristallin pouvait être déduite de l'expression du potentiel électrique, lui-même relié aux densités radiales électroniques, grâce à la méthode des "opérateurs équivalents" de Stevens.

L'évaluation de la contribution d'échange au champ cristallin est beaucoup moins triviale car on ne peut pas séparer d'une manière aussi

simple dans l'intégration correspondante la part des électrons 4f et celle des électrons de conduction (IRKHIN 1966). La méthode que nous présentons ici est basée sur le calcul numérique exact de l'interaction coulombienne d'échange entre un électron de conduction de symétrie donnée et l'ensemble de la couche 4f. Cela nécessite d'abord de calculer la fonction d'onde 4f à plusieurs électrons dans l'espace réel avant d'effectuer l'intégration correspondante avec la fonction d'onde de l'électron de conduction.

### III-3-1 - Détermination de la fonction d'onde totale 4f

La fonction d'onde totale 4f consiste en une partie radiale  $\psi_{4f}^{\text{rad}}(r)$  et une partie angulaire  $\psi_{4f}^{\text{ang}}(1,2,\dots,n)$ , n étant le nombre d'électrons 4f. Nous avons utilisé les fonctions d'onde radiales 4f données par FREEMAN et WATSON (1962) pour calculer les intégrales de Slater directes  $F_{\lambda\lambda}^L$ , (éq. III-25) et d'échange  $G_{\lambda\lambda}^L$ , (voir plus loin, section III-3-2) :

$$\psi_{4f}^{\text{rad}}(r) = r^3 \sum_{i=1}^4 c_i e^{-Z_i r} \quad (\text{III-37})$$

avec la condition de normalisation :

$$\int_0^{R_s} r^2 dr |\psi_{4f}^{\text{rad}}(r)|^2 = 1 \quad (\text{III-38})$$

$R_s$  étant le rayon APW de la sphère de terre rare, et les paramètres  $c_i$  et  $Z_i$  dépendant de la terre rare considérée.

Ces fonctions proviennent d'un calcul Hartree-Fock non relativiste, mais cette approche est largement suffisante pour l'évaluation de l'ordre de grandeur des paramètres que nous voulons calculer. Utiliser des fonctions d'onde relativistes (FREEMAN 1979) ne modifierait pas les conclusions de notre étude.

La détermination de la partie angulaire  $\psi_{4f}^{\text{ang}}$  est plus complexe. Cette fonction doit être totalement antisymétrique vis à vis des coordonnées des électrons 4f, et fonction propre commune des opérateurs moments angulaires  $\vec{L}^2$ ,  $\vec{S}^2$ ,  $\vec{J}^2$  et  $J_z$ . La fonction d'onde correspondante,  $|\text{LSJM}_J\rangle$  ou plus simplement  $|\text{JM}_J\rangle$ , est une combinaison linéaire de déterminants de Slater  $\Delta_\nu$  bâtis sur n spinorbitales  $\varphi_i^\nu$  :

$$|\text{JM}_J\rangle = \sum_{\nu} c_{\nu} \Delta_{\nu} (1,2,\dots,n) \quad (\text{III-39})$$

avec

$$\Delta_V(1,2\dots n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1^V(1) & \dots & \psi_1^V(n) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_n^V(1) & \dots & \psi_n^V(n) \end{vmatrix} \quad (\text{III-40})$$

Les fonctions  $\psi_i^V$  représentent des fonctions d'onde monoélectroniques en couplage (j.j), c'est-à-dire des spinorbitales  $|lsjm\rangle$  fonctions propres des opérateurs  $\hat{l}^2$ ,  $\hat{s}^2$ ,  $\hat{j}^2$  et  $j_z$  relatifs aux moments angulaires d'un électron (ici  $l = 3$ ,  $s = \frac{1}{2}$ ,  $j = l \pm s$ ,  $m = -j, \dots, +j$ ) :

$$\psi_i^V = |lsjm\rangle = \begin{pmatrix} X_{iV}^+ & Y_3^{m_{iV}^+} & | + 1/2 \rangle \\ X_{iV}^- & Y_3^{m_{iV}^-} & | - 1/2 \rangle \end{pmatrix} \quad (\text{III-41})$$

avec  $m_{iV}^\pm = m \mp 1/2$

et où l'on a :

$$X_{iV}^\pm = \left( \frac{1 \pm m + 1/2}{2l + 1} \right)^{1/2} \text{ pour } j = l + 1/2 = 7/2 \quad (\text{III-42})$$

ou

$$X_{iV}^\pm = \mp \left( \frac{1 \mp m + 1/2}{2l + 1} \right)^{1/2} \text{ pour } j = l - 1/2 = 5/2 \quad (\text{III-43})$$

Nous avons utilisé une méthode de calcul décrite par BESSIS et al (1970) pour obtenir la collection des déterminants de l'équation III-39 ainsi que les coefficients correspondants  $c_V$ , pour une terre rare et des valeurs de  $M_J$  quelconques.

En vue de tester les résultats obtenus, nous avons calculé par intégration directe la valeur moyenne des fonctions  $Y_1^m$  entre deux états  $|JM_J\rangle$ , ce qui permet, par la relation I-5, de retrouver la valeur numérique des coefficients de Stevens  $\theta_1(J)$ .

### III-3-2 - Eléments de matrice de l'interaction coulombienne

Il nous faut maintenant évaluer les éléments de matrice, entre 2 états  $|JM_J\rangle$  et  $|JM_J'\rangle$ , de l'interaction coulombienne 4f-bande de conduction. Nous avons calculé séparément ces termes pour des électrons de conduction de caractère  $\lambda$  et de symétrie  $\Gamma$  donnés, dont les fonctions d'onde normalisées s'écrivent, à partir des fonctions d'onde radiales APW  $R_\lambda^i(r)$  et des harmoniques cubiques  $Y_{\lambda,\Gamma}^p(\hat{r})$  (voir tableau III-2) :

$$\psi_{\lambda, \Gamma}^{p, \sigma}(\vec{r}) = R_{\lambda}^p(r) Y_{\lambda, \Gamma}^p(\hat{r}) |\sigma\rangle = R_{\lambda}^p(r) \sum_{\mu} B_{\lambda, \Gamma}^{p, \mu} Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{r}) |\sigma\rangle \quad (\text{III-44})$$

où  $p$  varie de 1 à l'ordre  $m_{\Gamma}$  de la représentation  $\Gamma$ , et où  $\sigma = \pm 1/2$  représente le spin de l'électron de conduction.

On construit alors un nouvel état  $|\overline{JM}_J\rangle$  qui est formé de l'état initial  $|JM_J\rangle$  auquel on a rajouté les  $2m_{\Gamma}$  fonctions d'onde électroniques ( $m_{\Gamma}$  fonctions pour chaque direction de spin) :

$$|\overline{JM}_J\rangle = \sum_{\nu} c_{\nu} \overline{\Delta}_{\nu} (1, 2, \dots, n, n+1, \dots, n+2m_{\Gamma}) \quad (\text{III-45})$$

avec

$$\overline{\Delta}_{\nu} = \frac{1}{\sqrt{(n+2m_{\Gamma})!}} \begin{vmatrix} \varphi_1^{\nu}(1) & \dots & \varphi_1^{\nu}(n+2m_{\Gamma}) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n^{\nu}(1) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_{\lambda, \Gamma}^{m_{\Gamma}, -1/2} & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (\text{III-46})$$

L'élément de matrice  $\mathcal{H}_{M_J, M_J'}^{\lambda, \Gamma}$  de l'interaction coulombienne totale s'écrit donc :

$$\mathcal{H}_{M_J, M_J'}^{\lambda, \Gamma} = \sum_{p\sigma} \langle \overline{JM}_J | \frac{e^2}{r_{12}} | JM_J' \rangle = \sum_{\nu\nu'} c_{\nu} c_{\nu'} \sum_{p\sigma} \langle \overline{\Delta}_{\nu} | \frac{e^2}{r_{12}} | \overline{\Delta}_{\nu'} \rangle \quad (\text{III-47})$$

en ne gardant, dans l'élément de matrice entre 2 déterminants, que les intégrales entre des spinorbitales  $4f$  et des fonctions d'onde de conduction. Cet élément de matrice est calculé dans l'appendice C ; il contient deux types d'intégrales, une intégrale directe :

$$I_d(i\nu i' \nu', \lambda \Gamma p \sigma) = \int \psi_{4f}^{\text{rad}}(1) \varphi_i^{\nu*}(1) \psi_{4f}^{\text{rad}}(1) \varphi_{i'}^{\nu'}(1) \frac{e^2}{r_{12}} \left| \psi_{\lambda, \Gamma}^{p, \sigma}(2) \right|^2 d1 d2 \quad (\text{III-48})$$

et une intégrale d'échange :

$$I_{\text{éch}}(i\nu i' \nu', \lambda \Gamma p \sigma) = \int \psi_{4f}^{\text{rad}}(1) \varphi_i^{\nu*}(1) \psi_{4f}^{\text{rad}}(2) \varphi_{i'}^{\nu'}(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{\lambda, \Gamma}^{p, \sigma}(1) \psi_{\lambda, \Gamma}^{p, \sigma*}(2) d1 d2 \quad (\text{III-49})$$

On peut ainsi calculer par une intégration numérique la partie directe de l'interaction coulombienne et retrouver ainsi les résultats de

la section précédente (éq. III-27), ce qui sera un test supplémentaire de nos calculs :

$$A_L^0 \langle r^L \rangle \Big|_{\lambda, \Gamma}^{\text{direct}} = K_{\lambda, \Gamma}^L F_{\lambda \lambda}^L \quad (\text{III-50})$$

où  $F_{\lambda \lambda}^L$  est une intégrale de Slater directe (éq. III-25) et où les coefficients  $K_{\lambda, \Gamma}^L$ , calculés numériquement, seront tabulés plus loin (section III-4-1).

Par ailleurs, la partie d'échange de la matrice d'interaction coulombienne  $\mathcal{H}$  devra respecter la symétrie cubique (éq. I-1) ;

$$\begin{aligned} \mathcal{H} \Big|_{\lambda, \Gamma}^{\text{échange}} &= A_0^0 \langle r^0 \rangle \Big|_{\lambda, \Gamma}^{\text{échange}} \left[ n \cdot 1 + A_4^0 \langle r^4 \rangle \Big|_{\lambda, \Gamma}^{\text{échange}} \left( \theta_4 (0_4^0 + 5 \cdot 0_4^4) \right) \right. \\ &\quad \left. + A_6^0 \langle r^6 \rangle \Big|_{\lambda, \Gamma}^{\text{échange}} \left( \theta_6 (0_6^0 - 21 \cdot 0_6^4) \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{III-51})$$

où les paramètres d'échange de champ cristallin

$$A_L^0 \langle r^L \rangle \Big|_{\lambda, \Gamma}^{\text{échange}} = \sum_l J_{\lambda, \Gamma}^{L, l} G_{\lambda \lambda}^l \quad (\text{III-52})$$

sont exprimés en fonction des intégrales d'échange de Slater

$$G_{\lambda \lambda}^l = e^2 \int r^2 dr r'^2 dr' R_{\lambda}^l(r) R_{\lambda}^l(r') \frac{r < r'}{r >} \psi_{4f}^{\text{rad}}(r) \psi_{4f}^{\text{rad}}(r') \quad (\text{III-53})$$

On peut noter que la partie sphérique  $A_0^0 \langle r^0 \rangle$  ne peut pas être isolée ici comme elle peut l'être dans la partie directe. Il faut donc calculer au moins trois éléments de matrice différents pour chaque valeur de  $l$ ,  $\lambda$  et  $\Gamma$ , afin d'en tirer, par un système linéaire simple, les trois paramètres  $A_L^0 \langle r^L \rangle \Big|_{\lambda, \Gamma}^{\text{éch}}$  ( $L = 0, 4, 6$ ). Les coefficients correspondants  $J_{\lambda, \Gamma}^{L, l}$  seront tabulés plus loin (section III-4-2).

#### III-4 - RESULTATS GENERAUX DES CALCULS DE CHAMP CRISTALLIN

Nous présentons dans cette section les résultats de nos calculs de champ cristallin, à savoir la valeur des coefficients  $K_{\lambda, \Gamma}^L$  (éq. III-50) pour la partie directe de l'interaction coulombienne 4f-bande de conduction, et la valeur des coefficients  $J_{\lambda, \Gamma}^{L, l}$  (éq. III-52) pour la partie d'échange.

Nous avons d'abord testé notre méthode de détermination de la fonction d'onde angulaire  $4f$  par le calcul numérique des coefficients de Stevens  $\theta_L$  ( $L = 2, 4, 6$ ) pour chaque terre rare. Les valeurs obtenues sont en accord avec les valeurs fractionnaires exactes données par STEVENS (1952) ou HUTCHINGS (1964), à une précision relative meilleure que  $10^{-8}$ .

III-4-1 - Contribution coulombienne directe

Les valeurs calculées des coefficients  $K_{\lambda, \Gamma}^L$  sont rassemblées dans le tableau III-3, sous la forme de la fraction rationnelle la plus proche à une précision relative meilleure que  $10^{-8}$ , et ramenées à un électron de conduction de caractère  $\lambda$  et de symétrie  $\Gamma$ . On retrouve bien

Tableau III-3 : Valeur des coefficients  $K_{\lambda, \Gamma}^L$  de l'interaction coulombienne directe  $4f$ -bande de conduction, ramenée à un électron de conduction de caractère  $\lambda$  et de symétrie  $\Gamma$ . Les valeurs sont à multiplier par le facteur commun  $F_{\lambda}^L$ .

L	$\lambda = 2$		$\lambda = 3$		
	$F_2^L$	$\Gamma=e_g$ $\Gamma=t_{2g}$	$F_3^L$	$\Gamma=a_{2u}$ $\Gamma=t_{1u}$ $\Gamma=t_{2u}$	
4	$\frac{1}{2^4 \cdot 3^2}$	3   -2	$\frac{7}{2^4 \cdot 3^2 \cdot 11}$	-6   3   -1	
6	0	-   -	$\frac{5}{2^5 \cdot 3 \cdot 11 \cdot 13}$	12   5   -9	

les valeurs qui peuvent être directement obtenues par la méthode de Stevens (éq. III-36 de la section III-2-5). On peut aussi vérifier que les paramètres de champ cristallin d'ordre 4 et 6 s'annulent quand on somme les contributions de 2 électrons  $e_g$  et 3 électrons  $t_{2g}$ , ou de 1 électron de type  $a_{2u}$ , 3 de type  $t_{1u}$  et 3 de type  $t_{2u}$ , c'est-à-dire quand la bande de conduction recouvre la symétrie sphérique. Nous avons enfin vérifié que les termes non diagonaux de la matrice ( $M_J \neq M_J^!$ ) respectaient parfaitement les relations de symétrie III-28.

III-4-2 - Contribution coulombienne d'échange

Les valeurs calculées des coefficients  $J_{\lambda, \Gamma}^{L, 1}$  sont rassemblées dans le tableau III-4, sous la même forme et avec la même précision que les  $K_{\lambda, \Gamma}^L$ . Les calculs ont été faits pour les fonctions angulaires correspondant au cérium, au praséodyme et au néodyme, avec les mêmes résultats pour les  $J_{\lambda, \Gamma}^{L, 1}$ ; ces coefficients, comme les  $K_{\lambda, \Gamma}^L$ , semblent donc indépendants de la terre rare considérée. Nous avons enfin vérifié que le système linéaire de  $2J$  équations (respectivement  $2J-1$ ), pour  $J$  entier ( $J$  demi-entier), correspondant aux  $2J$  éléments de matrice indépendants ( $2J-1$ ), et comportant au plus 3 inconnues ( $A_0^0 \langle r^0 \rangle$ ,  $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ ,  $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ ) reste toujours compatible.

On observe dans le tableau III-4 certaines règles de symétrie. D'abord la même remarque qu'à la section précédente peut être faite dans le cas où la bande de conduction recouvre la symétrie sphérique. Ensuite, pour chaque valeur de  $l$ , la symétrie cubique est respectée. Les valeurs de  $l$  et  $\lambda$  ne sont pas indépendantes; l'appendice C montre que, à cause des coefficients "3j" de Wigner,  $l$  peut varier de  $3-\lambda$  à  $3+\lambda$ ,  $l+\lambda$  restant impair, quelle que soit la valeur de  $L$ . Enfin, les valeurs de  $L$  permises suivent les mêmes règles que pour la contribution directe au champ cristallin:  $L$  varie entre 0 et  $2\lambda$ . Ainsi des électrons de caractère s ou p ne contribuent qu'au terme isotrope ( $L=0$ ), alors que des électrons d contribuent aux termes  $L=0$  et  $L=4$ , et des électrons 5f aux 3 paramètres de champ cristallin. Cette dernière règle de sélection n'apparaît pas clairement à partir de l'expression complète des éléments de matrice d'échange, mais pourrait certainement se déduire de considérations de théorie des groupes, comme le fait que les  $J_{\lambda, \Gamma}^{L, 1}$  sont indépendants de la terre rare.





## CHAPITRE IV

### LES PARAMÈTRES DE CHAMP CRISTALLIN

Le chapitre précédent a permis de préciser les différents modèles qui traitent de l'origine du champ cristallin dans les composés intermétalliques de terres rares à symétrie cubique. Dans ce chapitre nous allons appliquer ces modèles à l'évaluation des paramètres de champ cristallin dans les cinq composés de terres rares à structure CsCl pour lesquels nous disposons de résultats de calculs de bande APW, à savoir DyRh, DyZn (BELAKHOVSKY 1975), DyCu (non publié), LaAg (TANNOUS 1976) et YMg (SCHMITT 1976). L'intérêt de ces 5 composés est qu'ils constituent un échantillonnage des différentes séries de composés équiatomiques de terres rares à structure CsCl qui ont été étudiés systématiquement ces dernières années (voir section II-4). Pour les 2 derniers l'évaluation des paramètres sera faite pour les composés de terres rares magnétiques les plus proches, c'est-à-dire les composés dilués (CeLa)Ag et (DyY)Mg.

Nous présenterons l'évaluation des paramètres dans les modèles de charges localisées (charges ponctuelles et charges effectives), puis dans le modèle de bande (contribution directe et d'échange). Enfin nous discuterons tous ces résultats en liaison avec la symétrie des électrons de conduction.

#### IV-1 - EVALUATION DES PARAMETRES DE CHAMP CRISTALLIN

##### IV-1-1 - Modèle de charges localisées

L'évaluation des paramètres d'ordre 4 et 6 repose ici sur les équations III-4 et 5. Nous avons utilisé les valeurs de  $\langle r^4 \rangle$  et  $\langle r^6 \rangle$  données par FREEMAN (1979) pour Dy<sup>3+</sup> et Ce<sup>3+</sup> ainsi que les valeurs numériques des sommes  $S_1^{p_1 p_2 p_3}$  données dans le tableau III-1. En utilisant la constante d'énergie  $e^2/a = 167\ 102\ \text{KA}$  ces équations deviennent :

$$A_4^0 \langle r^4 \rangle = -(64\,923 q_{TR} - 129\,802 q_M) \frac{\langle r^4 \rangle}{a^5} \quad (IV-1)$$

$$A_6^0 \langle r^6 \rangle = -(5\,988 q_{TR} + 50\,896 q_M) \frac{\langle r^6 \rangle}{a^7} \quad (IV-2)$$

où  $q_{TR}$  et  $q_M$  sont respectivement les charges électriques de la terre rare et du métal allié en unité de  $|e|$  et où  $a$ ,  $\langle r^4 \rangle$  et  $\langle r^6 \rangle$  sont exprimés en Å, Å<sup>4</sup> et Å<sup>6</sup> respectivement.

Les valeurs correspondant aux 5 composés étudiés sont reportées dans le tableau IV-1 pour le modèle de charges ponctuelles proprement dit et pour le modèle de charges effectives (cf. section III-1-1). On remarque que  $A_6^0 \langle r^6 \rangle$  est donné pour le composé (CeLa)Ag, car c'est le coefficient  $\gamma_J$  du cérium qui est nul et non  $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ .

Tableau IV-1 : Evaluation des paramètres de champ cristallin d'ordre 4 et 6 dans les 2 modèles de charges localisées (charges ponctuelles, charges effectives) pour les 5 composés DyRh, DyCu, DyZn, (CeLa)Ag, (DyY)Mg (éq. III-4, 5)

	DyRh	DyCu	DyZn	(CeLa)Ag	(DyY)Mg
modèle de charges ponctuelles					
a (Å)	3,407	3,455	3,565	3,813	3,806
$A_4^0 \langle r^4 \rangle$ (K)	-16,7	-15,6	13,3	-25,1	9,6
$A_6^0 \langle r^6 \rangle$ (K)	- 1,7	- 1,6	- 2,2	- 3,0	- 1,4
modèle de charges effectives					
$q_{TR}^{eff}$	3,55	3,44	2,98	2,50	2,85
$q_M^{eff}$	1,84	1,49	1,60	0,81	1,92
$A_4^0 \langle r^4 \rangle$ (K)	+ 2,1	- 7,2	+ 2,9	-22,1	+ 9,5
$A_6^0 \langle r^6 \rangle$ (K)	- 2,9	- 2,2	- 1,8	- 2,5	- 1,3

Les résultats sont à comparer aux paramètres de champ cristallin déterminés expérimentalement dans un certain nombre de composés isomorphes (tableau II-1). On voit que les valeurs calculées sont d'un ordre de grandeur trop faible, tant pour le 4e ordre que pour le 6e ordre, et que l'utilisation des charges effectives ne modifie pas fondamentalement ces conclusions. La contribution des charges électriques extérieures à la sphère de terre rare ne pouvant en aucune manière rendre compte de l'ordre de grandeur expérimental des paramètres de champ cristallin, on est naturellement conduit à estimer la contribution des charges intérieures à la sphère de terre rare : c'est ce que fournit le modèle de bande.

#### IV-1-2 - Modèle de bande

Avant d'évaluer les paramètres de champ cristallin, il nous faut d'abord présenter le tableau IV-2 qui rassemble les nombres  $n_{\lambda, \Gamma}$  d'électrons de conduction de caractère  $\lambda$  et de symétrie  $\Gamma$ , localisés dans la sphère APW de terre rare, pour les 5 composés étudiés. En effet, pour chaque état électronique, les paramètres de champ cristallin  $A_L^O \langle r^L \rangle$  correspondant à une certaine symétrie sont proportionnels au nombre d'électrons de même symétrie, les coefficients de proportionnalité étant donnés par les équations III-50 et III-52 ; une fois la sommation sur les états électroniques effectuée, il y a donc une corrélation étroite entre le nombre total d'électrons de symétrie donnée et la valeur des paramètres de champ cristallin.

On peut noter la prédominance du caractère d de la bande de conduction au voisinage de la terre rare, comme la faiblesse de son caractère f. A partir du rapport  $n_{t_{2g}} / n_{e_g}$ , on peut séparer les 5 composés en 2 groupes. Dans le premier (DyRh, DyCu), la symétrie  $t_{2g}$  est prédominante, et le rapport  $n_{t_{2g}} / n_{e_g}$  atteint 3 environ. Dans le second (DyZn, LaAg, YMg), la proportion relative des électrons d de symétrie  $e_g$  augmente, et le rapport tombe aux environs de 1,4. Cette distinction sera reprise ci-dessous en relation avec les paramètres de champ cristallin.

L'évaluation des paramètres de champ cristallin d'ordre 4 et 6 est faite ici à partir des équations III-27 (ou III-50) pour la contribution directe, et III-52 pour la contribution d'échange ; les valeurs numériques pour les 5 composés étudiés sont reportées respectivement dans les tableaux IV-3 et IV-4.

Tableau IV-2 : Nombre  $n_{\lambda, \Gamma}$  d'électrons de conduction de caractère  $\lambda$  et de symétrie  $\Gamma$  dans la sphère APW de terre rare ; pour les électrons d, rapport entre les nombres d'électrons  $t_{2g}$  et  $e_g$ .

		DyRh	DyCu	DyZn	LaAg	YMg
$\lambda=0$		0,339	0,342	0,292	0,209	0,409
$\lambda=1$		0,297	0,275	0,253	0,160	0,349
$\lambda=2$	$\Gamma=e_g$	0,330	0,300	0,606	0,640	0,637
	$\Gamma=t_{2g}$	0,927	0,930	0,806	0,955	0,827
	total	1,257	1,230	1,412	1,595	1,464
	$\frac{n_{t_{2g}}}{n_{e_g}}$	2,81	3,10	1,33	1,49	1,30
$\lambda=3$	$\Gamma=a_{2u}$	0,0194	0,0090	0,0038	0,0039	0,0018
	$\Gamma=t_{1u}$	0,0258	0,0132	0,0060	0,0088	0,0037
	$\Gamma=t_{2u}$	0,0404	0,0234	0,0160	0,0088	0,0140
	total	0,0856	0,0456	0,0258	0,0215	0,0195

La contribution des électrons d au terme du 4e ordre  $A_4^0 \langle r^4 \rangle$  est constituée de 4 termes relativement très grands, de l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales (en valeur absolue), mais qui sont 2 à 2 de signe opposé : la contribution  $e_g$  est de signe différent de la contribution  $t_{2g}$ , de même la contribution directe vis-à-vis de la contribution d'échange. Ainsi, alors que le terme direct seul rend à peu près compte de l'expérience, la somme de toutes les contributions est de nouveau d'un ordre de grandeur trop faible.

Par ailleurs, on retrouve dans les contributions directes la distinction faite plus haut entre les 2 groupes de composés : dans le premier (DyRh, DyCu), le nombre d'électrons  $t_{2g}$  est prépondérant et on retrouve une valeur fortement négative pour  $A_4^0 \langle r^4 \rangle \Big|_{\text{direct}}$  alors que dans le second (DyZn, (CeLa)Ag, (DyY)Mg), la proportion des électrons  $e_g$  augmente et  $A_4^0 \langle r^4 \rangle \Big|_{\text{direct}}$  devient positif.

Tableau IV-3 : Valeurs calculées de la contribution directe des électrons de conduction aux paramètres de champ cristallin  $A_L^0 \langle r^L \rangle$ , en fonction de leur origine ( $\lambda, \lambda'$ ) ; pour les électrons d et f, contribution de chaque type d'orbitale  $\Gamma$ .

		DyRh	DyCu	DyZn	(CeLa)Ag	(DyY)Mg	
$A_4^0 \langle r^4 \rangle$ (K)	$\Gamma=e_g$	96,2	94,3	206,2	255,6	233,3	
	$\lambda=\lambda'=2$ $\Gamma=t_{2g}$	-189,4	-187,8	-168,2	-240,8	-189,1	
	total	- 93,2	- 93,5	38,0	14,8	44,2	
	$\Gamma=a_{2u}$	- 7,1	- 3,7	- 1,3	- 3,9	- 0,13	
	$\Gamma=t_{1u}$	4,8	2,6	1,1	4,3	0,13	
	$\lambda=\lambda'=3$ $\Gamma=t_{2u}$	- 2,6	- 1,4	- 0,8	- 1,2	- 0,17	
	total	- 4,9	- 2,5	- 1,1	- 0,8	- 0,17	
	$\lambda=3 \lambda'=1$ ou $\lambda=1 \lambda'=3$	- 0,04	- 0,16	- 0,13	- 2,6	0,02	
	$A_6^0 \langle r^6 \rangle$ (K)	$\Gamma=a_{2u}$	0,78	0,41	0,15	0,45	0,01
		$\Gamma=t_{1u}$	0,44	0,24	0,10	0,41	0,008
$\Gamma=t_{2u}$		- 1,30	- 0,70	- 0,38	- 0,62	- 0,06	
total		- 0,08	- 0,05	- 0,14	0,25	- 0,04	

Enfin on remarque que le rapport entre les contributions d'échange et directe atteint environ -0,86 pour chaque symétrie dans les 3 composés du dysprosium, valeur très proche de celle que donnait CHOW (1973) pour un état lié virtuel 5d autour des impuretés de terres rares dans une matrice de métal noble.

La contribution directe des électrons 5f au terme d'ordre 4 est nettement plus faible que la précédente, du fait du nombre réduit d'électrons 5f dans la bande ; par contre la contribution d'échange est relativement plus importante : le rapport des contributions d'échange et directe atteint ici environ -7. Pour le terme d'ordre 6, l'introduction de

Tableau IV-4 : Valeurs calculées de la contribution d'échange de la bande de conduction aux paramètres de champ cristallin  $A_L^0 \langle r^L \rangle$  en fonction du caractère  $\lambda$  et du type d'orbitale  $\Gamma$  des électrons ; la somme des deux contributions (directe + d'échange) est aussi donnée.

		DyRh	DyCu	DyZn	(CeLa)Ag	(DyY)Mg
$A_4^0 \langle r^4 \rangle$ (K)	$\Gamma = e_g$	-83,0	-81,8	-179,6	-226,6	-255,8
	$\lambda=2$ $\Gamma = t_{2g}$	163,8	162,6	146,0	213,0	206,7
	total	80,8	80,8	- 33,6	- 13,6	- 49,1
	direct+échange	-12,4	-12,7	4,4	1,2	- 4,9
	$\Gamma = a_{2u}$	46,2	26,3	8,8	33,8	0,53
$\lambda=3$	$\Gamma = t_{1u}$	-31,8	-18,3	- 7,1	- 36,6	- 0,56
	$\Gamma = t_{2u}$	17,6	9,5	4,7	9,6	0,75
	total	32,0	17,5	6,4	6,7	0,72
	direct+échange	27,1	15,0	5,3	5,9	0,55
$A_6^0 \langle r^6 \rangle$ (K)	$\Gamma = a_{2u}$	- 9,7	- 5,5	- 1,8	- 7,0	- 0,11
	$\lambda=3$ $\Gamma = t_{1u}$	- 5,5	- 3,2	- 1,2	- 6,3	- 0,09
	$\Gamma = t_{2u}$	16,5	8,9	4,4	8,9	0,68
	total	1,35	0,3	1,3	- 4,3	0,48
	direct+échange	1,3	0,25	1,2	- 4,1	0,44

l'échange est encore plus net : le rapport est ici de l'ordre de -13. On peut donc dire que la contribution essentielle des électrons de caractère 5f est une contribution d'échange. De plus, pour le terme d'ordre 6, la contribution de chaque type d'orbitale est de l'ordre de grandeur des résultats expérimentaux (entre -10 et -20 K) et c'est la somme des 3 contributions qui redonne un ordre de grandeur trop faible.

Cependant, si le nombre d'électrons d de type  $e_g$  et  $t_{2g}$  donné par le calcul de bande peut être considéré comme fiable parce qu'il est grand, la crédibilité des résultats du calcul APW vis-à-vis du caractère 5f de la bande et de sa répartition en 3 types peut être beaucoup plus discutable. Si par exemple tous les électrons 5f avaient la symétrie  $t_{1u}$ , on aurait  $A_4^0 \langle r^4 \rangle = -89,5$  K (respectivement -54,4 K, -25,7 K et -79 K) et  $A_6^0 \langle r^6 \rangle = -16,9$  K (respectivement -10,2 K, -4,8 K et -14,3 K) pour la

contribution totale des électrons 5f dans DyRh (respectivement DyCu, DyZn et (CeLa)Ag). On retrouverait ainsi un ordre de grandeur correct pour à la fois le terme du 4e ordre et celui du 6e ordre.

Il semble donc que les calculs APW soient limités dans la description du faible caractère f de la bande ; en particulier, la séparation, un peu arbitraire, de l'espace en sphères APW peut empêcher l'extension des fonctions d'onde des voisins vers la terre rare, ce qui, même pour un recouvrement faible, contribuerait notablement au champ cristallin par sa partie d'échange.

Le tableau IV-5 rassemble les valeurs moyennes des paramètres de champ cristallin ramenés à un électron, pour chaque symétrie. Ces valeurs sont cohérentes pour les 3 composés du dysprosium, le comportement des 2 autres étant différent : pour (CeLa)Ag, les contributions (surtout pour les électrons f) sont nettement plus grandes, ce qui est dû à la plus grande extension radiale de la couche 4f pour le cérium ; au contraire, dans (DyY)Mg, les contributions (sauf pour les électrons d) sont beaucoup plus faibles, ce qui peut provenir de la présence de l'yttrium au lieu du dysprosium dans le calcul APW, modifiant les fonctions d'onde suffisamment pour diminuer fortement les intégrales de Slater.

On remarquera que le rapport des contributions  $e_g$  et  $t_{2g}$  est dans tous les cas proches de la valeur théorique  $K_{2,e_g}^4 / K_{2,t_{2g}}^4$  (ou  $J_{2,e_g}^{4,1} / J_{2,t_{2g}}^{4,1}$ ), les écarts provenant de la dépendance des intégrales de Slater avec l'énergie des états électroniques (voir plus loin le tableau IV-6). Les conclusions sont les mêmes pour les contributions relatives de chaque type d'orbitale pour les électrons 5f.

Nous présentons dans le tableau IV-6 la valeur des intégrales de Slater directes  $F^L$  et d'échange  $G^L$  pour quelques états électroniques  $\vec{k}$  d'énergies diverses dans les 5 composés. Il est clair que ces valeurs sont fortement connectées à l'énergie de l'état  $\vec{k}$  correspondant à travers la modification de sa fonction d'onde radiale. Ainsi  $F^L$  et  $G^L$  augmentent avec l'énergie pour des électrons d, alors qu'elles diminuent pour des électrons 5f (sauf pour YMg).

Tableau IV-5 : Contribution moyenne  $A_L^0 \langle r^L \rangle / n_{\lambda, \Gamma}$  d'un électron de conduction de caractère  $\lambda$  et de symétrie  $\Gamma$  aux paramètres de champ cristallin (directs et d'échange).

	$\lambda$	$\Gamma$		DyRh	DyCu	DyZn	(CeLa)Ag	(DyY)Mg
$\frac{A_4^0 \langle r^4 \rangle}{n_{\lambda, \Gamma}}$ (K)	2	$e_g$	direct	291,7	314,5	340,2	399,4	366,4
			échange	- 251,7	- 272,7	- 296,3	- 354,0	- 401,7
		$t_{2g}$	direct	- 204,2	- 201,8	- 208,7	- 252,3	- 228,5
			échange	176,6	174,7	181,1	223,1	249,8
	3	$a_{2u}$	direct	- 365,5	- 406,6	- 349,3	-1005,	- 70,9
			échange	2277,	2922,	2317,	8743,	292,1
		$t_{1u}$	direct	186,8	196,6	175,9	484,1	35,8
			échange	-1232,	-1389,	-1171,	-4161,	- 149,3
$t_{2u}$		direct	- 64,6	- 60,3	- 49,4	- 134,9	- 12,4	
		échange	436,1	406,4	291,1	1086,	53,4	
$\frac{A_6^0 \langle r^6 \rangle}{n_{\lambda, \Gamma}}$ (K)	3	$a_{2u}$	direct	40,3	45,4	38,5	117,0	5,4
			échange	- 496,6	- 607,2	- 483,5	-1800,	- 59,2
		$t_{1u}$	direct	17,2	18,2	16,1	46,9	2,3
			échange	- 214,3	- 240,8	- 203,6	- 714,	- 25,2
		$t_{2n}$	direct	- 32,2	- 30,0	- 24,0	- 70,0	- 4,3
			échange	409,3	381,2	275,1	1010,	48,8

Par contre les rapports du type  $G^2/G^0$ ,  $G^3/G^1$ ... varient très peu dans toute la zone de Brillouin, pour un composé donné : on peut ainsi exprimer les contributions d'échange au champ cristallin à partir des seules intégrales  $G^0$  (pour les électrons 5f) ou  $G^1$  (pour les électrons d) avec une bonne approximation.

#### IV-2 - DISCUSSION

Nous avons vu dans la section précédente que les contributions prépondérantes aux paramètres de champ cristallin proviennent des électrons de conduction et plus précisément que leur valeur résulte de la compétition entre les différents types d'orbitales présents dans la bande. Parmi ceux-ci les électrons d de type  $e_g$  et  $t_{2g}$  jouent un rôle privilégié :

Tableau IV-6 : Valeurs des intégrales de Slater directe  $F^L$  et d'échange  $G^L$  pour différents états électroniques  $\vec{k}$  de chaque composé, avec leur énergie  $E(\vec{k})$  et leur symétrie.

	état $\vec{k}$	symétrie	$E(\vec{k})$ (Ryd)	$F^4$ (K)	$F^6$ (K)	$G^0$ (K)	$G^1$ (K)	$G^2/G^0$ ou $G^3/G^1$	$G^4/G^0$ ou $G^5/G^1$	$G^6/G^0$
DyRh	$\Gamma_{12}$	d-e <sub>g</sub>	0,169	12644	0	0	11214	,794	,599	
	$R_{25'}$	d-t <sub>2g</sub>	0,398	15821	0	0	14150	,808	,614	
	$X_{4'}$	f-t <sub>1u</sub>	0,272	14597	9809	29087	0	,634	,423	,311
	$X_{2'}$	f-a <sub>2u</sub>	0,346	13464	8976	25519	0	,651	,437	,321
DyCu	$\Gamma_{12}$	d-e <sub>g</sub>	0,088	11192	0	0	9870	,787	,592	
	$R_{25'}$	d-t <sub>2g</sub>	0,341	14502	0	0	12956	,803	,609	
	$X_{2'}$	f-a <sub>2u</sub>	0,137	16223	11041	35338	0	,605	,400	,293
	$X_{4'}$	f-t <sub>1u</sub>	0,306	12919	8617	24971	0	,643	,430	,316
DyZn	$R_{25'}$	d-t <sub>2g</sub>	0,285	14716	0	0	13165	,803	,609	
	$\Gamma_{12}$	d-e <sub>g</sub>	0,397	16536	0	0	14823	,811	,617	
	$X_{4'}$	f-t <sub>1u</sub>	0,161	13758	9234	27692	0	,629	,419	,308
	$R_{2'}$	f-a <sub>2u</sub>	0,420	10800	7053	18285	0	,689	,467	,345
(CeLa)Ag	$R_{25'}$	d-t <sub>2g</sub>	0,243	17518	0	0	15890	,815	,622	
	$\Gamma_{12}$	d-e <sub>g</sub>	0,335	19225	0	0	17468	,822	,630	
	$(3,2,1)_{4a}^{II}$	f(mélange)	0,220	39103	27630	101012	0	,556	,363	,265
	$X_{4'}$	f-t <sub>1u</sub>	0,303	31945	22376	77062	0	,576	,380	,278
(DyY)Mg	$R_{25'}$	d-t <sub>2g</sub>	0,275	16347	0	0	19123	,699	,505	
	$\Gamma_{12}$	d-e <sub>g</sub>	0,337	17939	0	0	21025	,703	,509	
	$X_{4'}$	f-t <sub>1u</sub>	0,166	2634	1218	3120	0	,471	,299	,217
	$(3,2,1)_{4a}^{II}$	f(mélange)	0,355	2832	1340	3637	0	,468	,295	,214

ils constituent la plus grande partie de la bande de conduction au voisinage de la terre rare, et leur répartition spatiale et énergétique conditionne largement l'évolution des paramètres de champ cristallin en fonction du métal allié. Dans cette section, nous étudierons successivement la répartition spatiale des électrons d de la bande de conduction, et la distribution énergétique des électrons de conduction, puis nous analyserons les différentes origines de la variation des paramètres de champ cristallin avec la terre rare et le métal allié.

