



HAL
open science

**Etude des structures magnétiques des composés NpX
(X=P, Bi, S, Se et Te) et des excitations magnétiques
dans $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ par diffusion de
neutrons**

F. Bourdarot

► **To cite this version:**

F. Bourdarot. Etude des structures magnétiques des composés NpX (X=P, Bi, S, Se et Te) et des excitations magnétiques dans $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ par diffusion de neutrons. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph Fourier, 1994. Français. NNT: . tel-03865835

HAL Id: tel-03865835

<https://hal.science/tel-03865835>

Submitted on 22 Nov 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée par

Frédéric BOURDAROT

Ingénieur ENSPG

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER-GRENOBLE 1

(Arrêté ministériel du 5 Juillet 1984 et
du 30 Mars 1992)

Spécialité : Physique

Etude des structures magnétiques des composés NpX
($X=P, Bi, S, Se$ et Te) et des excitations magnétiques dans
 $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ par diffusion de neutrons

Soutenue le 25 novembre 1994 devant la commission d'examen

JURY :

Président	P. MORIN
Examineurs	G.H. LANDER
	F. TASSET
	C.H. DE NOVION
	P. BURLET
	B. FÅK

Thèse préparée au sein du Département de Recherche Fondamentale
sur la Matière Condensée du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble

Après avoir passé trois années au Laboratoire de Magnétisme et Diffraction Neutronique du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble pendant lesquels j'ai effectué ma thèse, il est évident qu'un grand nombre de personnes doivent être remercié et je m'excuse d'avance auprès des personnes que j'aurais oubliées.

Avant de commencer, je tiens à rendre hommage à Jean Rossat-Mignod qui nous a quittés prématurément. Il a été avec Paul Burlet, l'instigateur des recherches menées lors de cette thèse. Son dynamisme, sa compétence et son enthousiasme faisaient de lui un chercheur inestimable. Je lui dédie ce modeste ouvrage.

Je tiens tout particulièrement à remercier Paul Burlet et Björn Fåk, Directeurs de cette thèse, pour leur patience et leurs compétences, et sans qui ce travail n'aurait pu pleinement aboutir. Ils m'ont tout appris sur la physique des actinides et sur la diffusion neutronique.

Je remercie Monsieur P. Morin, Professeur à l'Université Joseph Fourier, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à Messieurs G.H. Lander, "Senior Scientist" à Institut Européen des Transuraniens, et F. Tasset, "Senior Scientist" à l'Institut Laue Langevin, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je remercie également Monsieur C.H. De Novion, Directeur du laboratoire Léon Brillouin, pour avoir participé au jury de cette thèse.

De même, je remercie J. Flouquet, L.P. Regnault et J. Schweizer pour les nombreuses discussions et l'apport scientifique qu'ils ont apporté.

Je tiens également à remercier J.X. Boucherle pour son aide précieuse en informatique ainsi que M. Lavagna et D. Gempel pour leurs nombreux conseils sur les questions théoriques.

Je remercie également M. Dominiak et N. Bertrand pour leur grande disponibilité ainsi que toute l'équipe technique, J. Olivier, C. Rouchon et J. Prévitali

Je remercie N. Pyka pour son aide et sa disponibilité lors des expériences réalisées au LLB de Saclay.

Et, enfin j'exprime à tous mes camarades du "labo" ma profonde reconnaissance, pour le climat qu'ils y font régner. Et je remercie tout spécialement Flora Yakhou pour son aide précieuse.

<u>INTRODUCTION.</u>	p1
<u>CHAPITRE I: DESCRIPTION THEORIQUE ET PROBLEMATIQUE DES ACTINIDES.</u>	
I.A. Configuration électronique.	p2
I.B. Effet de la distance actinide-actinide : diagramme de Hill.	p4
I.C. Résumé.	p14
<u>CHAPITRE II: LA DIFFUSION NEUTRONIQUE.</u>	
II.A. Les bases théoriques de la diffusion des neutrons.	p15
II.B. Diffusion élastique : diffraction par un cristal.	p19
II.C. Différents types d'ordres magnétiques.	p22
II.D. Considération de symétrie.	p22
II.E. Détermination expérimentale des structures magnétiques.	p27
II.F. Méthode de mesure des intensités de Bragg.	p29
II.G. Les neutrons polarisés et le facteur de forme magnétique.	p32
II.H. La diffusion inélastique de neutrons.	p35
II.I L'environnement experimental de la diffusion des neutrons.	p39
<u>CHAPITRE III: ETUDE DES MONOPNICTURES DE NEPTUNIUM.</u>	
III.A. Résultats antérieurs sur les monopnictures.	p43
III.B. Nouvelles expériences sur monocristaux de NpP	p49
III.C. Expérience sur NpBi.	p64
III.D. Comparaison des propriétés magnétiques des monopnictures de neptunium.	p74
<u>CHAPITRE IV : ETUDE DES MONOCHALCOGENURES DE NEPTUNIUM.</u>	
IV.A. Résultats antérieurs.	p81
IV.B. Nouvelles expériences sur NpS.	p84
IV.C. Nouvelles expériences sur NpSe.	p103
IV.D. Nouvelles expériences sur NpTe.	p116
IV.E. Conclusion sur les propriétés magnétiques des monochalcogénures de neptunium.	p132

CHAPITRE V. ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES DES SOLUTIONS SOLIDES $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ ($x=0, x=0.01, x=0.02, x=0.06, x=0.10$ et $x=0.12$).