#### IV-2-1 - Répartition spatiale des électrons d

Pour illustrer la séparation des électrons d autour de la terre rare entre les 2 types d'orbitale  $e_g$  et  $t_{2g}$ , nous avons reporté sur la figure IV-1 la carte de la densité électronique correspondant à chacune des 2 symétries ( $e_g - t_{2g}$ ) pour le composé DyCu (équation III-35). On distingue clairement les 2 noeuds de la fonction d'onde radiale APW  $R'_2(r)$  (pour  $r = 0,132 \text{ \AA}$  et  $r = 0,394 \text{ \AA}$ ), ce qui correspond bien à une fonction d'onde de type 5d. De même, on remarque les pics et les noeuds de la partie angulaire de la densité, qui sont respectivement le long des axes quaternaires (et binaires) et ternaires pour la symétrie  $e_g$ , à l'opposé de la symétrie  $t_{2g}$ . Ceci est bien en accord avec le signe de leur contribution directe au paramètre  $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ , des électrons placés sur les axes quaternaires (respectivement ternaires) donnant une contribution positive (respectivement négative), comme on peut s'y attendre à partir du modèle des charges ponctuelles (éq. IV-1).

#### IV-2-2 - Distribution énergétique des électrons de conduction :

##### densités d'états partielles

Pour aller plus loin dans l'analyse de la contribution des différents caractères orbitaux de la bande aux paramètres de champ cristallin, nous avons recherché leur localisation en énergie, en calculant la densité d'états partielle  $N_{\lambda, \Gamma}(E)$  associée à chaque symétrie. Les figures IV-2 à IV-4 montrent les résultats pour les 3 composés du dysprosium.

Dans DyRh, la densité d'états totale (figure IV-2a) montre un pic large et intense autour de 0,27 Ryd, attribué principalement aux 8,16 électrons 4d du rhodium (figure IV-2b), divisés en 3,14 électrons  $e_g$  et 5,02 électrons  $t_{2g}$ , ces derniers étant à plus haute énergie que les premiers, en accord avec l'énergie relative des états  $\Gamma_{12}$  (de symétrie  $e_g$ ) et  $\Gamma_{25}$  ( $t_{2g}$ ) en centre de zone (BELAKHOVSKY 1975). Dans la sphère de

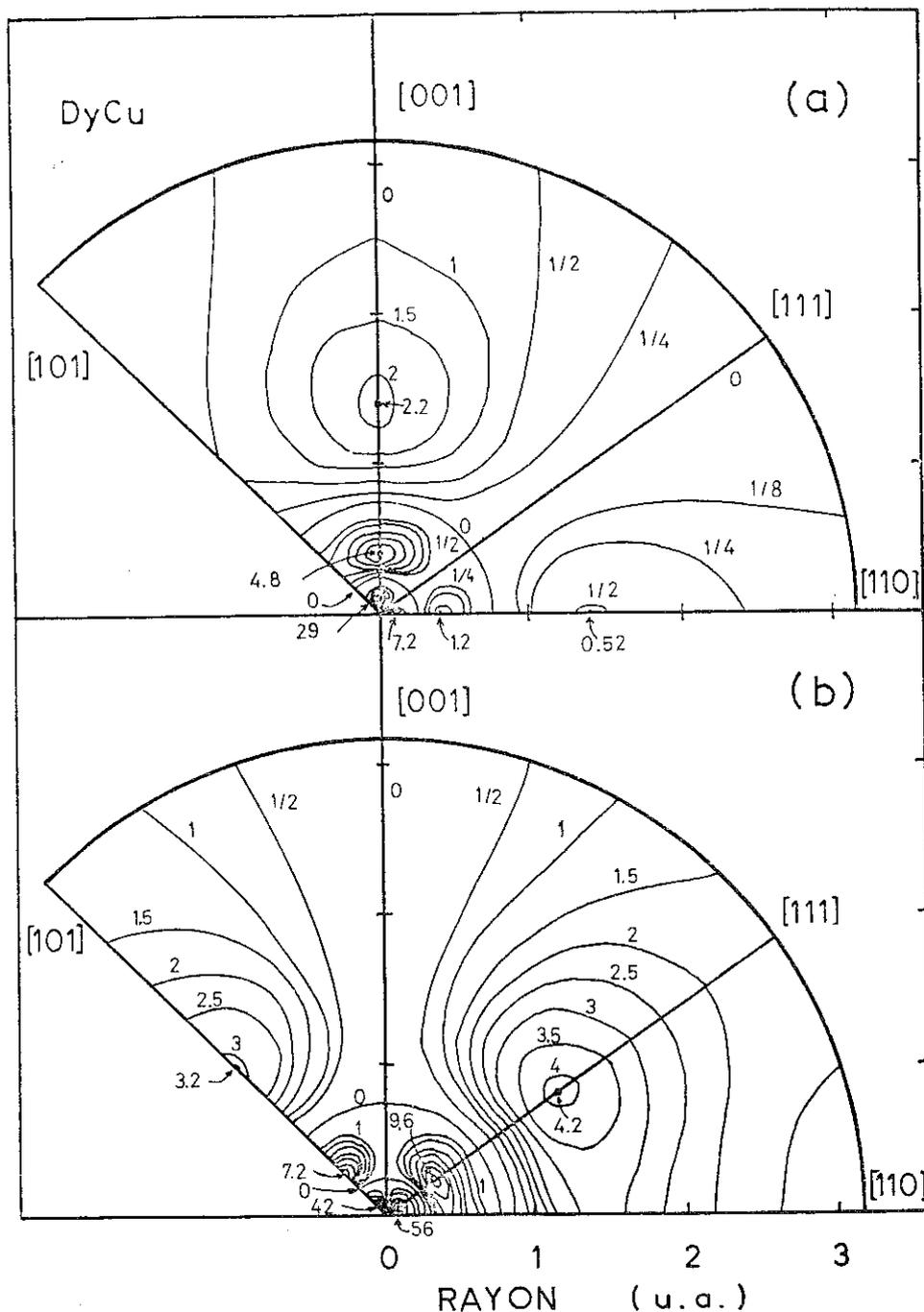


Figure IV-1 : Carte de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  des électrons de conduction de caractère  $e_g$  (a) et  $t_{2g}$  (b) autour de la terre rare, dans le composé DyCu. Les lignes sont des courbes d'égale densité, l'unité étant  $5 \cdot 10^{-3}$  électrons/(u.a.)<sup>3</sup> (1 u.a. = 0,529 Å). La partie gauche représente un plan quaternaire, et la partie droite un plan binaire.

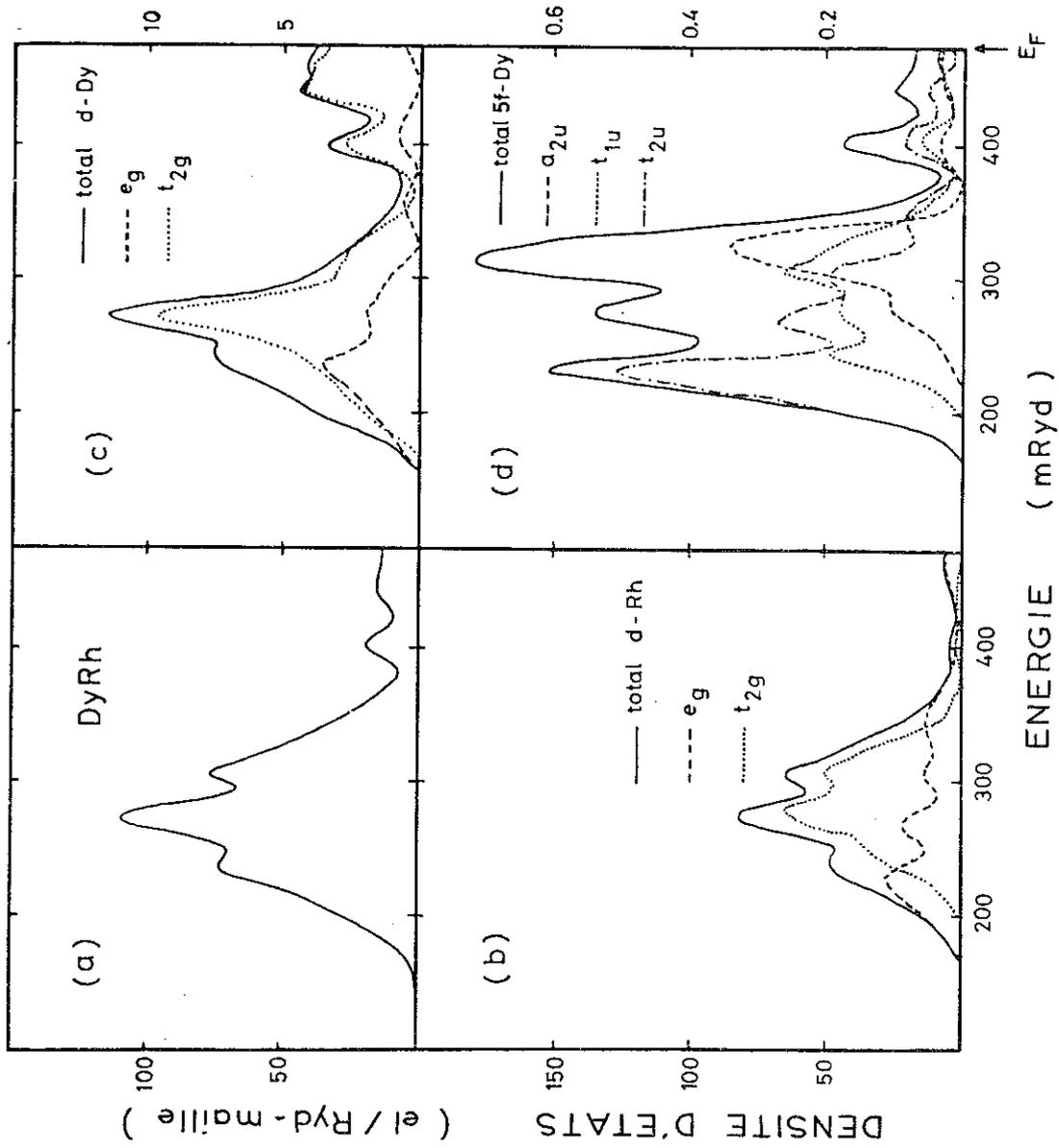


Figure IV-2 : Densité d'états électronique pour le composé DyRh ; (a) : total ; (b) : électrons 4d du rhodium ; (c) : électrons 5d du dysprosium ; (d) : électrons 5f du dysprosium ( $E_F = 474$  mRyd).

terre rare, les électrons 5d sont localisés (figure IV-2c) soit dans la zone d'hybridation avec les électrons 4d du rhodium (avec les 2 symétries), soit au voisinage du niveau de Fermi  $E_F$  (symétrie  $t_{2g}$ ). Les électrons 5f de la bande, eux, proviennent essentiellement de l'hybridation de la bande avec les électrons 4d du rhodium (figure IV-2d).

Dans DyCu, la densité d'états totale (figure IV-3a) montre un pic étroit et très intense à 0,115 Ryd, correspondant aux 9,60 électrons 3d du cuivre - 3,85 électrons  $e_g$  et 5,75 électrons  $t_{2g}$  - (figure IV-3b) : ces électrons sont donc plus localisés autour du métal allié que dans DyRh, donc moins hybridés avec la bande de conduction. Les électrons 5d du dysprosium (figure IV-3c) sont localisés surtout au voisinage du niveau de Fermi, avec une plus grande proportion relative de la symétrie  $e_g$  que dans DyRh. Les électrons 5f de la bande sont présents dans la région d'hybridation avec les électrons 3d du cuivre et au voisinage du niveau de Fermi (figure IV-3d).

Dans DyZn, les 10 électrons 3d du zinc sont localisés en dessous de la bande de conduction (-0,31 Ryd) et donc non hybridés avec elle (figure IV-4a). Les électrons 5d de la terre rare sont localisés surtout près du niveau de Fermi, le glissement de leur caractère  $t_{2g}$  vers  $e_g$  étant encore plus marqué que dans DyCu (figure IV-4b). Les électrons 5f de la bande sont aussi principalement au voisinage du niveau de Fermi (figure IV-4c).

L'aspect le plus fondamental de ces résultats est la forte corrélation entre la répartition des électrons 5d de la terre rare entre les 2 types  $e_g$  et  $t_{2g}$  et la position en énergie (donc l'hybridation avec la bande de conduction) des électrons d du métal allié : cette hybridation modifie la répartition spatiale des électrons de conduction autour de la terre rare, en renforçant son caractère  $t_{2g}$ . Ainsi s'explique la séparation des 5 composés étudiés en 2 groupes : dans le premier (DyRh, DyCu), l'hybridation des électrons d du métal allié avec la bande est forte, et le caractère 5d -  $t_{2g}$  domine autour de la terre rare ; dans l'autre groupe (DyZn, LaAg et YMg) les électrons d du métal allié sont situés en dessous de la bande de conduction (et inexistant dans YMg), et le caractère 5d -  $e_g$  reprend plus d'importance.

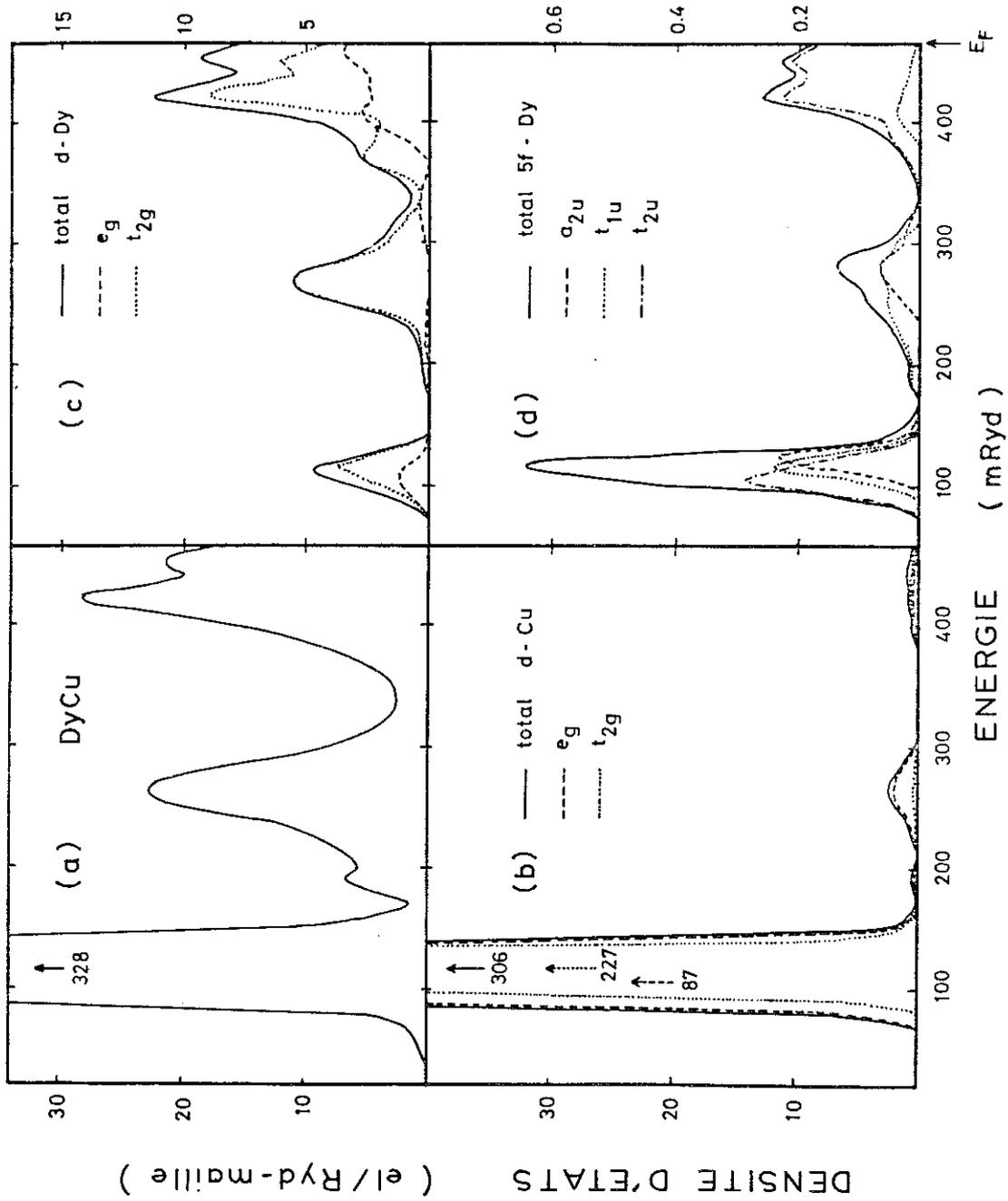


Figure IV-3 : Densité d'états électronique pour le composé DyCu ; (a) : total ; (b) : électrons 3d du cuivre ; (c) : électrons 5d du dysprosium ; (d) : électrons 5f du dysprosium ( $E_F = 465 mRyd$ ).

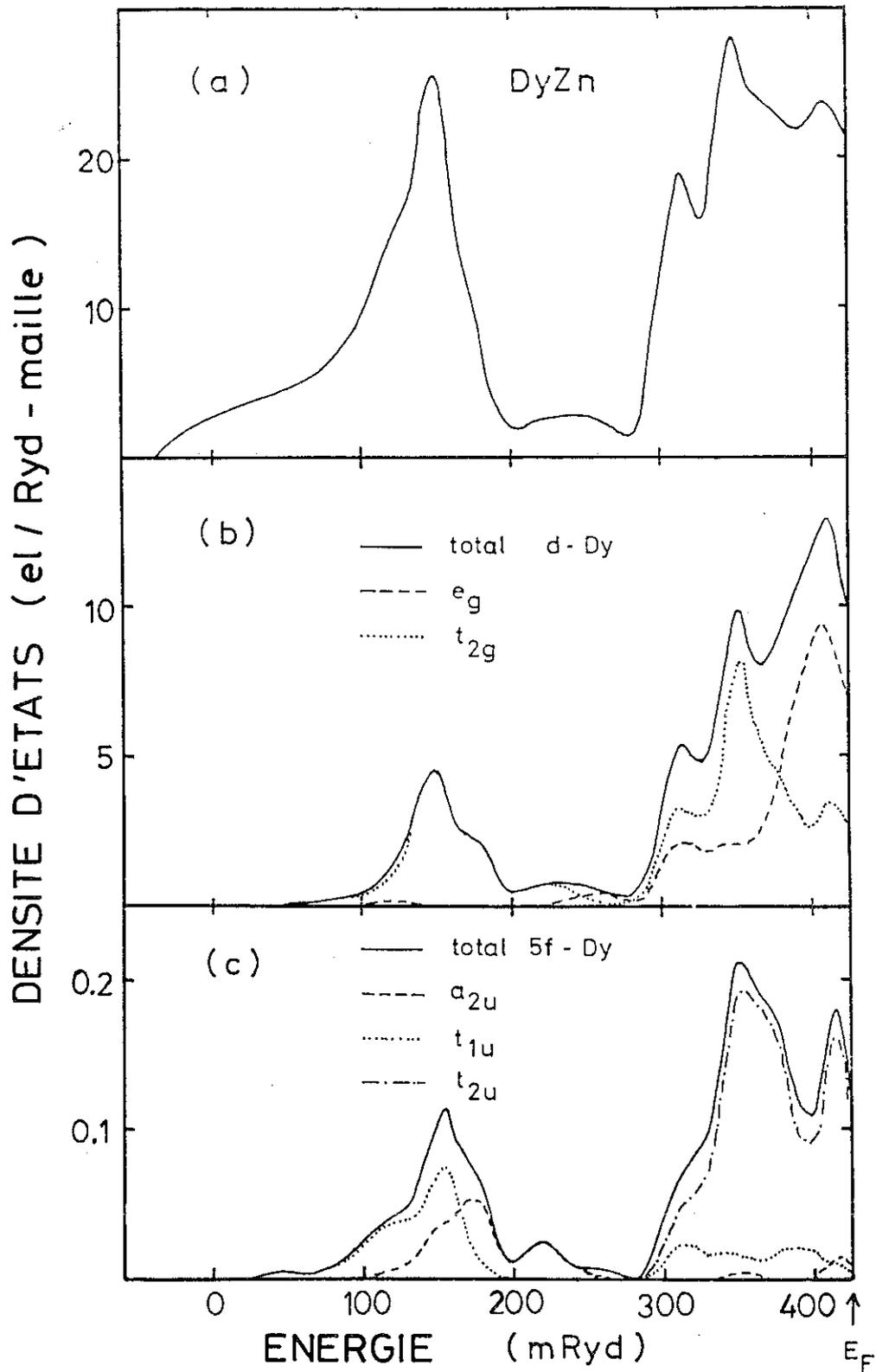


Figure IV-4 : Densité d'états électronique pour le composé DyZn ; (a) : total ; (b) : électrons 5d du dysprosium ; (c) : électrons 5f du dysprosium ( $E_F = 425$  mRyd).

#### IV-2-3 - Variation des paramètres de champ cristallin

Les paramètres de champ cristallin provenant de nombreux termes, il n'est pas simple d'étudier leur variation en fonction de la terre rare et du métal allié. Cette variation a deux origines :

- 1 - Le nombre d'électrons de conduction comme leur répartition spatiale et leur localisation en énergie dépendent principalement du métal allié (voir section IV-2-2) ; changer la terre rare peut être supposé ne pas modifier fortement la structure de bande ;
- 2 - Les intégrales de Slater varient principalement avec la terre rare par la modification de sa fonction d'onde radiale  $4f$  et dans une moindre mesure avec le métal allié à travers la structure de bande ; cependant, évaluer quantitativement leur variation reste difficile, les intégrales directes et d'échange ne variant pas de la même manière :  $G_{\lambda\lambda}^1$  décroît (respectivement augmente) plus vite que  $F_{\lambda\lambda}^L$  pour  $\lambda = 2$  (respectivement  $\lambda = 3$ ) quand le nombre d'électrons  $4f$  croît. De plus une fonction d'onde  $4f$  plus précise (FREEMAN 1979) peut aussi modifier l'amplitude de ces intégrales.

Ainsi on peut dire en résumé que les paramètres de champ cristallin varient essentiellement :

- pour un métal allié donné, à travers les intégrales de Slater, mais d'une manière complexe vu le nombre de contributions différentes ;
- pour une terre rare donnée, à travers la modification de la structure de bande, en particulier la position en énergie de la couche  $d$  du métal allié.

Cette dernière variation est plus claire expérimentalement que la première (voir tableau II-1) : on retrouve bien en effet pour le terme d'ordre 4  $A_{44}^0 \langle r^4 \rangle$  une évolution vers des valeurs plus positives quand on se déplace selon la séquence Rh - Cu - Ag - Zn - Mg, ce qui diminue progressivement l'hybridation de la couche  $d$  du métal allié avec la bande de conduction, entraînant une évolution du caractère  $5d$  de la bande, autour de la terre rare, du type  $t_{2g}$  vers le type  $e_g$ , et une diminution du caractère  $5f$  des électrons de conduction.

#### IV-3 - CONCLUSION

L'étude de l'origine des paramètres de champ cristallin dans les composés intermétalliques de terres rares a montré l'importance fon-

damentale de la contribution des électrons de conduction ; le terme d'ordre 4 provient en partie de la compétition entre les 2 types d'orbitale 5d de la bande ( $e_g - t_{2g}$ ) ; le caractère 5f de la bande, quoique faible, contribue fortement au champ cristallin par son terme d'échange, en particulier pour le terme d'ordre 6 dont l'ordre de grandeur est pour la première fois estimé.

Cette étude a montré aussi l'importance de la structure de la bande de conduction, en particulier son hybridation avec les électrons d du métal allié, dans l'évolution des paramètres de champ cristallin en fonction de celui-ci.

Cependant, des limitations apparaissent dans la recherche d'un accord quantitatif avec l'expérience, dues essentiellement au nombre de contributions existantes. Par exemple, les calculs présents montrent une différence très nette entre les 2 composés DyCu et (CeLa)Ag, liée à la position de la couche 3d du cuivre et 4d de l'argent par rapport à la bande de conduction, alors que les résultats expérimentaux sont très proches dans les 2 séries correspondantes.

Ces désaccords peuvent provenir du manque de précision des calculs de bande APW vis-à-vis du nombre et de la symétrie des électrons 5f de la bande. En particulier, la séparation plus ou moins arbitraire de l'espace en sphères APW empêche un recouvrement possible de la couche 4f avec les fonctions d'onde centrées sur les voisins, ce qui pourrait induire un pseudo-caractère f autour de la terre rare et une contribution d'échange notable au champ cristallin. Cette hypothèse demanderait à être vérifiée par une méthode de calcul de bande beaucoup plus sophistiquée, telle la méthode DVM (méthode variationnelle discrète) qui n'utilise aucun découpage de l'espace comme la méthode APW.



DEUXIEME PARTIE

INTERACTIONS QUADRUPOLAIRES DANS

LES COMPOSES CUBIQUES DE TERRES RARES



## CHAPITRE I

### L'HAMILTONIEN TOTAL

Dans ce chapitre, nous développons le formalisme nécessaire pour décrire les différentes propriétés magnétiques des composés cubiques de terres rares en présence d'un certain nombre d'interactions : nous décrirons l'Hamiltonien utilisé, puis les approximations faites, et les différents traitements possibles.

#### I-1 - EXPRESSION DE L'HAMILTONIEN TOTAL

L'Hamiltonien total utilisé  $\mathcal{H}$  a pour expression générale :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cc} + \mathcal{H}_H + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_{ME} + \mathcal{H}_E \quad (\text{I-1})$$

Il est donc composé de 6 termes que nous allons analyser successivement.

#### I-1-1 - L'Hamiltonien de champ cristallin

$\mathcal{H}_{cc}$  est l'Hamiltonien de champ cristallin cubique dont nous avons longuement parlé dans la 1ère partie (section I-3) ; son expression paramétrisée, pour un ion, s'écrit, dans le système des axes quaternaires du cube (LEA 1962) :

$$\mathcal{H}_{cc} = \frac{Wx}{F_4} (O_4^0 + 5 O_4^4) + \frac{W(1 - |x|)}{F_6} (O_6^0 - 21 O_6^4) \quad (\text{I-2})$$

#### I-1-2 - L'Hamiltonien Zeeman

$\mathcal{H}_H$  représente l'interaction bien connue entre un champ magnétique  $\vec{H}$  et le moment magnétique  $g_J \mu_B \vec{J}$  d'un ion 4f :

$$\mathcal{H}_H = - g_J \mu_B \vec{H} \cdot \vec{J} \quad (\text{I-3})$$

$g_J$  est le facteur de Landé de l'ion terre rare,  $\mu_B$  le magnéton de Bohr, et  $\vec{H}$  est le champ magnétique appliqué corrigé du champ démagnétisant.

I-1-3 - L'Hamiltonien d'échange dipolaire

$\mathcal{H}_D$  est l'Hamiltonien d'échange dipolaire - de type Heisenberg - entre les moments angulaires totaux de 2 ions de terre rare :

$$\mathcal{H}_D = -\sum_{i \neq j} J(ij) \vec{J}(i) \cdot \vec{J}(j) \quad (I-4)$$

Son traitement sera développé plus loin (section I-2, pour les propriétés statiques, section III-1 pour les propriétés dynamiques).

I-1-4 - L'Hamiltonien d'échange quadrupolaire

$\mathcal{H}_Q$  est l'Hamiltonien d'échange quadrupolaire entre les moments quadrupolaires de 2 ions de terre rare. Son expression générale, en symétrie cubique, est (SIVARDIERE 1975) :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q = & - \sum_{i \neq j} K_1(ij) \left[ O_2^0(i) O_2^0(j) + 3 O_2^2(i) O_2^2(j) \right] \\ & - \sum_{i \neq j} K_2(ij) \left[ P_{xy}(i) P_{xy}(j) + P_{yz}(i) P_{yz}(j) + P_{zx}(i) P_{zx}(j) \right] \end{aligned} \quad (I-5)$$

où  $O_2^0$ ,  $O_2^2$ ,  $P_{ij}$  sont les 5 opérateurs quadrupolaires définis dans la première partie (section I-1, tableau I-1). On peut noter une différence fondamentale entre cet Hamiltonien  $\mathcal{H}_Q$  et l'habituel Hamiltonien biquadratique  $(\vec{J}(i) \cdot \vec{J}(j))^2$ . En effet si on rend  $\mathcal{H}_Q$  isotrope par la condition :

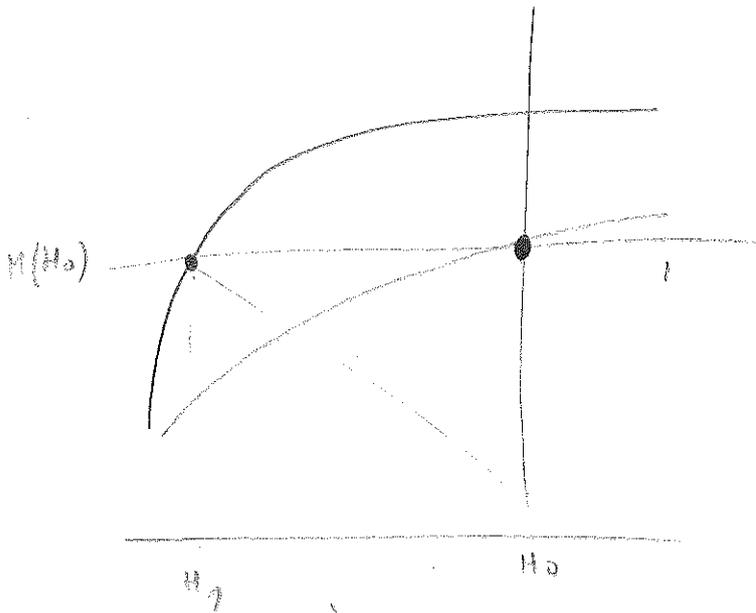
$$K_2(ij) = 12 K_1(ij) \quad (I-6)$$

l'expression obtenue contient un terme biquadratique, un terme dipolaire et un terme constant :

$$\mathcal{H}_Q(\text{isotrope}) = -6 \sum_{i \neq j} K_1(ij) \left[ (\vec{J}(i) \cdot \vec{J}(j))^2 + \frac{1}{2} \vec{J}(i) \cdot \vec{J}(j) - \frac{1}{3} J^2(J+1)^2 \right] \quad (I-7)$$

Par cette relation on voit que,  $\mathcal{H}_Q$  étant purement quadrupolaire, l'échange "biquadratique"  $(\vec{J}(i) \cdot \vec{J}(j))^2$  ne l'est pas mais contient une partie d'échange d'Heisenberg (SIVARDIERE 1975, FEDDERS 1979).

fitting data: res  $\lambda=0$



Point

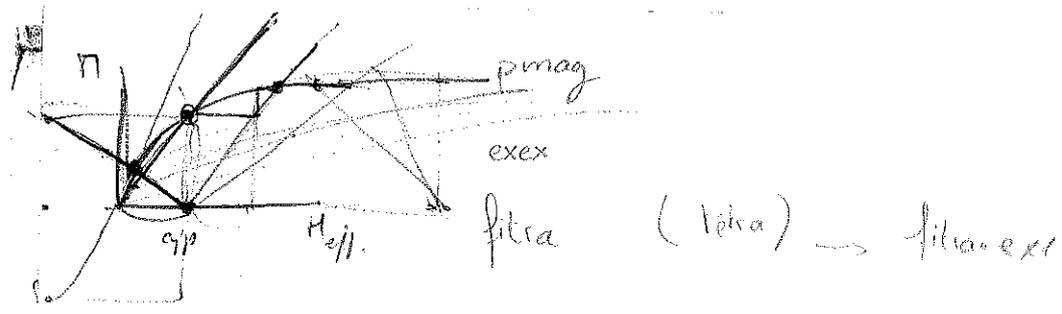
Comment évaluer un gain  $\lambda$

$$\lambda = \frac{H_0 - H_1}{M(H_0)}$$

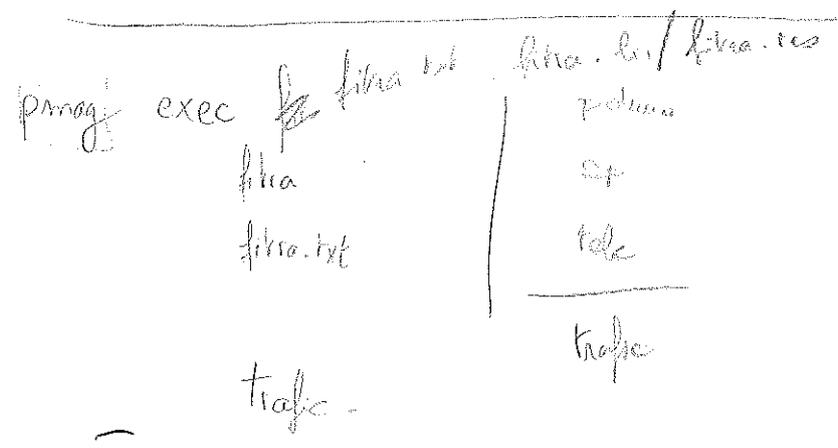
$$\theta_p = \theta^* = T_c \quad \left\{ \begin{array}{l} FO \\ \text{ss éch.} \end{array} \right.$$

$$\theta^* = T_N = -\theta_p \quad \left\{ \begin{array}{l} AFO \\ \text{ss éch.} \end{array} \right.$$

$$\lambda = \frac{pJ}{(g/H_0)^2} \cdot \frac{v}{2}$$



mag.txt  
 fika.txt (module holo)



une lysis en T décroissant  
 une accumulation (M<sub>un</sub>)

I-1-5 - Les Hamiltoniens magnétoélastique et élastique

L'Hamiltonien magnétoélastique  $\mathcal{H}_{ME}$  que nous utilisons s'écrit (MORIN 1977) :

$$\mathcal{H}_{ME} = -B_1(\epsilon_3 O_2^0 + \sqrt{3} \epsilon_2 O_2^2) - B_2(\epsilon_{xy} P_{xy} + \epsilon_{yz} P_{yz} + \epsilon_{zx} P_{zx}) \quad (I-8)$$

Il est exprimé en fonction des modes externes normaux de déformation en symétrie cubique, avec :

$$\epsilon_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \quad (I-9)$$

$$\epsilon_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \quad (I-10)$$

les  $\epsilon_{ij}$  étant les composantes tensorielles de la déformation.

L'Hamiltonien élastique  $\mathcal{H}_E$  est défini comme :

$$\mathcal{H}_E = \left[ \frac{1}{2} (C_{11}^0 - C_{12}^0)(\epsilon_3^2 + \epsilon_2^2) + 2 G_{44}^0(\epsilon_{xy}^2 + \epsilon_{yz}^2 + \epsilon_{zx}^2) \right] \cdot \mathbb{1} \quad (I-11)$$

où les  $C_{ij}^0$  sont les constantes élastiques du réseau, sans interactions magnétiques. Les approximations faites dans l'expression de  $\mathcal{H}_{ME}$  et  $\mathcal{H}_E$  seront discutées plus loin (section I-2-2).

I-2 - APPROXIMATIONS UTILISEES

Elles sont de deux types : les approximations concernant le traitement des termes à 2 ions dans l'Hamiltonien  $\mathcal{H}$ , et celles concernant la magnétoélasticité.

I-2-1 - Approximation du champ moléculaire

Pour traiter les termes à 2 ions de l'Hamiltonien ( $\mathcal{H}_D$  et  $\mathcal{H}_Q$ ) et les ramener à une expression à un ion, nous utilisons l'approximation bien connue du champ moléculaire. Les expressions I-4 et I-5 deviennent alors, pour un ion (MORIN 1977) :

$$\mathcal{H}_D = - \frac{3\theta^*}{J(J+1)} \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{J} \quad (I-12)$$

$$\mathcal{H}_Q = - K_1(\langle O_2^0 \rangle O_2^0 + 3\langle O_2^2 \rangle O_2^2) - K_2(\langle P_{xy} \rangle P_{xy} + \langle P_{yz} \rangle P_{yz} + \langle P_{zx} \rangle P_{zx}) \quad (I-13)$$

où  $\langle A \rangle$  représente la valeur moyenne thermique de l'opérateur A sur les niveaux de champ cristallin, en relation avec la loi de Boltzman, et où

les paramètres d'échange dipolaire  $\theta^*$  et quadrupolaires  $K_1$  et  $K_2$  sont définis par :

$$\frac{3\theta^*}{J(J+1)} = 2 \sum_{i \neq j} J(ij) \quad (\text{I-14})$$

$$K_1 = 2 \sum_{i \neq j} K_1(ij) \quad (\text{I-15})$$

$$K_2 = 2 \sum_{i \neq j} K_2(ij) \quad (\text{I-16})$$

### I-2-2 - Approximations concernant l'élasticité

L'Hamiltonien magnétoélastique général (TREMOLLET 1978) est limité ici (éq. I-8), comme usuellement accepté (LÜTHI 1976), aux termes à un ion, agissant sur les seuls opérateurs de champ cristallin du 2e ordre ( $O_2^0, O_2^2, P_{ij}$ ), et linéaires en déformation (approximation harmonique). En particulier, nous négligeons le terme à 2 ions, décrivant la modification anisotrope des interactions d'Heisenberg par un abaissement de symétrie, i.e. l'Hamiltonien "pseudodipolaire"  $\mathcal{H}_{\text{PSD}}$  qui s'écrit, pour un ion, dans l'approximation du champ moléculaire :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{PSD}} = & - D_1 \left[ \varepsilon_3 (3 \langle J_z \rangle J_z - \langle \vec{J} \rangle \cdot \langle \vec{J} \rangle) + \sqrt{3} \varepsilon_2 (\langle J_x \rangle J_x - \langle J_y \rangle J_y) \right] \\ & - D_2 \left[ \varepsilon_{xy} \frac{\langle J_x \rangle J_y + \langle J_y \rangle J_x}{2} + \text{cycl.} \right] \end{aligned} \quad (\text{I-17})$$

Cet Hamiltonien "pseudodipolaire" a dû être introduit pour expliquer la distorsion tétragonale observée expérimentalement dans le domaine d'ordre du composé GdZn (MORIN 1977), distorsion qui ne peut pas se comprendre par le seul terme  $\mathcal{H}_{\text{ME}}$ , nul pour un état S. Cependant, on peut considérer qu'étant des paramètres d'échange comme  $\theta^*$ ,  $D_1$  et  $D_2$  doivent varier grossièrement en  $(g_J - 1)^2 J(J+1)$  dans la série des terres rares (loi de DE GENNES (1962)). Il est donc raisonnable de les négliger dans les composés en fin de série.

### I-3 - TRAITEMENT DE L'HAMILTONIEN MAGNETOELASTIQUE

#### MINIMISATION DE L'ENERGIE LIBRE

Il s'agit de trouver les valeurs d'équilibre des déformations  $\varepsilon_3$ ,  $\varepsilon_2$  et  $\varepsilon_{ij}$  qui minimisent l'énergie libre  $F$  par rapport à chacune d'elles :

$$\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_\alpha} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\alpha} (\langle \mathcal{H}_{\text{ME}} \rangle + \langle \mathcal{H}_{\text{E}} \rangle) = 0 \quad (\text{I-18})$$

Cela conduit aux relations d'équilibre suivantes :

$$\epsilon_3 = \frac{B_1}{(c_{11}^0 - c_{12}^0)} \langle 0_2^0 \rangle \quad (I-19)$$

$$\epsilon_2 = \frac{B_1 \sqrt{3}}{(c_{11}^0 - c_{12}^0)} \langle 0_2^2 \rangle \quad (I-20)$$

$$\epsilon_{ij} = \frac{B_2}{4c_{44}^0} \langle P_{ij} \rangle \quad ij = xy, yz, zx \quad (I-21)$$

Ces valeurs, réinjectées dans l'équation I-8, conduisent à une expression formelle pour  $\mathcal{H}_{ME}$  identique à celle de  $\mathcal{H}_Q$  (éq. I-13) ; ces deux Hamiltoniens apparaissent donc indiscernables dans les approximations faites, et peuvent être regroupés pour former l'Hamiltonien quadrupolaire total  $\mathcal{H}_{QT}$  :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{QT} = \mathcal{H}_{ME} + \mathcal{H}_Q = & - G_1 (\langle 0_2^0 \rangle 0_2^0 + 3 \langle 0_2^2 \rangle 0_2^2) \\ & - G_2 (\langle P_{xy} \rangle P_{xy} + \langle P_{yz} \rangle P_{yz} + \langle P_{zx} \rangle P_{zx}) \end{aligned} \quad (I-22)$$

où les coefficients d'ordre 2,  $G_1$  et  $G_2$ , s'écrivent respectivement :

$$G_1 = \frac{B_1^2}{c_{11}^0 - c_{12}^0} + K_1 \quad (I-23)$$

$$G_2 = \frac{B_2^2}{4c_{44}^0} + K_2 \quad (I-24)$$

On peut remarquer que  $\mathcal{H}_{ME}$  et  $\mathcal{H}_Q$ , dans cette formulation, ont une expression identique pour 2 raisons tout à fait différentes : pour l'Hamiltonien magnétoélastique,  $\langle 0_2^0 \rangle$ ,  $\langle 0_2^2 \rangle$ ... sont des valeurs moyennes à 1 ion provenant de la minimisation de l'énergie libre, alors que pour l'Hamiltonien d'échange quadrupolaire, les mêmes valeurs moyennes proviennent de l'approximation de champ moléculaire.