V.A. Introduction.	p137
V.B. Chaleur spécifique.	p140
V.C. Diffraction neutronique sur les solutions solides $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ ($x=0.02, x=0.10$ et $x=0.12$).	p150
V.D. Diffusion inélastique de neutron sur $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ ($x=0, 0.01, 0.02$ et 0.12).	p160
V.E. Discussion.	p186
Annexe A : Modèles théoriques.	p199
Annexe B : Symétrie pour déterminer les structures magnétiques.	p205
Annexe C : Passage d'un domaine-K à un autre.	p211
Annexe D : Données des neutrons polarisés.	p213
Annexe E : Calcul de la chaleur spécifique pour des excitations magnétiques dispersives antiferromagnétiques avec un gap.	p217
Références du chapitre I	p221
Références du chapitre II	p223
Références du chapitre III	p225
Références du chapitre IV	p227
Références du chapitre V	p229

INTRODUCTION.

Les actinides sont les éléments de la série de transition $5f$ situés dans la classification périodique de Mendeleïev au-dessous de la série des terres rares ou lanthanides $4f$. Cette série commence par l'actinium et finit par le lawrencium. Tous ces éléments sont radioactifs et mis à part le thorium et l'uranium, ils sont artificiels. Leur découverte a été le fruit de la fission de l'uranium, des explosions nucléaires, d'irradiations neutroniques en réacteur nucléaire ou de réactions nucléaires au moyen de particules accélérées.

Étant donné l'intérêt stratégique et technologique présenté par certains de ces éléments tels que l'uranium (235) et le plutonium (239), des études physico-chimiques ont été rapidement développées. Les premiers résultats obtenus ont montré l'intérêt théorique et expérimental de ces composés pour la recherche fondamentale de la physique du solide. En effet, si les éléments lourds (au-delà de l'américium) présentent un comportement physique proche de celui des terres rares normales, il n'en va pas de même pour les actinides légers qui, comme les terres rares anormales, présentent une grande variété de comportements : supraconductivité, non-magnétisme, quasi-magnétisme, magnétisme itinérant et localisé, effets Kondo, fermion lourd, valence mixte et intermédiaire...

Ces comportements particuliers donnent lieu à de nombreuses et intéressantes études permettant de faire évoluer la compréhension de la physique du solide d'aujourd'hui. Ils sont largement développés dans les ouvrages Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths et Handbook on the physics and chemistry of The Actinides. Mais ces études ne vont pas sans poser quelques problèmes ; en effet, ces composés étant radioactifs et toxiques, il faut les manipuler avec certaines précautions qui rendent parfois les expériences difficiles à réaliser. Le laboratoire de Magnétisme et Diffraction Neutronique a déjà une grande expérience dans l'étude de ces matériaux. C'est dans le cadre de la poursuite de ces travaux que j'ai étudié lors de ma thèse les monochalcogénures et monopnictures de neptunium ainsi que sur les solutions solides $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$.

Les monochalcogénures et monopnictures de neptunium (NpX) ont tendance à être des semi-métaux dont les propriétés magnétiques dépendent de l'anion X .

URu_2Si_2 est un composé de type fermion lourd, présentant un magnétisme faible et de la supraconductivité. Le dopage par le rhodium renforce le magnétisme et détruit la supraconductivité.

CHAPITRE I: DESCRIPTION THEORIQUE ET PROBLEMATIQUE DES ACTINIDES.

I A. CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE.

Les éléments des séries de transition *d* et *f* possèdent une orbitale électronique interne incomplète responsable du magnétisme [J.M. Fournier et L. Manes (1985)] [J.M. Fournier (1985)]. La configuration électronique des actinides (série *5f*) s'établit à partir de celle du gaz rare radon auquel s'ajoute de 3 à 17 électrons sur les orbitales *7s*, *6d* et *5f* (par exemple pour Np : (Rn) $6d^1 7s^2 5f^4$). Après quelques "fautes" de remplissage pour les actinides légers, tout comme pour les lanthanides, le remplissage de l'orbitale *f* se fait normalement. L'état de valence, qui est, sauf exception, 3^+ pour les terres rares, peut varier de 3^+ à 7^+ pour les actinides légers (Ac-Pu) et leur comportement physique ressemble plus à celui d'un système itinérant. Par contre, le comportement des actinides lourds est semblable à celui des terres rares qualifiées de système localisé. Les nombreux états de valences des actinides se comprennent mieux lorsque l'on compare les énergies des différentes orbitales pour les systèmes *4f* et *5f* (Fig. I.1). On voit que pour les éléments légers, les orbitales *5f*, *6d* et *7s*, ont des énergies proches ce qui permet de nombreux états de valence et aussi l'hybridation des orbitales *5f* avec les orbitales *6d* et *7s*. L'évolution du volume atomique est un bon critère pour comparer les différents types de magnétisme. Comme on peut le voir dans la figure I.2, les actinides ont un comportement se situant entre celui de la série *d* et de la série *4f* :

- le volume des éléments de la série *d* a un comportement parabolique dû à la création d'une bande *d*.
- le volume atomique des lanthanides est presque indépendant du numéro atomique. Un écrantage du noyau par les couches *4f* explique ce comportement. L'écrantage n'étant pas complet, il y a une légère contraction du volume.
- le volume atomique des actinides a une évolution intermédiaire. Il ressemble pour les actinides légers (Ac-Pu) à celui des éléments *3d*, donc les électrons *5f* ont un comportement largement délocalisé, et pour les éléments lourds (c'est à dire à partir de Am) à celui des lanthanides, donc à un comportement localisé des électrons *5f*.

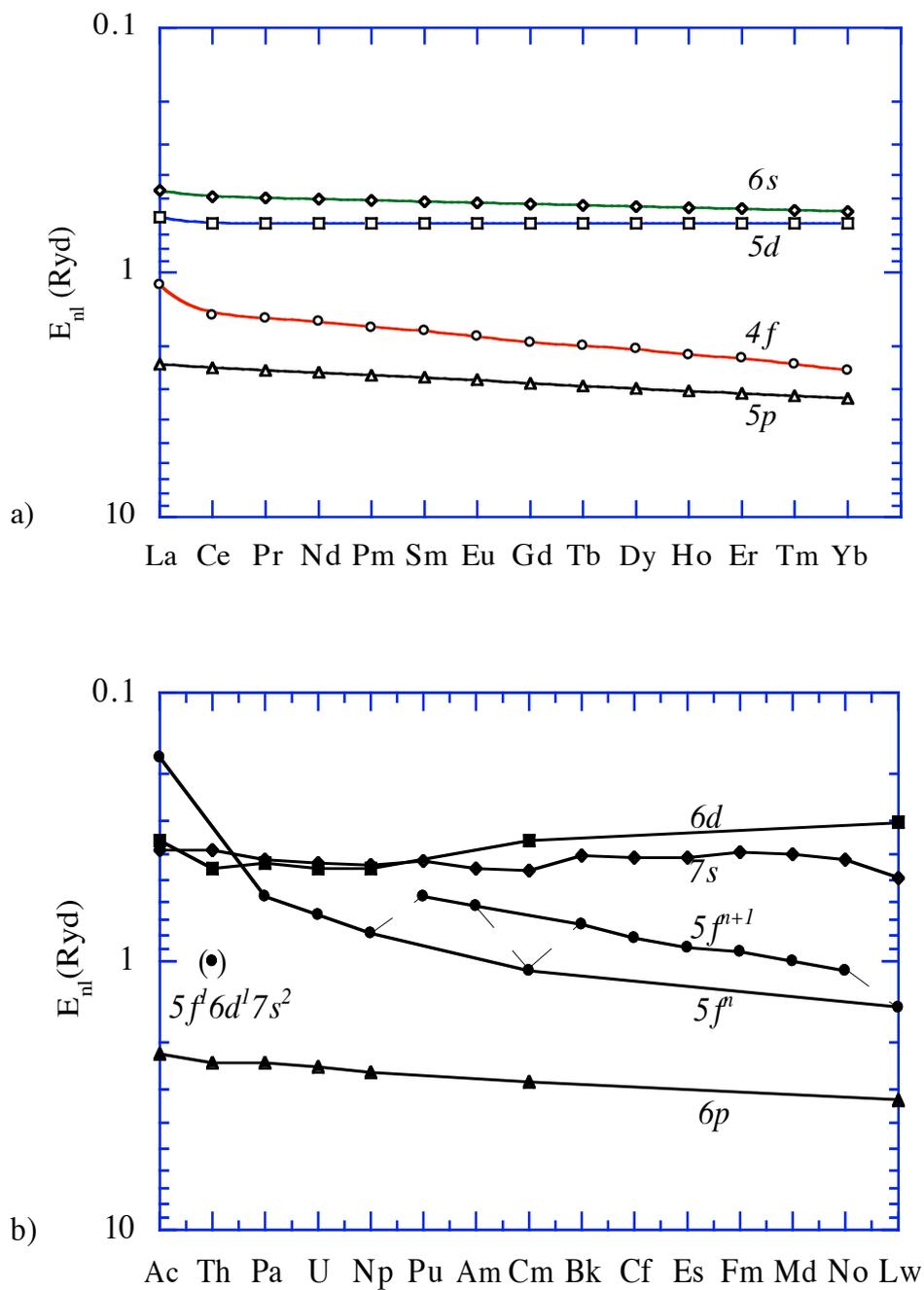


Fig. I.1. : Énergie des orbitales f , p , d et s pour les atomes de lanthanides (a) et d'actinides (b).