#### I-4 - TRAITEMENTS DE L'HAMILTONIEN TOTAL

Trois sortes de traitements peuvent être appliqués à l'Hamiltonien total (cf. les trois chapitres suivants) :

- dans l'approximation du champ moléculaire (éq. I-2, 3, 12, 22), une diagonalisation complète est nécessaire quand les paramètres d'ordre magnétique et/ou quadrupolaire ne sont pas nuls : cela permet de décrire les propriétés magnétiques statiques dans les domaines ordonnés et/ou sous champ magnétique ;

- sous sa forme initiale, à 2 ions (éq. I-1) un traitement utilisant le formalisme des susceptibilités généralisées sera employé pour décrire les propriétés magnétiques dynamiques (excitations magnétiques) dans les domaines ordonnés ;
- dans l'approximation du champ moléculaire, mais dans le domaine non ordonné (paramagnétique cubique), une méthode de perturbation peut être utilisée en présence d'un champ magnétique ou d'une contrainte suffisamment faibles.

## CHAPITRE II

### EFFETS QUADRUPOLAIRES DANS LES DOMAINES ORDONNÉS :

#### PROPRIÉTÉS STATIQUES

Dans ce chapitre, nous étudions l'effet des coefficients quadrupolaires totaux  $G_1$  et  $G_2$  sur les propriétés magnétiques statiques des composés cubiques de terres rares. Le traitement de l'Hamiltonien total sera toujours fait dans le système d'axes quaternaires, d'une manière auto-cohérente pour les 8 valeurs moyennes  $\langle J_x \rangle$ ,  $\langle J_y \rangle$ ,  $\langle J_z \rangle$ ,  $\langle O_2^0 \rangle$ ,  $\langle O_2^2 \rangle$  et  $\langle P_{ij} \rangle$ , i.e. pour les 2 paramètres d'ordre moment magnétique  $\vec{M} = g_J \mu_B \langle \vec{J} \rangle$  et moment quadrupolaire  $\vec{Q}$ , ce dernier étant un "vecteur" à 5 composantes, les 5 valeurs moyennes des opérateurs du second ordre ci-dessus. Ce processus permet d'obtenir les valeurs d'équilibre des 2 paramètres d'ordre et donc de décrire les mécanismes d'aimantation et de magnétostriction selon un axe quelconque de l'espace, y compris la rotation du moment quand le champ n'est pas appliqué selon une direction de facile aimantation.

#### II-1 - DIAGRAMME DE PHASES MAGNETIQUES ET QUADRUPOLAIRES

Nous étudierons d'abord par un cas simple l'interdépendance des 2 paramètres d'ordre  $M = g_J \mu_B \langle J_z \rangle$  et  $Q = \langle O_2^0 \rangle$  et des 2 coefficients correspondants  $\theta^*$  et  $G_1$ , dans le cas particulier du composé TmZn ( $J = 6$ ,  $W = 1,2$  K,  $x = -0,31$ ) où le schéma de champ cristallin cubique conduit à un axe de facile aimantation quaternaire et où le coefficient  $G_1$  est à l'origine d'un ordre quadrupolaire à une température  $T_Q = 8,6$  K supérieure à la température de Curie  $T_C = 8,1$  K (MORIN 1978b). Pour les domaines de variation  $0 \leq \theta^* \leq 10$  K et  $0 \leq G_1 \leq 30$  mK, les résultats sont résumés par le diagramme de phases de la figure II-1.

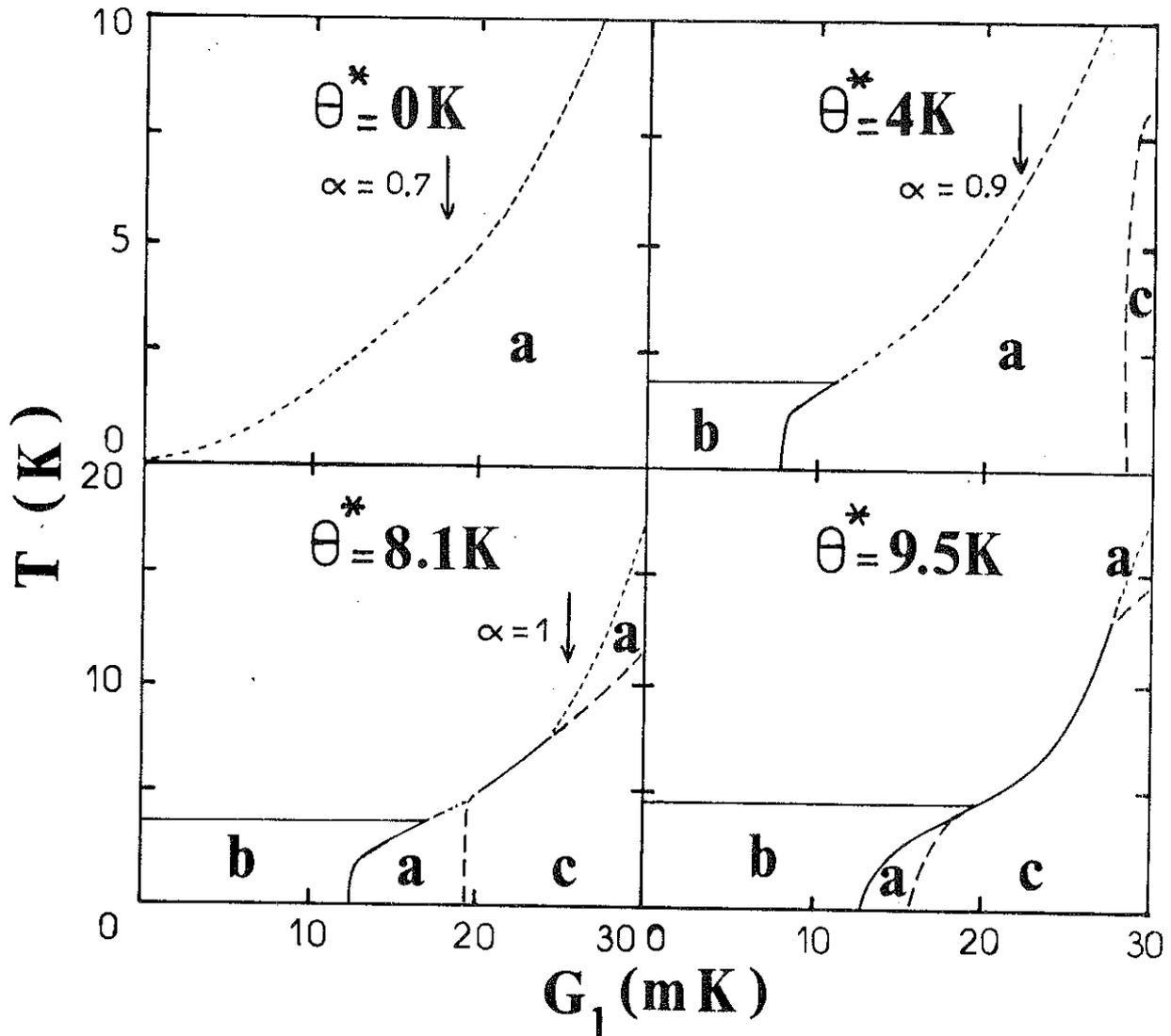


Figure II-1 : Diagramme de phases magnétiques et quadrupolaires en fonction de  $G_1$  et pour différentes valeurs de  $\theta^*$ , pour  $J = 6$ ,  $W = 1,2$  K et  $x = -0,31$  (—  $T_c = T_q$  ; ----  $T_c$  ; .....  $T_q$ ). Phase a :  $M = 0$ ,  $Q > 0$  ; phase b :  $M \neq 0$ ,  $Q < 0$  ; phase c :  $M \neq 0$ ,  $Q > 0$ . La situation des composés  $Tm_\alpha Lu_{1-\alpha} Zn$  ( $\alpha = 1 ; 0,9 ; 0,7$ ) est indiquée par les flèches.

On note la présence de plusieurs phases dépendant des valeurs relatives de  $\theta^*$ ,  $G_1$  et de la température  $T$ . En effet, pour des valeurs données de  $\theta^*$ ,  $G_1$  et  $T$ , notre processus de traitement auto-cohérent de l'Hamiltonien conduit toujours à une solution au moins pour les valeurs d'équilibre de  $M$  et  $Q$ , quelquefois à plusieurs solutions d'énergie libre différente. Dans ce dernier cas, la solution réelle est celle d'énergie libre la plus basse.

Pour comprendre le diagramme, il faut revenir à la disposition des niveaux de champ cristallin dans ce cas particulier. Pour  $W > 0$ ,  $x = -0,31$ , les 2 niveaux de champ cristallin cubique les plus bas en énergie, ceux qui nous intéressent, sont le triplet magnétique et quadrupolaire  $\Gamma_5^{(1)}$  comme fondamental et le doublet non magnétique, mais quadrupolaire  $\Gamma_3$  comme premier excité (figure II-2). Leur composition est donnée dans le tableau II-1. Ces 2 niveaux ne sont séparés que de 37 K, tous les autres étant distants de plus de 160 K du fondamental.

Tableau II-1 : Composition des 5 niveaux de champ cristallin les plus bas en énergie pour l'ion  $Tm^{3+}$  ( $J = 6$ ,  $W = 1,2$  K,  $x = -0,31$ ) dans la base élémentaire  $\{|M_J\rangle\}$  ; valeur de  $g_J J_z$  et  $O_2^0$  dans chaque niveau.

niveaux $ 0i\rangle$ de champ cristallin	fonction d'onde $ 0i\rangle$	$\langle 0i   g_J J_z   0i \rangle$ ( $\mu_B$ )	$\langle 0i   O_2^0   0i \rangle$ ( $\mu_B$ )
$ 05\rangle$	$0,25( 4\rangle +  -4\rangle) + 0,9354  0\rangle$	0	-36
$ 04\rangle$	$0,5863( 6\rangle +  -6\rangle) + 0,3953( 2\rangle +  -2\rangle)$	0	36
$ 03\rangle$	$0,6580 -5\rangle + 0,7475 1\rangle - 0,0907 3\rangle$	-3,1496	-7,625
$ 02\rangle$	$0,6580 5\rangle + 0,7475 1\rangle - 0,0907 -3\rangle$	3,1496	-7,625
$ 01\rangle$	$0,4855( 6\rangle -  -6\rangle) + 0,5141( 2\rangle -  -2\rangle)$	0	15,25

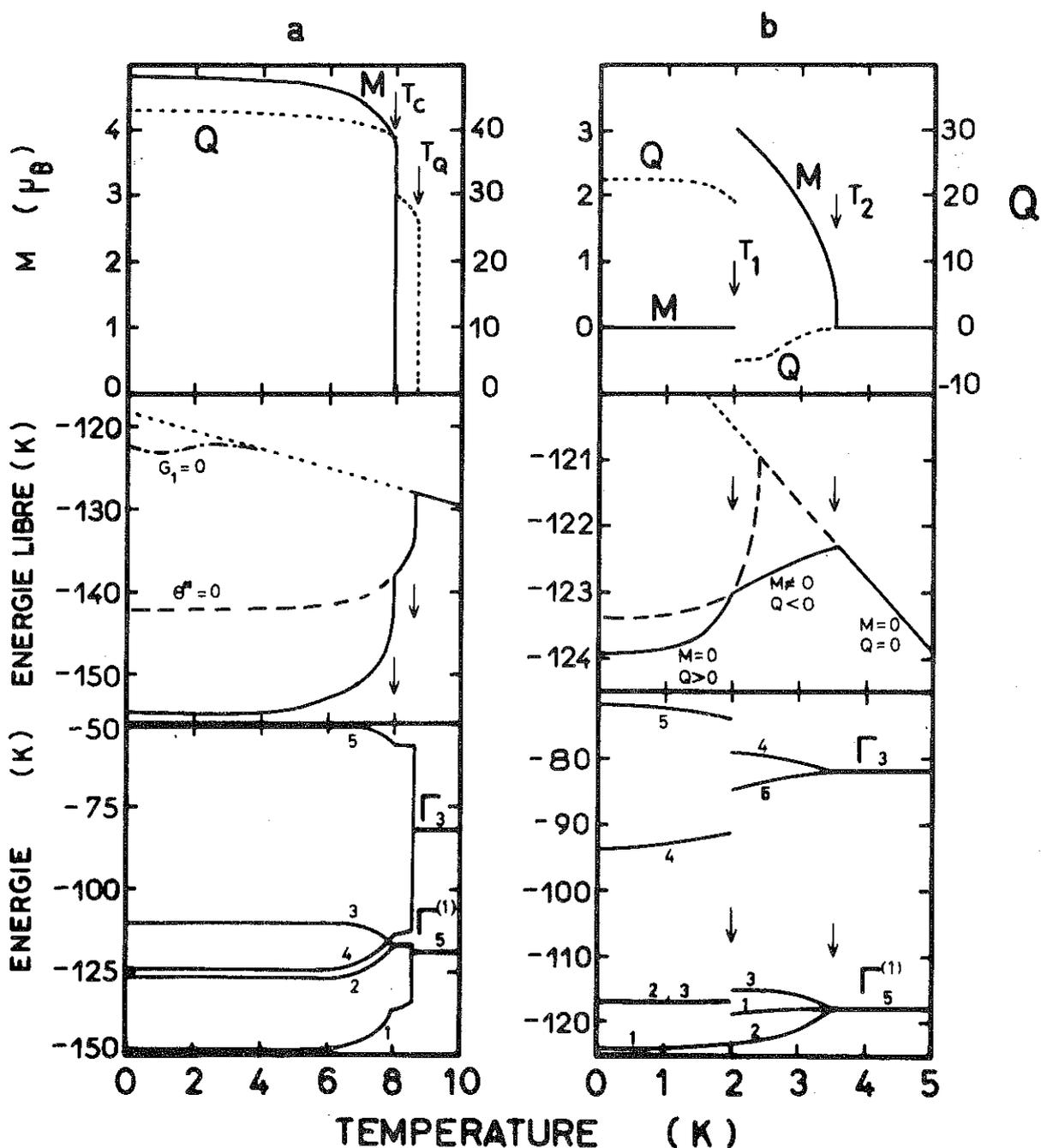


Figure II-2 : (a) : Variation thermique calculée de l'aimantation spontanée  $M$  et du moment quadrupolaire  $Q$ , de l'énergie libre, et de l'énergie des niveaux de champ cristallin issus de  $\Gamma_5^{(1)}$  et  $\Gamma_3$ , pour le composé  $TmZn$  ( $\theta^* = 8,1$  K,  $G_1 = 25,5$  mK).

(b) : Variation thermique des mêmes grandeurs dans le cas particulier  $\theta^* = 8,1$  K,  $G_1 = 13$  mK.

En l'absence d'interactions magnétiques ( $\theta^* = 0$ ) la seule phase ordonnée possible est la phase a ( $M = 0, Q \sim 25$ ), limitée par une température d'ordre purement quadrupolaire  $T_Q$  qui augmente avec  $G_1$ . Cette transition est du 1er ordre, comme on l'attend pour un triplet (KATAOKA 1972). En présence d'interactions magnétiques, et pour de petites valeurs de  $G_1$ , l'état le plus stable est l'état b ( $M \neq 0, Q \sim -5$ ) : l'effet de  $G_1$ , qui favorise le niveau quadrupolaire  $|01\rangle$ , reste plus faible que celui de  $\theta^*$  qui favorise au contraire le niveau magnétique  $|02\rangle$ . Quand  $G_1$  croît, l'état le plus stable devient d'abord l'état a, puis l'état c ( $M \neq 0, Q \sim 35$ ) : ici  $G_1$  est assez fort pour isoler le niveau non magnétique  $|01\rangle$  (phase a), une valeur pas trop faible de  $\theta^*$  induisant un moment magnétique sur ce niveau (phase c). La frontière des 2 phases b et c avec l'état non ordonné ( $M = Q = 0$ ) correspond à une température d'ordre ferromagnétique  $T_c$ , les quadrupoles s'ordonnant automatiquement en même temps ( $T_Q = T_c$ ) par un processus magnétostrictif. Quand  $\theta^*$  croît, la phase c s'étend au détriment de la phase a (figure II-1,  $\theta^* = 9,5$  K) puis de la phase b ( $\theta^* > 10$  K) : elle restera la seule présente pour des valeurs de  $\theta^*$  suffisantes, l'état fondamental étant alors le niveau  $|01\rangle$  fortement purifié vers sa composante  $|M_J = 6\rangle$ .

On peut noter que le modèle de champ moléculaire ne donne pas systématiquement ici  $T_c = \theta^*$  :  $T_c$  varie de 0 à 12 K suivant la valeur de  $G_1$  (dans la gamme 0 - 30 mK) pour  $\theta^* = 8,1$  K. En effet l'égalité n'est pas satisfaite automatiquement en présence d'effets de champ cristallin : la relation entre  $T_c$  et  $\theta^*$  dépend de la configuration exacte des niveaux de champ cristallin (voir section IV-2-2).

Des cas curieux peuvent être prévus à partir de ce diagramme de phases (figure II-1). Par exemple, les valeurs  $\theta^* = 8,1$  K,  $G_1 = 13$  mK (figure II-2, partie droite) conduisent à une transition du 1er ordre à  $T_1 = 2$  K entre la phase quadrupolaire a, stable à basse température et la phase magnétique b, avec changement de signe du moment quadrupolaire donc de la déformation ; la transition du 2e ordre vers l'état paramagnétique cubique intervient à  $T_2 = 3,5$  K. On peut noter que la présence d'un champ magnétique modifierait ce diagramme, en déplaçant les frontières des différentes phases : en particulier, elle conduirait à une extension de la phase c au détriment des autres.

II-2 - PROCESSUS D'AIMANTATION. CHANGEMENT D'AXES

Dans cette section nous étudierons l'effet des coefficients quadrupolaires totaux  $G_1$  et  $G_2$  sur les courbes d'aimantation d'un ferromagnétique et en particulier sur la nature de son axe de facile aimantation, en fonction de la température. L'exemple choisi est celui du composé HoZn (MORIN 1978c).

HoZn s'ordonne ferromagnétiquement à  $T_c = 74$  K (MORIN 1978c). A basse température l'axe de facile aimantation est un axe binaire ; cependant à  $T_R = 23$  K s'effectue un changement discontinu de la direction du moment vers un axe ternaire (MORIN 1974a) ; une telle transition du 1er ordre a été observée dans d'autres composés isomorphes, tels NdZn (MORIN 1975b) et TbZn (MORIN 1974a).

Dans HoZn, aucune distorsion notable n'est présente dans les 2 phases ordonnées, et aucun mode mou de constantes élastiques n'a été observé dans le domaine paramagnétique. La spectroscopie neutronique a fourni la valeur des paramètres de champ cristallin cubique  $W = 0,36$  K,  $x = 0,08$  (SCHMITT 1977), valeurs que nous garderons pour décrire les phénomènes dans l'état d'ordre. Le coefficient d'échange dipolaire a été pris égal à  $\theta^* = 74$  K.

Les courbes d'aimantation à  $T = 4,2$  K selon les trois axes cristallographiques principaux sont reportées sur la figure II-3. L'aimantation selon la direction ternaire  $[111]$  augmente brusquement pour un champ critique  $H_c \sim 10$  kOe ; quand la température croît, ce champ critique diminue jusqu'à s'annuler à  $T = T_R$  ; au-dessus de  $T_R$ ,  $H_c$  réapparaît cette fois-ci sur la courbe d'aimantation selon l'axe binaire  $[110]$ , devenu axe de difficile aimantation (SCHMITT 1977).

L'interprétation des courbes d'aimantation sans termes d'ordre 2 ( $G_1 = G_2 = 0$ ) conduit à surestimer l'anisotropie de l'énergie entre les 2 axes  $[111]$  et  $[110]$ , donc à augmenter le champ critique  $H_c$  (figure II-3, ligne discontinue) et à augmenter la température de rotation spontanée du moment ( $T_R (G_1 = G_2 = 0) = 48$  K), comme on peut le voir sur la variation thermique des énergies libres des 2 phases en présence (figure II-4). On peut noter que l'existence, ici, de ces 2 phases (moment selon  $[111]$  et  $[110]$ ) est une extension à l'espace entier des différentes phases possibles (M, Q) limitées dans la section précédente (II-1) à l'axe z. La valeur de  $T_R$  pourrait être ramenée à 23 K



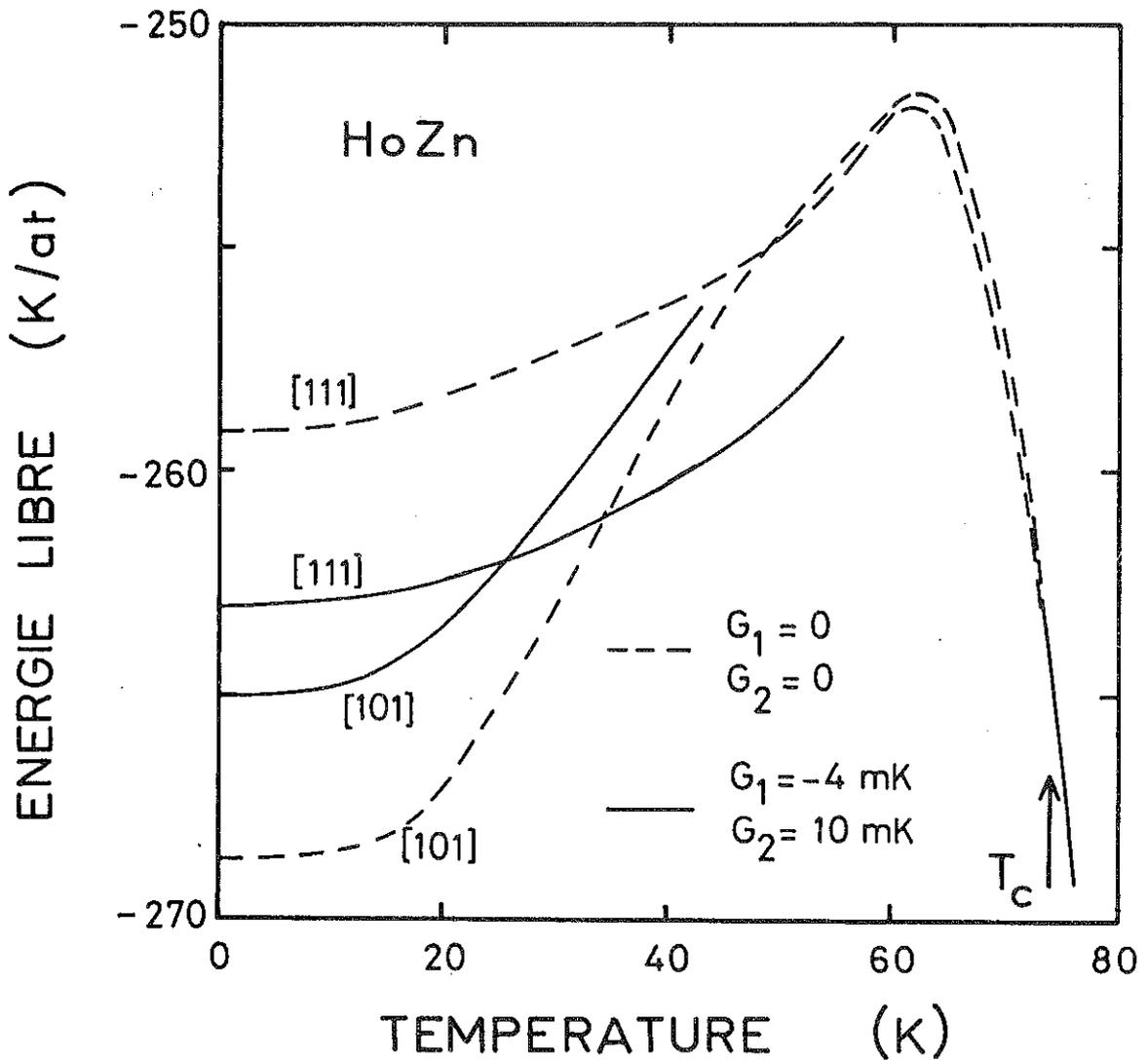


Figure II-4 : Variation thermique calculée de l'énergie libre pour le composé HoZn et pour les directions du moment [111] et [101].

sent à une température de rotation  $T_R^{\text{calc}} = 25$  K proche de la valeur expérimentale (figure II-4). L'augmentation brutale de l'aimantation selon [111] pour le champ critique  $H_c$  est aussi bien décrite : elle correspond à une rotation soudaine du moment vers l'axe ternaire qui s'explique par un phénomène d'avalanche dû à l'action de  $G_2$ , et portant sur les valeurs moyennes  $\langle P_{ij} \rangle$  qui augmentent d'autant plus que le moment se rapproche de l'axe ternaire.

La contribution à l'énergie libre des deux termes d'ordre 2 peut être calculée à partir des valeurs d'équilibre des opérateurs du second ordre, à  $T = 4,2$  K. On trouve une contribution de  $3,7$  K/ $\text{Ho}^{3+}$  pour le terme en  $G_1$ , et la même valeur pour le terme en  $G_2$  (avec un champ de  $20$  kOe selon l'axe ternaire). Ces valeurs sont à comparer aux  $141$  K/ $\text{Ho}^{3+}$  de l'énergie d'échange dipolaire  $\langle \mathcal{H}_D \rangle$ . Il suffit donc d'une énergie quadrupolaire relativement faible pour modifier nettement l'anisotropie de l'énergie et diminuer la température de rotation de moitié.

### II-3 - AUTRES EFFETS

Un cas extrême d'effet quadrupolaire sur la direction de facile aimantation peut être cité : DyZn (MORIN 1975a). Dans ce composé, des paramètres de champ cristallin cohérents avec le reste de la série TZn ( $W < 0$ ,  $x < 0$ ) indique une anisotropie très marquée en faveur de l'axe ternaire (voir figure II-2 de la 1ère partie). Or l'axe de facile aimantation est expérimentalement un axe quaternaire, ce qui implique soit une modification complète des paramètres de champ cristallin dans le domaine d'ordre (renversement du signe de  $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ ), soit plus vraisemblablement l'existence d'un terme quadrupolaire suffisamment fort pour permuter les axes ternaires et quaternaires. La même situation est retrouvée dans le composé PrZn (MORIN 1978a).

On peut citer enfin deux autres techniques d'étude des interactions quadrupolaires dans l'état d'ordre. Tout d'abord la magnétostriction (MORIN 1977) permet par la mesure de la déformation spontanée  $\epsilon_P$  de remonter au coefficient magnétoélastique correspondant  $B_P$  au moyen des équations I-19, 20 ou 21, après calcul de l'amplitude du moment quadrupolaire. Ensuite des mesures de résistivité électrique peuvent permettre, par l'intermédiaire du couplage entre les électrons de conduction et le moment quadrupolaire  $4f$ , d'obtenir des informations sur ce dernier.



## CHAPITRE III

### EFFETS QUADROPOLAIRES DANS LES DOMAINES ORDONNÉS :

#### PROPRIÉTÉS DYNAMIQUES

A côté de l'étude des propriétés statiques (chapitre II), il existe un autre outil fondamental et beaucoup plus puissant d'investigation des interactions magnétiques en général : l'étude des propriétés dynamiques, i.e. des excitations magnétiques collectives. Elle est habituellement limitée à la détermination des coefficients d'échange dipolaire  $J(ij)$  (éq. I-4) entre 2 ions magnétiques (BUYERS 1975). L'existence d'interactions d'échange d'ordre plus élevé - échange quadrupolaire  $K_{\Gamma}(ij)$  (éq. I-5) - dans certains composés intermétalliques de terres rares (DySb (MORAN 1973, LEVY 1973), TmCd (ALEONARD 1979), TmZn (MORIN 1978b)) oblige à étudier plus en détail leurs effets sur les propriétés dynamiques des composés, comme cela a été fait théoriquement dans un certain nombre de cas simples ( $S = 1$ ,  $S = \frac{3}{2}$ ) (SIVARDIERE 1975, CHIU-TSAO 1975, CHIU-TSAO 1976, MICNAS 1976) ou en présence de champ cristallin (SABLIK 1978, SABLIK 1979).

Dans ce chapitre nous présentons le formalisme des susceptibilités généralisées qui permet de décrire les courbes de dispersion des excitations magnétiques et/ou quadrupolaires en présence d'interactions d'échange magnétiques et/ou quadrupolaires ; puis nous appliquons ce formalisme au composé quadrupolaire TmZn et discutons de l'influence des interactions d'échange quadrupolaires sur les excitations collectives.

III-1 - FORMALISME DES SUSCEPTIBILITES GENERALISEES

III-1-1 - Hamiltoniens à un ion et à 2 ions

Nous partons dans ce chapitre de l'expression entière de l'Hamiltonien avant toute approximation du champ moléculaire (éq. I-1) que nous séparons en deux termes  $\mathcal{H}_1$  et  $\mathcal{H}_2$  :

-  $\mathcal{H}_1$  est l'Hamiltonien à un ion, après utilisation de l'approximation du champ moléculaire (éq. I-2, 12, 22), qui permet d'obtenir les valeurs propres  $\omega_m$  et les vecteurs propres  $|m\rangle$  du système ; nous nous limitons ici au cas d'un moment magnétique aligné selon un axe quaternaire, par exemple z.

-  $\mathcal{H}_2$  est la différence entre l'Hamiltonien total et  $\mathcal{H}_1$  ; il s'écrit :

$$\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_Q + \sum_i J_z(i) \left[ 2\langle J_z \rangle \sum_{j \neq i} J(ij) \right] + \sum_i O_2^0(i) \left[ 2\langle O_2^0 \rangle \sum_{j \neq i} K_1(ij) \right] \quad (\text{III-1})$$

Une manière plus commode d'écrire  $\mathcal{H}_2$  est de l'exprimer en fonction des opérateurs  $J_z, J_+, J_-$  et  $\tilde{O}_2^0, \tilde{O}_2^{\pm 1}, \tilde{O}_2^{\pm 2}$  (définis dans la 1ère partie, tableau I-1) que nous écrirons dans la suite de ce chapitre, par souci de clarté, respectivement  $S_z, S_+, S_-, Q_0, Q_{\pm 1}$  et  $Q_{\pm 2}$  :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2 = - \sum_{i \neq j} \left\{ J(ij) S_z(i) [S_z(j) - 2\langle S_z \rangle] \right. \\ + \frac{1}{2} J(ij) [S_+(i) S_-(j) + S_-(i) S_+(j)] \\ + K_1(ij) Q_0(i) [Q_0(j) - 2\langle Q_0 \rangle] \\ + \frac{1}{4} (3K_1(ij) - \frac{1}{4}K_2(ij)) [Q_2(i) Q_2(j) + Q_{-2}(i) Q_{-2}(j)] \\ + \frac{1}{4} (3K_1(ij) + \frac{1}{4}K_2(ij)) [Q_2(i) Q_{-2}(j) + Q_{-2}(i) Q_2(j)] \\ \left. + \frac{1}{2} K_2(ij) [Q_1(i) Q_{-1}(j) + Q_{-1}(i) Q_1(j)] \right\} \quad (\text{III-2}) \end{aligned}$$

III-1-2 - Emploi des opérateurs de base standards

En vue de simplifier la manipulation des 8 opérateurs  $S_\alpha$  ( $\alpha = z, +, -$ ) et  $Q_\gamma$  ( $\gamma = 0, \pm 1, \pm 2$ ) nous les exprimons au moyen des opérateurs de base standards  $L_{mn}(i)$  qui génèrent sur le site i une transition de l'état propre  $|n\rangle$  vers l'état propre  $|m\rangle$  (HALLEY 1972) :

$$L_{mn}(i) = |m\rangle\langle n| \quad (\text{III-3})$$

L'Hamiltonien à un ion  $\mathcal{H}_1$  prend alors la forme simple suivante :

$$\mathcal{H}_1 = \sum_i \sum_n \omega_n L_{nn}(i) \quad (\text{III-4})$$

et les opérateurs  $S_\alpha$  et  $Q_\gamma$  s'écrivent :

$$S_\alpha(i) = \sum_{mn} S_{\alpha mn} L_{mn}(i) \quad (\text{III-5})$$

$$Q_\gamma(i) = \sum_{mn} Q_{\gamma mn} L_{mn}(i) \quad (\text{III-6})$$

en fonction des éléments de matrice entre les niveaux  $|m\rangle$  et  $|n\rangle$  :

$$S_{\alpha mn} = \langle m | S_\alpha | n \rangle \quad (\text{III-7})$$

$$Q_{\gamma mn} = \langle m | Q_\gamma | n \rangle \quad (\text{III-8})$$

Dans le cas particulier de TmZn, où les moments s'ordonnent selon un axe quaternaire, les propriétés de symétrie des vecteurs propres entraînent que, entre 2 niveaux donnés  $|m\rangle$  et  $|n\rangle$ , soit  $S_{zmn}$  et  $Q_{0mn}$ , soit  $S_{+mn}$  et  $Q_{1mn}$ , soit  $S_{-mn}$  et  $Q_{-1mn}$  soit  $Q_{2mn}$  et  $Q_{-2mn}$  sont non nuls, d'une manière exclusive. Ces propriétés seront utilisées par la suite pour simplifier les équations de mouvement (section III-1-4).

### III-1-3 - Susceptibilités généralisées

Le spectre d'excitations magnétiques peut être obtenu à partir des susceptibilités généralisées magnétiques  $G^{\alpha\beta}(ij,t)$  (BUYERS 1975), en se rappelant que la section efficace de diffusion inélastique des neutrons est proportionnelle, dans l'approximation dipolaire, à la partie imaginaire de sa transformée de Fourier  $\mathcal{J}_m[G^{\alpha\beta}(\vec{q},\omega)]$  (MARSHALL 1971).  $G^{\alpha\beta}(ij,t)$  est défini comme :

$$\begin{aligned} G^{\alpha\beta}(ij,t) &= G(S_\alpha(i), S_\beta(j), t) = -i \theta(t) \langle [S_\alpha(i,t), S_\beta(j,0)] \rangle \\ &= \sum_{mn} S_{\alpha mn} \hat{G}^\beta(mn, ij, t) \end{aligned} \quad (\text{III-9})$$

où  $\alpha, \beta = z, +$  ou  $-$ ,  $\theta(t)$  est la fonction "échelon", et où :

$$\hat{G}^\beta(mn, ij, t) = G(L_{mn}(i), S_\beta(j), t) \quad (\text{III-10})$$

De la même manière, on peut définir des susceptibilités généralisées mixtes (magnétiques-quadrupolaires)  $\tilde{G}^{\gamma\beta}(ij,t)$  par :

$$\tilde{G}^{\gamma\beta}(ij,t) = G(Q_\gamma(i), S_\beta(j), t) = \sum_{mn} Q_{\gamma mn} \hat{G}^\beta(mn, ij, t) \quad (\text{III-11})$$

avec  $\gamma = 0, \pm 1, \pm 2$ .

Les transformées de Fourier de ces fonctions s'écrivent :

$$G(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \sum_i G(ij, t) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad (\text{III-12})$$

$$G(ij, \omega) = \int_i G(ij, t) e^{i\omega t} dt \quad (\text{III-13})$$

Les susceptibilités généralisées doivent satisfaire à l'équation de mouvement suivante :

$$\omega G(A, B, \omega) = \langle [A, B] \rangle + G([A, \mathcal{H}], B, \omega) \quad (\text{III-14})$$

que l'on applique d'abord à  $\hat{G}^\beta(mn, ij, \omega)$  en prenant  $A = L_{mn}(i)$  et  $B = S_\beta(j)$ .

En vue de découpler les équations de mouvement, on utilise l'approximation des phases aléatoires (RPA) (HALEY 1972) :

$$L_{mn}(i) L_{pq}(j) = f_m(i) \delta_{mn} L_{pq}(j) + f_p(j) \delta_{pq} L_{mn}(i) \quad i \neq j \quad (\text{III-15})$$

où  $f_m$  est le facteur de population de Boltzman du niveau  $|m\rangle$ . Notons que cette expression est équivalente à l'approximation du champ moléculaire qui, appliquée à l'Hamiltonien initial (éq. I-1) conduit à l'Hamiltonien  $\mathcal{H}_1$ .

Dans l'appendice D nous avons regroupé la résolution de l'équation de mouvement, en utilisant la RPA dans les termes provenant du commutateur de A avec l'Hamiltonien total  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$ , ce qui fournit l'expression de  $\hat{G}^\beta(mn, ij, \omega)$ , puis l'utilisation de celle-ci dans les équations III-9 et 11, de manière à obtenir un système d'équations linéaires couplées pour les susceptibilités  $G^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega)$  et  $\tilde{G}^{\gamma\beta}(\vec{q}, \omega)$ .

Dans ce système apparaissent des susceptibilités dynamiques à un ion, qui sont les solutions du système en l'absence de toute interaction ( $J(ij) = K_1(ij) = K_2(ij) = 0$ ) :

$$g^{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{mn} \frac{S_{\alpha mn} S_{\beta nm} (f_m - f_n)}{\omega - \omega_n + \omega_m} \quad (\text{III-16})$$

$$\tilde{g}^{\gamma\beta}(\omega) = \sum_{mn} \frac{Q_{\gamma mn} S_{\beta nm} (f_m - f_n)}{\omega - \omega_n + \omega_m} \quad (\text{III-17})$$

et par extension :

$$\tilde{g}^{\gamma\gamma'}(\omega) = \sum_{mn} \frac{Q_{\gamma mn} Q_{\gamma' nm} (f_m - f_n)}{\omega - \omega_n + \omega_m} \quad (\text{III-18})$$

La résolution du système linéaire nécessite à ce niveau l'utilisation des règles de symétrie annoncées plus haut (section III-1-2) qui permettent de découpler les modes d'excitation.