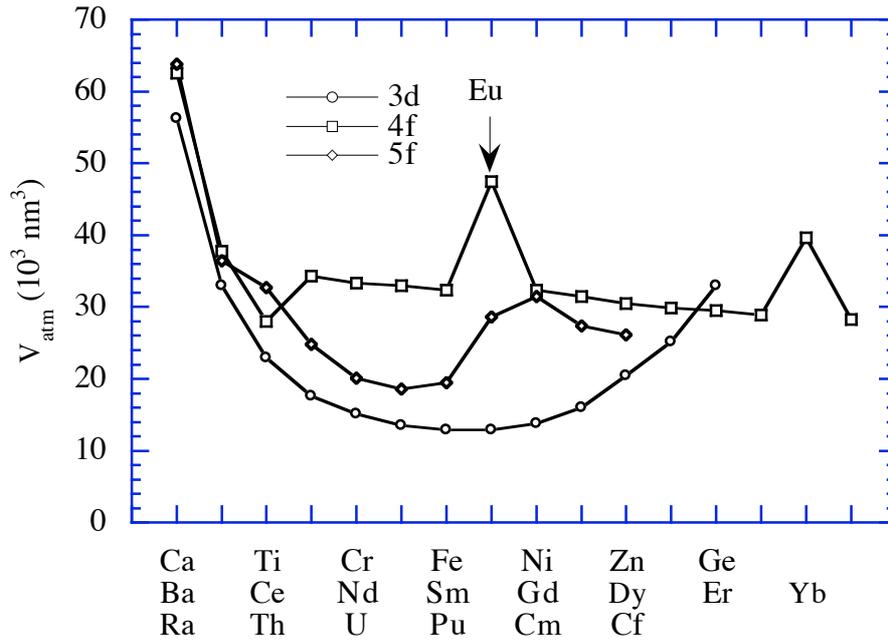


Fig I.2. : Volumes atomiques des éléments 3d, 4f et 5f.

I.B. EFFET DE LA DISTANCE ACTINIDE-ACTINIDE : DIAGRAMME DE HILL.

Dans un cristal, les atomes magnétiques sont influencés par leurs voisins qu'ils soient magnétiques ou non. Hill [H. Hill (1970)] a montré qu'un des paramètres importants régissant le magnétisme des actinides était la distance inter-atomique. Il a défini une valeur critique d_c de cette distance où l'on rencontre en général un changement dans le comportement du magnétisme.

Lorsque $d < d_c$: il y a recouvrement des orbitales f et création d'une bande plus ou moins large. Nous avons alors à faire à un magnétisme itinérant similaire à celui des éléments de la série 3d où un état magnétique peut apparaître par un "splitting" de la bande de conduction entre les états "up" et les états "down" du spin [J.M. Fournier et L. Manes (1985)] [J.M. Fournier (1985)]. La condition d'apparition de l'ordre magnétique est donnée par le critère de Stoner :

$$\bar{I} = I \times n(E_F) \geq 1$$

I est le paramètre de Stoner qui décrit l'intensité des interactions et $n(E_F)$ la densité d'état électronique au niveau de Fermi.

Normalement le critère de Stoner n'est valable que dans les systèmes purement de spin. Dans les systèmes itinérants, où le couplage spin-orbite n'est pas négligeable comparé à la largeur de bande, le critère de Stoner a une moins grande validité. Néanmoins, il donne de très bons résultats pour de nombreux composés d'actinides, ce qui montre qu'il peut être appliqué à un modèle de magnétisme itinérant. Il a été calculé [M.S.S. Brooks et al. (1980)] que le paramètre de Stoner I reste à peu près constant (3 eV) pour les actinides. On peut alors conclure que le magnétisme est gouverné essentiellement par la position de la couche $5f$ et par la densité d'état au niveau de Fermi. Ces deux paramètres sont reliés à la largeur de bande donc au recouvrement entre orbitales magnétiques.

Dans un tel système, les propriétés près de la transition entre l'état non magnétique et l'état magnétique ($\bar{I} = 1$) sont assez particulières [M.T. Béal-Monod (1980)]. Le modèle est basé sur l'existence d'une bande étroite positionnée au niveau de Fermi. Pour $\bar{I} < 1$, la susceptibilité est renforcée par rapport à la susceptibilité de Pauli χ_0 d'un facteur $S = (1 - \bar{I})^{-1}$:

$$\chi = S \chi_0 = (1 - \bar{I})^{-1} \chi_0$$

On voit d'après cette expression que la susceptibilité diverge pour $\bar{I} = 1$ et qu'elle est instable pour $\bar{I} > 1$. Ceci est dû à l'existence d'excitations de basses énergies appelées paramagnons. Les paramagnons sont des excitations de spin qui sont fortement amorties dans l'état paramagnétique. Dans l'état ordonné, l'expression de la susceptibilité devient :

$$\chi(T) = S \chi(T=0) [1 - \alpha(T/T_{sf})^2] \quad \text{pour } T \ll T_{sf}$$

α est un coefficient positif ou négatif et

$T_{sf} = E_F/k_B S$ est la température de fluctuation de spin

Les fluctuations de spin sont prises en compte par la susceptibilité dynamique $\chi(\vec{q}, \omega)$ qui décrit la réponse linéaire du système. Elle dépend du vecteur d'onde \vec{q} et de la fréquence ω et peut s'écrire dans l'approximation des phases aléatoires RPA (random phase approximation) :

$$\chi(\vec{q}, \omega) = \chi_0(\vec{q}, \omega) [1 - U_{f-f} \chi_0(\vec{q}, \omega)]^{-1}$$

U_{f-f} est l'interaction de Coulomb intra-atomique et

$\chi_0(\vec{q}, \omega)$ est la susceptibilité dynamique du système sans interaction.

Les fluctuations de charge suivent la loi :

$$C(\vec{q}, \omega) = C_0(\vec{q}, \omega)[1 + U_{f-f}C_0(\vec{q}, \omega)]^{-1}$$

D'après l'expression de $\chi(\vec{q}, \omega)$, on voit que lorsque U_{f-f} va augmenter, la susceptibilité dynamique va croître et éventuellement diverger. Par contre, les fluctuations de charge n'auront pas le même comportement, mais jamais aucune variation des fluctuations de charge n'a été observée parmi les actinides légers.

Sur la chaleur spécifique, les fluctuations de spin ajouteront un terme en $T^3 \ln T$ aux termes habituels γT des électrons de conduction et βT^3 des phonons:

$$C = \gamma T + \beta T^3 + \alpha T^3 \ln(T/T_{sf})$$

En conclusion, le comportement expérimental rencontré dans ce type de magnétisme est :

- une réduction du moment ordonné par rapport au moment de l'ion libre.
- une grande valeur du coefficient γ de la chaleur spécifique (>10 mJ/mol K²).
- une réduction de l'entropie magnétique à la transition ($\ll R \ln 2$ pour un doublet).

Lorsque $d > d_c$: dans ce cas il n'y a plus de recouvrement des orbitales, et plusieurs cas peuvent se présenter.

a) Sans hybridation.

S'il n'y a pas d'hybridation entre les différentes orbitales, nous pouvons considérer que le comportement magnétique résulte de quatre interactions principales [J.M. Fournier et L. Manes (1985)] [J.M. Fournier (1985)] : interaction de Coulomb, interaction spin-orbite, énergie de champ-cristallin et interactions d'échange.

L'interaction de Coulomb correspond à l'interaction électrostatique entre les différents électrons. Elle est à la base des deux premières règles de Hund. Ces règles donnent $S = \sum s_i$ et $L = \sum l_i$ telles que ces deux valeurs soient maximales en respectant le principe d'exclusion.

L'interaction spin-orbite couple les spins des électrons aux moments orbitaux. Elle donne la troisième règle de Hund $J = L \pm S$, où J est le moment cinétique total.

Dans un cristal, l'ion magnétique est soumis aux effets d'un champ électrostatique, appelé champ cristallin, provenant des ions et des électrons l'entourant. Il possède la symétrie ponctuelle du site cristallographique. L'effet de ce champ est de lever la dégénérescence du multiplet fondamental. On peut écrire ce champ sous la forme :

$$H_{cc} = -e \sum_i V(r_i)$$

i est la somme sur toutes les charges ponctuelles voisines (ions) et $V(r_i)$ est le potentiel électrostatique.

Cette formule est peu pratique car elle nécessite de connaître la position des électrons. En utilisant la symétrie du champ cristallin et les opérateurs J_x , J_y et J_z , Hutchings a pu développer l'hamiltonien de champ cristallin en fonctions des opérateurs de Stevens [M.T. Hutchings (1964)] :

$$H_{cc} = \sum_{k,q} B_k^q O_k^q$$

O_k^q : opérateur de Stevens, B_k^q : paramètre de champ cristallin.

Il existe des termes supplémentaires à l'hamiltonien de champ cristallin, comme le couplage magnétoélastique, qui se traduisent par l'abaissement de la symétrie du site dû à une déformation du cristal.

L'interaction d'échange est l'énergie qui couple les moments magnétiques des différents ions. On peut l'écrire sous la forme :

$$H_{éch} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \vec{M}_i \vec{M}_j + \text{termes d'ordre supérieur}$$

J_{ij} : intégrale d'échange entre les moments \vec{M}_i et \vec{M}_j .

Il existe plusieurs types de mécanisme d'échange :

- échange direct; interactions entre les ions magnétiques par le recouvrement de leurs orbitales magnétiques. Cet échange est négligeable pour les lanthanides, mais dépend beaucoup du composé pour les actinides.
- super-échange; les ions magnétiques sont séparés par des ions non-magnétiques, le couplage a lieu via leur couche électronique externe.
- échange indirect ou du type RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida) [M.A. Ruderman et C. Kittel (1954)]. Il se fait entre les couches f des terres rares ou des actinides via les électrons de conduction. Un couplage ferromagnétique entre les spins \vec{S}_f de la couche f et les spins \vec{s}_d de la bande d induit une polarisation des électrons de conduction. Cette interaction est oscillante avec la distance entre les atomes magnétiques et peut donner lieu à une grande variété de structure.
- échange itinérant : existe dans les métaux entre les électrons des bandes de conduction "up et "down".

Les termes d'ordres supérieurs essentiellement quadrupolaires sont dus à l'anisotropie de la distribution spatiale des électrons f de l'ion.

Les énergies de ces différents termes dans le cas des actinides, de la série $3d$ et des terres rares sont données dans le tableau I.1.