#### III-1-4 - Découplage des modes

A partir des règles de symétrie portant sur les éléments de matrice  $S_{\alpha mn}$  et  $Q_{\gamma mn}$  (section III-1-2) on peut déduire que les seules susceptibilités à un ion non nulles sont  $g^{zz}$ ,  $\tilde{g}^{0z}$ ,  $\tilde{g}^{00}$ ,  $g^{+-}$ ,  $\tilde{g}^{1-}$ ,  $\tilde{g}^{1-1}$ ,  $g^{-+}$ ,  $\tilde{g}^{-1+}$  et  $\tilde{g}^{-11}$ . Il est alors facile de résoudre le système linéaire (donné dans l'appendice D), ce qui donne un mode magnétique longitudinal :

$$G^{zz}(\vec{q}, \omega) = \frac{g^{zz}(\omega) [1 + 2 K_1(\vec{q}) \tilde{g}^{00}(\omega)] - 2 K_1(\vec{q}) (\tilde{g}^{0z}(\omega))^2}{[1 + 2 J(\vec{q}) g^{zz}(\omega)] [1 + 2 K_1(\vec{q}) \tilde{g}^{00}(\omega)] - 4 J(\vec{q}) K_1(\vec{q}) (\tilde{g}^{0z}(\omega))^2} \quad (\text{III-19})$$

et deux modes magnétiques transverses :

$$G^{+-}(\vec{q}, \omega) = \frac{g^{+-}(\omega) [1 + K_2(\vec{q}) \tilde{g}^{1-1}(\omega)] - K_2(\vec{q}) (\tilde{g}^{1-}(\omega))^2}{[1 + J(\vec{q}) g^{+-}(\omega)] [1 + K_2(\vec{q}) \tilde{g}^{1-1}(\omega)] - J(\vec{q}) K_2(\vec{q}) (\tilde{g}^{1-}(\omega))^2} \quad (\text{III-20})$$

et la même expression pour  $G^{-+}(\vec{q}, \omega)$  en permutant + et - d'une part, +1 et -1 d'autre part.

Les autres solutions, les susceptibilités généralisées mixtes  $\tilde{G}^{\gamma\beta}(\vec{q}, \omega)$  n'ont pas besoin d'être tirées du système d'équations linéaires, n'intervenant pas dans la section efficace de diffusion des neutrons (voir section III-1-3).

Pour un vecteur d'onde donné  $\vec{q}$ , les énergies des excitations magnétiques correspondent alors aux pôles de  $G^{zz}$ ,  $G^{+-}$  et  $G^{-+}$ ; ainsi pour un mode longitudinal, la relation suivante doit être vérifiée :

$$J(\vec{q}) = \left[ -2 g^{zz}(\omega) + \frac{4 K_1(\vec{q}) (\tilde{g}^{0z}(\omega))^2}{1 + 2 K_1(\vec{q}) \tilde{g}^{00}(\omega)} \right]^{-1} \quad (\text{III-21})$$

de même pour les modes transverses :

$$J(\vec{q}) = \left[ -g^{\pm}(\omega) + \frac{K_2(\vec{q})(\tilde{g}^{\pm 1, \mp 1}(\omega))^2}{1 + K_2(\vec{q}) \tilde{g}^{\pm 1, \mp 1}(\omega)} \right]^{-1} \quad (\text{III-22})$$

On retrouve là les expressions précédemment publiées quand  $K_1(\vec{q}) = K_2(\vec{q}) = 0$  (BUYERS 1975), les équations III-19 et 20 étant, elles, très proches de celles de SABLİK (1978).

On peut noter que l'interaction d'échange quadrupolaire  $K_1(\vec{q})$  n'agit que sur le mode longitudinal, et  $K_2(\vec{q})$  sur les modes transverses seulement. D'autre part, les relations III-21 et 22 permettent pour une valeur donnée de  $K_1(\vec{q})$  de relier directement la transformée de Fourier  $J(\vec{q})$  de l'interaction d'échange dipolaire pour un vecteur d'onde  $\vec{q}$  avec l'énergie  $\omega$  de l'excitation magnétique correspondant à chaque mode.

### III-2 - APPLICATION A TmZn

Le composé TmZn a été choisi pour l'étude des excitations magnétiques, car il possède un comportement particulièrement intéressant, qui illustre bien le diagramme de phases présenté dans le chapitre précédent (section II-1). L'ordre quadrupolaire apparaissant à  $T_Q = 8,6 \text{ K} > T_C = 8,1 \text{ K}$  est interprété comme un effet direct de la présence d'interactions quadrupolaires, en particulier d'échange (voir chapitre VI).

De nombreuses expériences ont été faites pour déterminer les différents paramètres existant dans l'Hamiltonien, avec des résultats cohérents entre eux. Les paramètres de champ cristallin ont été déterminés par spectroscopie neutronique dans le domaine paramagnétique ; ils valent  $W = 1,2 \text{ K}$  et  $x = -0,31$ . Le coefficient d'échange dipolaire  $\theta^* = 8,1 \text{ K}$  a été obtenu par susceptibilité magnétique. Le coefficient quadrupolaire total  $G_1 = \frac{B_1^2}{C_{11}^0 - C_{12}^0} + K_1$  a été évalué par différentes expériences à  $G_1 = 25 \text{ mK}$ , avec  $K_1 = 19 \text{ mK}$  (MORIN 1978 b et d).

#### III-2-1 - Excitations magnétiques : résultats expérimentaux

Les expériences de diffusion inélastique des neutrons ont été effectuées sur les spectromètres IN2 de l'Institut Laue-Langevin et DN1 du Centre d'Etudes Nucléaires à Grenoble. Une plaquette monocristalline de  $0,4 \text{ cm}^3$  a été utilisée. Le mode opératoire à  $\vec{q}$  constant a été employé, avec des neutrons incidents d'énergie 14,7 ou 14,2 meV et une résolution expérimentale de 0,9 meV (1 meV = 11,6 K).

Les excitations ont été observées à diverses températures : à 18 K dans l'état paramagnétique, à 4,2 K dans l'état d'ordre magnétique et immédiatement de part et d'autre du domaine  $T_C - T_Q$ . La zone purement quadrupolaire entre  $T_C$  et  $T_Q$ , trop petite, n'a malheureusement pas pu être étudiée.

A  $T = 18$  K, une seule courbe de dispersion a été suivie (figure III-1) ; elle présente une faible dispersion, son énergie moyenne étant de l'ordre de 37,8 K, valeur très proche de celle (37,1 K) obtenue sur un spectromètre en temps de vol (MORIN 1978b).

A  $T = 4,2$  K, le composé  $TmZn$  est ordonné magnétiquement, mais reste polydomaine en l'absence de champ extérieur. Aucune règle de sélection ne permet donc d'attribuer les transferts observés à un mode d'excitation longitudinal ou transverse : on doit observer en chaque point une superposition des différents modes. Nous avons pu suivre expérimentalement une branche d'excitations d'énergie voisine de 27 K, selon les 6 directions principales de la zone de Brillouin cubique (figure III-1). De plus, quelques transferts d'environ 35 K ont été observés autour du centre de zone  $\Gamma$ , avec une intensité faible.

Cependant, les transitions observées selon  $\Gamma X$  (direction quaternaire) sont particulièrement larges : un passage à haute résolution au point  $\vec{q} = (1, 1, 0,35) \frac{2\pi}{a}$  a permis de séparer deux excitations (figure III-2). La branche d'excitations centrée vers 27 K est donc double.

La dispersion totale de la branche atteint environ 10 K à  $T = 4,2$  K. La forme générale de la courbe de dispersion est comparable à celle précédemment obtenue dans le composé isomorphe  $HoZn$  (PIERRE 1977) ; les "accidents" de la courbe sont cependant ici très nettement accentués, en particulier autour des points  $X = (0, 0, \frac{\pi}{a})$  et  $M = (0, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ .

### III-2-2 - Excitations magnétiques : interprétation

Il ressort des équations III-21 et 22 et de l'expression des susceptibilités à un ion  $g(\omega)$  (éq. III-16, 17, 18) que à chaque couple d'états propres  $|m\rangle$  et  $|n\rangle$  d'énergie  $\omega_m$  et  $\omega_n$  correspond un mode d'excitations possible, si les éléments de matrice entre  $|m\rangle$  et  $|n\rangle$  le permettent, et que le centre de gravité de la courbe de dispersion correspondante doit se trouver autour de  $\Delta E = |\omega_m - \omega_n|$  (ceci est dû au fait que la valeur moyenne de  $J(\vec{q})$  dans la zone de Brillouin doit être nulle).

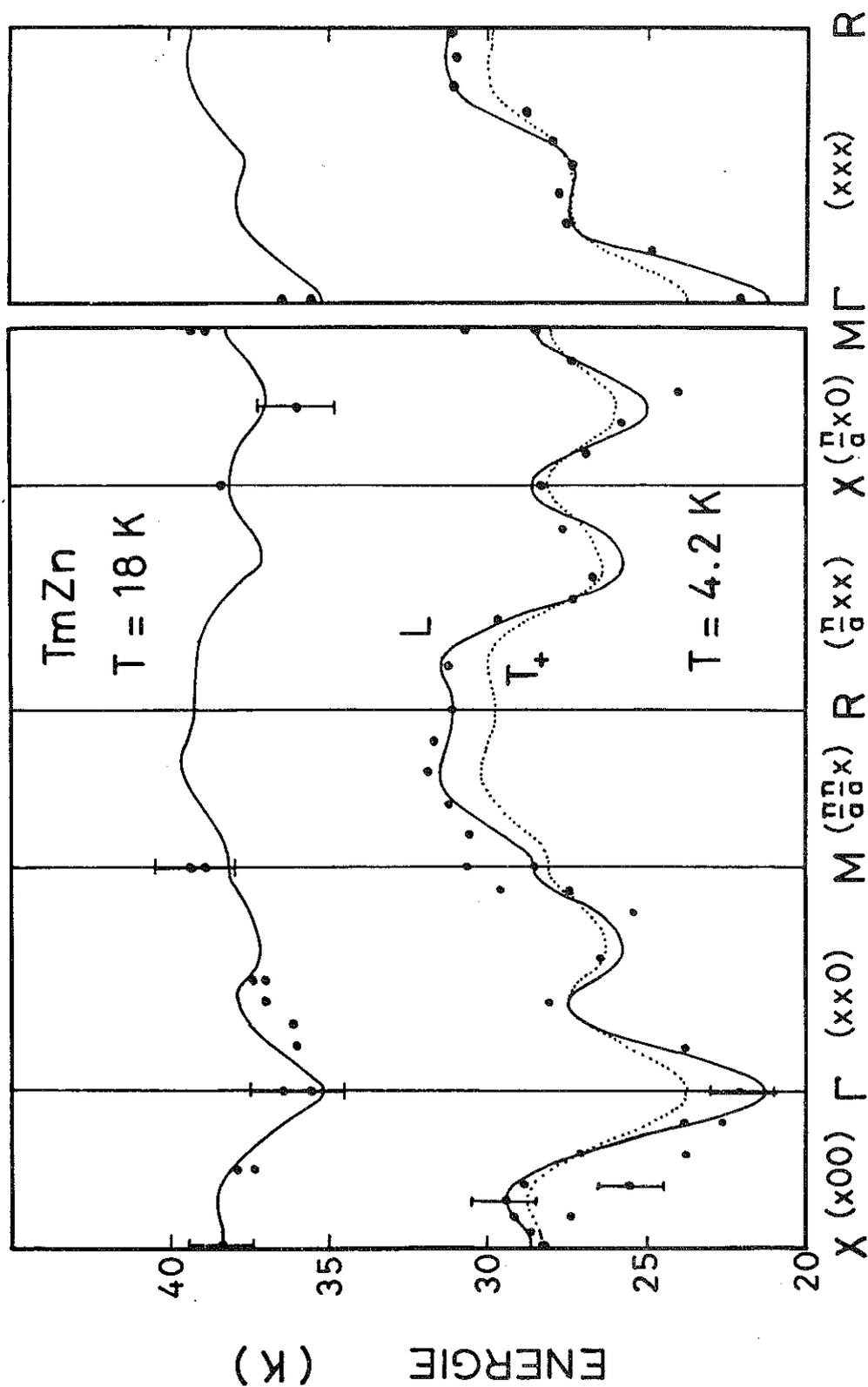


Figure III-1 : Courbes de dispersion des excitations magnétiques du composé TmZn à 18 K et 4,2 K (— mode longitudinal L ; ..... mode transverse  $T_+$ ).

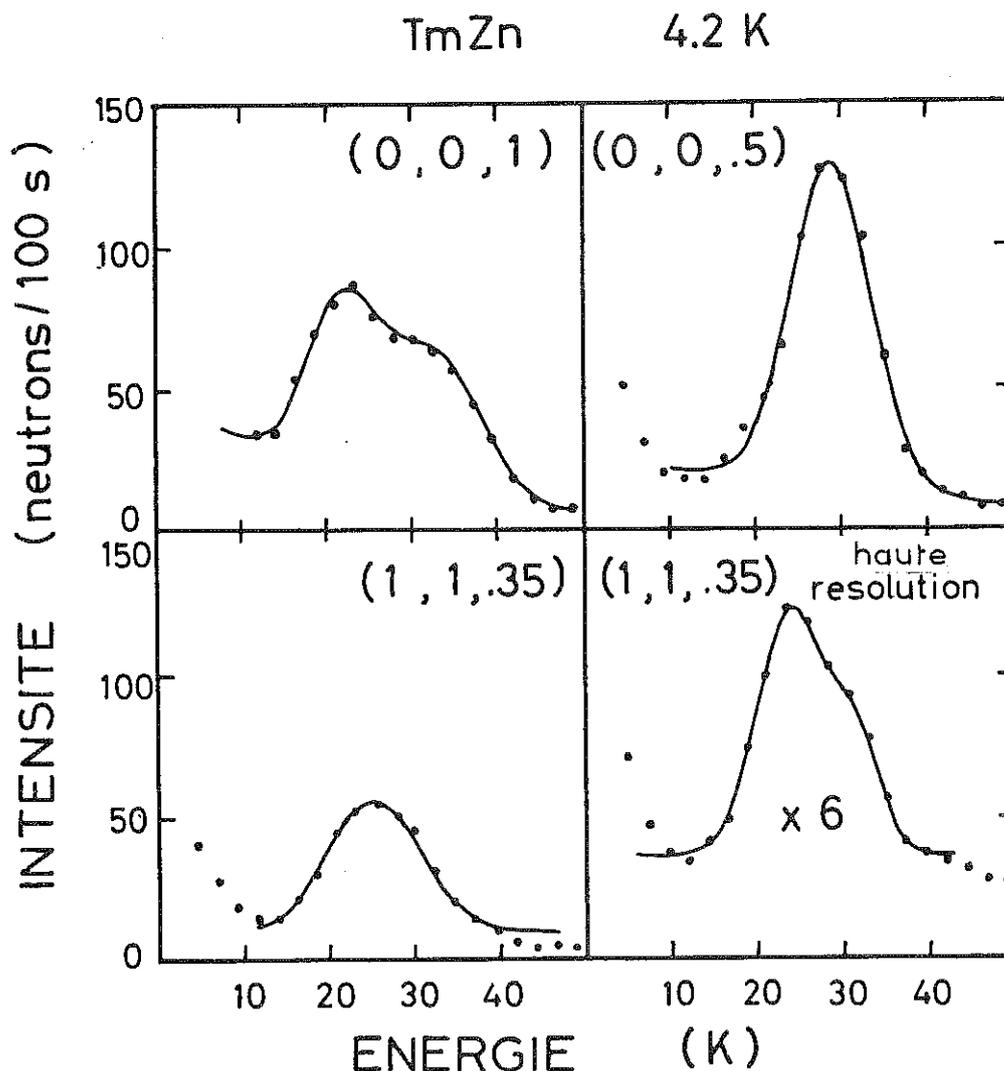


Figure III-2 : Excitations magnétiques observées dans TmZn à 4,2 K pour différents vecteurs de diffusion  $\vec{q}$  (en unité de  $2\pi/a$ ).

Or les paramètres déterminés dans le domaine paramagnétique (section III-2) conduisent aux valeurs 27,4 K et 29,6 K pour les deux premiers niveaux excités, alors qu'expérimentalement, la branche double correspond à une énergie moyenne de 27,4 K. Nous avons donc cherché à rendre compte de l'expérience en modifiant dans l'état d'ordre les deux paramètres  $W$  et  $x$ , les coefficients  $\theta^*$  et  $G_1$  étant alors automatiquement fixés pour décrire les transitions à  $T_c$  et  $T_Q$ , dans l'approximation du champ moléculaire.

Les valeurs obtenues ( $W = 1,14$  K,  $x = -0,275$ ,  $\theta^* = 7,2$  K et  $G_1 = 28,5$  mK) conduisent au schéma de niveaux de champ cristallin reporté figure III-3 pour les 5 niveaux les plus bas issus des 2 niveaux cubiques  $\Gamma_5^{(1)}$  et  $\Gamma_3$ . Les valeurs des éléments de matrice non nuls entre ces niveaux sont rassemblés dans le tableau III-1. En plus des 2 transitions vers 27,4 K, on attend donc une autre transition vers 42 K, qui pourrait correspondre à celle observée vers 35 K.

On peut noter que la modification de  $W$  et  $x$  conduit à une réduction de 19 % du paramètre de champ cristallin d'ordre 4  $A_4^0 \langle r^4 \rangle$  et seulement 4 % pour celui d'ordre 6  $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ . Une telle variation des paramètres de champ cristallin au point d'ordre a déjà été observée dans certains composés de terres rares (DEVINE 1977) mais c'est la première fois que ce phénomène est clairement mis en évidence dans un composé cubique de type CsCl. Cette modification, comme celle de  $\theta^*$  et de  $G_1$  peut être reliée à la nouvelle structure de bande résultant de la déformation de la maille cristalline.

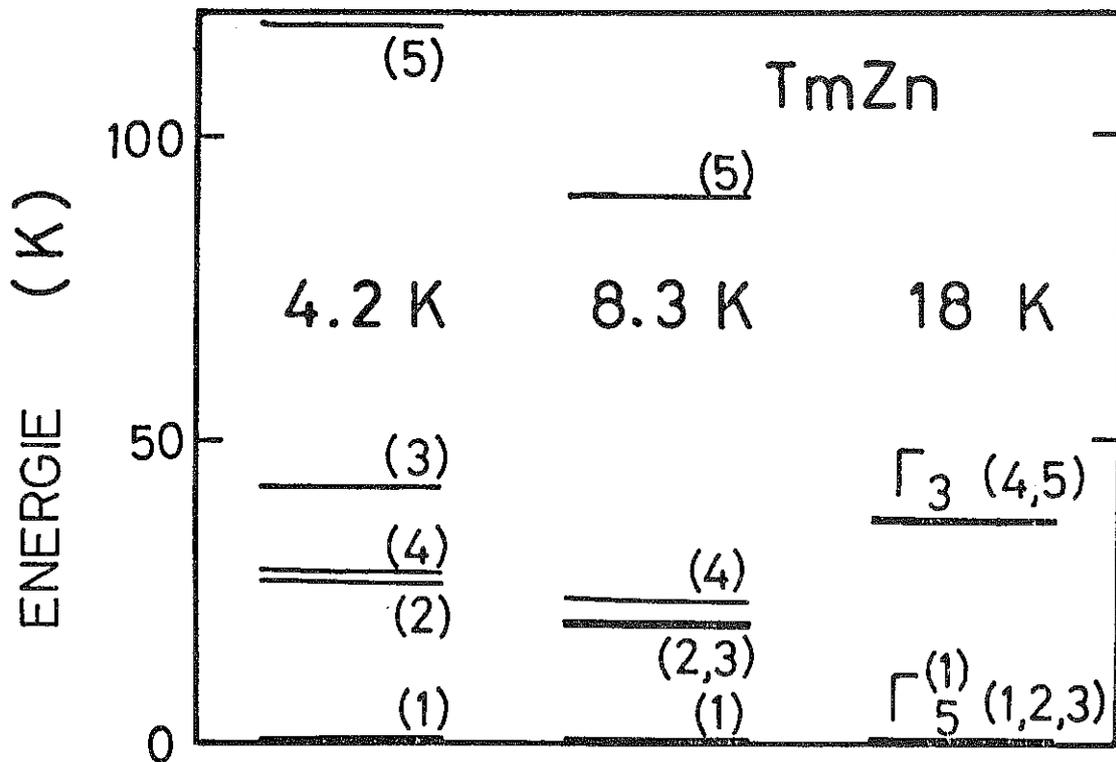


Figure III-3 : Energies des 5 premiers niveaux de champ cristallin dans le composé TmZn, à 4,2 K (phase magnétique), 8,3 K (phase quadrupolaire paramagnétique), et 18 K (phase paramagnétique cubique).

Tableau III-1 : Valeurs des éléments de matrice des opérateurs  $S_z$ ,  $Q_0$ ,  $S_{\pm}$ ,  $Q_{\pm 1}$ , entre le niveau fondamental et les niveaux excités (voir figure III-3), pour le composé  $TmZn$  à différentes températures.

T (K)	$S_{z14}$	$Q_{014}$	$S_{+12}$	$Q_{112}$	$S_{-13}$	$Q_{-113}$
4,2	3,16	5,61	4,04	15,3	1,70	- 4,57
8,3	4,79	0	3,45	10,2	3,45	-10,2
	$S_{z14}$	$Q_{014}$	$S_{+25}$ (= $-S_{+53}$ )	$Q_{125}$ (= $Q_{153}$ )	$S_{-24}$ (= $-S_{-43}$ )	$Q_{-124}$ (= $Q_{-143}$ )
18	4,23	0	5,18	6,17	2,99	10,7

III-2-3 - Détermination des paramètres d'échange dipolaire

Dans un premier temps nous avons cherché à rendre compte des branches d'excitations magnétiques à  $T = 4,2$  K sans l'aide des interactions d'échange quadrupolaire. Les relations III-21 et 22 deviennent alors :

$$J(\vec{q}) = - \frac{1}{2g^{zz}(\omega)} \quad (\text{III-23})$$

pour le mode longitudinal (L), et :

$$J(\vec{q}) = - \frac{1}{g^{+-}(\omega)} \quad (\text{III-24})$$

pour les 2 modes transverses ( $T_{\pm}$ ) ; les variations correspondantes de  $J(\vec{q})$  avec l'énergie sont tracées sur la figure III-4 (courbes avec  $K_1(\vec{q}) = K_2(\vec{q}) = 0$ ). Pour attribuer les 2 modes (L et  $T_{+}$ ) autour de 27,4 K aux 2 branches expérimentales, selon IX, il faut se rappeler que l'intensité des excitations est proportionnelle au carré  $|S_{\alpha 1n}|^2$  de l'élément de matrice correspondant ; du rapport d'intensité observé sur le passage à haute résolution (figure III-2) on déduit que la branche supérieure (inférieure) correspond au mode L ( $T_{+}$ ).

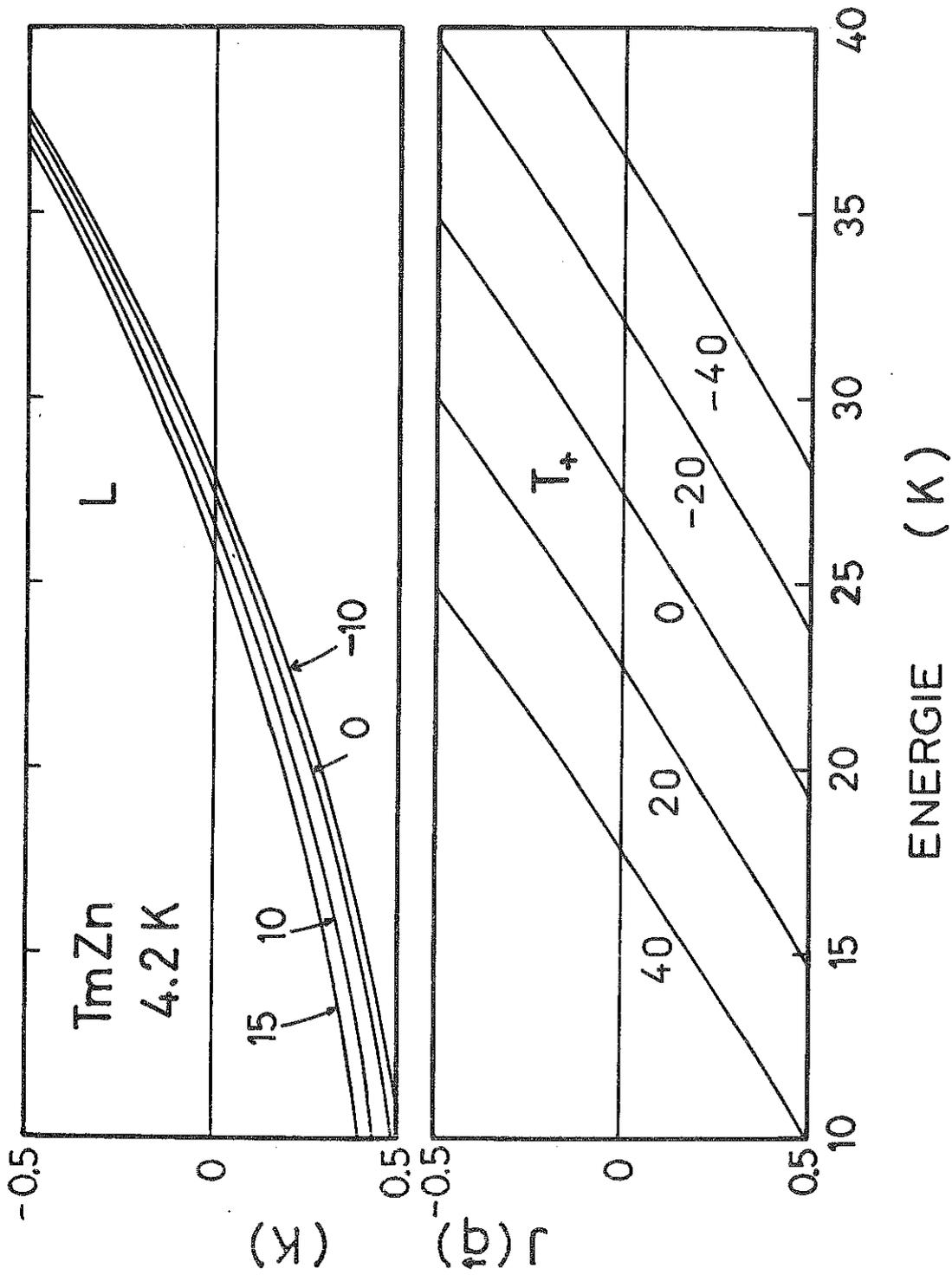


Figure III-4 : Variation théorique de  $J(\vec{q})$  en fonction de l'énergie des excitations magnétiques du composé TmZn, à 4,2 K, pour différentes valeurs de  $K_1(\vec{q})$  (mode longitudinal L) ou  $K_2(\vec{q})$  (mode transverse T<sub>+</sub>).

Les paramètres d'échange dipolaire  $J_n$  (les  $J(ij)$  de l'équation III-2) sont directement obtenus par un affinement par moindres carrés des données expérimentales. En se limitant à des interactions avec les 7 plus proches voisins, on obtient un bon accord pour la branche L (figure III-1) avec les paramètres  $J_n$  reportés dans le tableau III-2. L'accord est cependant moins satisfaisant si on veut décrire la branche  $T_+$  avec les mêmes valeurs de  $J_n$  : ceci sera expliqué dans la prochaine section.

Tableau III-2 : Paramètres d'échange dipolaire  $J_n$  avec les plus proches voisins (h, k, l) (en unité de a) dans TmZn ; des valeurs positives correspondent à un couplage ferromagnétique.

n	1	2	3	4	5	6	7
h k l	100	110	111	200	210	211	220
$J_n$ (mK)	+15,7	-10,1	+6,3	-3,2	+2,1	+7,6	-0,6

D'autre part, ces valeurs de  $J_n$  conduisent à  $J(\vec{q}=0) = +231$  mK, valeur très proche de l'évaluation expérimentale à partir de l'équation I-14 ( $J(\vec{q}=0) = +257$  mK pour  $\theta^* = 7,2$  K).

Par rapport au composé isomorphe HoZn (PIERRE 1977), l'interaction  $J_2$  est relativement plus antiferromagnétique dans TmZn, alors que  $J_3$  est plus ferromagnétique. Cet écart à une loi d'échelle entre les différents  $J_n$  pour 2 composés isomorphes confirme qu'un simple modèle de type Ruderman-Kittel via des électrons libres est inadéquat dans les intermétalliques de terres rares : il est bien connu que la bande de conduction réelle possède un fort caractère d, comme on a pu le voir dans la première partie (section IV-1-2).

#### III-2-4 - Influence de l'échange quadrupolaire sur les courbes de dispersion

##### III-2-4-1 - Domaine magnétique

Pour tester l'influence de  $K_1(\vec{q})$  sur les excitations magnétiques longitudinales (mode L) à  $T = 4,2$  K, nous utilisons la relation complète III-21. Nous avons reporté sur la figure III-4 les courbes  $J(\vec{q})$  en fonc-

tion de l'énergie pour différentes valeurs de  $K_1(\vec{q})$ . A partir de l'équation I-15 et de la valeur expérimentale de  $K_1$  on peut avoir une estimation de  $K_1(\vec{q}=0) \approx +10$  mK. On voit alors immédiatement que le déplacement en énergie pour un vecteur d'onde  $\vec{q}$ , donc une valeur  $J(\vec{q})$ , donné est de l'ordre de 1 K au maximum. Du fait de la résolution expérimentale actuelle, aucune information ne peut donc être obtenue sur  $K_1(\vec{q})$  à partir de la courbe de dispersion du mode longitudinal.

On note qu'une valeur positive pour  $K_1(\vec{q})$  diminue l'énergie d'excitation, et qu'aucune anomalie marquante ne peut être produite sur la courbe de dispersion si on se limite à des interactions  $K_1(ij)$  avec les plus proches voisins, comme pour les  $J_n$ . On peut expliquer ici la faiblesse de la dispersion due à  $K_1(\vec{q})$  par la faiblesse de l'élément de matrice  $Q_{014}$  qui intervient dans  $\tilde{g}^{0z}$  et  $\tilde{g}^{00}$  (voir tableau III-1).

L'effet de  $K_2(\vec{q})$  sur les excitations magnétiques transverses (ici  $T_+$ ) est montré sur la figure III-4, à partir de l'équation complète III-22. Les effets attendus sont ici beaucoup plus grands que pour des valeurs comparables de  $K_1(\vec{q})$ , ceci étant dû à la grande valeur de l'élément de matrice en jeu ici, i.e.  $Q_{112}$  (tableau III-1). Mais comme expérimentalement le mode  $T_+$  ne se sépare pas clairement du mode L, sauf selon IX, on peut dire que  $|K_2(\vec{q})|$  doit être inférieur à 20 mK environ. Enfin les mêmes remarques que pour  $K_1(\vec{q})$  peuvent être faites concernant l'influence de  $K_2(\vec{q})$  sur la forme de la courbe de dispersion.

### III-2-4-2 - Domaine paramagnétique cubique

Dans ce domaine de température ( $T > T_Q$ ), la symétrie des fonctions d'onde de champ cristallin implique que les susceptibilités à un ion  $\tilde{g}^{0z}$ ,  $\tilde{g}^{1-}$  et  $\tilde{g}^{-1+}$  s'annulent et que  $g^{+-}(\omega) = g^{-+}(\omega) = 2g^{zz}(\omega)$ . Les équations III-19 et 20 deviennent :

$$G^{zz}(\vec{q}, \omega) \Big|_{T > T_Q} = \frac{g^{zz}(\omega)}{1 + 2 J(\vec{q}) g^{zz}(\omega)} \quad (\text{III-25})$$

$$G^{+-}(\vec{q}, \omega) \Big|_{T > T_Q} = \frac{g^{-+}(\omega)}{1 + J(\vec{q}) g^{+-}(\omega)} \quad (\text{III-26})$$

Ces trois fonctions ayant des pôles confondus, il n'existe dans ce cas qu'un seul mode purement magnétique (longitudinal + transverse), où les

interactions d'échange quadrupolaire  $K_1(\vec{q})$  et  $K_2(\vec{q})$  n'interviennent pas. Ainsi un mode purement quadrupolaire, provenant des zéros de  $[1 + 2 K_1(\vec{q}) \tilde{g}^{00}(\omega)]$  par exemple, n'apparaîtrait que dans la susceptibilité généralisée purement quadrupolaire, telle  $\tilde{G}^{00}(\vec{q}, \omega)$ , qui n'intervient pas dans la section efficace de diffusion des neutrons, dans l'approximation dipolaire : un mode purement quadrupolaire ne peut donc pas être observé dans le domaine paramagnétique cubique.

### III-2-4-3 - Domaine quadrupolaire paramagnétique

Dans ce domaine de température ( $T_c < T < T_Q$ ), seul  $\tilde{g}^{0z}$  s'annule et on a  $g^{+-} = g^{-+}$ ,  $\tilde{g}^{1-} = \tilde{g}^{-1+}$  et  $\tilde{g}^{1-1} = \tilde{g}^{-1-1}$ . Les excitations se découpent ici en un mode longitudinal purement magnétique comme dans le domaine cubique (éq. III-25) et un mode transverse (dégénéré) mixte (magnétique et quadrupolaire) comme dans le domaine magnétique (éq. III-20).

Les courbes correspondantes de  $J(\vec{q})$  en fonction de l'énergie sont présentées sur la figure III-5. Il est décevant de voir que  $K_1(\vec{q})$ , qui produit l'ordre quadrupolaire statique à  $T_Q$ , n'a aucun effet sur le mode longitudinal (entre  $T_c$  et  $T_Q$ ), à part la modification de l'élément de matrice  $S_{z14}$  (voir tableau III-1) et de l'énergie moyenne de l'excitation (24,6 K). Au contraire,  $K_2(\vec{q})$  garde une influence sur la courbe de dispersion transverse, comme dans le domaine magnétique. D'autre part on peut s'attendre à une certaine anisotropie due à la zone de Brillouin tétragonale et non cubique, mais elle ne pourrait être observée que sur un échantillon monodomaine.

Pour résumer :

- soit les interactions d'échange quadrupolaire n'ont aucun effet sur les excitations magnétiques (mode L pour  $T > T_c$ , modes  $T\pm$  pour  $T > T_Q$ ),
- soit leurs effets sont mélangés à ceux provenant des interactions d'échange dipolaire (mode L pour  $T < T_c$ , modes  $T\pm$  pour  $T < T_Q$ ).

Un seul cas correspond à une excitation quadrupolaire pure, celui d'un mode magnétique transverse  $T\pm$  (éq. III-20) quand les quadrupoles sont ordonnés grâce à  $K_1(\vec{q})$  selon un axe quaternaire ( $\langle O_2^0 \rangle \neq 0$ ) et quand aucune interaction dipolaire n'est présente ( $J(\vec{q}) = 0$ ) : alors l'excitation transverse peut présenter une dispersion ne provenant que de l'existence de  $K_2(\vec{q})$ .

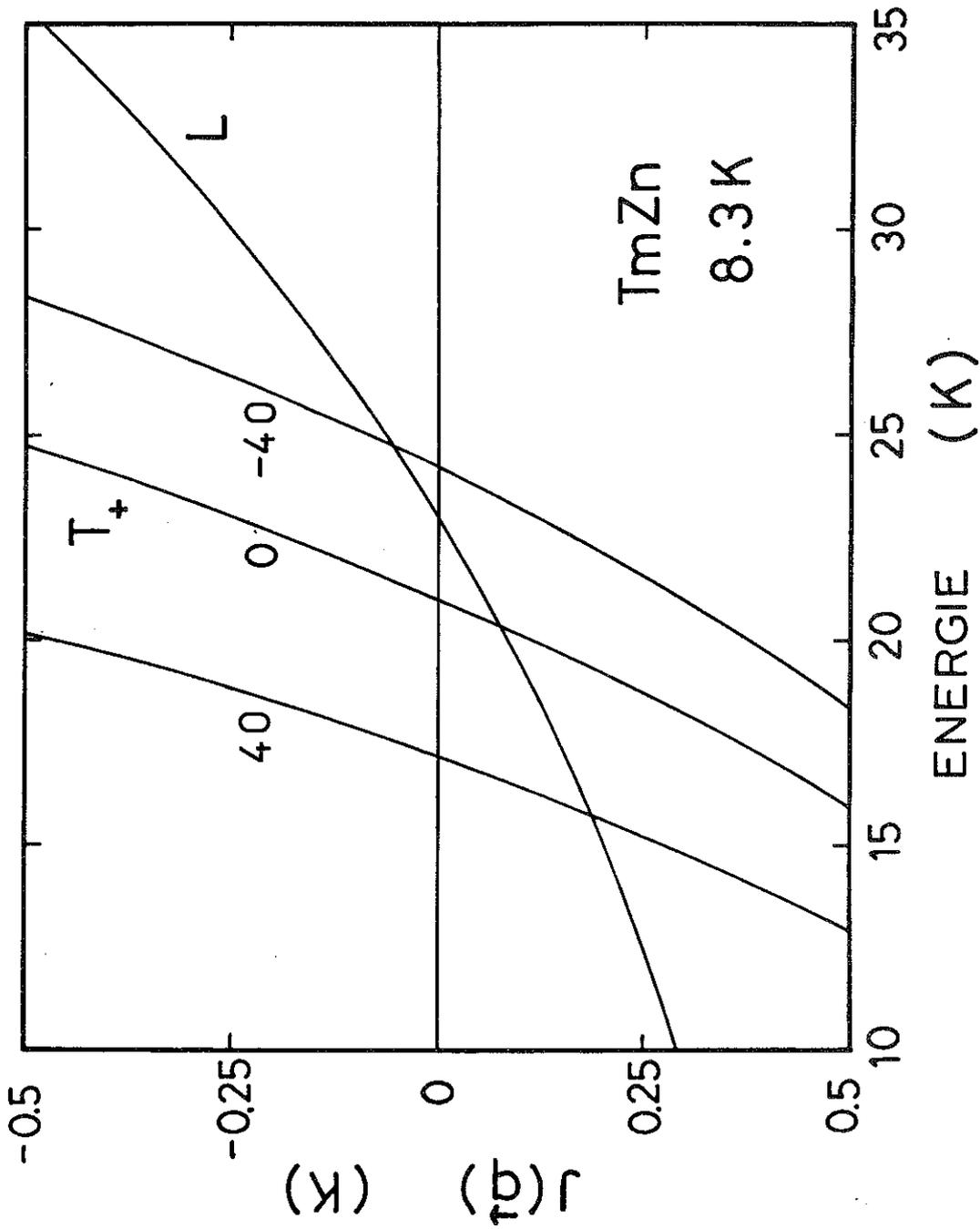


Figure III-5 : Variation théorique de  $J(\vec{q})$  en fonction de l'énergie des excitations magnétiques du composé TmZn, à 8,3 K, pour le mode longitudinal (L), et pour différentes valeurs de  $K_2(\vec{q})$  (mode transverse  $T_+$ )

## C H A P I T R E   I V

### EFFETS QUADRUPOLAIRES DANS LE DOMAINE PARAMAGNÉTIQUE CUBIQUE

Le domaine paramagnétique cubique constitue un domaine de choix pour l'étude des interactions quadrupolaires. Les phénomènes sont plus simples à analyser, à partir de méthodes de perturbation.

Sous l'effet d'un champ magnétique, un ion 4f acquiert un moment magnétique et un moment quadrupolaire. En appliquant la théorie des perturbations à un ordre de plus en plus élevé, nous allons voir que :

- au premier ordre, apparaît une aimantation sur laquelle agit l'interaction d'échange dipolaire (susceptibilité magnétique du 1er ordre);
- au second ordre, apparaît un moment quadrupolaire sur lequel agissent à la fois l'interaction d'échange dipolaire et les interactions quadrupolaires (susceptibilité quadrupolaire, parastriction);
- au troisième ordre, apparaît une contribution à l'aimantation sur laquelle agissent de nouveau les termes dipolaire et quadrupolaire (susceptibilité magnétique du 3e ordre).

Parallèlement, sous l'effet d'une contrainte, statique ou dynamique, un ion 4f acquiert seulement un moment quadrupolaire. Un calcul de perturbation analogue au précédent permet alors d'évaluer la contribution quadrupolaire aux différentes constantes élastiques, à travers les susceptibilités de déformation.

Après avoir étudié théoriquement ces 4 méthodes d'investigation, 2 d'entre elles seront illustrées expérimentalement : la parastriction et la susceptibilité magnétique du 3e ordre.