	Coulomb	spin-orbite	échange	champ-cristallin
$3d$	≈ 10	0.01-0.1	≈ 0.01	≈ 1
$4f$	≈ 10	≈ 0.1	≈ 0.001	< 0.01
$5f$	≈ 5	≈ 0.3	≈ 0.01	0.01-0.1

Tab. I.1 : Énergies des différentes interactions dans le cas des séries $3d$, $4f$ et $5f$ (en eV).

Pour les éléments de la série $3d$, l'interaction de Coulomb et le champ cristallin sont prédominants. L'interaction de Coulomb forte permet l'application des deux premières règles de Hund. Mais l'énergie de champ cristallin, supérieure au couplage spin-orbite, va casser ce couplage et donner au moment orbital une valeur moyenne nulle. On aura alors un magnétisme de spin où le bon nombre quantique est S .

Pour les lanthanides, l'interaction de Coulomb est bien supérieure aux autres interactions, la positions des orbitales $4f$, bien localisées en dessous du niveau de Fermi, conduit à des énergies de champ cristallin et d'échange faibles devant le couplage spin-orbite. La troisième règle de Hund peut alors s'appliquer, donnant un moment cinétique total $J = L \pm S$ où J devient le bon nombre quantique pour le magnétisme. Ce magnétisme est du type localisé avec un couplage de type L-S ou Russel-Saunders.

Pour les actinides, l'interaction de Coulomb reste forte, le couplage spin-orbite est prédominant par rapport aux interactions de champ cristallin et d'échange. Ainsi, les actinides, sans hybridation, suivent un schéma de Russel-Saunders ou L-S; c'est à dire que J est le bon nombre quantique.

b) Avec hybridations.

De nombreux composés, avec une distance Ac-Ac supérieure à la distance critique, présentent des comportements originaux due à l'hybridation des électrons f avec la bande de conduction ou de valence. Le point de départ pour considérer les hybridations est le modèle d'Anderson.

Le modèle d'Anderson.

Anderson [P.W. Anderson (1961)] décrit comment une impureté dans un métal peut développer un moment magnétique. Pour cela, il introduit une interaction de Coulomb

entre deux états localisés, situés de part et d'autre du niveau de Fermi (donc l'un sera occupé, l'autre vide). Un état résonant est alors formé par le couplage (ou hybridation) des électrons de conduction et des électrons de l'état localisé. L'hamiltonien s'écrit alors :

$$H_{\text{And}} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon(\vec{k}) n_{\vec{k}, \sigma} + \varepsilon_f \sum_{\sigma} n_{f, \sigma} + U n_{f, \uparrow} n_{f, \downarrow} + \sum_{\vec{k}, \sigma} \left(V_{f, \vec{k}} f_{\sigma}^{\dagger} c_{\vec{k}, \sigma} + V_{\vec{k}, f} c_{\vec{k}, \sigma}^{\dagger} f_{\sigma} \right)$$

$\sigma = \downarrow, \uparrow$

$\varepsilon(\vec{k})$: dispersion de la bande de conduction.

$n_{f, \sigma}$ et $n_{\vec{k}, \sigma}$: opérateurs de nombre.

f^{\dagger} et c^{\dagger} (f et c) opérateur de création (annihilation) des électrons f et des électrons de conduction respectivement.

ε_f : énergie de liaison de l'impureté magnétique.

U : énergie de Coulomb.

$V_{f, \vec{k}}$: éléments de matrice qui couplent les états localisés aux états de conduction.

Cet hamiltonien considère l'état orbital fondamental comme non dégénéré.

L'état résonant, que l'on appelle état lié virtuel, est décrit par une fonction lorentzienne

$$n_{\sigma}(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{\sigma}}{(E - E_{0_{\sigma}})^2 + \Gamma_{\sigma}^2} \quad \text{centrée en } E_{0_{\sigma}} = \varepsilon_f + \sum_{\sigma' \neq \sigma} U \langle n_{f \sigma'} \rangle \quad \text{et de largeur}$$

$\Gamma_{\sigma} = \pi \left| V_{f \vec{k}} \right|^2 n(E_F)$, où $n(E_F)$ est la densité des électrons de conduction au niveau de Fermi.

Dans la plupart des cas, l'hamiltonien d'Anderson est traité dans la limite $U \rightarrow \infty$, ce qui paraît être pertinent pour les fermions lourds. La largeur Γ_{σ} est d'autant plus importante que l'hybridation entre les états localisés et les bandes de conduction est grande. Dans le cas d'un fort élargissement, l'état résonant peut empiéter sur le niveau de Fermi, ce qui entraînera une diminution du moment magnétique.

On peut formuler quelques reproches au modèle d'Anderson, à savoir :

- la définition du niveau de Fermi comme potentiel chimique.
- $V_{f \vec{k}}$ est considéré comme isotrope.

A partir du modèle d'Anderson et de son hamiltonien de nombreux autres modèles ont été développés.

Interaction Kondo.

Système à une impureté.