IV-1 - THEORIE DES PERTURBATIONS

IV-1-1 - Action d'un champ magnétique

Pour des raisons de symétrie, l'application d'un faible champ magnétique  $\vec{H}$  conduit aux développements suivants (jusqu'à l'ordre 3) pour le moment magnétique  $\vec{M} = g_J \mu_B \langle \vec{J} \rangle$  et le moment quadrupolaire  $\vec{Q} = (\langle 0_2^0 \rangle, \langle 0_2^2 \rangle, \langle P_{xy} \rangle, \langle P_{yz} \rangle, \langle P_{zx} \rangle)$  :

$$\vec{M} = (\chi_M^{(1)} \cdot H + \chi_M^{(3)} \cdot H^3) \hat{H} \quad (IV-1)$$

$$\langle 0_2^0 \rangle = \chi_{0_2^0}^{(2)} H^2, \quad \langle 0_2^2 \rangle = \chi_{0_2^2}^{(2)} H^2, \text{ etc...} \quad (IV-2)$$

où  $\hat{H}$  est le vecteur unitaire parallèle à  $\vec{H}$ .

L'Hamiltonien, défini au chapitre I, s'écrit alors, d'une manière mieux adaptée au calcul de perturbation :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 \quad (IV-3)$$

$\mathcal{H}_0$  est l'Hamiltonien de champ cristallin  $\mathcal{H}_{cc}$  défini dans l'équation I-2.

$\mathcal{H}_1$  est l'Hamiltonien de perturbation au premier ordre, qui renferme l'Hamiltonien Zeeman  $\mathcal{H}_H$  (éq. I-3) et l'Hamiltonien d'échange dipolaire  $\mathcal{H}_D$  dans l'approximation du champ moléculaire (éq. I-12) :

$$\mathcal{H}_1 = - g_J \mu_B (1 + n \chi_M^{(1)}) \vec{H} \cdot \vec{J} \quad (IV-4)$$

où  $n$  est relié au paramètre d'échange dipolaire  $\theta^*$  par :

$$H_{ex} = n M \quad n = \frac{1}{2J^2} \frac{3\theta^*}{J(J+1)} \quad (IV-5)$$

$\mathcal{H}_2$  est l'Hamiltonien de perturbation au 2e ordre, qui renferme l'Hamiltonien magnétoélastique  $\mathcal{H}_{ME}$  et l'Hamiltonien d'échange quadrupolaire  $\mathcal{H}_Q$ , regroupés comme expliqué dans la section I-3 (éq. I-22) :

$$\mathcal{H}_2 = -G_1 (\langle 0_2^0 \rangle 0_2^0 + 3 \langle 0_2^2 \rangle 0_2^2) - G_2 (\langle P_{xy} \rangle P_{xy} + \langle P_{yz} \rangle P_{yz} + \langle P_{zx} \rangle P_{zx}) \quad (IV-6)$$

où, pour rappel, les coefficients d'ordre 2,  $G_1$  et  $G_2$ , s'expriment en fonction des coefficients magnétoélastiques  $B_1$  et  $B_2$  et des coefficients d'échange quadrupolaire  $K_1$  et  $K_2$ , par

$$G_1 = \frac{B_1^2}{C_{11}^0 - C_{12}^0} + K_1 \quad (\text{IV-7})$$

$$G_2 = \frac{B_2^2}{4 C_{44}^0} + K_2 \quad (\text{IV-8})$$

$\mathcal{H}_3$  est la contribution de l'Hamiltonien d'échange dipolaire  $\mathcal{H}_D$  à l'Hamiltonien de perturbation au 3e ordre :

$$\mathcal{H}_3 = -g_J \mu_B \cdot n \chi_M^{(3)} H^3 \hat{H} \cdot \vec{J} \quad (\text{IV-9})$$

Nous nous limiterons dans ce chapitre au cas où le champ  $\vec{H}$  est appliqué selon un axe quaternaire, par exemple  $z$  (le cas où le champ est appliqué selon un axe ternaire est traité dans l'appendice F) ; les seuls opérateurs qui interviennent sont alors  $J_z$  et  $O_2^0$ , et on aura donc :

$$M = g_J \mu_B \langle J_z \rangle = \chi_M^{(1)} H + \chi_M^{(3)} H^3 + \dots \quad (\text{IV-10})$$

$$Q = \langle O_2^0 \rangle = \chi_Q^{(2)} H^2 + \dots \quad (\text{IV-11})$$

et les 3 Hamiltoniens s'écrivent d'une manière simplifiée :

$$\mathcal{H}_1 = -g_J \mu_B (1 + n \chi_M^{(1)}) J_z H \quad (\text{IV-12})$$

$$\mathcal{H}_2 = -G_1 \chi_Q^{(2)} O_2^0 H^2 \quad (\text{IV-13})$$

$$\mathcal{H}_3 = -g_J \mu_B n \chi_M^{(3)} J_z H^3 \quad (\text{IV-14})$$

Les détails du calcul de perturbation sont rassemblés dans l'appendice E : ils permettent, à partir des énergies et des vecteurs propres de champ cristallin perturbés à l'ordre 3, de calculer les valeurs moyennes de  $J_z$  et  $O_2^0$  en fonction des puissances successives de  $H$ , puis, par identification avec les équations IV-10 et 11 d'obtenir les expressions suivantes pour la susceptibilité magnétique totale  $\chi_M^{(1)}$ , la susceptibilité quadrupolaire totale  $\chi_Q^{(2)}$  et la susceptibilité magnétique totale du 3e ordre  $\chi_M^{(3)}$  :

$$\chi_M^{(1)} = (1 + n\chi_M^{(1)})\chi_0 \quad (\text{IV-15})$$

$$\chi_Q^{(2)} = (1 + n\chi_M^{(1)})^2 \chi_2^{(2)} + G_1 \chi_Q^{(2)} \chi_2 \quad (\text{IV-16})$$

$$\chi_M^{(3)} = (1 + n\chi_M^{(1)})^3 \chi_0^{(3)} + n\chi_M^{(3)} \chi_0 + 2G_1(1 + n\chi_M^{(1)})\chi_Q^{(2)} \chi_2^{(2)} \quad (\text{IV-17})$$

soit :

$$\chi_M^{(1)} = \frac{\chi_0}{1 - n\chi_0} \quad (\text{IV-18})$$

$$\chi_Q^{(2)} = \frac{\chi_2^{(2)}}{(1 - n\chi_0)^2 (1 - G_1 \chi_2)} \quad (\text{IV-19})$$

$$\chi_M^{(3)} = \frac{\chi_0^{(3)}}{(1 - n\chi_0)^4} + 2G_1 \frac{(\chi_2^{(2)})^2}{(1 - n\chi_0)^4 (1 - G_1 \chi_2)} \quad (\text{IV-20})$$

Dans ces expressions apparaissent 4 susceptibilités sans interactions  $\chi_0$ ,  $\chi_2^{(2)}$ ,  $\chi_2^{(3)}$  et  $\chi_0^{(3)}$  ; leur expression détaillée en présence de champ cristallin figure dans l'appendice E :

- $\chi_0$  est la susceptibilité magnétique bien connue (cf. 1ère partie, section II-1-2) ;
- $\chi_2^{(2)}$  est la susceptibilité quadrupolaire sous champ associée à l'opérateur  $O_2^0$  ;
- $\chi_2^{(3)}$  est la susceptibilité de déformation tétragonale, que l'on retrouvera plus loin dans l'expression des constantes élastiques (section IV-1-2) ;
- $\chi_0^{(3)}$  est la susceptibilité magnétique du 3e ordre.

Comme cela avait été annoncé en début de chapitre, seul  $n$  intervient au premier ordre dans les expressions complètes, alors que les 2 coefficients  $n$  et  $G_1$  interviennent aux 2e et 3e ordres. D'autre part on note que les interactions magnétoélastique et d'échange quadrupolaire interviennent uniquement par leur somme et ne peuvent donc pas être isolées à ce niveau.

#### IV-1-2 - Action d'une contrainte

Par l'application d'une contrainte sur un cristal, une déformation tétragonale  $\epsilon_3$  peut apparaître et induire, via l'interaction magnétoélastique (éq. I-8), un moment quadrupolaire  $\langle O_2^0 \rangle$ . Ici, les termes en  $B_1$  et  $K_1$  ne peuvent pas être regroupés, et l'Hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cc} - B_1 \epsilon_3 \langle 0_2^0 \rangle - K_1 \langle 0_2^0 \rangle \langle 0_2^0 \rangle \quad (\text{IV-21})$$

Le moment quadrupolaire induit va être proportionnel à  $\epsilon_3$  :

$$\langle 0_2^0 \rangle = - \frac{1}{B_1} \frac{\partial F}{\partial \epsilon_3} = \chi_{\epsilon_3} \epsilon_3 \quad (\text{IV-22})$$

où F est l'énergie libre du système.

Un calcul de perturbation au premier ordre (analogue au calcul de l'appendice E mais où le champ H est remplacé par la déformation  $\epsilon_3$  et M par  $\langle 0_2^0 \rangle$ ) fournit l'expression de la susceptibilité quadrupolaire sous contrainte  $\chi_{\epsilon_3}$  :

$$\chi_{\epsilon_3} = (B_1 + K_1 \chi_{\epsilon_3}) \chi_2 \quad (\text{IV-23})$$

soit :

$$\chi_{\epsilon_3} = \frac{B_1 \chi_2}{1 - K_1 \chi_2} \quad (\text{IV-24})$$

La constante élastique totale ( $C_{11} - C_{12}$ ) est obtenue à partir de la dérivée seconde de l'énergie libre F par rapport à  $\epsilon_3$ , en incluant dans F l'énergie élastique (éq. I-11)

$$(C_{11} - C_{12}) = \frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon_3^2} = (C_{11}^0 - C_{12}^0) - B_1 \chi_{\epsilon_3} \quad (\text{IV-25})$$

soit

$$\frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}^0 - C_{12}^0} = \frac{1 - G_1 \chi_2}{1 - K_1 \chi_2} \quad (\text{IV-26})$$

On retrouve dans ces expressions (cf. 1ère partie, éq. II-4) la susceptibilité de déformation tétragonale  $\chi_2$  qui apparaissait déjà plus haut (éq. IV-19 et 20). On note que, dans l'expression de la constante élastique,  $G_1$  et  $K_1$  interviennent indépendamment et donc qu'on peut isoler  $|B_1|$  et  $K_1$  à partir de la mesure de la vitesse du son dans le cristal. L'équation IV-26 a été largement utilisée dans la littérature (MULLEN 1974, GEHRING 1975).

#### IV-2 COMPORTEMENT DES SUSCEPTIBILITES

Dans cette section nous allons étudier le comportement thermique des 4 susceptibilités définies dans la section IV-1-1, d'abord sans champ cristallin puis en présence de champ cristallin.

IV-2-1 - Expression des susceptibilités sans champ cristallin

En l'absence de champ cristallin, les expressions des 4 susceptibilités  $\chi_0$ ,  $\chi_2$ ,  $\chi_2^{(2)}$  et  $\chi_0^{(3)}$  de l'appendice E deviennent :

$$\chi_0 = \frac{C}{T} \quad (\text{IV-27})$$

$$\chi_2 = \frac{C_Q}{T} \quad (\text{IV-28})$$

$$\chi_2^{(2)} = g_J^2 \mu_B^2 \cdot \frac{C_Q}{6T^2} \quad (\text{IV-29})$$

$$\chi_0^{(3)} = \frac{c^{(3)}}{T^3} \quad (\text{IV-30})$$

où C est la constante de Curie classique :

$$C = g_J^2 \mu_B^2 \frac{J(J+1)}{3} = \frac{\theta^*}{n} \quad (\text{IV-31})$$

$C_Q$  une constante quadrupolaire :

$$C_Q = \frac{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}{5} \quad (\text{IV-32})$$

et  $c^{(3)}$  la constante de Curie du 3e ordre :

$$c^{(3)} = - g_J^4 \mu_B^4 \frac{J(J+1)(2J^2+2J+1)}{90} \quad (\text{IV-33})$$

On note que les 2 premiers termes du développement en puissances de  $\frac{H}{T}$  de la fonction de Brillouin classique sont bien retrouvés ici (éq. IV-27, 30).

Les susceptibilités totales (éq. IV-18, 19, 20) deviennent alors :

$$\chi_M^{(1)} = \frac{C}{T(1 - \frac{\theta^*}{T})} \quad (\text{IV-34})$$

$$\chi_Q^{(2)} = g_J^2 \mu_B^2 \cdot \frac{C_Q}{6T^2(1 - \frac{\theta^*}{T})^2 (1 - \frac{\theta_Q^*}{T})} \quad (\text{IV-35})$$

$$\chi_M^{(3)} = \frac{c^{(3)}}{T^3(1 - \frac{\theta^*}{T})^4} \left[ 1 - \frac{(2J-1)(2J+3)}{2J^2+2J+1} \frac{\theta_Q^*}{T - \theta_Q^*} \right] \quad (\text{IV-36})$$

où l'on a défini, par analogie avec  $\theta^*$  (éq. IV-5 et IV-31) :

$$\theta_Q^* = C_Q G_1 \quad (\text{IV-37})$$

IV-2-1-1 - Comportement à haute température

La susceptibilité magnétique  $\chi_M^{(1)}$  varie en  $1/T$  à haute température. Il est alors commode de tracer  $(\chi_M^{(1)})^{-1} = \frac{T-\theta^*}{C}$  en fonction de la température (figure IV-1a) : la variation est linéaire, l'intersection de la droite avec l'axe des T définissant la température de Curie paramagnétique  $\theta_p = \theta^*$ .

La susceptibilité quadrupolaire  $\chi_Q^{(2)}$  varie en  $1/T^2$  (CALLEN 1965). Il est alors commode de représenter  $(\chi_Q^{(2)})^{-1/2}$  en fonction de la température (figure IV-1b,c,d) :

$$(\chi_Q^{(2)})^{-1/2} = \sqrt{\frac{6}{C_Q}} \frac{1}{g_J \mu_B} T \left(1 - \frac{\theta^*}{T}\right) \left(1 - \frac{\theta_Q^*}{T}\right)^{1/2} \quad (IV-38)$$

La variation à haute température est linéaire, l'extrapolation de cette droite jusqu'à l'axe des T définit une température "paraquadrupolaire"  $\theta_Q = \theta^* + \frac{1}{2} \theta_Q^*$ .

La susceptibilité magnétique du 3e ordre  $\chi_M^{(3)}$  varie en  $1/T^3$  à haute température : la variation thermique de  $(\chi_M^{(3)})^{-1/3}$  est donc linéaire et l'intersection de la droite avec l'axe des T définit une température de Curie paramagnétique du 3e ordre  $\theta_p^{(3)}$  qui dépend comme  $\theta_Q$  des deux coefficients  $\theta^*$  et  $\theta_Q^*$ .

IV-2-1-2 - Comportement au voisinage des points d'ordre

Les équations IV-34,35,36 permettent aussi de définir les températures d'ordre magnétique et/ou quadrupolaire par la divergence des susceptibilités correspondantes, dans le cas de transitions du second ordre (voir figure IV-1). Deux possibilités sont présentes :

- $\theta^* \geq \theta_Q^*$  ; les moments magnétiques s'ordonnent alors à  $T_c = \theta^*$  ( $(\chi_M^{(1)})^{-1} = 0$ ) et entraînent avec eux l'ordre des quadrupoles : il s'agit du processus magnétostrictif classique où c'est l'échange dipolaire qui est le moteur de la transition.
- $\theta^* < \theta_Q^*$  ; il y a alors deux températures d'ordre distinctes : les quadrupoles s'ordonnent à la température d'ordre quadrupolaire  $T_Q = \theta_Q^*$  sans ordre magnétique ( $(\chi_Q^{(2)})^{-1/2} = 0$  ;  $(\chi_M^{(1)})^{-1} \neq 0$ ) ; en dessous de  $T_Q$ , l'ordre quadrupolaire a modifié l'étagement des niveaux, donc

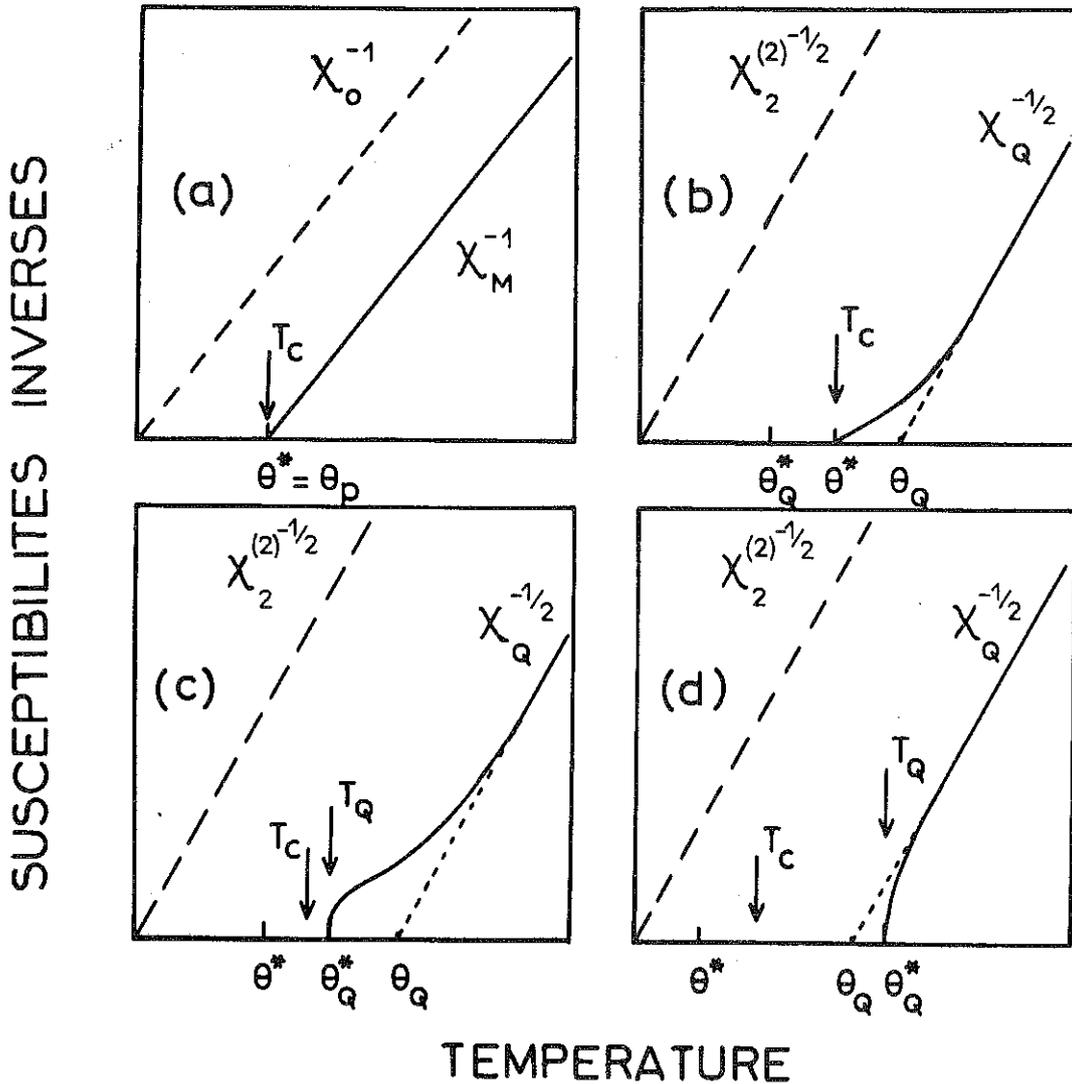


Figure IV-1 : Variations thermiques calculées de différentes susceptibilités, sans champ cristallin.

- (a) :  $\chi_M^{-1}$  ; (b) :  $\chi_Q^{-1/2}$  pour  $\theta_Q^* < \theta^*$  ;  
 (c) :  $\chi_Q^{-1/2}$  pour  $\theta^* < \theta_Q^* < 2\theta^*$  ; (d) :  $\chi_Q^{-1/2}$  pour  $\theta_Q^* > 2\theta^*$ .

l'expression de  $\chi_M^{(1)}$  : les moments magnétiques s'ordonnent alors pour la température  $T_c$  qui annule la nouvelle fonction  $(\chi_M^{(1)})^{-1}$  et qui dépend à la fois de  $\theta^*$  et  $\theta_Q^*$ . Notons que, en raison de l'abaissement de symétrie lié à l'ordre quadrupolaire,  $\chi_M^{(1)}$  est alors anisotrope.

On note que, à la température d'ordre quadrupolaire  $T_Q = \theta_Q^*$ , la constante élastique  $\frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11}^0 - c_{12}^0} = \frac{T - \theta_Q^*}{T - \theta_K^*}$  (avec  $\theta_K^* = c_Q K_1$ ) s'annule : on

retrouve là le critère bien connu d'apparition d'un ordre quadrupolaire par l'annulation de la constante élastique (mode mou) (KATAOKA 1972).

On remarque enfin sur les figures IV-1 que  $(\chi_M^{(1)})^{-1}$  reste une droite en présence de  $\theta^*$ , cette droite étant simplement décalée vers le bas d'une quantité  $\theta^*/C$ , alors que la présence de  $\theta^*$  et  $\theta_Q^*$  modifie l'allure de  $(\chi_Q^{(2)})^{-1/2}$  et  $(\chi_M^{(3)})^{-1/3}$  d'une manière complexe, y apportant des déviations à la linéarité, en particulier au voisinage des températures d'ordre.

On peut noter que, à partir de ces résultats analytiques, on pourrait construire un diagramme de phases analogue à celui discuté dans la section II-1.

#### IV-2-2 - Effet du champ cristallin

Comme on l'a déjà vu à propos de la susceptibilité magnétique (1ère partie, section II-1-2) la présence du champ cristallin ne modifie pas le comportement des susceptibilités à haute température, mais apporte des déviations à la linéarité à basse température, dues au mélange des différents états  $|M_J\rangle$  dans les fonctions d'onde de champ cristallin et aux effets de population des différents niveaux. Dans le cas de  $(\chi_Q^{(2)})^{-1/2}$  et  $(\chi_M^{(3)})^{-1/3}$ , ces déviations dues au champ cristallin peuvent s'ajouter à celles signalées ci-dessus.

#### IV-3 - APPLICATIONS EXPERIMENTALES

L'intérêt de la susceptibilité magnétique a déjà été évoqué dans une précédente section (1ère partie, section II-1-2). Nous développons dans ce chapitre les applications du calcul de perturbation précédent à l'ordre 2 (parastriction) et 3 (susceptibilité magnétique du 3e ordre), en prenant comme exemples les composés  $Tm_\alpha Lu_{1-\alpha} Zn$ , dans lesquels l'effet des interactions quadrupolaires est prédominant.

##### IV-3-1 - Parastriction

La méthode de parastriction (MORIN 1978d) consiste en la mesure de la déformation induite dans le domaine paramagnétique par l'application d'un champ magnétique. En utilisant les notations des sections I-1-5 et

I-3, le changement relatif de longueur peut s'écrire quels que soient le module et la direction du moment (MORIN 1977) :

$$\lambda = \frac{\delta l}{l} = \frac{1}{3} \varepsilon_v + \frac{1}{\sqrt{6}} \varepsilon_3 (3\beta_3^2 - 1) + \frac{1}{\sqrt{2}} \varepsilon_2 (\beta_1^2 - \beta_2^2) + 2(\varepsilon_{xy} \beta_1 \beta_2 + \varepsilon_{yz} \beta_2 \beta_3 + \varepsilon_{zx} \beta_3 \beta_1) \quad (\text{IV-39})$$

où  $\varepsilon_v = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$  est l'anomalie de volume isotrope et où les  $\beta_i$  sont les coefficients directeurs de la direction de mesure. Afin d'éliminer  $\varepsilon_v$  on mesure habituellement les déformations  $\lambda_{//}$  et  $\lambda_{\perp}$  pour un champ respectivement parallèle et perpendiculaire à la mesure et on étudie la différence  $\lambda_{//} - \lambda_{\perp}$ .

Pour une déformation tétragonale (champ appliqué selon l'axe [001]), on aura la relation suivante :

$$\lambda_{//} - \lambda_{\perp} = \frac{c}{a} - 1 = \sqrt{\frac{3}{2}} \varepsilon_3 \quad (\text{IV-40})$$

tandis que pour une déformation rhomboédrique (champ appliqué selon l'axe [111]), on aura :

$$\lambda_{//} - \lambda_{\perp} = \frac{3}{\sqrt{2}} \alpha = 3 \varepsilon_{xy} = 3 \varepsilon_{yz} = 3 \varepsilon_{zx} \quad (\text{IV-41})$$

où  $\alpha$  est le déplacement angulaire de chaque axe quaternaire.

En utilisant les relations d'équilibre pour les  $\varepsilon_{\Gamma}$  (éq. I-19, 20,21) et les susceptibilités quadrupolaires (éq. IV-2), on obtient finalement :

$$\frac{H}{\sqrt{|\lambda_{//} - \lambda_{\perp}|}} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/4} \left(\frac{c_{11}^0 - c_{12}^0}{B_1}\right)^{1/2} \left(\chi_{02}^{(2)}\right)^{-1/2} \quad (\text{IV-42})$$

pour une déformation tétragonale, et :

$$\frac{H}{\sqrt{|\lambda_{//} - \lambda_{\perp}|}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{c_{44}^0}{B_2}\right)^{1/2} \left(\chi_{ij}^{(2)}\right)^{-1/2} \quad ij = xy, yz, zx \quad (\text{IV-43})$$

pour une déformation rhomboédrique.

L'étude de la variation thermique de  $H/\sqrt{|\lambda_{//} - \lambda_{\perp}|}$  permettra ainsi d'avoir des informations sur  $G_{\Gamma}$  par la température "paraquadrupolaire" (voir section IV-2-1) et sur  $B_{\Gamma}$  par la pente de la partie haute température. La parastriction est donc complémentaire aux constantes élastiques qui permettent, elles, d'obtenir  $G_{\Gamma}$  et  $K_{\Gamma}$  (éq. IV-26).

Un exemple d'application est fourni par le composé quadrupolaire TmZn (MORIN 1978b). Les mesures de parastriction selon les axes quaternaire et ternaire ont été effectuées sur un dilatomètre à capacité, sous champ inférieur à 3,6 kOe, avec une sensibilité de 1 Å (du TREMOLET 1975). Le comportement quadratique en champ de la déformation observée a été vérifié à toute température. La variation thermique de  $H/\sqrt{|\lambda_{//} - \lambda_{\perp}|}$  est reportée sur la figure IV-2 pour les 2 modes de déformation.

La courbe correspondant à la déformation tétragonale est un bon exemple de la puissance de la méthode de parastriction. La température "paraquadrupolaire"  $\theta_Q$  atteint ici  $30 \pm 2$  K ; en prenant comme paramètres de champ cristallin ceux obtenus par spectroscopie neutronique dans la même gamme de température (MORIN 1978b) et comme paramètre d'échange dipolaire la valeur  $\theta^* = 8,1$  K déduite des mesures de susceptibilité magnétique, le meilleur accord avec l'expérience est obtenu pour les valeurs  $G_1 = 25 \pm 1$  mK (éq. IV-19) et  $B_1 = -27 \pm 1$  K (éq. IV-42). L'effet de  $G_1$  est évident :  $G_1 = 0$  conduit en effet à la valeur  $\theta_Q = 3$  K, la courbure de la courbe à basse température étant alors négative. La contribution de  $B_1$  à  $G_1$  est  $\frac{(B_1)^2}{C_{11}^0 - C_{12}^0} = 4,8$  mK, ce qui conduit par différence à la valeur  $K_1 \approx 20$  mK pour le paramètre d'échange quadrupolaire : cela indique donc que la transition du 1er ordre observée à  $T_Q$  provient essentiellement de l'échange quadrupolaire.

Ces paramètres sont en bon accord avec les autres déterminations expérimentales à notre disposition : la mesure de la déformation spontanée dans l'état ordonné ( $\frac{c}{a} - 1 = -9.10^{-3}$  à  $T = 4,2$  K) conduisait à une valeur  $B_1 = -25,5 \pm 1,5$  K (MORIN 1978b) ; l'interprétation des constantes élastiques a fourni les valeurs  $G_1 = 25 \pm 1$  mK,  $K_1 = 19$  mK.

La variation thermique de  $H/\sqrt{|\lambda_{//} - \lambda_{\perp}|}$  pour une déformation rhomboédrique (figure IV-2) présente une pente plus forte que pour la déformation tétragonale : les changements relatifs de longueur sont donc plus faibles ici ; la gamme de température étudiée est en conséquence réduite, et limitée au voisinage de  $T_Q$ , empêchant ainsi d'observer la partie linéaire à haute température. L'étude de la seule partie basse température ne permet pas d'obtenir séparément  $B_2$  et  $G_2$  mais seulement une relation entre ces deux paramètres. Les couples possibles ( $B_2, G_2$ ) qui rendent compte de la courbe expérimentale varient entre (14 K, -20 mK) et (34 K, -500 mK). Aucun accord n'est possible avec des valeurs de  $G_2$  positives.

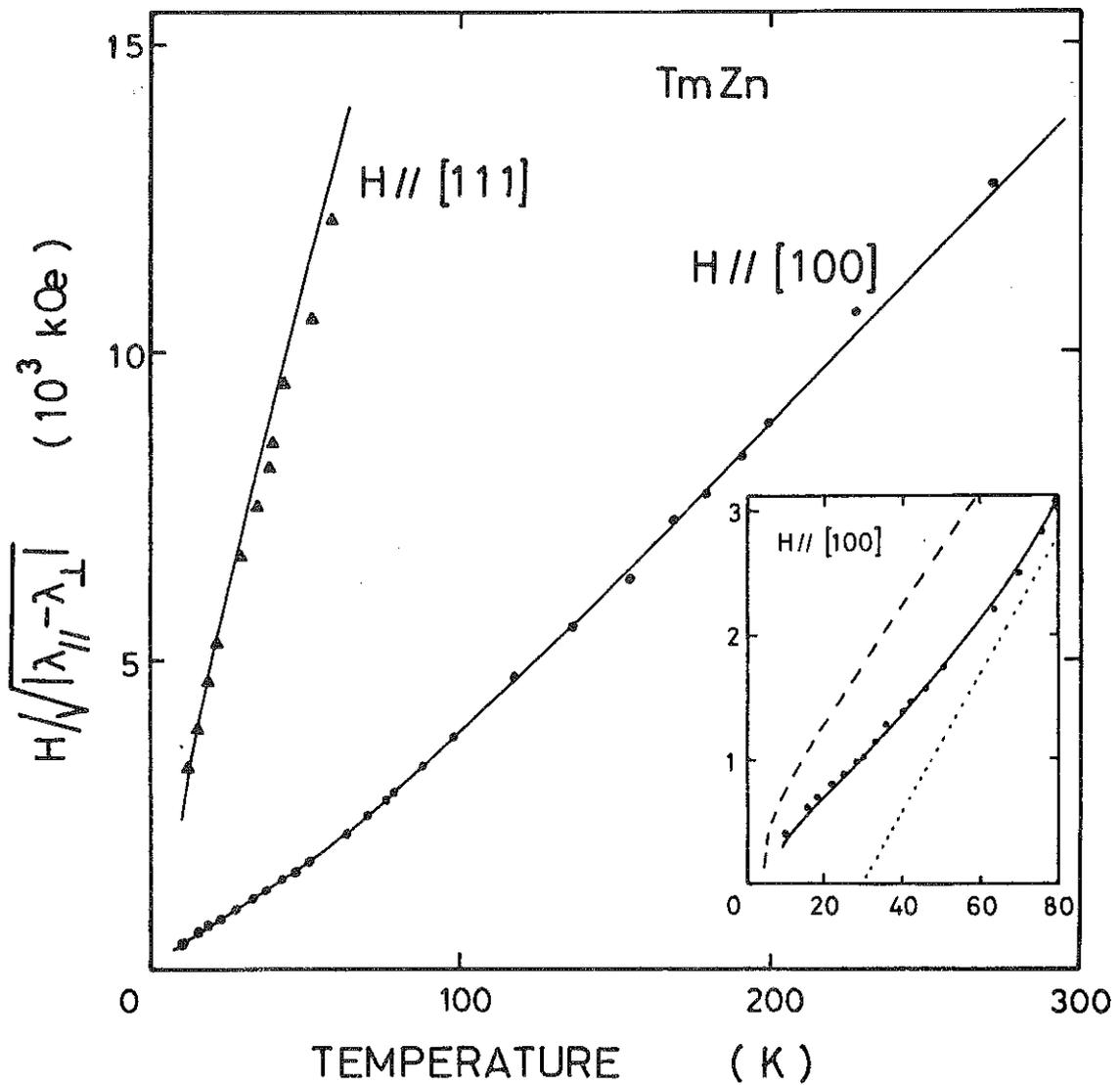


Figure IV-2 : Variation thermique de  $H/\sqrt{|\lambda_{//} - \lambda_{\perp}|}$  pour le composé TmZn, et pour les 2 modes normaux de déformation du cube : tétragonale ( $H // [100]$ ) et rhomboédrique ( $H // [111]$ ) ; en encart, partie basse température pour la déformation tétragonale (—  $G_1 = 25$  mK ; ----  $G_1 = 0$  ; ..... extrapolation de la partie linéaire haute température).

Dans le cas présent il n'existe pas d'autre détermination expérimentale à notre disposition : la contribution magnétoélastique à  $G_2$ , inférieure à 1 mK est trop faible par rapport à  $K_2$  et explique l'absence d'effets sur le mode  $C_{44}$  de constante élastique ; la déformation spontanée dans l'état d'ordre étant tétragonale ne peut fournir la valeur de  $B_2$  ; les seules indications que nous ayons sont données par l'étude des courbes d'aimantation selon les axes binaires et ternaires qui conduirait à une valeur de  $G_2$  de l'ordre de -70 mK (MORIN 1978b), et l'interprétation des courbes de dispersion d'excitations magnétiques transverses qui conduisent à  $|K_2| < 40$  mK pour la contribution quadrupolaire à  $G_2$  (cf. section III-2-4-1). D'autres déterminations expérimentales restent donc nécessaires pour confirmer toutes ces valeurs.

#### IV-3-2 - Susceptibilité magnétique du 3e ordre

Un exemple d'application de cette méthode est fourni par le système  $Tm_\alpha Lu_{1-\alpha} Zn$ . En effet, dans ce système, comme déjà vu plus haut pour  $TmZn$ , les interactions quadrupolaires sont prédominantes par rapport aux interactions d'échange dipolaire (de type Heisenberg). Dans ces composés ternaires la dilution du thulium dans le lutécium fait décroître la température d'ordre magnétique  $T_c$  plus vite que la température d'ordre quadrupolaire  $T_Q$ . Ainsi pour  $\alpha = 0,9$ ,  $T_c$  a déjà disparu alors que  $T_Q$  vaut 5,8 K ; de même pour  $\alpha = 0,7$  où  $T_Q$  vaut encore 2,8 K : dans ces deux composés, les interactions d'échange dipolaire ne sont pas assez fortes pour induire un moment magnétique sur le singulet fondamental non magnétique isolé par l'ordre quadrupolaire (cf. section II-1).

Des champs magnétiques inférieurs à 150 kOe ont été appliqués selon un axe quaternaire dans le domaine paramagnétique cubique de ces deux composés. Les courbes expérimentales de  $M/H$  en fonction de  $H^2$  ont été tracées (voir figure IV-3) ; d'après l'équation IV-10, ces courbes doivent avoir un comportement linéaire à bas champ, comme observé expérimentalement : l'extrapolation de cette droite en champ nul donne  $\chi_M^{(1)}$  alors que sa pente fournit  $\chi_M^{(3)}$ . On note une certaine dispersion en champ faible due au manque de précision expérimentale dans ces conditions. De plus des déviations à la linéarité apparaissent en champ fort, quand les termes d'ordre supérieur à  $H^3$  ne sont plus négligeables dans l'équation IV-10.

Dans  $Tm_{0,7}Lu_{0,3}Zn$  ( $T_Q = 2,8$  K) l'étude de  $\chi_M^{(1)}$  fournit la valeur  $\Theta^* = 0$  pour les interactions d'échange dipolaire. La figure IV-4 montre la variation thermique de  $\chi_M^{(3)}$  et de  $(\chi_M^{(3)})^{-1/3}$  pour ce composé. En utilisant l'expression IV-20, le meilleur accord est obtenu pour  $G_1 = 18$  mK, valeur proche de celle (16 mK) nécessaire pour rendre compte de la température d'ordre quadrupolaire expérimentale.

Dans  $Tm_{0,9}Lu_{0,1}Zn$  ( $T_Q = 5,8$  K), l'effet de  $G_1$  est encore plus évident. L'étude de  $\chi_M^{(1)}$  fournit ici la valeur  $\Theta^* = 3,6$  K. La figure IV-5 montre la variation thermique de  $(\chi_M^{(3)})^{-1/3}$ . La contribution quadrupolaire à  $\chi_M^{(3)}$  (éq. IV-20) est positive et plus grande en valeur absolue ici que la contribution de champ cristallin ; la susceptibilité magnétique du 3e ordre est donc positive, ce qui correspond à une courbure initiale positive de la courbe d'aimantation  $M(H)$ . Le meilleur accord est obtenu pour  $G_1 = 22$  mK, valeur qui conduit à une température d'ordre  $T_Q^{calc.} = 6$  K proche de la valeur expérimentale. Des écarts subsistent juste au dessus de  $T_Q$  : cela peut être dû à des effets de dilution dans ces composés ternaires, et à la proximité de la transition du 1er ordre à  $T_Q$ .

#### IV-3-3 - Conclusion

Les quelques exemples précédents, ainsi que les mesures de constantes élastiques montrent la puissance des différentes méthodes expérimentales - complémentaires - effectuées dans l'état paramagnétique cubique pour étudier les interactions quadrupolaires :

- le domaine d'investigation est le même que celui dans lequel sont effectuées les expériences de spectroscopie neutronique qui fournissent les paramètres de champ cristallin cubique ;
- les deux axes principaux du cube (quaternaire et ternaire) correspondant aux 2 coefficients quadrupolaires  $G_1$  et  $G_2$  peuvent être étudiés, contrairement au domaine ordonné où seul l'état spontané est accessible ;
- l'analyse des phénomènes peut être faite analytiquement grâce au calcul de perturbation, en utilisant l'Hamiltonien total (éq. I-1) ; en particulier cette analyse est facilitée par le fait que tous les moments magnétiques s'alignent parallèlement au champ magnétique, contrairement au domaine ordonné où l'ordre magnétique spontané peut être beaucoup plus complexe à décrire (structures antiferromagnétiques, non colinéaires....).

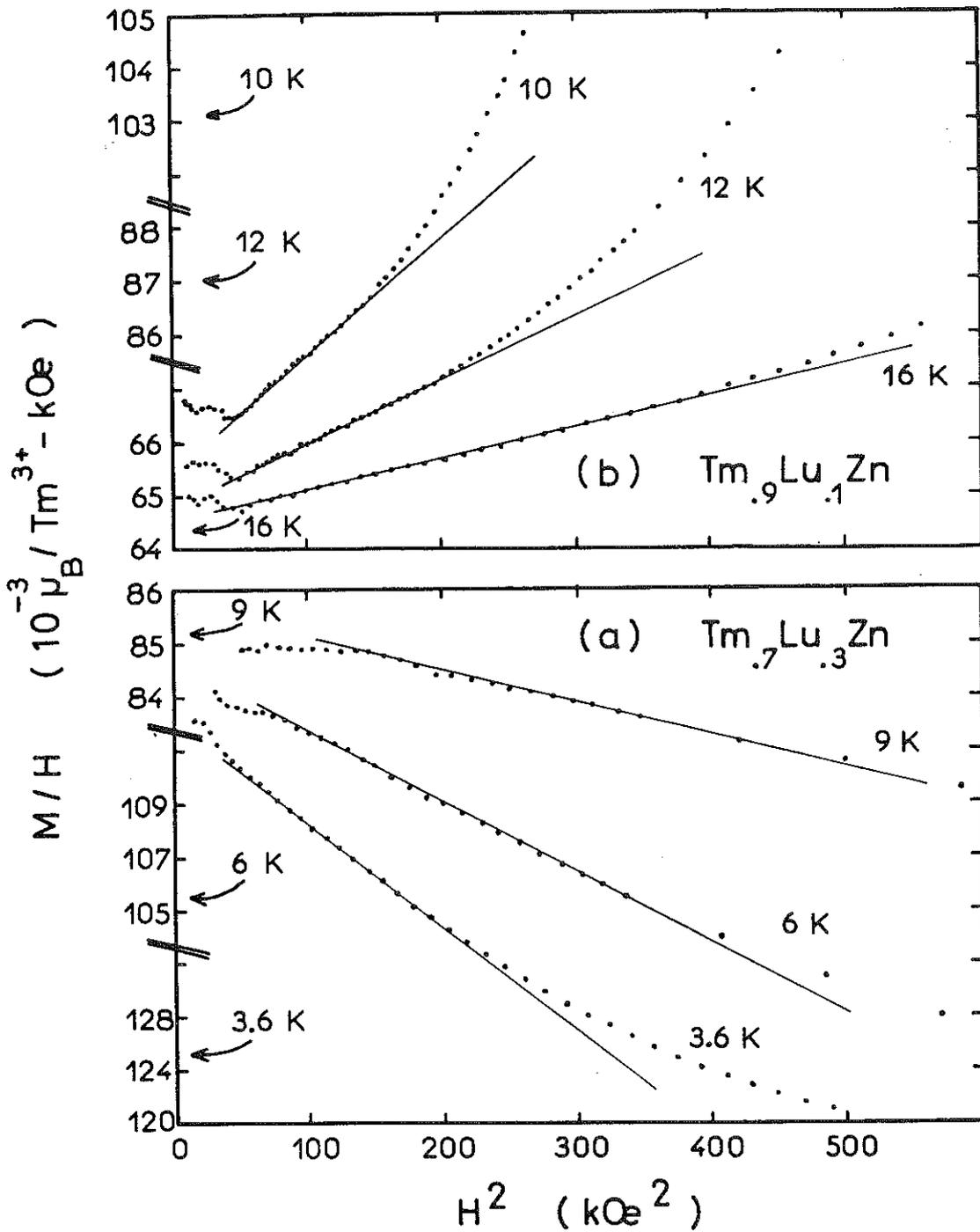


Figure IV-3 : Courbes expérimentales  $M/H$  en fonction de  $H^2$  pour les composés  $\text{Tm}_{0.7}\text{Lu}_{0.3}\text{Zn}$  (a) et  $\text{Tm}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{Zn}$  (b), à différentes températures ; leur partie linéaire est matérialisée par la ligne continue.

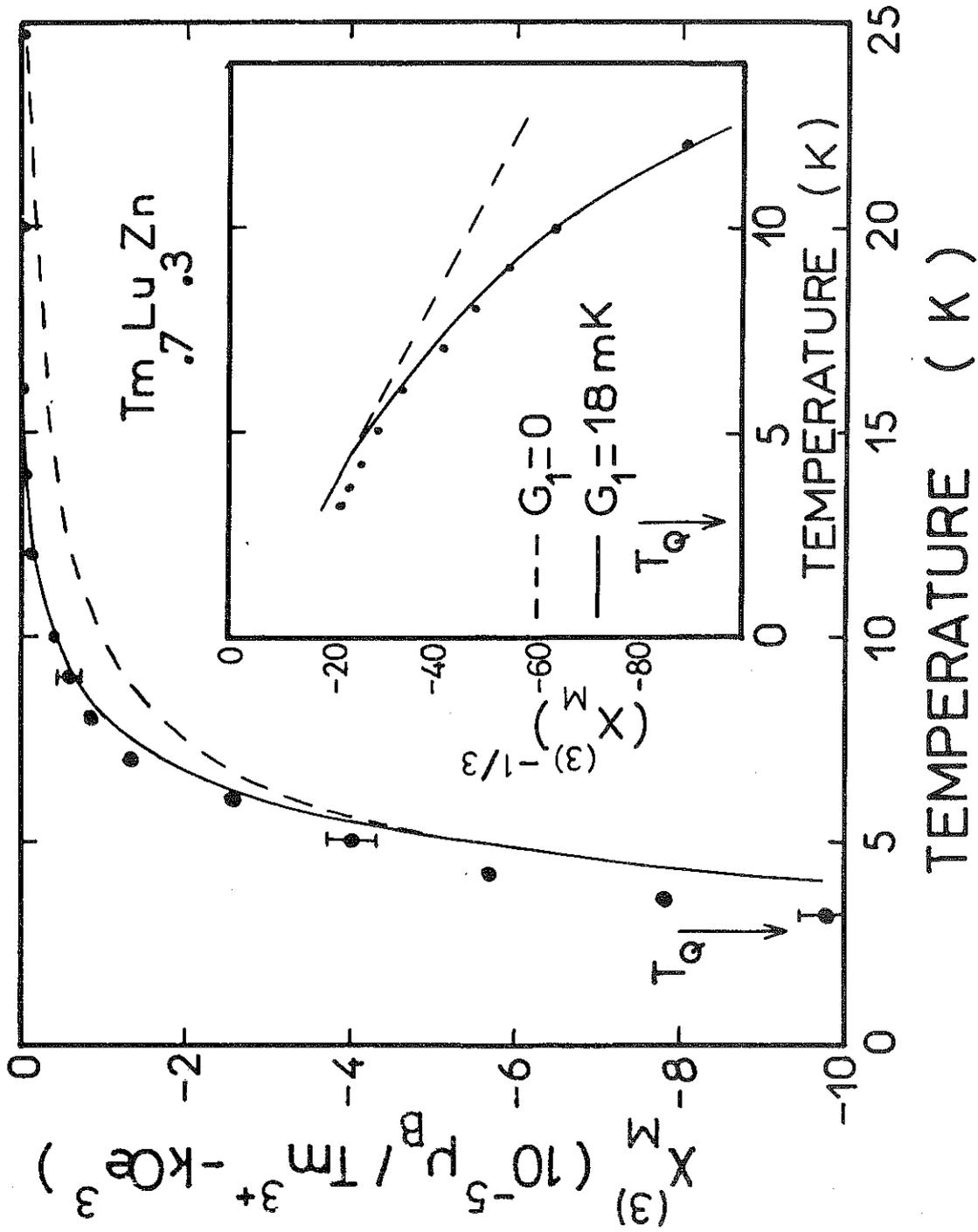


Figure IV-4 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique du 3e ordre  $X_M^{(3)}$  pour le composé  $\text{Tm}_{0.7}\text{Lu}_{0.3}\text{Zn}$  ; en encart, variation thermique de  $(X_M^{(3)})^{-1/3}$ .

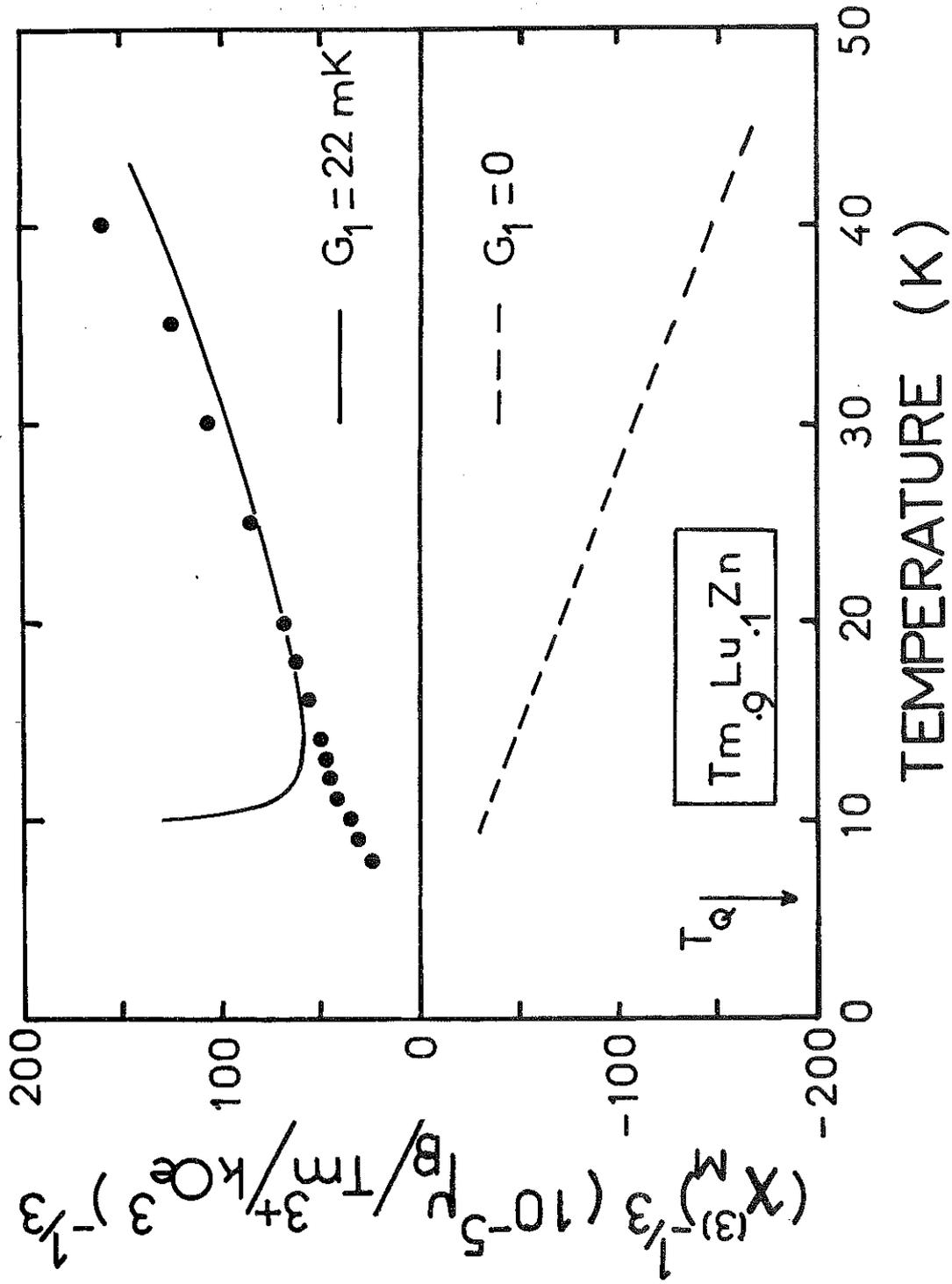


Figure IV-5 : Variation thermique de  $(X_M^{(3)})^{-1/3}$  pour le composé  $Tm_{0,9}Lu_{0,1}Zn$ .



## C H A P I T R E   V

### ANALYSE DES COEFFICIENTS MAGNÉTOÉLASTIQUES

Grâce aux différentes expériences qui permettent d'étudier les effets magnétoélastiques (déformation spontanée, constantes élastiques et surtout parastriction), nous avons pu évaluer les coefficients correspondants dans toute la 2e série des terres rares alliées avec le zinc (MORIN 1977, MORIN 1979). Il est alors possible de tenter une première analyse de leur origine et de leur variation en fonction de la terre rare.

#### V-1 - ORIGINE DES COEFFICIENTS MAGNETOELASTIQUES

Les coefficients magnétoélastiques  $B_1$  et  $B_2$  associés respectivement aux déformations tétragonale et rhomboédrique sont reportés dans le tableau V-1, pour les composés Tb-, Dy-, Ho-, Er- et TmZn. On note que les coefficients  $B_1$  et  $\alpha_J$  restent de signe opposé, avec une variation à peu près continue pour  $B_1/\alpha_J$  alors que la variation de  $B_2$  et de  $B_2/\alpha_J$  est beaucoup plus erratique (figure V-1).

En comparant l'équation I-8 de l'Hamiltonien magnétoélastique avec la forme générale de l'Hamiltonien de champ cristallin (éq. I-7 de la première partie), on peut conclure que le coefficient magnétoélastique  $B_\Gamma$  associé à la déformation  $\epsilon_\Gamma$  de symétrie  $\Gamma$  est, à un coefficient près, la dérivée par rapport à  $\epsilon_\Gamma$  du paramètre de champ cristallin  $A_2^\Gamma \langle r^2 \rangle$  :

$$B_\Gamma = -\alpha_J \frac{\partial}{\partial \epsilon_\Gamma} (A_2^\Gamma \langle r^2 \rangle) \quad (V-1)$$

En effet, si  $A_2^\Gamma \langle r^2 \rangle$  est nul en symétrie cubique (voir section I-1 de la 1ère partie), sa dérivée par rapport aux déformations du cube ne l'est pas (cf. éq. I-2 et I-3 de la 1ère partie). Ainsi, les coefficients magnétoélastiques sont de véritables paramètres de champ cristallin et toute

Tableau V-1 : Coefficients magnétoélastiques associés aux déformations tétragonale ( $B_1$ ) et rhomboédrique ( $B_2$ ) dans la série TZn ; pour différentes expériences ; valeur des coefficients de Stevens d'ordre deux  $\alpha_J$ .

TZn	TbZn	DyZn	HoZn	ErZn	TmZn	
$B_1$ (K) constantes élastiques	parastriction	[11,1, 8,4]	[10,4, 7,2]	3,6	- 9	- 27
	déformation spontanée	15	16	8,4	-11,6	- 25,5
					±11	±30
$B_2$ (K) constantes élastiques	parastriction	[12, 20]	[-0,5, -1,5]	[-4, -6,2]	~ 0	[14, 22]
	déformation spontanée	11,6		-6,4		
$\alpha_J(10^{-2})$	- 1,01	-0,635	-0,222	0,254	1,01	

L'analyse de la première partie relative à leur origine peut être reprise. En particulier, il faut tenir compte de 2 contributions, celle des charges localisées et celle de la bande de conduction (cf. chapitre III de la 1ère partie. Pour cette dernière, l'idée générale est que l'abaissement de la symétrie cristalline lève la dégénérescence orbitale des électrons de conduction, modifiant ainsi la population de chaque "sous-bande" orbitale et faisant apparaître une contribution au champ cristallin proportionnelle à la différence de population obtenue. L'analyse de chacune de ces 2 contributions va maintenant être développée, pour chacun des 2 modes normaux de déformation en symétrie cubique : les modes de déformation tétragonale et rhomboédrique.

#### V-2 - FORMALISME DE CALCUL DES COEFFICIENTS MAGNETOELASTIQUES

Nous analyserons successivement le cas d'une déformation tétragonale (coefficient magnétoélastique  $B_1$ ) puis d'une déformation rhomboédrique (coefficient  $B_2$ ). Dans chacun des 2 cas, nous évaluerons les contributions des charges localisées puis de chaque type d'électron de conduction.

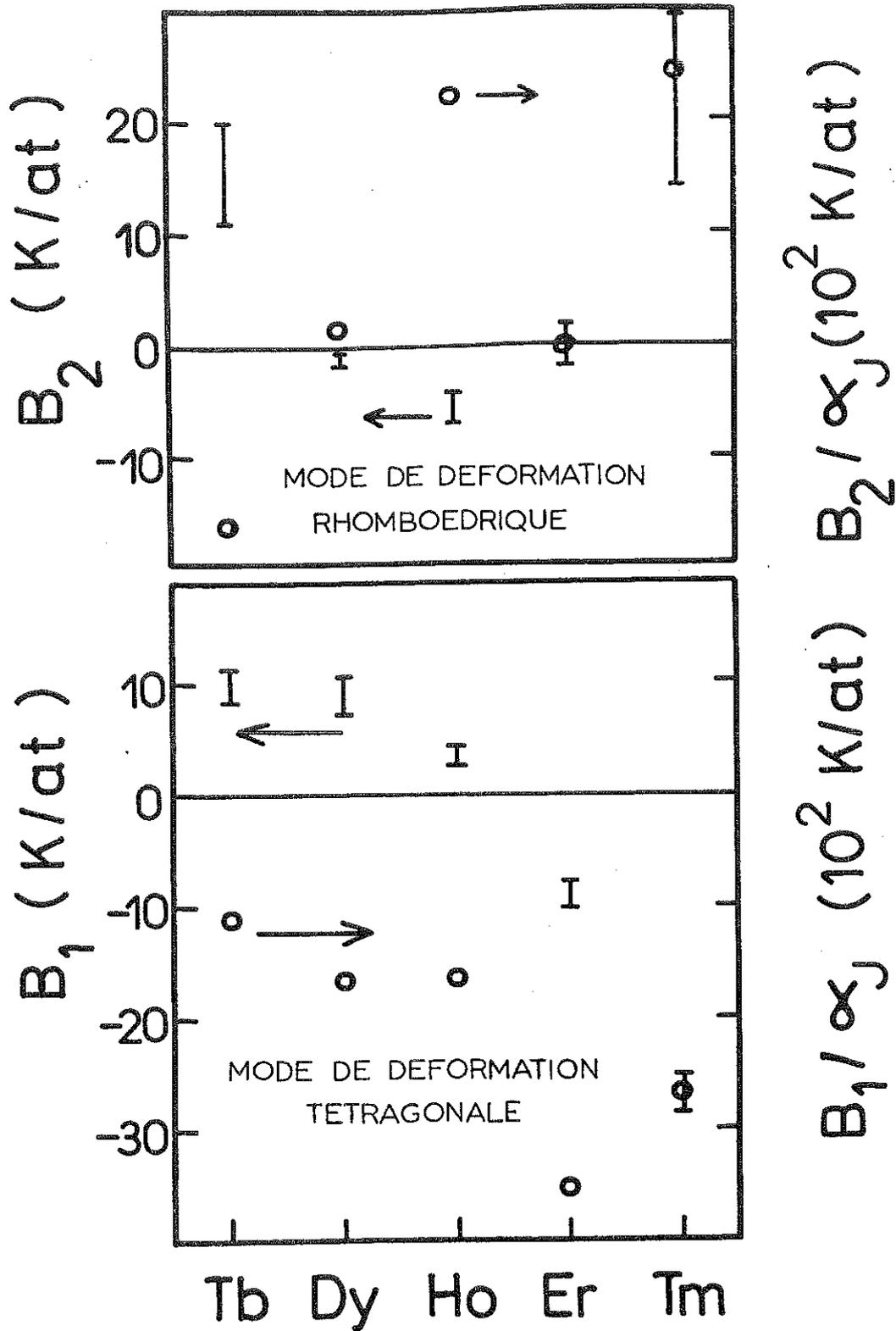


Figure V-1 : Valeur des coefficients magnétoélastiques  $B_1$  et  $B_2$  (I) et des rapports  $B_1/\alpha_J$  et  $B_2/\alpha_J$  (o) dans la série terres rares-zinc.

V-2-1 - Mode de déformation tétragonale

V-2-1-1 - Contribution des charges localisées

On considère ici le potentiel du 2e ordre créé par les charges localisées  $q_j$  entourant la terre rare centrale après une déformation tétragonale  $\epsilon_3 = \sqrt{\frac{2}{3}} \left( \frac{c}{a} - 1 \right)$ . Il s'écrit ici (cf. éq. III-1 de la 1ère partie) :

$$V_2(\vec{r}) = r^2 \frac{\partial V_2^0}{\partial \epsilon_3} \epsilon_3 Y_2^0(\hat{r}) \quad (V-2)$$

En utilisant les notations de la section III-1-1 de la première partie, on a :

$$\frac{\partial V_2^0}{\partial \epsilon_3} = \frac{4\pi}{5} \sum_j q_j \frac{\partial}{\partial \epsilon_3} \left( \frac{Y_2^0(\hat{r}_j)}{r_j^3} \right) = - \frac{6|e|}{a^3} \sqrt{\frac{3\pi}{10}} \left[ q_{TR} (S_7^{400}(TR) - 3 S_7^{220}(TR)) + q_M (S_7^{400}(M) - 3 S_7^{220}(M)) \right] \quad (V-3)$$

En utilisant la relation (I-7) ou (I-12) de la première partie, on obtient pour la contribution des charges localisées au coefficient magnétoélastique  $B_1$  :

$$\frac{B_1}{\alpha_J} = - \frac{\partial}{\partial \epsilon_3} (A_2^0 \langle r^2 \rangle) = - \frac{3}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{a^3} \left[ q_{TR} (S_7^{400}(TR) - 3 S_7^{220}(TR)) + q_M (S_7^{400}(M) - 3 S_7^{220}(M)) \right] \quad (V-4)$$

V-2-1-2 - Contribution des électrons de conduction

Par extension des règles de sélection obtenues dans la première partie, les électrons de conduction de caractère p (de type  $t_{1u}$ ), d (de type  $e_g$  et  $t_{2g}$ ) et f (de type  $a_{2u}$ ,  $t_{1u}$  et  $t_{2u}$ ) peuvent contribuer au champ cristallin d'ordre 2. Il faut donc regarder comment les états électroniques correspondants sont modifiés par la déformation tétragonale.

Notre hypothèse de départ reste très simpliste : la dégénérescence orbitale des électrons de conduction est levée par le seul potentiel  $V_2(\vec{r})$ , (éq. V-2). Nous négligeons ainsi tout effet de la modification de la bande sur elle-même. Si on représente par  $R_\lambda^p(r) \Psi_{\lambda,\Gamma}^p(\hat{r})$  la fonction d'onde d'un électron de conduction de caractère  $\lambda$  et de symétrie  $\Gamma$  (p variant de 1 à  $m_\Gamma$ , ordre de la représentation  $\Gamma$ ), le déplacement en énergie  $\Delta_{\lambda,\Gamma}^p$  de l'état électronique correspondant sera :

$$\begin{aligned} \Delta_{\lambda,\Gamma}^P &= \langle R'_\lambda \psi_{\lambda,\Gamma}^P | -|e| V_2(\vec{r}) | R'_\lambda \psi_{\lambda,\Gamma}^P \rangle \\ &= -|e| \langle r^2 \rangle_\lambda \frac{\partial V_2^0}{\partial \epsilon_3} \epsilon_3 \langle \psi_{\lambda,\Gamma}^P | Y_2^0 | \psi_{\lambda,\Gamma}^P \rangle \end{aligned} \quad (V-5)$$

$$\text{où } \langle r^2 \rangle_\lambda = \int r^2 |R'_\lambda(r)|^2 r^2 dr. \quad (V-6)$$

Il est à noter que les  $\psi_{\lambda,\Gamma}^P$  doivent être choisis de manière à diagonaliser la perturbation  $V_2(\vec{r})$ .

Il faut ensuite calculer la différence de population entre les 2 sous-bandes obtenues. Soit  $N_{\lambda,\Gamma}(E)$  la densité d'états partielle associée à chaque symétrie (voir section IV-2-2 de la 1ère partie). Le nombre  $n_{\lambda,\Gamma}^P$  d'électrons de conduction déplacés en énergie de  $\Delta_{\lambda,\Gamma}^P$  est :

$$n_{\lambda,\Gamma}^P = \int^{E_F - \Delta_{\lambda,\Gamma}^P} N_{\lambda,\Gamma}(E) dE \quad (V-7)$$

$E_F$  étant l'énergie de Fermi.

Si la dégénérescence orbitale est d'ordre 2 ( $m_\Gamma = 2$ ), le déplacement en énergie des 2 sous-bandes après déformation est opposé (voir figure V-2) :

$$\Delta_{\lambda,\Gamma}^1 = -\Delta_{\lambda,\Gamma}^2 \quad (V-8)$$

d'où la différence  $\Delta n_{\lambda,\Gamma}$  de population entre les 2 sous-bandes :

$$\Delta n_{\lambda,\Gamma} = n_{\lambda,\Gamma}^1 - n_{\lambda,\Gamma}^2 = -\Delta_{\lambda,\Gamma}^1 N_{\lambda,\Gamma}(E_F) \quad (V-9)$$

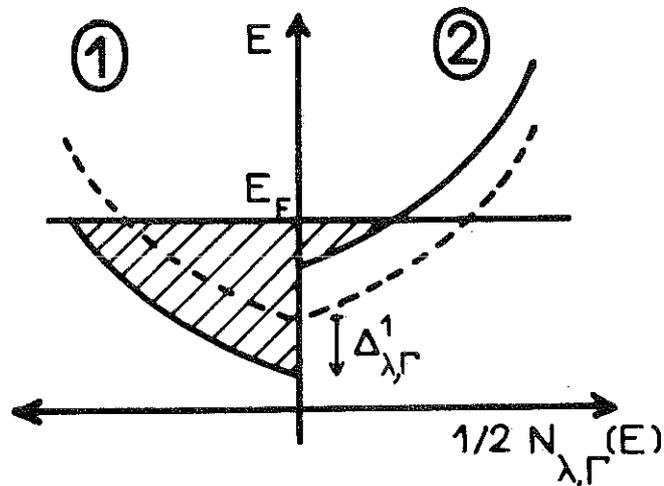


Figure V-2 : Densité d'états partielle d'électrons de conduction de symétrie  $\Gamma$  avant (----) et après (—) déformation de la maille cubique.

Si la dégénérescence orbitale est d'ordre 3 ( $m_\Gamma = 3$ ), l'état initial se sépare en un singulet et un doublet :

$$\Delta_{\lambda,\Gamma}^1 = -2\Delta_{\lambda,\Gamma}^2 = -2\Delta_{\lambda,\Gamma}^3 \quad (V-10)$$

et la mesure  $\Delta n_{\lambda,\Gamma}$  de la différence de population qui nous intéressera par la suite s'écrit :

$$\Delta n_{\lambda,\Gamma} = n_{\lambda,\Gamma}^1 - \frac{n_{\lambda,\Gamma}^2 + n_{\lambda,\Gamma}^3}{2} = -\frac{1}{2} \Delta_{\lambda,\Gamma}^1 N_{\lambda,\Gamma}(E_F) \quad (V-11)$$

Pour résumer les 2 cas ( $m_\Gamma = 2$  et 3) on peut exprimer  $\Delta n_{\lambda,\Gamma}$  comme suit :

$$\Delta n_{\lambda,\Gamma} = -\frac{1}{m_\Gamma - 1} \Delta_{\lambda,\Gamma}^1 N_{\lambda,\Gamma}(E_F) \quad (V-12)$$

On note que c'est la densité d'états au niveau de Fermi qui intervient.

Enfin il reste à évaluer le paramètre de champ cristallin  $A_2^0 \langle r^2 \rangle$  qui suit l'apparition de la différence de population  $\Delta n$ . On peut appliquer à nouveau le formalisme décrit dans la première partie (section III-3-2) à la sous-bande d'indice 1 (correspondant aux  $n_{\lambda,\Gamma}^1$  électrons) : le paramètre de champ cristallin d'ordre 2 s'écrit, pour un électron de la symétrie considérée (éq. III-50 et 52 de la 1ère partie) :

$$A_2^0 \langle r^2 \rangle \Big|_{\substack{\lambda,\Gamma \\ \text{type 1}}} = K_{\lambda,\Gamma}^2 F_{\lambda\lambda}^2 + \sum_1 J_{\lambda,\Gamma}^{2,1} G_{\lambda\lambda}^1 \quad (V-13)$$

On voit alors que la contribution totale des 2 sous-bandes à  $A_2^0 \langle r^2 \rangle$  s'écrit :

$$A_2^0 \langle r^2 \rangle \Big|_{\substack{\lambda,\Gamma \\ \text{total}}} = A_2^0 \langle r^2 \rangle \Big|_{\substack{\lambda,\Gamma \\ \text{type 1}}} \times \Delta n_{\lambda,\Gamma} \quad (V-14)$$

En utilisant les équations V-5, 12 et 14, on obtient la contribution des électrons de conduction de symétrie  $(\lambda,\Gamma)$  au coefficient magnétoélastique  $B_1$  :

$$\frac{B_1}{\alpha_J} = -\frac{\partial}{\partial \epsilon_3} (A_2^0 \langle r^2 \rangle \Big|_{\substack{\lambda,\Gamma \\ \text{total}}}) = -|e| \langle r^2 \rangle_\lambda \frac{\partial V_2^0}{\partial \epsilon_3} \langle \Psi_{\lambda,\Gamma}^1 | Y_2^0 | \Psi_{\lambda,\Gamma}^1 \rangle \frac{N_{\lambda,\Gamma}(E_F)}{m_\Gamma - 1} \times \left[ K_{\lambda,\Gamma}^2 F_{\lambda\lambda}^2 + \sum_1 J_{\lambda,\Gamma}^{2,1} G_{\lambda\lambda}^1 \right] \quad (V-15)$$

où  $\partial V_2^0 / \partial \epsilon_3$  est donné par la relation V-3 pour les approximations choisies. Le tableau V-2 regroupe la valeur des différents coefficients entrant dans cette expression pour chaque type  $(\lambda, \Gamma)$  d'électron de conduction.

V-2-2 - Mode de déformation rhomboédrique

V-2-2-1 - Contribution des charges localisées

On considère ici une déformation rhomboédrique de la maille cubique initiale, définie par :

$$\frac{\alpha}{\sqrt{2}} = \epsilon_{xy} = \epsilon_{yz} = \epsilon_{zx} \quad (V-16)$$

où  $\alpha$  est le déplacement angulaire de chaque axe quaternaire. Le potentiel du 2e ordre  $V_2(\vec{r})$  qui apparaît s'écrit (dans le système d'axes quaternaires) :

$$V_2(\vec{r}) = r^2 \frac{\partial V_2}{\partial \epsilon_{ij}} \left[ \epsilon_{xy} \frac{Y_2^2 - Y_2^{-2}}{i\sqrt{2}} - \epsilon_{yz} \frac{Y_2^1 + Y_2^{-1}}{i\sqrt{2}} - \epsilon_{zx} \frac{Y_2^1 - Y_2^{-1}}{\sqrt{2}} \right] \quad (V-17)$$

la dérivée  $\partial V_2 / \partial \epsilon_{ij}$  s'exprimant, après sommation sur les charges voisines :

$$\frac{\partial V_2}{\partial \epsilon_{ij}} = \frac{4|e|}{a^3} \sqrt{\frac{3\pi}{5}} \left[ q_{TR} (S_7^{400}(TR) - 3 S_7^{220}(TR)) + q_M (S_7^{400}(M) - 3 S_7^{220}(M)) \right] \quad (V-18)$$

Si l'Hamiltonien de champ cristallin  $\mathcal{H}_{cc}^{(2)}$  correspondant est écrit, par analogie avec l'équation I-8 :

$$\mathcal{H}_{cc}^{(2)} = A_2 \langle r^2 \rangle \alpha_J (P_{xy} + P_{yz} + P_{zx}) \quad (V-19)$$

on obtient pour la contribution des charges localisées au coefficient magnétoélastique  $B_2$  :

$$\frac{B_2}{\alpha_J} = - \frac{\partial}{\partial \epsilon_{ij}} (A_2 \langle r^2 \rangle) = 6 \frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{a^3} \left[ q_{TR} (S_7^{400}(TR) - 3 S_7^{220}(TR)) + q_M (S_7^{400}(M) - 3 S_7^{220}(M)) \right] \quad (V-20)$$

V-2-2-2 - Contribution des électrons de conduction

Il est plus simple dans cette section de considérer le nouveau système d'axes tels que l'axe ternaire [111] soit la nouvelle direction z. Dans ce nouveau repère, le potentiel d'ordre 2 (éq. V-17) s'écrit :

$$V_2'(\vec{r}') = \sqrt{3} r'^2 \frac{\partial V_2}{\partial \epsilon_{ij}} \epsilon_{ij} Y_2^0(\hat{r}') \quad (V-21)$$

Tableau V-2 : Tableau des coefficients entrant dans les expressions V-15 et 24 des contributions aux coefficients magnétoélastiques  $B_1$  et  $B_2$  (associés respectivement aux modes de déformation tétragonale et rhomboédrique) provenant des électrons de conduction de symétrie  $(\lambda, \Gamma)$  ;  $m_\Gamma$  est la dégénérescence de la représentation  $\Gamma$ , et  $\psi_{\lambda, \Gamma}^1$  la fonction d'onde d'un des états électroniques correspondants .

Mode de déformation tétragonale						
$\lambda$	$\Gamma$	$m_\Gamma$	$\psi_{\lambda, \Gamma}^1$	$\langle \psi_{\lambda, \Gamma}^1   Y_2^0   \psi_{\lambda, \Gamma}^1 \rangle$	$K_{\lambda, \Gamma}^2$	$J_{\lambda, \Gamma}^2 (1)$
1	$t_{1u}$	3	$Y_1^0$	$\frac{1}{\sqrt{5}\pi}$	$\frac{1}{5}$	$-\frac{3^2}{2^2 \cdot 5 \cdot 7} (2)$ $-\frac{5}{2^2 \cdot 3^2 \cdot 7} (4)$
2	$e_g$	2	$Y_2^0$	$\frac{1}{7} \sqrt{\frac{5}{\pi}}$	$\frac{1}{7}$	$-\frac{3^2}{2 \cdot 7^2} (1)$ $-\frac{11}{2^2 \cdot 3 \cdot 7^2} (3)$
		3	$\frac{Y_2^2 - Y_2^{-2}}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{7} \sqrt{\frac{5}{\pi}}$	$-\frac{1}{7}$	$-\frac{3^2}{2 \cdot 7^2} (1)$ $-\frac{11}{2^2 \cdot 3 \cdot 7^2} (3)$
3	$a_{2u}$	1	$\frac{Y_3^2 - Y_3^{-2}}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{5^3}{2^2 \cdot 3 \cdot 7^2 \cdot 11} (5)$
		3	$Y_3^0$	$\frac{2}{3\sqrt{5}\pi}$	$\frac{2}{3 \cdot 5}$	$-\frac{5}{2^2 \cdot 7} (0)$ $-\frac{19}{2^2 \cdot 3^2 \cdot 5 \cdot 7} (2)$
		3	$\frac{Y_3^2 + Y_3^{-2}}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{5}{2^2 \cdot 7 \cdot 11} (4)$ $-\frac{5^4}{2^2 \cdot 3^2 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13} (6)$
mode de déformation rhomboédrique						
$\lambda$	$\Gamma$	$m$	$\psi_{\lambda, \Gamma}^1$	$\langle \psi_{\lambda, \Gamma}^1   Y_2^0   \psi_{\lambda, \Gamma}^1 \rangle$	$K_{\lambda, \Gamma}^2$	$J_{\lambda, \Gamma}^2 (1)$
1	$t_{1u}$	3	$Y_1^0$	identique au mode tétragonal.....		
2	$e_g$	2	$\frac{Y_2^2 + Y_2^{-2}}{\sqrt{6}}$	0	0	
			$\frac{Y_2^1 - Y_2^{-1}}{\sqrt{3}}$			
3	$t_{2g}$	3	$Y_2^0$	identique à $\Gamma = e_g$ du mode tétragonal.....		

Le formalisme de la section V-2-1-2 est alors de nouveau applicable, en ayant soin de diagonaliser cette perturbation  $V_2'(\vec{r}')$  dans le nouveau repère, ce qui donne des fonctions d'onde  $\psi_{\lambda,\Gamma}^{\prime P}$  différentes des  $\psi_{\lambda,\Gamma}^P$  précédentes. L'Hamiltonien V-19 s'écrit dans ce nouveau repère :

$$\mathcal{H}'_{cc}(2) = A_2' \langle r^2 \rangle \alpha_J O_2^0 \quad (V-22)$$

avec  $A_2' \langle r^2 \rangle = \frac{1}{2} A_2 \langle r^2 \rangle$  (V-23)

et le paramètre de champ cristallin  $A_2' \langle r^2 \rangle$  a la même expression dans le nouveau repère que  $A_2^0 \langle r^2 \rangle$  dans l'ancien (éq. V-13 et 14). En rassemblant les équations V-12, 14, 21, 23, on obtient finalement la contribution des électrons de conduction de symétrie  $(\lambda, \Gamma)$  au coefficient magnétoélastique  $B_2$  :

$$\frac{B_2}{\alpha_J} = - \frac{\partial}{\partial \epsilon_{ij}} (2A_2' \langle r^2 \rangle) = - 2\sqrt{3} |e| \langle r^2 \rangle_{\lambda} \frac{\partial V_2}{\partial \epsilon_{ij}} \langle \psi_{\lambda,\Gamma}^{\prime 1} | Y_2^0 | \psi_{\lambda,\Gamma}^{\prime 1} \rangle \frac{N_{\lambda,\Gamma}(E_F)}{m_{\Gamma}^{-1}} \quad (V-24)$$

$$\times \left[ K_{\lambda,\Gamma}^2 F_{\lambda\lambda}^2 + \sum_1 J_{\lambda,\Gamma}^{2,1} G_{\lambda\lambda}^1 \right]$$

où  $\partial V_2 / \partial \epsilon_{ij}$  est donné par la relation V-18. Le tableau V-2 regroupe la valeur des coefficients de cette expression pour chaque type  $(\lambda, \Gamma)$  d'électron de conduction.

### V-3 - ANALYSE DES COEFFICIENTS MAGNETOELASTIQUES

#### V-3-1 - Evaluation numérique

L'évaluation numérique des coefficients magnétoélastiques a été faite à partir des résultats des calculs de bande effectués sur le composé DyZn par la méthode APW (BELAKHOVSKY 1975). Les charges effectives  $q_{TR}$  et  $q_M$  valent respectivement +2,98 et +1,60 (voir tableau IV-1 de la 1ère partie). Les valeurs moyennes  $\langle r^2 \rangle_{\lambda}$  ont été calculées à partir des fonctions d'onde radiales APW, de même que les intégrales de Slater  $F_{\lambda\lambda}^2$  et  $G_{\lambda\lambda}^1$ , pour des états électroniques proches du niveau de Fermi. Le tableau V-3 rassemble ces valeurs ainsi que les densités d'états partielles au niveau de Fermi.

Les différentes contributions à  $B_1/\alpha_J$  et  $B_2/\alpha_J$  sont reportées dans le tableau V-4 et sont à comparer aux valeurs expérimentales de la figure V-1. On voit que la contribution la plus importante provient des charges localisées et fournit le bon signe pour le rapport  $B_i/\alpha_J$

Tableau V-3 : Valeur moyenne  $\langle r^2 \rangle_\lambda$ , densité d'états partielle au niveau de Fermi  $N_{\lambda,\Gamma}(E_F)$  et intégrales de Slater directe ( $F^2$ ) et d'échange ( $G^1$ ) pour des électrons de conduction de caractère  $\lambda$  et de symétrie  $\Gamma$ , dans le composé DyZn.

$\lambda$	1	2	3
$\langle r^2 \rangle_\lambda$ ( $\text{Å}^2$ )	1,70	1,36	2,07
$N_{\lambda,\Gamma}(E_F)$ ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )	0,86	4,39 ( $\Gamma=e_g$ ) 1,90 ( $\Gamma=t_{2g}$ )	0,009 ( $\Gamma=t_{1u}$ )
$F^2$	40 600	37 100	23 800
$G^0$			18 300
$G^1$		15 200	
$G^2$	14 600		12 600
$G^3$		12 350	
$G^4$	12 800		8 500
$G^5$		9 400	
$G^6$			6 300

Tableau V-4 : Evaluation numérique des coefficients magnétoélastiques  $B_1/\alpha_J$  et  $B_2/\alpha_J$  pour différentes origines dans le composé DyZn.

$\lambda$	$\Gamma$	$B_1/\alpha_J$ (K)		$B_2/\alpha_J$ (K)	
		direct	échange	direct	échange
charges localisées					
1	$t_{1u}$	-906	-	+2960	-
2	$e_g$	+197	- 29	- 642	+ 94
3	$t_{2g}$	+749	-190	0	0
	$t_{1u}$	+162	- 41	- 530	+135
		+ 0,65	- 0,70	non calculé	non calculé

(à l'exception de  $B_2/\alpha_J$  de TbZn) et un ordre de grandeur raisonnable. Les contributions des électrons de conduction, surtout celles des électrons de caractère p et d, sont cependant notables et sont opposées à la précédente, les termes d'échange ne constituant qu'une faible partie du total (-18 % pour les électrons p, -33 % pour les électrons d). L'influence des électrons de conduction de caractère 5f est par contre totalement négligeable.

#### V-3-2 - Discussion

Les coefficients magnétoélastiques proviennent donc de différentes origines : nous avons abouti à la même conclusion dans le calcul des paramètres de champ cristallin d'ordre 4 et 6. Cependant, ici, la contribution principale provient des charges localisées, alors que pour  $A_4^0\langle r^4 \rangle$  et  $A_6^0\langle r^6 \rangle$ , la contribution prépondérante est celle des électrons de conduction. On retrouve là le fait que les charges localisées ont une influence sur  $A_L^0\langle r^L \rangle$  qui est d'autant plus grande que L est plus petit : ainsi, dans les alliages de terres rares, à structure hexagonale, le paramètre de champ cristallin d'ordre 2 est bien rendu par les charges localisées environnantes (HOG 1976, GIGNOUX 1979). On s'attend donc à une variation en  $\langle r^2 \rangle$  (de la couche 4f) pour  $B_1/\alpha_J$ . Or si cette variation est bien observée dans des séries de composés telles les terres rares-antimoine et même les terres rares-zinc (pour  $B_1/\alpha_J$ ) (MORIN 1979), ce n'est pas du tout le cas pour le rapport  $B_2/\alpha_J$  des composés TZn (voir figure V-1). Ces différences de comportement trouvent certainement leur explication dans la complexité d'une évaluation numérique exacte de ces coefficients.

Une autre source d'erreur dans l'estimation numérique peut être la simplicité du modèle que l'on s'est fixé au départ, où les charges localisées déplacées par la déformation contribuent aux coefficients magnétoélastiques, et sont en même temps à l'origine d'un potentiel d'ordre 2 qui lève, seul, les dégénérescences orbitales de la bande de conduction. Nous avons ainsi négligé toute auto-cohérence dans le traitement des électrons de conduction. En effet la nouvelle répartition spatiale de ceux-ci, après déformation, est aussi à l'origine d'un potentiel d'ordre 2 qui doit interférer avec elle-même. En toute rigueur, il faudrait faire un calcul de bande auto-cohérent, à partir de la maille cristalline déformée, pour rendre compte correctement de la modification de la structure de bande induite par la déformation ; le rapport des contributions des charges localisées et des électrons de conduction pourrait peut-être alors se trouver profondément modifié.

On peut noter que seuls les états électroniques proches du niveau de Fermi interviennent dans  $B_i/\alpha_J$  (par  $N_{\lambda,\Gamma}(E_F)$ ), alors que tous les états électroniques contribuent aux paramètres de champ cristallin d'ordre 4 et 6. Cela peut expliquer éventuellement des différences très importantes en fonction du métal allié, suivant la position exacte du niveau de Fermi par rapport aux pics de densités d'états partielles (cf. 1ère partie, section IV-2-2).

Comme on l'a déjà dit dans la section I-2-2, les modifications des termes de champ cristallin d'ordre 4 et 6 ont été toujours négligées ; elles pourraient être évaluées avec le même formalisme que dans ce chapitre, c'est-à-dire avec les mêmes approximations. Peut-être expliqueraient-elles, partiellement tout au moins, les nouveaux paramètres de champ cristallin d'ordre 4 et 6 qu'il a fallu introduire dans l'état d'ordre magnétique de TmZn pour rendre compte des excitations magnétiques.

## CHAPITRE VI

### LES INTERACTIONS QUADRUPOLAIRES : CONCLUSION

#### VI-1 - COHERENCE DU MODELE UTILISE

Le modèle que nous avons utilisé pour décrire l'ensemble des interactions de la couche 4f se montre particulièrement cohérent dans l'interprétation d'un grand nombre de propriétés tant statiques que dynamiques. Tant dans les états ordonnés que dans le domaine paramagnétique, il a permis de mettre clairement en évidence l'existence d'interactions quadrupolaires dans certains composés de terres rares.

L'illustration la plus complète de cette cohérence est fournie par le système  $Tm_{\alpha}Lu_{1-\alpha}Zn$ . Dans ces composés, les interactions quadrupolaires (magnétoélastique ou d'échange) sont suffisamment fortes pour pouvoir être isolées et étudiées indépendamment des autres interactions présentes, par des approches expérimentales très diverses. Dans le cas de  $TmZn$ , les paramètres déterminés par l'ensemble des méthodes forment un ensemble totalement compatible (voir tableau VI-1). Dans le domaine non ordonné, les paramètres de champ cristallin et le coefficient d'échange dipolaire (interactions d'Heisenberg) sont déterminés indépendamment par des expériences de spectroscopie neutronique et de susceptibilité magnétique. Les constantes élastiques fournissent  $G_1$  et  $K_1$ , la parastriction  $G_1$  et  $B_1$  et la susceptibilité magnétique du 3e ordre  $G_1$  seul. De plus, les paramètres que nous avons pu déterminer dans le système dilué  $Tm_{\alpha}Lu_{1-\alpha}Zn$  (section IV-3-2) illustrent parfaitement le diagramme de phases obtenu dans la section II-1. Les principaux paramètres physiques du composé  $TmZn$  sont regroupés dans l'Appendice G.

Tableau VI-1 : Valeurs du coefficient magnétoélastique  $B_1$ , du paramètre d'échange quadrupolaire  $K_1$  et du coefficient d'ordre 2 total  $G_1$ , dans TmZn, avec leur origine expérimentale ; les valeurs entre parenthèses sont celles déduites des autres par la relation  $G_1 = \frac{B_1^2}{C_{11}^0 - C_{12}^0} + K_1$ .

expérience	$B_1$ (K)	$K_1$ (mK)	$G_1$ (mK)
<u>domaine non ordonné</u> ( $W = 1,2$ K, $x = -0,31$ )			
constantes élastiques	( $\pm 30$ )	19	25
parastriction	- 27,5	(20)	25
susceptibilité magnétique du 3e ordre (extrapolation)			$\sim 24$
<u>domaines ordonnés</u> ( $W = 1,14$ K, $x = -0,275$ )			
déformation spontanée	- 25,5		
$T_Q$			28,5

Dans les domaines ordonnés, le coefficient  $B_1$  peut être estimé par la mesure de la déformation spontanée, le paramètre  $G_1$  fixant la température d'apparition de l'ordre quadrupolaire. Ce dernier paramètre peut prendre une valeur différente de celle déterminée dans le domaine non ordonné, du fait de la légère variation de  $W$  et  $x$  (cf. section III-2-2).

#### VI-2 - ORIGINE DES INTERACTIONS D'ÉCHANGE QUADRUPOLAIRE

L'étude que nous avons effectuée, dans le composé TmZn en particulier, a permis de mettre clairement en évidence l'existence, en plus d'interactions magnétoélastiques, d'interactions d'échange quadrupolaire dans les composés intermétalliques de terres rares, et même leur prédominance par rapport aux interactions d'échange dipolaire dans les

cas extrêmes où elles induisent un ordre quadrupolaire sans ordre magnétique simultané (TmZn, TmCd).

Il faut insister ici sur le mécanisme qui entraîne l'apparition de cet ordre quadrupolaire, et faire la différence entre composés Jahn-Teller et composés quadrupolaires (LEVY 1979). Une manière de trier entre ces 2 types de composés peut être l'étude du rapport  $r = \frac{K_1}{G_1 - K_1}$  entre la contribution d'échange quadrupolaire  $K_1$  et la contribution magnétoélastique  $B_1^2 / (C_{11}^0 - C_{12}^0) = G_1 - K_1$  au coefficient total d'ordre 2,  $G_1$ .

Dans la première catégorie de composés, les interactions magnétoélastiques dominant ( $|r| \ll 1$ ) et donnent lieu à une transition de phase connue sous le nom d'effet Jahn-Teller coopératif : dans ce cas, c'est le réseau qui se déforme pour minimiser l'énergie libre globale. Des exemples de tels systèmes sont les vanadates de terres rares tels  $DyVO_4$  ou  $TmVO_4$  (ELLIOTT 1972, MELCHER 1975). Ces systèmes peuvent éventuellement s'ordonner magnétiquement à une température plus basse que la transition Jahn-Teller, comme par exemple  $DyVO_4$ .

Dans la deuxième catégorie de composés, les interactions d'échange quadrupolaire dominant ( $|r| \gg 1$ ) et donnent lieu à une transition de phase en dessous de laquelle les quadrupoles sont ordonnés, sans aucun ordre magnétique ; si, en plus, une interaction magnétoélastique est présente, l'ordre des quadrupoles entraîne la déformation du réseau cristallin : cet abaissement de symétrie peut être appelé "striction quadrupolaire". TmCd et TmZn sont les premiers composés de terres rares à entrer dans cette catégorie. Indépendamment, la présence d'interactions d'échange dipolaire peut entraîner l'apparition d'un ordre magnétique à une température plus basse que la température d'ordre quadrupolaire, comme c'est le cas dans TmZn.

Le tableau VI-2 illustre bien cette distinction. Pour la plupart des systèmes étudiés jusqu'à présent, la transition de phase structurale peut être attribuée à l'effet Jahn-Teller coopératif : dans les quelques composés présentés, le rapport  $r = K_1 / (G_1 - K_1)$  est négatif et de l'ordre de -0,3. La situation est fondamentalement différente dans le cas de TmZn et TmCd, où le rapport  $r$  atteint respectivement +4 et +9.

Tableau VI-2 : Rapport  $r$  entre les couplages quadrupolaire et magnéto-élastique dans quelques composés de terres rares

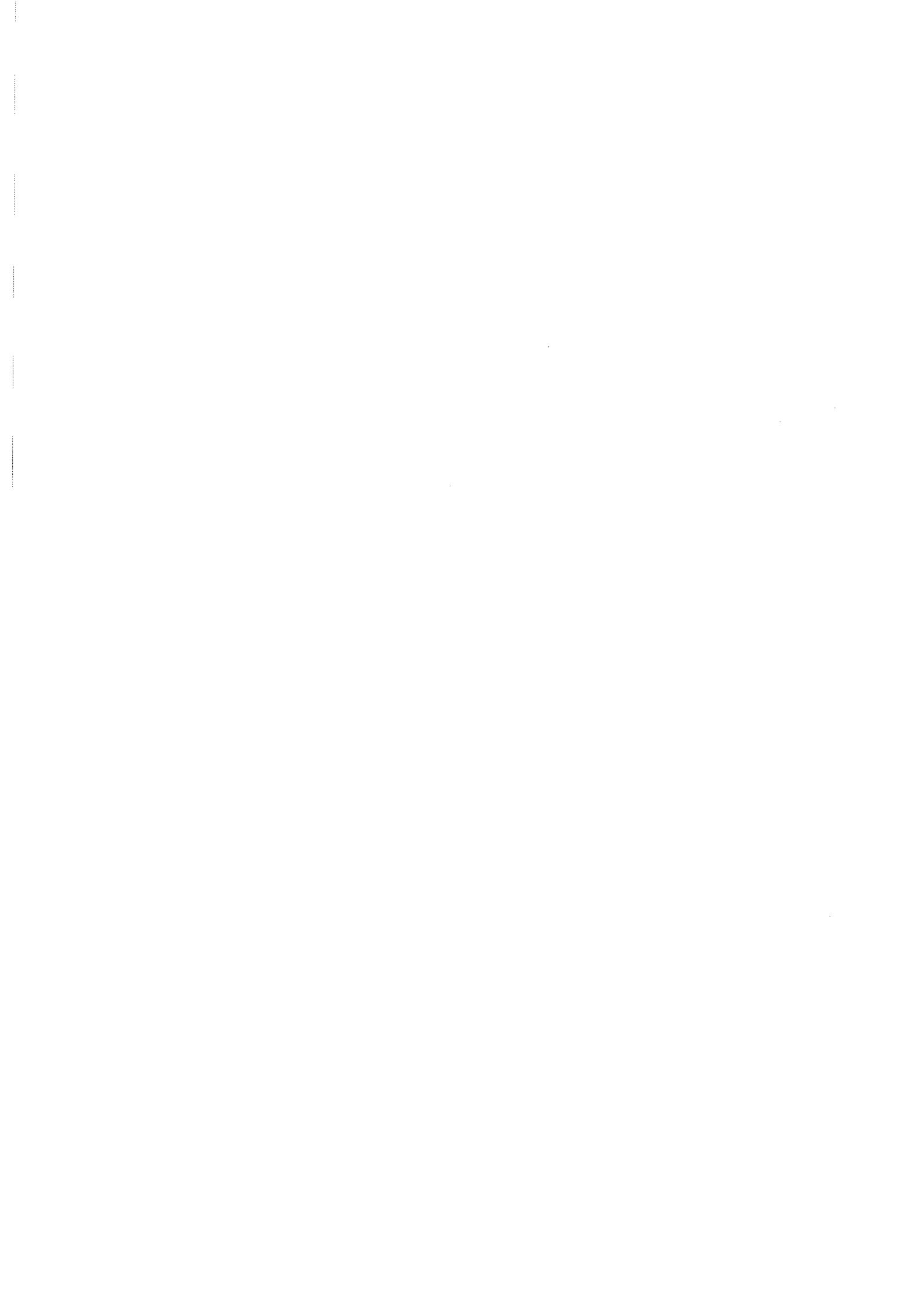
Composé	TbVO <sub>4</sub>	TmVO <sub>4</sub>	TmAsO <sub>4</sub>	DySb	TmZn	TmCd
$r$	- 0,30	- 0,28 - 0,40	- 0,18	- 0,36	4	9
référence	SANDERCOCK 1972	PAGE 1977 MELCHER 1973	HARLEY 1972	MORAN 1973	MORIN 1978b	ALEONARD 1979

On peut rappeler ici que, à côté des 2 types de composés cités plus haut, existe un troisième groupe, où ce sont les interactions magnétiques (échange dipolaire) qui dominent et conduisent à une transition de phase magnétique en dessous de laquelle les moments magnétiques sont ordonnés. L'ordre des quadrupoles suit alors l'ordre magnétique, ce qui peut entraîner la déformation du réseau par magnétostriction. La détermination du rapport  $r$  est alors plus délicate, car les informations déduites de  $T_Q$  disparaissent évidemment. Cependant, il semble que  $r$  puisse atteindre des valeurs analogues à celles trouvées dans TmZn et TmCd.

Un autre problème est la recherche des mécanismes qui peuvent générer ce couplage d'échange quadrupolaire. Une origine peut être le terme de "auto-énergie" des phonons, qui est la seule contribution possible provenant des phonons pour  $q = 0$  (LEVY 1973, LEVY 1974). Cependant, cette contribution à  $K_T$  est intrinsèquement négative : elle peut donc éventuellement être à l'origine du couplage d'échange quadrupolaire dans les vanadates et les pnictides (voir tableau VI-2), mais ne peut pas être le mécanisme dominant dans TmZn ou TmCd (où le coefficient  $K_1$  est positif).

Une autre origine possible est l'interaction électrique directe quadrupole - quadrupole : son évaluation (LEVY 1979) conduit à une valeur ( $K_1 = -2,5$  mK pour TmZn) encore négative et trop petite par rapport à l'expérience. Comme pour la contribution précédente, cette interaction ne peut pas être non plus le mécanisme dominant dans nos composés.

Un dernier mécanisme possible est l'interaction d'échange indirecte par l'intermédiaire des électrons de conduction, qui est analogue à l'interaction de type Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida entre 2 spins de sites différents (TEITELBAUM 1976). Cependant une meilleure connaissance de la bande de conduction et de son interaction avec la couche 4f, en particulier de la susceptibilité quadrupolaire non locale des électrons de conduction, est nécessaire pour pouvoir estimer cette contribution. Il est vraisemblable que celle-ci soit le mécanisme dominant à l'origine du couplage d'échange quadrupolaire dans les composés intermétalliques de terres rares, du fait de la présence de la bande de conduction qui conduit déjà à l'interaction d'échange dipolaire bien connue.



## C O N C L U S I O N

La présente étude a mis en évidence, pour les composés intermétalliques cubiques de terres rares, le rôle important joué par la bande de conduction, en particulier son caractère 5d et 5f, dans l'origine du champ cristallin et des interactions magnétiques.

L'influence de la répartition anisotrope des électrons de conduction se fait sentir tant sur les paramètres de champ cristallin cubique que sur leurs dérivées par rapport aux modes normaux d'abaissement de symétrie du cube, ces dernières correspondant aux coefficients magnétoélastiques. L'hybridation de la couche d du métal allié avec la bande a été mise en évidence ainsi que son influence sur le caractère des électrons de conduction. En particulier un faible caractère 5f est à l'origine d'un terme d'échange important qui demanderait à être précisé au moyen d'un calcul de bande plus adapté. Les calculs effectués ont aussi montré la complexité d'une évaluation quantitative de tous ces paramètres, du fait du grand nombre de contributions différentes. Enfin, ils ont permis de voir que les paramètres de champ cristallin résultent d'un effet intégré de la bande, alors que les coefficients magnétoélastiques ne dépendent que des densités d'états partielles au niveau de Fermi.

Une bonne connaissance du champ cristallin et l'absence de magnétisme du métal allié dans les composés particulièrement simples que sont les composés de terres rares à structure CsCl a permis de mettre clairement en évidence l'existence d'une interaction d'échange d'ordre plus élevé que le terme bilinéaire d'Heisenberg, à savoir l'échange quadrupolaire. Ses effets ont pu être approfondis, tant dans les domaines ordonnés que non ordonnés, et à travers des propriétés tant statiques que dynamiques. Elle est à l'origine du comportement tout-à-fait original

présenté par le composé TmZn, où un ordre purement quadrupolaire est induit à une température supérieure à la température de Curie ferromagnétique. Une étude de diffusion inélastique de neutrons a permis de préciser comment l'échange quadrupolaire agit sur la dispersion des excitations magnétiques ; son extension au domaine quadrupolaire permettra d'avoir des informations supplémentaires. D'autre part, afin de confirmer la réalité expérimentale de cette interaction d'échange quadrupolaire, deux nouvelles méthodes ont été élaborées dans le domaine non ordonné à partir de la théorie des perturbations : la parastriction, et la susceptibilité magnétique du 3e ordre.

L'étude de l'origine des interactions d'échange quadrupolaire en est à ses débuts dans les composés intermétalliques de terres rares. Il semble que tant la contribution du couplage électrique entre quadrupoles que celle des phonons soient négligeables dans ces composés. Il est probable que le mécanisme conduisant à cette interaction entre quadrupoles, comme, d'ailleurs, à celle entre dipôles, fasse intervenir le caractère orbital des électrons de conduction. Des développements dans ce sens, à partir de fonctions d'onde électroniques plus réalistes que de simples ondes planes, sont en cours.

APPENDICES



A P P E N D I C E    A

EFFET DES OPÉRATIONS DE SYMÉTRIE CUBIQUE SUR LES

FONCTIONS D'ONDE ÉLECTRONIQUES

A-1 - CAS DES ROTATIONS QUI MODIFIENT LE VECTEUR  $\vec{k}$

Soit une fonction  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  développée en harmoniques sphériques dans un repère (xyz) (éq. III-10 de la première partie) :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\lambda\mu} d_{\lambda}^{\mu}(\vec{k}) Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{r}) \quad (A-1)$$

la partie radiale ayant été omise, car n'étant pas modifiée par une opération de symétrie.

On effectue sur  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  la rotation  $\mathcal{R}$  qui fait passer de  $\vec{k}$  à  $\vec{k}' \neq \vec{k}$ , de  $\vec{r}$  à  $\vec{r}'$  et du repère (xyz) au repère (x'y'z'). Par définition :

$$\Psi_{\vec{k}'}(\vec{r}') \equiv \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (A-2)$$

avec, dans le repère (xyz) :

$$\Psi_{\vec{k}'}(\vec{r}') = \sum_{\lambda\mu} d_{\lambda}^{\mu}(\vec{k}') Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{r}') \quad (A-3)$$

On utilise les formules de rotation des harmoniques sphériques (MESSIAH 1964, p. 922, EDMONDS 1957) :

$$Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{r}) \Big|_{\text{repère (xyz)}} = Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{r}') \Big|_{\text{repère (x'y'z')}} = \sum_{m=-\mu}^{\mu} \mathcal{D}_{\lambda m \mu}(\mathcal{R}) Y_{\lambda}^m(\hat{r}') \Big|_{\text{repère (xyz)}} \quad (A-4)$$

qui utilise les éléments de matrice des représentations  $\mathcal{D}_{\lambda}$  du groupe des rotations.

En utilisant A-4, l'identité A-2 devient :

$$\sum_{\lambda\mu} d_{\lambda}^{\mu}(\vec{k}') Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{r}') \equiv \sum_{\lambda\mu} d_{\lambda}^{\mu}(\vec{k}) \sum_m \mathcal{D}_{\lambda m \mu}(\mathcal{R}) Y_{\lambda}^m(\hat{r}') \quad (\text{A-5})$$

Soit par identification :

$$d_{\lambda}^{\mu}(\vec{k}') = \sum_{m=-\mu}^{\mu} \mathcal{D}_{\lambda \mu m}(\mathcal{R}) d_{\lambda}^m(\vec{k}) \quad (\text{A-6})$$

Le même processus peut s'appliquer à  $\rho(\vec{r})$  (éq. III-12 de la première partie) :

$$\rho_{L\lambda\lambda}^M(r) \Big|_{\vec{k}'} = \sum_{M'} \mathcal{D}_{LMM'}(\mathcal{R}) \rho_{L\lambda\lambda}^{M'}(r) \Big|_{\vec{k}} \quad (\text{A-7})$$

Les  $r_{L\lambda\lambda}^M$ , (éq. III-14 de la première partie) se transformant de la même manière, on en déduit que les paramètres de champ cristallin  $\tilde{A}_{L\lambda\lambda}^M \langle r^L \rangle$  (éq. III-27 de la première partie) se transforment comme suit :

$$\tilde{A}_{L\lambda\lambda}^M \langle r^L \rangle \Big|_{\vec{k}'} = \sum_{M'} \frac{\epsilon_L^M}{\epsilon_L^{M'}} \mathcal{D}_{LMM'}(\mathcal{R}) \tilde{A}_{L\lambda\lambda}^{M'} \langle r^L \rangle \Big|_{\vec{k}} \quad (\text{A-8})$$

#### A-2 - CAS DE L'INVERSION

Dans ce cas, on a simplement :

$$d_{\lambda}^{\mu}(-\vec{k}) = (-)^{\lambda} d_{\lambda}^{\mu}(\vec{k}) \quad (\text{A-9})$$

$$\rho_{L\lambda\lambda}^M(r) \Big|_{-\vec{k}} = (-)^L \rho_{L\lambda\lambda}^M(r) \Big|_{\vec{k}} \quad (\text{A-10})$$

et

$$\tilde{A}_{L\lambda\lambda}^M \langle r^L \rangle \Big|_{-\vec{k}} = (-)^L \tilde{A}_{L\lambda\lambda}^M \langle r^L \rangle \Big|_{\vec{k}} \quad (\text{A-11})$$

#### A-3 - OPERATIONS QUI CONSERVENT LE VECTEUR $\vec{k}$ .

##### CAS PARTICULIER DES FONCTIONS D'ONDE DEGENEREEES

Dans ce cas, l'opération de symétrie ne fait pas sortir  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  de son sous-espace. Si l'état  $\vec{k}$  est non dégénéré, l'opération se réduit à l'identité (à une phase près). Si l'état  $\vec{k}$  est dégénéré - par exemple le point  $\Gamma_{12}$  (de dégénérescence 2) ou  $R_{25}$ , (de dégénérescence 3) (SCHMITT 1976) - le calcul APW ne fournit qu'une seule fonction d'onde  $\Psi_1$ , et il faut reconstituer les autres fonctions d'onde orthogonales  $\Psi_2, \Psi_3, \dots$  du sous-espace correspondant.

Pour une dégénérescence d'ordre 2, on voit que la fonction  $\Psi_2$  suivante satisfait la condition ci-dessus :

$$\Psi_2 = (|\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle|^2 - |\langle \Psi_1 | \mathcal{R} \Psi_1 \rangle|^2)^{-1/2} (\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle \mathcal{R} \Psi_1 - \langle \Psi_1 | \mathcal{R} \Psi_1 \rangle \Psi_1) \quad (\text{A-12})$$

où  $\mathcal{R}$  est choisi de manière à ce que  $|\langle \Psi_1 | \mathcal{R} \Psi_1 \rangle|^2$  soit différent de  $|\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle|^2$ .

Pour une dégénérescence d'ordre 3, il faut déterminer une troisième fonction  $\Psi_3$  par la relation suivante :

$$\Psi_3 = (|\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle|^2 - |\langle \Psi_1 | \mathcal{R}' \Psi_1 \rangle|^2 - |\langle \Psi_2 | \mathcal{R}' \Psi_1 \rangle|^2)^{-1/2} \times \quad (\text{A-13})$$

$$\times (\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle \mathcal{R}' \Psi_1 - \langle \Psi_1 | \mathcal{R}' \Psi_1 \rangle \Psi_1 - \langle \Psi_2 | \mathcal{R}' \Psi_1 \rangle \Psi_2)$$

où  $\mathcal{R}'$  est choisi de manière à ce que  $|\langle \Psi_1 | \mathcal{R}' \Psi_1 \rangle|^2 + |\langle \Psi_2 | \mathcal{R}' \Psi_1 \rangle|^2$  soit différent de  $|\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle|^2$ .

A partir de ces nouvelles fonctions  $\Psi_2, \Psi_3$ , on peut effectuer des opérations de symétrie qui modifient le vecteur  $\vec{k}$  : on retombe dans le cas A-1 et A-2.



A P P E N D I C E    B

EFFETS DE LA SYMÉTRIE CUBIQUE SUR LES COEFFICIENTS

DE DÉVELOPPEMENT D'UNE FONCTION D'ONDE

On considère une fonction  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  dont le développement angulaire dans la base cubique (éq. III-19 de la première partie) s'écrit :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\lambda, \alpha, m} d_{\lambda, \Gamma_{\alpha}}^m(\vec{k}) \gamma_{\lambda, \Gamma_{\alpha}}^m(\vec{r}) \quad (B-1)$$

les  $\Gamma_{\alpha}$  étant les représentations unitaires irréductibles inéquivalentes du groupe ponctuel  $O_h$  associées à chaque caractère électronique ( $\Gamma_{\alpha} = e_g, t_{2g}$  pour des électrons d ( $\lambda=2$ ),  $\Gamma_{\alpha} = a_{2u}, t_{1u}, t_{2u}$  pour des électrons f ( $\lambda=3$ )).

Pour chaque opération de symétrie  $\mathcal{R}$  du groupe  $O_h$ , les coefficients  $d_{\lambda, \Gamma_{\alpha}}^m(\vec{k})$  se transforment selon les éléments de matrice  $\langle i | \Gamma_{\alpha}(\mathcal{R}) | j \rangle$  de la représentation correspondante  $\Gamma_{\alpha}$  :

$$d_{\lambda, \Gamma_{\alpha}}^m(\mathcal{R}\vec{k}) = \sum_j \langle m | \Gamma_{\alpha}(\mathcal{R}) | j \rangle d_{\lambda, \Gamma_{\alpha}}^j(\vec{k}) \quad (B-2)$$

On veut évaluer une somme du type :

$$\sum_{\mathcal{R} \in O_h} d_{\lambda, \Gamma_{\alpha}}^{m*}(\mathcal{R}\vec{k}) d_{\lambda', \Gamma_{\alpha'}}^{m'}(\mathcal{R}\vec{k}) = \sum_{ij} d_{\lambda, \Gamma_{\alpha}}^{i*}(\vec{k}) d_{\lambda', \Gamma_{\alpha'}}^j(\vec{k}) \times \left[ \sum_{\mathcal{R}} \langle m | \Gamma_{\alpha}(\mathcal{R}) | i \rangle^* \langle m' | \Gamma_{\alpha'}(\mathcal{R}) | j \rangle \right] \quad (B-3)$$

La règle d'orthogonalité des représentations  $\Gamma_{\alpha}$  implique que le crochet de l'équation B-3 est égal à  $\frac{g}{m_{\alpha}} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{mm'} \delta_{ij}$ ,  $g = 48$  étant l'ordre du

groupe  $O_h$  et  $m_\alpha$  celui de la représentation  $\Gamma_\alpha$  (2 pour  $e_g$ , 3 pour  $t_{2g}$ ...). La somme B-3 s'écrit donc (dans le cas  $\lambda=\lambda'$ ) :

$$\frac{g}{m_\alpha} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{mm'} \sum_i \left| d_{\lambda, \Gamma_\alpha}^i(\vec{k}) \right|^2 = \frac{g}{m_\alpha} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{mm'} n_{\lambda, \Gamma_\alpha}(\vec{k}) \quad (B-4)$$

où  $n_{\lambda, \Gamma_\alpha}(\vec{k})$  est le nombre d'électrons de caractère  $\lambda$  et de symétrie  $\Gamma_\alpha$  correspondant à la fonction d'onde  $\Psi_{\vec{k}}(\hat{r})$ .

Si l'on tient compte du fait que pour un vecteur  $\vec{k}$  donné, il y a  $\frac{g}{m_{\vec{k}}}$  opérations  $\mathcal{R}$  qui laissent  $\vec{k}$  invariant, on obtient la relation

cherchée :

$$\sum_{\vec{k}' \in \vec{k}^*} d_{\lambda, \Gamma_\alpha}^{m*}(\vec{k}') d_{\lambda, \Gamma_\alpha}^m(\vec{k}') = \frac{1}{m_\alpha} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{mm'} \frac{g}{m_{\vec{k}}} n_{\lambda, \Gamma_\alpha}(\vec{k}) \quad (B-5)$$

Seules subsistent donc des sommations de termes du type  $|d_{\lambda, \Gamma_\alpha}^m(\vec{k}')|^2$  (cf. éq. III-33 de la première partie), ou  $d_{\lambda, \Gamma_\alpha}^m(\vec{k}') d_{\lambda, \Gamma_\alpha}^m(\vec{k}')$ .

A P P E N D I C E C

ÉLÉMENT DE MATRICE DE L'INTERACTION COULOMBIENNE

ENTRE 2 DÉTERMINANTS DE SLATER

Dans le calcul de l'élément de matrice  $\mathcal{H}_{M_J, M_J'}^{\lambda, \Gamma} \Big|_{\nu\nu'}$  de l'interaction coulombienne 4f-bande de conduction (section III-3-2 de la première partie) :

$$\mathcal{H}_{M_J, M_J'}^{\lambda, \Gamma} \Big|_{\nu\nu'} = \langle \bar{\Delta}_\nu | \frac{e^2}{r_{12}} | \bar{\Delta}_{\nu'} \rangle \quad (C-1)$$

deux cas peuvent se présenter :

1 - les deux déterminants de Slater  $\bar{\Delta}_\nu$  et  $\bar{\Delta}_{\nu'}$ , (éq. III-46) sont identiques, à un nombre  $\mathcal{P}$  de permutations près ; alors :

$$\mathcal{H}_{M_J, M_J'}^{\lambda, \Gamma} \Big|_{\nu\nu'} = (-)^{\mathcal{P}} \sum_{p, \sigma} \sum_{i=1}^n \left[ I_{\text{dir}}(i\nu i\nu', \lambda \Gamma p \sigma) - I_{\text{ech}}(i\nu i\nu', \lambda \Gamma p \sigma) \right] \quad (C-2)$$

2 - les deux déterminants ne diffèrent que d'une spinorbitale  $\varphi_i^\nu \neq \varphi_{i'}^{\nu'}$ , un nombre  $\mathcal{P}$  de permutations étant nécessaire pour les placer dans la même position dans  $\bar{\Delta}_\nu$  et  $\bar{\Delta}_{\nu'}$  ; alors :

$$\mathcal{H}_{M_J, M_J'}^{\lambda, \Gamma} \Big|_{\nu\nu'} = (-)^{\mathcal{P}} \sum_{p, \sigma} \left[ I_{\text{dir}}(i\nu i'\nu', \lambda \Gamma p \sigma) - I_{\text{ech}}(i\nu i'\nu', \lambda \Gamma p \sigma) \right] \quad (C-3)$$

Les parties directes (éq. III-48) et d'échange (éq. III-49) s'écrivent respectivement, selon les notations de la section III-3-2 (première partie):

$$\begin{aligned}
 I_{\text{dir}}(i\nu i'\nu', \lambda \Gamma p \sigma) &= \int \left| \Psi_{4f}^{\text{rad}}(1) \right|^2 \psi_i^{\nu*}(1) \psi_{i'}^{\nu'}(1) \frac{e^2}{r_{12}} \left| \Psi_{\lambda, \Gamma}^{\text{p}, \sigma}(2) \right|^2 d1 d2 \\
 &= 7e^2(2\lambda + 1) \sum_{LM} (-1)^M F_{\lambda\lambda}^L \begin{pmatrix} L & 3 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & \lambda & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 &\quad \times \left[ (-1)^{m_{i\nu}^+} X_{i\nu}^{+*} X_{i', \nu'}^+, \begin{pmatrix} L & 3 & 3 \\ M & -m_{i\nu}^+ & m_{i', \nu'}^+ \end{pmatrix} \right. \\
 &\quad \left. + (-1)^{m_{i\nu}^-} X_{i\nu}^{-*} X_{i', \nu'}^-, \begin{pmatrix} L & 3 & 3 \\ M & -m_{i\nu}^- & m_{i', \nu'}^- \end{pmatrix} \right] \\
 &\quad \times \sum_{\mu} (-1)^{\mu} B_{\lambda, \Gamma}^{\text{p}, \mu*} B_{\lambda, \Gamma}^{\text{p}, \mu+M} \begin{pmatrix} L & \lambda & \lambda \\ M & \mu & -\mu-M \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{C-4}$$

$$\begin{aligned}
 I_{\text{éch}}(i\nu i'\nu', \lambda \Gamma p \sigma) &= \int \Psi_{4f}^{\text{rad}}(1) \psi_i^{\nu*}(1) \Psi_{4f}^{\text{rad}}(2) \psi_{i'}^{\nu'}(2) \frac{e^2}{r_{12}} \\
 &\quad \times \Psi_{\lambda, \Gamma}^{\text{p}, \sigma}(1) \Psi_{\lambda, \Gamma}^{\text{p}, \sigma*}(2) d1 d2 \\
 &= 7e^2(2\lambda + 1) \sum_{1M} G_{\lambda\lambda}^1 \left| \begin{pmatrix} 1 & 3 & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right|^2 (-1)^{m_{i\nu}^{\sigma} + m_{i', \nu'}^{\sigma}} X_{i\nu}^{\sigma*} X_{i', \nu'}^{\sigma} \\
 &\quad \times \sum_{\mu\mu'} B_{\lambda, \Gamma}^{\text{p}, \mu*} B_{\lambda, \Gamma}^{\text{p}, \mu'} \begin{pmatrix} 1 & 3 & \lambda \\ M & -m_{i', \nu'}^{\sigma} & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 3 & \lambda \\ M & -m_{i\nu}^{\sigma} & \mu' \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{C-5}$$

A P P E N D I C E D

RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DE MOUVEMENT

DES SUSCEPTIBILITÉS GÉNÉRALISÉES

Il s'agit de résoudre l'équation de mouvement III-14 de la 2e partie, où :

$$A = L_{mn}(i) \quad (D-1)$$

$$B = S_{\beta}(j) \quad (D-2)$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \quad (D-3)$$

$\mathcal{H}_1$  et  $\mathcal{H}_2$  étant les Hamiltoniens à un ion (éq. III-4) et à 2 ions (éq. III-2). Les commutateurs de A avec les différentes parties de  $\mathcal{H}$  s'écrivent, en utilisant l'approximation des phases aléatoires (RPA) (éq. III-15) :

$$[A, \mathcal{H}_1] = (\omega_n - \omega_m) L_{mn}(i) \quad (D-4)$$

$$[A, \mathcal{H}_2(S_z - S_{z'})] = -2 \sum_1 J(il)(f_m - f_n) S_{znm} \sum_{pq} S_{zpq} L_{pq}(1) \quad (D-5)$$

$$[A, \mathcal{H}_2(S_+ - S_-)] = - \sum_1 J(il)(f_m - f_n) S_{+nm} \sum_{pq} S_{-pq} L_{pq}(1) + (+ \leftrightarrow -) \quad (D-6)$$

$$[A, \mathcal{H}_2(Q_0 - Q_0')] = -2 \sum_1 K_1(il)(f_m - f_n) Q_{0nm} \sum_{pq} Q_{0pq} L_{pq}(1) \quad (D-7)$$

$$[A, \mathcal{H}_2(Q_2 - Q_2')] = - \frac{1}{2} \sum_1 (3K_1(il) - \frac{1}{4}K_2(il))(f_m - f_n) Q_{2nm} \sum_{pq} Q_{2pq} L_{pq}(1) + (2 \leftrightarrow -2) \quad (D-8)$$

$$[A, \mathcal{H}_2(Q_2 - Q_{-2})] = - \frac{1}{2} \sum_1 (3K_1(il) + \frac{1}{4}K_2(il))(f_m - f_n) Q_{2nm} \sum_{pq} Q_{-2pq} L_{pq}(1) + (2 \leftrightarrow -2) \quad (D-9)$$

$$[A, \mathcal{H}_2(Q_1 - Q_{-1})] = - \sum_1 K_2(il)(f_m - f_n) Q_{1nm} \sum_{pq} Q_{-1pq} L_{pq}(1) + (1 \leftrightarrow -1) \quad (D-10)$$

La valeur moyenne du commutateur de A et B s'écrit :

$$\langle [A, B] \rangle = \delta_{ij} (f_m - f_n) S_{\beta nm} \quad (D-11)$$

L'équation de mouvement devient alors, pour  $\hat{G}^\beta(mn, ij, \omega)$  :

$$\begin{aligned} \omega \hat{G}^\beta(mn, ij, \omega) &= \delta_{ij} (f_m - f_n) S_{\beta nm} + (\omega_n - \omega_m) \hat{G}^\beta(mn, ij, \omega) \\ &- 2 \sum_l J(il) (f_m - f_n) S_{znm} \sum_{pq} S_{zpq} \hat{G}^\beta(pq, lj, \omega) \\ &- \sum_l J(il) (f_m - f_n) S_{+nm} \sum_{pq} S_{-pq} \hat{G}^\beta(pq, lj, \omega) + (+ \leftrightarrow -) \quad (D-12) \\ &- 2 \sum_l K_1(il) (f_m - f_n) Q_{0nm} \sum_{pq} Q_{0pq} \hat{G}^\beta(pq, lj, \omega) \\ &- \frac{1}{2} \sum_l (3K_1(il) - \frac{1}{4} K_2(il)) (f_m - f_n) Q_{2nm} \sum_{pq} Q_{2pq} \hat{G}^\beta(pq, lj, \omega) + (2 \leftrightarrow -2) \\ &- \frac{1}{2} \sum_l (3K_1(il) + \frac{1}{4} K_2(il)) (f_m - f_n) Q_{2nm} \sum_{pq} Q_{-2pq} \hat{G}^\beta(pq, lj, \omega) + (2 \leftrightarrow -2) \\ &- \sum_l K_2(il) (f_m - f_n) Q_{1nm} \sum_{pq} Q_{-1pq} \hat{G}^\beta(pq, lj, \omega) + (1 \leftrightarrow -1) \end{aligned}$$

On multiplie toute cette expression D-12 par  $S_{\alpha mn} / (\omega - \omega_n + \omega_m)$ , on somme sur m et n, on effectue une transformation de Fourier et on obtient, en utilisant les susceptibilités à un ion (éq. III-16, 17, 18), l'expression de la susceptibilité généralisée magnétique  $G^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega)$  ( $\alpha, \beta = z, +, -$ ) :

$$\begin{aligned} G^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) &= g^{\alpha\beta}(\omega) - 2J(\vec{q}) g^{\alpha z}(\omega) G^{z\beta}(\vec{q}, \omega) \\ &- J(\vec{q}) \left[ g^{\alpha+} g^{-\beta} + g^{\alpha-} g^{+\beta} \right] \\ &- 2K_1(\vec{q}) \tilde{g}^{\alpha 0} \tilde{G}^{0\beta} \\ &- \frac{1}{2} (3K_1(\vec{q}) - \frac{1}{4} K_2(\vec{q})) \left[ \tilde{g}^{\alpha 2} \tilde{G}^{2\beta} + \tilde{g}^{\alpha -2} \tilde{G}^{-2\beta} \right] \\ &- \frac{1}{2} (3K_1(\vec{q}) + \frac{1}{4} K_2(\vec{q})) \left[ \tilde{g}^{\alpha 2} \tilde{G}^{-2\beta} + \tilde{g}^{\alpha -2} \tilde{G}^{2\beta} \right] \\ &- K_2(\vec{q}) \left[ \tilde{g}^{\alpha 1} \tilde{G}^{-1\beta} + \tilde{g}^{\alpha -1} \tilde{G}^{1\beta} \right] \quad (D-13) \end{aligned}$$

De même, en appliquant le même processus à  $Q_{\gamma mn}$ , on obtient la susceptibilité généralisée mixte  $\tilde{G}^{\gamma\beta}(\vec{q}, \omega)$  ( $\gamma = 0, \pm 1, \pm 2$ ) :

$$\begin{aligned}
 \tilde{G}^{\gamma\beta}(\vec{q}, \omega) &= \tilde{g}^{\gamma\beta}(\omega) - 2J(\vec{q}) \tilde{g}^{\gamma z} G^{z\beta}(\vec{q}, \omega) \\
 &- J(\vec{q}) \left[ \tilde{g}^{\gamma+} G^{-\beta} + \tilde{g}^{\gamma-} G^{+\beta} \right] \\
 &- 2K_1(\vec{q}) \tilde{g}^{\gamma 0} \tilde{G}^{0\beta} \\
 &- \frac{1}{2} (3K_1(\vec{q}) - \frac{1}{4}K_2(\vec{q})) \left[ \tilde{g}^{\gamma 2} \tilde{G}^{2\beta} + \tilde{g}^{\gamma-2} \tilde{G}^{-2\beta} \right] \\
 &- \frac{1}{2} (3K_1(\vec{q}) + \frac{1}{4}K_2(\vec{q})) \left[ \tilde{g}^{\gamma 2} \tilde{G}^{-2\beta} + \tilde{g}^{\gamma-2} \tilde{G}^{2\beta} \right] \\
 &- K_2(\vec{q}) \left[ \tilde{g}^{\gamma 1} \tilde{G}^{-1\beta} + \tilde{g}^{\gamma-1} \tilde{G}^{1\beta} \right]
 \end{aligned} \tag{D-14}$$

Les règles de sélection sur les éléments de matrice entre niveaux (section III-1-2 de la 2e partie) fournissent les seules susceptibilités à un ion non nulles :

$$\begin{aligned}
 g^{zz}(\omega) ; \quad \tilde{g}^{z0}(\omega) = \tilde{g}^{0z}(\omega) ; \quad \tilde{g}^{00}(\omega) ; \quad g^{+-}(\omega) ; \quad \tilde{g}^{1-}(\omega) = \tilde{g}^{+-1}(\omega) ; \\
 \tilde{g}^{1-1}(\omega) ; \quad g^{-+}(\omega) ; \quad \tilde{g}^{-1+}(\omega) = \tilde{g}^{-1}(\omega) ; \quad \tilde{g}^{-11}(\omega) .
 \end{aligned}$$

Les fonctions  $\tilde{g}^{22}(\omega)$  etc... existent mais n'interviennent pas dans l'expression des  $G^{zz}$ ,  $G^{+-}$  et  $G^{-+}$ , les seules utiles ici.

Les seules équations D-13 et D-14 qui nous intéressent constituent ainsi le système d'équations linéaires couplées suivant :

$$G^{zz} = g^{zz} - 2J(\vec{q})g^{zz} G^{zz} - 2K_1(\vec{q})\tilde{g}^{z0} \tilde{G}^{0z} \tag{D-15}$$

$$G^{+-} = g^{+-} - J(\vec{q})g^{+-} G^{+-} - K_2(\vec{q})\tilde{g}^{+-1} \tilde{G}^{1-} \tag{D-16}$$

$$G^{-+} = g^{-+} - J(\vec{q})g^{-+} G^{-+} - K_2(\vec{q})\tilde{g}^{-1} \tilde{G}^{-1+} \tag{D-17}$$

$$\tilde{G}^{0z} = \tilde{g}^{0z} - 2J(\vec{q})\tilde{g}^{0z} G^{zz} - 2K_1(\vec{q})\tilde{g}^{00} \tilde{G}^{0z} \tag{D-18}$$

$$\tilde{G}^{1-} = \tilde{g}^{1-} - J(\vec{q})\tilde{g}^{1-} G^{+-} - K_2(\vec{q})\tilde{g}^{1-1} \tilde{G}^{1-} \tag{D-19}$$

$$\tilde{G}^{-1+} = \tilde{g}^{-1+} - J(\vec{q})\tilde{g}^{-1+} G^{-+} - K_2(\vec{q})\tilde{g}^{-11} \tilde{G}^{-1+} \tag{D-20}$$

La résolution des équations D-15 et D-18 conduit alors à l'expression de  $G^{zz}$  (éq. III-19), celle des équations D-16 et D-19 à  $G^{+-}$  et celle des équations D-17 et D-20 à  $G^{-+}$  (éq. III-20).



A P P E N D I C E E

CALCUL DE PERTURBATION AU 3<sup>E</sup> ORDRE

(CHAMP MAGNÉTIQUE APPLIQUÉ SELON UN AXE QUATERNAIRE)

On définit d'abord les valeurs propres  $E_i$  et vecteurs propres  $|Oik\rangle$  correspondant à l'Hamiltonien  $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{cc}$  (voir section IV-1 de la 2<sup>e</sup> partie) :

$$\mathcal{H}_0 |Oik\rangle = E_i |Oik\rangle \quad (E-1)$$

Dans chaque sous-espace  $\mathcal{E}_i$ , les  $|Oik\rangle$  sont choisis de manière à diagonaliser soit la perturbation au 1<sup>er</sup> ordre  $\mathcal{H}_1$  (éq. IV-12) :

$$\langle Oik | J_z |Oik'\rangle = J_{ik,ik} \delta_{kk'} \quad (E-2)$$

soit l'expression  $\mathcal{H}_2 + \sum_{\substack{j \neq i \\ 1}} \frac{\mathcal{H}_1 |Oj1\rangle \langle Oj1| \mathcal{H}_1}{E_i - E_j}$ , si tous les  $J_{ik,ik}$  sont nuls.

Cette condition est automatiquement satisfaite en adoptant la forme suivante pour le développement de chaque  $|Oik\rangle$  sur la base des  $|M_J\rangle$  (LEA 1962) :

$$|Oik\rangle = \langle M_J^{ik} |Oik\rangle |M_J^{ik}\rangle + \langle M_J^{ik} - 4 |Oik\rangle |M_J^{ik} - 4\rangle + \langle M_J^{ik} - 8 |Oik\rangle |M_J^{ik} - 8\rangle + \dots \quad (E-3)$$

Si l'on pose :

$$\langle Oik | J_z |Oj1\rangle = J_{ik,j1} \quad (E-4)$$

$$\langle Oik | O_2^0 |Oj1\rangle = Q_{ik,j1} \quad (E-5)$$

la formulation (E-3) entraîne certaines identités qui seront utiles par la suite pour simplifier les expressions ; entre autres :

$$\sum_k J_{ik,ik} Q_{ik,ik} \equiv 0 \quad \text{pour tout } i \quad (\text{E-6})$$

$$\sum_{k,l} J_{ik,jl} Q_{jl,ik} \equiv 0 \quad \text{pour toutes valeurs de } i \neq j \quad (\text{E-7})$$

$$J_{ik,jl} J_{jl,ik'} = |J_{ik,jl}|^2 \delta_{kk'} \quad (\text{E-8})$$

$$J_{ik,jl} Q_{jl,ik'} = J_{ik,jl} Q_{jl,ik} \delta_{kk'} \quad (\text{E-9})$$

En présence d'un champ H tel que  $g_J \mu_B H$  soit petit devant  $k_B T$ , on peut développer les valeurs propres perturbées  $E_{ik}$  et les vecteurs propres perturbés  $|ik\rangle$  en puissances de H :

$$E_{ik} = E_i + H E_{ik}^{(1)} + H^2 E_{ik}^{(2)} + H^3 E_{ik}^{(3)} + \dots \quad (\text{E-10})$$

$$|ik\rangle = |0ik\rangle + H |1ik\rangle + H^2 |2ik\rangle + H^3 |3ik\rangle \dots \quad (\text{E-11})$$

avec les conditions supplémentaires :

$$\langle 0ik | n ik \rangle = 0 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{E-12})$$

A partir de l'équation de Schrödinger appliquée à l'Hamiltonien total  $\mathcal{H}$  (éq. IV-3) :

$$\mathcal{H} |ik\rangle = E_{ik} |ik\rangle \quad (\text{E-13})$$

et par identification successive des termes en H,  $H^2$ ,  $H^3$ , ... on obtient les expressions des  $E_{ik}^{(n)}$  et  $|nik\rangle$  faisant intervenir les éléments de matrice (E-4) et (E-5).

La population  $f_{ik}$  du niveau  $|ik\rangle$ , d'après la statistique de Boltzman, s'écrit :

$$f_{ik} = \frac{e^{-\beta E_{ik}}}{\sum_{i,k} e^{-\beta E_{ik}}} \quad (\text{E-14})$$

$$\text{avec } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (\text{E-15})$$

et se développe aussi en puissances de H

$$f_{ik} = f_i + H f_{ik}^{(1)} + H^2 f_{ik}^{(2)} \dots \quad (E-16)$$

On peut maintenant calculer les valeurs moyennes des opérateurs  $J_z$  et  $O_2^0$  :

$$\langle J_z \rangle = \sum_{i,k} \frac{\langle ik | J_z | ik \rangle f_{ik}}{\langle ik | ik \rangle} \quad (E-17)$$

$$\langle O_2^0 \rangle = \sum_{i,k} \frac{\langle ik | O_2^0 | ik \rangle f_{ik}}{\langle ik | ik \rangle} \quad (E-18)$$

ce qui permet, en développant ces expressions en puissances de H et en identifiant avec les équations IV-10 et 11, d'obtenir les formules recherchées pour les susceptibilités magnétiques du 1er ordre  $\chi_M^{(1)}$  et du 3e ordre  $\chi_M^{(3)}$  et la susceptibilité quadrupolaire  $\chi_Q^{(2)}$  (éq. IV-15, 16, 17). Les expressions des susceptibilités  $\chi_0$ ,  $\chi_2$ ,  $\chi_2^{(2)}$  et  $\chi_0^{(3)}$  sont les suivantes :

$$\chi_0 = g_J^2 \mu_B^2 \sum_{i,k} f_i \left( -2 \sum_{j \neq i, l} \frac{|J_{ik, j l}|^2}{E_i - E_j} + \frac{1}{k_B T} |J_{ik, ik}|^2 \right) \quad (E-19)$$

$$\chi_2 = \sum_{i,k} f_i \left( -2 \sum_{j \neq i, l} \frac{|Q_{ik, j l}|^2}{E_i - E_j} + \frac{1}{k_B T} |Q_{ik, ik}|^2 \right) \quad (E-20)$$

$$\chi_2^{(2)} = g_J^2 \mu_B^2 \sum_{i,k} f_i \left[ \sum_{j \neq i, l} \sum_{j' \neq i, l'} \right] \quad (E-21)$$

$$\frac{J_{ik, j l} Q_{j l, j' l'} J_{j' l', ik} + 2 Q_{ik, j l} J_{j l, j' l'} J_{j' l', ik}}{(E_i - E_j)(E_i - E_{j'})}$$

$$- \sum_{j \neq i, l} \frac{|J_{ik, j l}|^2 Q_{ik, ik} + 2 Q_{ik, j l} J_{j l, ik} J_{ik, ik}}{(E_i - E_j)} \cdot \left( \frac{1}{E_i - E_j} + \frac{1}{k_B T} \right)$$

$$+ \frac{1}{2(k_B T)^2} |J_{ik, ik}|^2 \cdot Q_{ik, ik} \left. \right]$$

$$\chi_o^{(3)} = -\frac{1}{2k_B T} (\chi_o)^2 + g_{J^4}^4 \sum_{i,k} f_i. \quad (E-22)$$

$$\begin{aligned} & \times \left[ \sum_{\substack{j \neq i, l \\ j' \neq i, l' \\ j'' \neq i, l''}} \frac{J_{ik,jl} J_{jl,j'l'} J_{j'l',j'',l''} J_{j''l'',ik}}{(E_i - E_j)(E_i - E_{j'}) (E_i - E_{j''})} \right. \\ & + 2 \sum_{\substack{j \neq i, l \\ j' \neq i, l'}} \frac{|J_{ik,jl}|^2 |J_{ik,j'l'}|^2 + 2J_{ik,jl} J_{jl,j'l'} J_{j'l',ik} J_{ik,ik}}{(E_i - E_j)(E_i - E_{j'})} \\ & \times \left( \frac{2}{E_i - E_j} + \frac{1}{k_B T} \right) - 2 \sum_{j \neq i, l} \frac{|J_{ik,ik}|^2 |J_{ik,jl}|^2}{(E_i - E_j)} \\ & \left. \times \left( \frac{2}{(E_i - E_j)^2} + \frac{2}{(E_i - E_j) k_B T} + \frac{1}{k_B^2 T^2} \right) + \frac{1}{6k_B^3 T^3} |J_{ik,ik}|^4 \right] \end{aligned}$$

A P P E N D I C E F

CALCUL DE PERTURBATION AU 3<sup>E</sup> ORDRE

(CHAMP MAGNÉTIQUE APPLIQUÉ SELON UN AXE TERNAIRE)

On suppose que le champ magnétique  $\vec{H}$  est appliqué selon l'axe ternaire [111] du cristal cubique. Les seules valeurs moyennes non nulles sont alors :

$$\langle J_x \rangle = \langle J_y \rangle = \langle J_z \rangle \quad (F-1)$$

et

$$\langle P_{xy} \rangle = \langle P_{yz} \rangle = \langle P_{zx} \rangle \quad (F-2)$$

Il est alors plus commode d'effectuer une rotation du système d'axes de telle sorte que l'axe [111] soit le nouvel axe z. Dans ce nouveau système,

$$M' = g_J \mu_B \langle J_z \rangle' = \chi_M'^{(1)} H + \chi_M'^{(3)} H^3 \quad (F-3)$$

et

$$Q' = \langle O_2^0 \rangle' = \chi_Q'^{(2)} H^2 \quad (F-4)$$

sont les seules valeurs moyennes présentes, et les Hamiltoniens de perturbation (éq. IV-4, 6, 9 de la 2e partie) s'écrivent :

$$\mathcal{H}'_1 = -g_J \mu_B (1 + n \chi_M'^{(1)}) J_z H \quad (F-5)$$

$$\mathcal{H}'_2 = -\frac{G_2}{12} \chi_Q'^{(2)} O_2^0 H^2 \quad (F-6)$$

$$\mathcal{H}'_3 = -g_J \mu_B n \chi_M'^{(3)} J_z H^3 \quad (F-7)$$

Deux différences subsistent par rapport au cas du champ magnétique appliqué selon un axe quaternaire. D'abord  $G_1$  est remplacé ici par  $G_2/12$ , ce qui est cohérent avec la symétrie rhomboédrique et avec la relation I-6 concernant l'isotropie de l'Hamiltonien quadrupolaire. Ensuite les fonctions propres  $|Oik\rangle$  sont aussi modifiées par la rotation des axes et doivent diagonaliser  $\mathcal{H}'_1$ ; on adoptera ici un développement sur la base de  $|M_J\rangle$  adapté à la symétrie rhomboédrique :

$$\begin{aligned} |Oik\rangle' &= \langle M_J^{ik} | Oik \rangle' |M_J^{ik}\rangle + \langle M_J^{ik} - 3 | Oik \rangle' |M_J^{ik} - 3\rangle \\ &+ \langle M_J^{ik} - 6 | Oik \rangle' |M_J^{ik} - 6\rangle + \dots \end{aligned} \quad (F-8)$$

Tout le formalisme de l'appendice E est alors applicable et l'on aboutit aux expressions suivantes, dans le nouveau repère :

$$\chi_M^{(1)} = \frac{\chi_0}{1 - n \chi_0} \equiv \chi_M^{(1)} \quad (F-9)$$

$$\chi_Q^{(2)} = \frac{\chi_2^{(2)}}{(1 - n \chi_0)^2 (1 - \frac{G_2}{12} \chi_2^{(2)})} \quad (F-10)$$

$$\chi_M^{(3)} = \frac{\chi_0^{(3)}}{(1 - n \chi_0)^4} + \frac{G_2}{6} \frac{(\chi_2^{(2)})^2}{(1 - n \chi_0)^4 (1 - \frac{G_2}{12} \chi_2^{(2)})} \quad (F-11)$$

La relation (F-9) est évidente du fait de l'isotropie de la susceptibilité magnétique au 1er ordre en symétrie cubique. Par contre la valeur des susceptibilités  $\chi_2^{(2)}$ ,  $\chi_2'$  et  $\chi_0^{(3)}$  diffère de celle des expressions correspondantes de l'appendice E, bien que l'expression formelle des susceptibilités soit la même (éq. E-20, 21, 22), du fait des nouvelles fonctions d'onde  $|Oik\rangle'$  utilisées.

Enfin, pour le terme du 2e ordre, il faut revenir au système d'axes initial pour obtenir les susceptibilités quadrupolaires correspondant aux opérateurs  $P_{ij}$  :

$$\langle P_{ij} \rangle = \chi_{P_{ij}}^{(2)} H^2 = \frac{1}{6} \langle O_2^0 \rangle' = \frac{1}{6} \chi_Q^{(2)} H^2 \quad (F-12).$$

APPENDICE G

PRINCIPAUX PARAMÈTRES PHYSIQUES DU COMPOSÉ  $TmZn$

$a$ (Å)	3,516 (à 300 K)	$W$ (K)	1,2 (à $T > T_Q$ )
$T_c$ (K)	8,12	$x$	-0,31 (à $T > T_Q$ )
$T_Q$ (K)	8,55	$A_4^0 \langle r^4 \rangle$ (K)	-38 (à $T > T_Q$ )
$\theta_p$ (K)	$\sim 0$	$A_6^0 \langle r^6 \rangle$ (K)	-19,6 (à $T > T_Q$ )
$\frac{c}{a} - 1$	$-9 \cdot 10^{-3}$ (à 4,2 K)	$\theta^*$ (K)	8,1
$c_{11}^0 - c_{12}^0$ (K)	$1,51 \cdot 10^5$ (à 300 K)	$G_1$ (mK)	25
$c_{44}^0$ (K)	$1,64 \cdot 10^5$ (à 300 K)	$B_1$ (K)	-27
		$K_1$ (mK)	20
		$G_2$ (mK)	$\sim -70$ ?
		$B_2$ (K)	[14, 22]



R É F É R E N C E S

- ALEONARD R., MORIN P., PIERRE J. et SCHMITT D.  
J. Phys. F : Metal Phys., 6, 1361 (1976).
- ALEONARD R. et MORIN P.  
Phys. Rev. B, 19, 3868 (1979).
- BELAKHOVSKY M. et RAY D.K.  
Phys. Rev. B, 12, 3956 (1975).
- BELAKHOVSKY M., CHAPPERT J. et SCHMITT D.  
J. Phys. C : Sol. Stat. Phys., 10, L493 (1977).
- BESSIS N., BESSIS G. et DESCLAUX J.P.  
J. de Physique, 31, C4 -231 (1970)
- BIRGENEAU R.J.  
J. Phys. Chem. Solids, 33, 59 (1972).
- BLEANEY B. et STEVENS K.W.H.  
Rep. Progr. Phys., 16, 108 (1953).
- BOUCHERLE J.X.  
Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1977).
- BOWERS K.D. et OWEN J.  
Rep. Progr. Phys., 18, 304 (1955).
- BRUN T.O., LANDER G.H., PRICE D.L., FELCHER G.P. et REDDY J.F.  
Phys. Rev. B, 9, 248 (1974).
- BUCKMASTER H.A.  
Canadian J. of Phys., 40, 1670 (1962).

BUYERS W.J.L., HOLDEN T.M. et PERREAULT A.  
Phys. Rev. B, 11, 266 (1975).

CALLEN E. et CALLEN H.B.  
Phys. Rev. B, 139A, 455 (1965).

CHAMARD-BOIS R., ROSSAT-MIGNOD J., KNORR K. et DREXEL W.  
Sol. Stat. Commun., 13, 1549 (1973).

CHAMARD-BOIS R.  
Thèse d'Etat, Université de Grenoble, A.O. C.N.R.S. 9748 (1974).

CHIU-TSAO S.T., LEVY P.M. et PAULSON C.  
Phys. Rev. B, 12, 1819 (1975).

CHIU-TSAO S.T. et LEVY P.M.  
Phys. Rev. B, 13, 3046 (1976).

CHOW H.C.  
Phys. Rev. B, 7, 3404 (1973).

DEVINE R.A.B. et RAY D.K.  
Sol. Stat. Commun., 21, 941 (1977).

DIXON J.M. et DUPREE R.  
J. Phys. F : Metal Phys., 3, 118 (1973).

EAGLES D.M.  
Z. Physik B, 21, 171 (1975).

EDMONDS A.R.  
Angular momentum in quantum mechanics (Princeton, 1957).

ELLIOTT R.J. et STEVENS K.W.H.  
Proc. Roy. Soc., A218, 553 (1953).

ELLIOTT R.J., HARLEY R.T., HAYES W. et SMITH S.R.P.  
Proc. Roy. Soc. A328, 217 (1972).

EYRING H., WALTER J. et KIMBALL G.E.  
"Quantum chemistry", John Wiley and Sons, Inc., New York (1940).

FEDDERS P.A. et MYLES C.W.  
Phys. Rev. B, 19, 1331 (1979).

FERT A., ASOMOZA R., SANCHEZ D.H., SPANJAARD D. et FRIEDERICH A.  
Phys. Rev. B, 16, 5040 (1977a).

FERT A. et LEVY P.M.  
Phys. Rev. B, 16, 5052 (1977b).

FREEMAN A.J. et WATSON R.E.  
Phys. Rev., 127, 2058 (1962).

FREEMAN A.J. et DESCLAUX J.P.  
J. of Magnetism and Magn. Mat., 12, 11 (1979).

FURRER A.  
J. Phys. C : Sol. Stat. Phys., 8, 824 (1975).

GARG V.K. et VERMA M.P.  
Phys. Stat. Sol. (b), 82, 139 (1977).

GEHRING G.A. et GEHRING K.A.  
Rep. Progr. Phys., 38, 1 (1975).

DE GENNES P.G.  
J. Phys. Rad., 23, 510 (1962).

GIGNOUX D. et GIVORD F.  
Sol. Stat. Commun., 21, 499 (1977).

GIGNOUX D., NAÏT-SAADA A. et PERRIER DE LA BATHIE R.  
J. de Physique, 40, C5-188 (1979).

HALEY S.B. et ERDÖS P.  
Phys. Rev. B, 5, 1106 (1972).

HARLEY R.T., HAYES W. et SMITH S.R.P.  
J. Phys. C : Sol. Stat. Phys., 5, 1501 (1972).

HOENIG H.E., LINGNER C., BINNIG G. et KELLER J.  
J. Phys. F : Metal Phys., 7, 1747 (1977).

HOG J. et TOUBORG P.  
Phys. Rev. B, 14, 1209 (1976).

HUTCHINGS M.T.  
Sol. Stat. Phys., 16, 227 (1964).

IRKHIN Yu.P.

Soviet Phys., J.E.T.P., 23, 253 (1966).

KAHAN T.

Théorie des groupes en physique classique et quantique, Tome 3,  
(Dunod, Paris, 1972).

KATAOKA M. et KANAMORI J.

J. Phys. Soc. Japan, 32, 113 (1972).

KRAMERS H.B.

Proc. Amsterdam Acad. Sc., 32, 1176 (1929).

LEA K.R., LEASK M.J.M. et WOLF W.P.

J. Phys. Chem. Solids, 23, 1381 (1962);

LEVY P.M.

J. Phys. C : Sol. Stat. Phys., 6, 3545 (1973).

LEVY P.M.

J. Phys. C : Sol. Stat. Phys., 7, 2760 (1974).

LEVY P.M., MORIN P. et SCHMITT D.

Phys. Rev. Letters, 42, 1417 (1979).

LÜTHI B., MULLEN M.E., ANDRES K., BUCHER E. et MAITA J.P.

Phys. Rev. B, 8, 2639 (1973).

LÜTHI B.,

AIP Conf. Proc., 34, 7 (1976) (Ed. Becker J.J. et Lander G.H.).

MARSHALL W. et LOVESEY S.W.

Theory of thermal neutron scattering (Oxford, Clarendon Press, 1971).

MELCHER R.L., PYTTE E. et SCOTT B.A.

Phys. Rev. Letters, 31, 307 (1973).

MELCHER R.L.

Physical Acoustics, XII, 1, 1975, édité par Mason W.P. et Thurston R.N.  
(Academic, New York).

MESSIAH A.

Mécanique Quantique, tome 2 (Dunod, Paris, 1964).

MICNAS R.

J. Phys. C : Sol. Stat. Phys., 9, 3307 (1976).

MORAN T.J., THOMAS R.L., LEVY P.M. et CHEN H.H.

Phys. Rev. B, 7, 3238 (1973).

MORIN P., PIERRE J. et CHAUSSY J.

Phys. Stat. Sol. (a), 24, 425 (1974a).

MORIN P., PIERRE J., ROSSAT-MIGNOD J., KNORR K. et DREXEL W.

Phys. Rev. B, 9, 4932 (1974b).

MORIN P.

Thèse d'Etat, Université de Grenoble, A.O. C.N.R.S. 9323 (1975a).

MORIN P. et de COMBARIEU R.

Sol. Stat. Commun., 17, 975 (1975b).

MORIN P., PIERRE J., SCHMITT D. et DREXEL W.

J. de Physique, 37, 611 (1976).

MORIN P., ROUCHY J. et du TREMOLET de LACHEISSERIE E.

Phys. Rev. B, 16, 3182 (1977).

MORIN P., PIERRE J., SCHMITT D. et MURANI A.P.

Sol. Stat. Commun., 25, 265 (1978a).

MORIN P., ROUCHY J. et SCHMITT D.

Phys. Rev. B, 17, 3684 (1978b).

MORIN P. et SCHMITT D.

J. Phys. F : Metal Phys., 8, 951 (1978c).

MORIN P., SCHMITT D. et du TREMOLET de LACHEISSERIE E.

Phys. Letters, 69A, 217 (1978d).

MORIN P., ROUCHY J., SCHMITT D. et du TREMOLET de LACHEISSERIE E.

Proc. of the "Conférence sur les Terres rares à l'état métallique",  
J. de Physique, 40, C5-101 (1979).

MULLEN M.E., LÜTHI B., WANG P.S., BUCHER E., LONGINOTTI L.D., MAÏTA J.P.  
et OTT H.R.

Phys. Rev. B, 10, 186 (1974).

OTT H.R. et LÜTHI B.

Phys. Rev. Letters, 36, 600 (1976).

PAGE J.H. et ROSENBERG H.M.

J. Phys. C : Sol. Stat. Phys., 10, 1817 (1977).

PIERRE J., SCHMITT D., MORIN P. et HENNION B.

J. Phys. F : Metal Phys., 7, 1965 (1977).

PIERRE J.

Communication privée (1979).

POLDER D.

Physica, 9, 709 (1942).

PURWINS H.G.

Ann. Phys., 7, 329 (1972).

RAINFORD B., TURBERFIELD K.C., BUSCH G. et VOGT O.

J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.), 1, 679 (1968).

RAO V.U.S. et WALLACE W.E.

Phys. Rev. B, 2, 4613 (1970).

SABLIK M.J. et WANG Y.L.

J. Appl. Phys., 49, 1419 (1978).

SABLIK M.J. et WANG Y.L.

Phys. Rev. B, 19, 2729 (1979).

SANDERCOCK J.R., PALMER S.B., ELLIOTT R.J., HAYES W., SMITH S.R.P. et  
YOUNG A.P.

J. Phys. C : Sol. Stat. Phys., 5, 3126 (1972).

SCHMITT D., PIERRE J. et BELAKHOVSKY M.

J. Phys. F : Metal Phys., 6, 789 (1976).

SCHMITT D., MORIN P. et PIERRE J.

Phys. Rev. B, 15, 1698 (1977).

SCHMIT D., MORIN P. et PIERRE J.

J. of Magnetism and Magn. Mat., 8, 249 (1978).

SCHMITT D.

J. Phys. F : Metal Phys., 9 (1979a).

SCHMITT D.

J. Phys. F : Metal Phys., 9, (1979b).

SIERRO J., BUCHER E., LONGINOTTI L.D., TAKAYAMA H. et FULDE P.  
Sol. Stat. Commun., 17, 79 (1975).

SIVARDIERE J.

J. of Magnetism and Magn. Mat., 1, 23 (1975).

SLATER J.C.

Quantum theory of molecules and solids, Vol. I, p. 366, McGraw Hill  
Book Compagny, New York (1963).

STEVENS K.W.H.

Proc. Phys. Soc.,A, 65, 209 (1952).

SUGAWARA K.

J. Phys. Soc. Japan, 42, 1154 (1977).

TANNOUS C., RAY D.K. et BELAKHOVSKY M.

J. Phys. F : Metal Phys., 6, 2091 (1976).

TAYLOR K.N.R.

Adv. in Phys., 20, 551 (1971).

TEITELBAUM H.H. et LEVY P.M.

Phys. Rev. B, 14, 3058 (1976).

TELLENBACH U.

Progress Report II 75, ETHZ Würenlingen, Suisse (1975a).

TELLENBACH U., FURRER A. et MILLHOUSE A.H.

J. Phys. C : Sol. Stat. Phys., 8, 3833 (1975b).

TRAMMEL G.T.

Phys. Rev., 92, 1387 (1953).

du TREMOLET de LACHEISSERIE E.

Rev. Phys. Appl., 10, 169 (1975).

du TREMOLET de LACHEISSERIE E., MORIN P. et ROUCHY J.

Ann. Phys., 3, 479 (1978).

VAN VLECK J.H.

Phys. Rev., 41, 208 (1932a).

VAN VLECK J.H.

The theory of electric and magnetic susceptibilities (Oxford University Press, 1932b).

VAN VLECK J.H.

J. Chem. Phys., 7, 72 (1939).

WILLIAMS G. et HIRST L.

Phys. Rev., 185, 407 (1969).

## TABLE DES MATIÈRES

Pages

### INTRODUCTION

1

## PREMIÈRE PARTIE : CHAMP CRISTALLIN DANS LES COMPOSÉS

### CUBIQUES DE TERRES RARES

#### CHAPITRE I : L'HAMILTONIEN DE CHAMP CRISTALLIN

3

I-1 - Forme générale de l'Hamiltonien de champ cristallin

4

I-2 - Deuxième paramétrisation de l'Hamiltonien de champ cristallin

6

I-3 - Troisième paramétrisation pour l'Hamiltonien de champ cristallin cubique

8

#### X CHAPITRE II : MANIFESTATIONS EXPERIMENTALES DU CHAMP CRISTALLIN

9

II-1 - Méthodes expérimentales dans le domaine paramagnétique

9

II-1-1 - Chaleur spécifique

10

II-1-2 - Susceptibilité magnétique

10

II-1-3 - Résonance paramagnétique électronique

13

II-1-4 - Résistivité électrique

13

II-1-5 - Autres méthodes

14

II-2 - Méthodes expérimentales dans le domaine magnétique

14

II-2-1 - Courbes d'aimantation en champ fort

14

II-2-2 - Interactions hyperfines

16

II-2-3 - Facteur de forme magnétique

16

II-3 - Spectroscopie neutronique

17

II-3-1 - Théorie

17

II-3-2 - Exemple : HoZn

18

II-4 - Récapitulatif pour les composés à structure CsCl

18

	Pages
<u>CHAPITRE III : L'ORIGINE DU CHAMP CRISTALLIN</u>	23
III-1 - Les modèles de champ cristallin	23
III-1-1 - Modèle de charges localisées	23
III-1-2 - Modèle de bande	25
III-2 - Contribution coulombienne directe des électrons de conduction au champ cristallin	26
III-2-1 - Formalisme APW	26
III-2-2 - Densité électronique $\rho(\vec{r})$	28
III-2-3 - Caractère des électrons de conduction	29
III-2-4 - Contribution coulombienne directe au champ cristallin	31
III-2-5 - Effets de la symétrie cubique	32
III-3 - Contribution coulombienne d'échange des électrons de conduction au champ cristallin	34
III-3-1 - Détermination de la fonction d'onde totale $\psi_f$	35
III-3-2 - Eléments de matrice de l'interaction coulombienne	36
III-4 - Résultats généraux des calculs de champ cristallin	38
III-4-1 - Contribution coulombienne directe	39
III-4-2 - Contribution coulombienne d'échange	40
<u>CHAPITRE IV : LES PARAMETRES DE CHAMP CRISTALLIN</u>	43
IV-1 - Evaluation des paramètres de champ cristallin	43
IV-1-1 - Modèle de charges localisées	43
IV-1-2 - Modèle de bande	45
IV-2 - Discussion	50
IV-2-1 - Répartition spatiale des électrons d	52
IV-2-2 - Distribution énergétique des électrons de conduction : densités d'états partielles	52
IV-2-3 - Variation des paramètres de champ cristallin	58
IV-3 - Conclusion	58
 <u>DEUXIÈME PARTIE : INTERACTIONS QUADRUPOLAIRES DANS LES COMPOSÉS</u>	
<u>CUBIQUES DE TERRES RARES</u>	
<u>CHAPITRE I : L'HAMILTONIEN TOTAL</u>	61
I-1 - Son expression	61
I-1-1 - Hamiltonien de champ cristallin	61
I-1-2 - Hamiltonien Zeeman	61
I-1-3 - Hamiltonien d'échange dipolaire	62
I-1-4 - Hamiltonien d'échange quadrupolaire	62
I-1-5 - Hamiltoniens magnétoélastique et élastique	63

	Pages
I-2 - Approximations	63
I-2-1 - Approximation du champ moléculaire	63
I-2-2 - Approximations concernant l'élasticité	64
I-3 - Traitement de l'Hamiltonien magnétoélastique	64
I-4 - Traitements de l'Hamiltonien total	65
<u>CHAPITRE II : EFFETS QUADRUPOLAIRES SUR LES PROPRIETES STATIQUES</u>	
<u>DANS LES ETATS ORDONNES</u>	67
II-1 - Diagramme de phases magnétiques et quadrupolaires	67
II-2 - Processus d'aimantation. Changement d'axes	72
II-3 - Autres effets	75
<u>CHAPITRE III : EFFETS QUADRUPOLAIRES SUR LES PROPRIETES</u>	
<u>DYNAMIQUES DANS LES ETATS ORDONNES</u>	77
III-1 - Formalisme des susceptibilités généralisées	78
III-1-1 - Hamiltoniens à un ion et à 2 ions	78
III-1-2 - Emploi des opérateurs de base standards	78
III-1-3 - Susceptibilités généralisées	79
III-1-4 - Découplage des modes	81
III-2 - Application à TmZn	82
III-2-1 - Excitations magnétiques : résultats expérimentaux	82
III-2-2 - Excitations magnétiques : interprétation	83
III-2-3 - Détermination des paramètres d'échange dipolaire	87
III-2-4 - Influence de l'échange quadrupolaire sur les courbes de dispersion	89
III-2-4-1 - Domaine magnétique	89
III-2-4-2 - Domaine paramagnétique cubique	90
III-2-4-3 - Domaine quadrupolaire paramagnétique	91
<u>CHAPITRE IV : EFFETS QUADRUPOLAIRES DANS L'ETAT</u>	
<u>PARAMAGNETIQUE CUBIQUE</u>	93
IV-1 - Théorie des perturbations	94
IV-1-1 - Action d'un champ magnétique	94
IV-1-2 - Action d'une contrainte	96
X IV-2 - Comportement des susceptibilités	97
IV-2-1 - Expression des susceptibilités sans champ cristallin	97
IV-2-1-1 - Comportement à haute température	99
IV-2-1-2 - Comportement au voisinage des points d'ordre	99
IV-2-2 - Effets du champ cristallin	101

	Pages
X IV-3 - Applications expérimentales	101
IV-3-1 - Parastriction	101
IV-3-2 - Susceptibilité magnétique du 3e ordre	105
IV-3-3 - Conclusion	106
<u>CHAPITRE V : ANALYSE DES COEFFICIENTS MAGNETOELASTIQUES</u>	111
V-1 - Origine des coefficients magnétoélastiques	111
V-2 - Formalisme de calcul des coefficients magnétoélastiques	112
V-2-1 - Mode de déformation tétragonale	114
V-2-1-1 - Contribution des charges localisées	114
V-2-1-2 - Contribution des électrons de conduction	114
V-2-2 - Mode de déformation rhomboédrique	117
V-2-2-1 - Contribution des charges localisées	117
V-2-2-2 - Contribution des électrons de conduction	117
V-3 - Analyse des coefficients magnétoélastiques	119
V-3-1 - Evaluation numérique	119
V-3-2 - Discussion	121
<u>CHAPITRE IV : LES INTERACTIONS QUADRUPOLAIRES : CONCLUSION</u>	123
VI-1 - Cohérence du formalisme	123
VI-2 - Origine des interactions d'échange quadrupolaire	124
<u>CONCLUSION</u>	129
<u>APPENDICES</u>	
<u>APPENDICE A : EFFET DES OPERATIONS DE SYMETRIE CUBIQUE SUR LES</u> <u>FONCTIONS D'ONDE ELECTRONIQUES</u>	131
<u>APPENDICE B : EFFET DE LA SYMETRIE CUBIQUE SUR LES COEFFICIENTS</u> <u>DE DEVELOPPEMENT D'UNE FONCTION D'ONDE</u>	135
<u>APPENDICE C : ELEMENT DE MATRICE DE L'INTERACTION COULOMBIENNE</u> <u>ENTRE 2 DETERMINANTS DE SLATER</u>	137
<u>APPENDICE D : RESOLUTION DE L'EQUATION DE MOUVEMENT DES</u> <u>SUSCEPTIBILITES GENERALISEES</u>	139

	Pages
<u>APPENDICE E : CALCUL DE PERTURBATION AU 3e ORDRE (CHAMP</u> <u>MAGNETIQUE APPLIQUE SELON UN AXE QUATERNAIRE)</u>	143
<u>APPENDICE F : CALCUL DE PERTURBATION AU 3e ORDRE (CHAMP</u> <u>MAGNETIQUE APPLIQUE SELON UN AXE TERNAIRE)</u>	147
<u>APPENDICE G : PRINCIPAUX PARAMETRES PHYSIQUES DU COMPOSE TmZn</u>	149
<u>RÉFÉRENCES</u>	151