Dans le cas où la largeur Γ_σ est petite devant $E_F - \varepsilon_f$, l'hamiltonien est équivalent à l'hamiltonien Kondo avec une seule impureté magnétique [J. Kondo (1964)] [J.R. Schrieffer et P.A. Wolff (1966)] :

$$H_K = -2J_{ex}\vec{s}\vec{S}$$

$J_{ex} = \frac{|V_{f\vec{k}}|^2}{(E_F - \varepsilon_f)}$ est l'interaction d'échange antiferromagnétique entre électrons de conduction et moment local.

Il a été résolu exactement [P. Andrei (1980), A.M. Tsvelick et P.B. Wiegmann (1982) & (1983)], et il a été montré que le moment local est couplé antiparallèlement à la polarisation des électrons de conduction. Ceci mène à un état fondamental, singulet non magnétique. L'état virtuel ainsi créé, n'est rien d'autre que la résonance d'Abrikosov-Suhl située juste au niveau de Fermi [A. Abrikosov (1965), H. Suhl (1965)]. Cet état virtuel est caractérisé par une température dite de Kondo :

$$T_K = W \exp\left(-\frac{1}{J_{ex} n(E_F)}\right)$$

W : demi-largeur de la bande de conduction.

En dessous de T_K , sa largeur est alors proportionnelle à T_K et son amplitude égale à $\frac{1}{\pi\Delta}$ où Δ est la largeur du niveau f due à l'hybridation. Au-dessus de T_K , il y a suppression de la résonance et l'on passe d'un état non magnétique pour $T \ll T_K$ à un état magnétique pour $T \gg T_K$ [C. Lacroix (1982)].

Système à N impuretés ou condensé.

Pour une impureté magnétique f isolée, le pic de résonance d'Abrikosov-Suhl est négligeable devant la densité d'état des bandes de conduction non perturbées au niveau de Fermi. Par contre, si le nombre d'impuretés N est suffisamment grand, le pic de résonance d'Abrikosov-Suhl peut excéder de plusieurs ordres de grandeur la densité d'état des

bandes de conduction non perturbées au niveau de Fermi. N_e électrons participent à l'écrantage de chaque impureté dans un rapport de $1/N_e$, créant ainsi N_e niveaux d'excitations dans une bande de largeur $k_B T_K$. Cependant, plus on va augmenter le nombre d'impuretés magnétiques, plus on va former un réseau dense, plus il va falloir tenir compte des interactions d'échange entre les atomes magnétiques [N.B. Brandt et V.V. Moshchalkov (1984)]. Ces interactions sont du type indirect RKKY et leurs intensités sont caractérisées par une température T_{RKKY} qui peut s'écrire, dans un modèle d'hamiltonien d'échange classique en fonction de l'intégrale d'échange Kondo J_{ex} et de la largeur de la bande de conduction $2W$:

$$T_{RKKY} \propto \frac{J_{ex}^2}{2W}$$

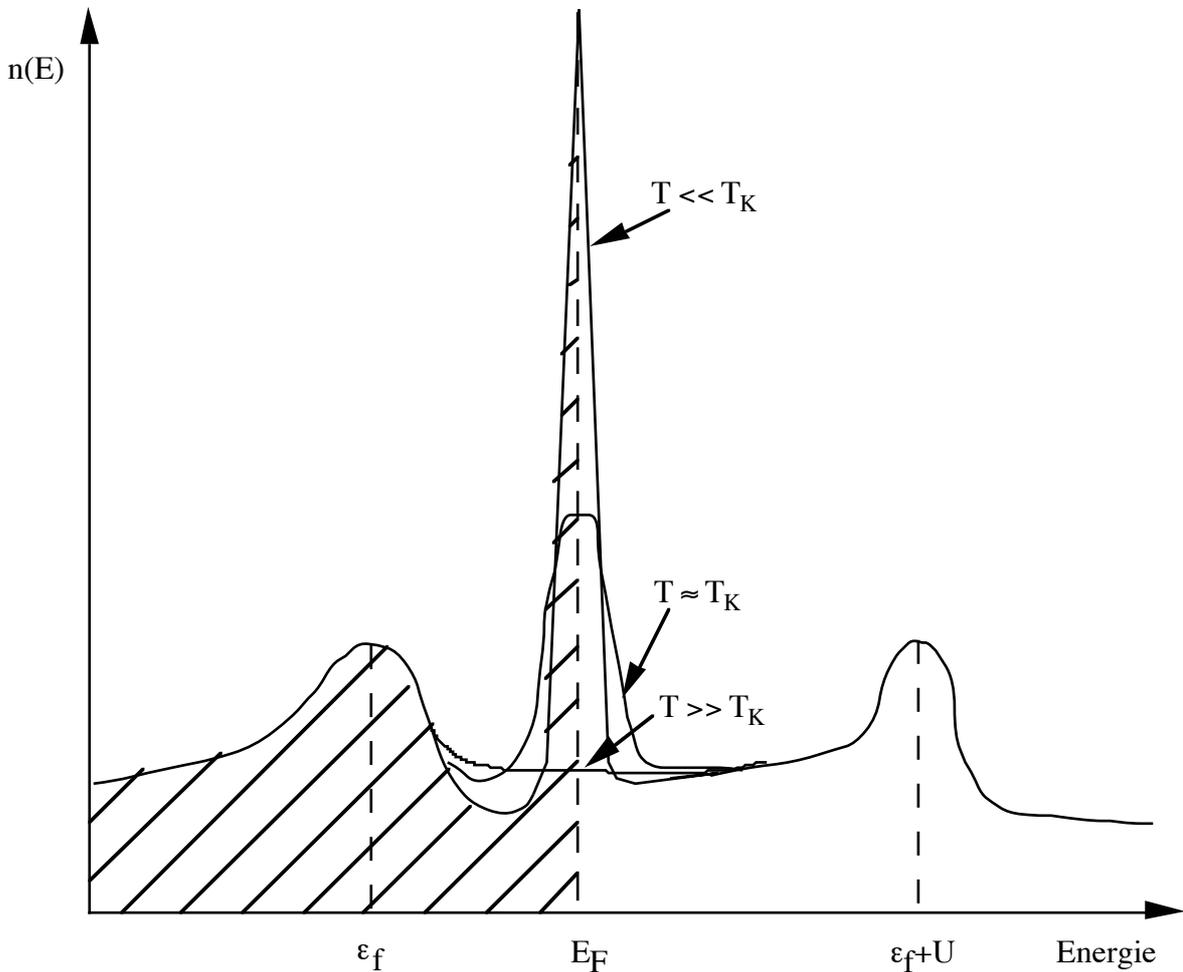


Fig. I.3. : Densité d'état dans un système Kondo à N impuretés ou condensé. Évolution du pic de résonance d'Abrikosov-Suhl en fonction de la température.

Les propriétés d'un tel système seront donc décrites par la compétition entre 3 température : la température de l'échantillon, T_K et T_{RKKY} . C'est ce qu'ont décrit N.B Brandt et V.V. Moshchalkov dans leur diagramme où ils représentent T_K , T_{RKKY} et la température d'ordre en fonction du rapport J_{ex}/W (Fig. I.4.). On voit que pour des faibles valeurs de ce rapport, la température RKKY donne la température d'ordre et domine celle de Kondo; nous sommes alors dans le cas d'un système magnétique proche de celui de la famille des lanthanides (magnétisme localisé). Lorsque le rapport J_{ex}/W augmente, la température Kondo croît plus vite que celle des interactions RKKY et le couplage Kondo s'oppose à l'établissement de l'ordre magnétique, la température d'ordre diminue puis s'annule. Dans la région où la température d'ordre diminue, le système est dans un régime magnétique mixte. Pour de grandes valeurs de J_{ex}/W où il n'y a plus d'ordre, nous sommes dans un régime Kondo non-magnétique. Dans la zone de disparition de l'ordre magnétique, les systèmes rencontrés sont dit du type fermions lourds. Pour ces composés, au-dessus d'une certaine température caractéristique T^* , le comportement du système est décrit par des électrons de conduction conventionnels auxquels s'ajoutent les électrons localisés de la couche f . La susceptibilité magnétique suit alors une loi de Curie-Weiss traditionnelle. En dessous de la température T^* , le comportement de ces composés est tout à fait particulier. Il y a création de la résonance d'Abrikosov-Suhl, qui écrante le niveau $5f$ donc qui diminue la valeur du moment. L'augmentation de la densité d'état proche du niveau de Fermi va faire accroître la valeur γ du coefficient linéaire de la chaleur spécifique.

$$\gamma = \frac{m^* k_F}{\pi^2 \hbar} \cdot \frac{k_B^2}{3}$$

m^* : masse effective de la quasi-particule.

Pour certains fermions lourds m^* peut être plusieurs ordres de grandeur supérieure à la masse de l'électron. L'intérêt de ces composés est la dualité entre le caractère à la fois localisé et itinérant des électrons f .

Ce type de système proche de l'instabilité magnétique (ordonnée ou non magnétique), peut présenter de la supraconductivité coexistant éventuellement avec l'ordre magnétique. Wilson R [K.G. Wilson (1975)] a tenté une classification quantitative des fermions lourds. Il définit le paramètre

$$R = \left(\pi^2 k_F^2 \chi(T=0) \right) / \gamma(T=0) g_J^2 J(J+1) \mu_B^2$$

selon la valeur duquel on rencontre :

- l'état supraconducteur pour $R \leq 0.52$
- l'état non-magnétique pour $0.56 \leq R \leq 0.75$
- l'état magnétique avec parfois un état supraconducteur pour $0.8 \leq R \leq 2.1$

De nombreuses questions restent posées sur ce type de composés, telle que la coexistence de la supraconductivité et de l'antiferromagnétisme. On peut attribuer l'augmentation de la masse effective à la création d'une résonance Abrikosov-Suhl, mais le saut de la chaleur spécifique à la transition supraconductrice ou antiferromagnétique semble indiquer que ce sont ces mêmes électrons, avec une forte masse effective qui sont responsables de ces effets. Si, tel est le cas, l'appariement électron-électron, responsable de la supraconductivité n'est pas de même type que celui de la théorie BCS (couplage des électrons s itinérants créé par les phonons) : la supraconductivité de ces composés serait portée par des électrons couplés via les interactions magnétiques.

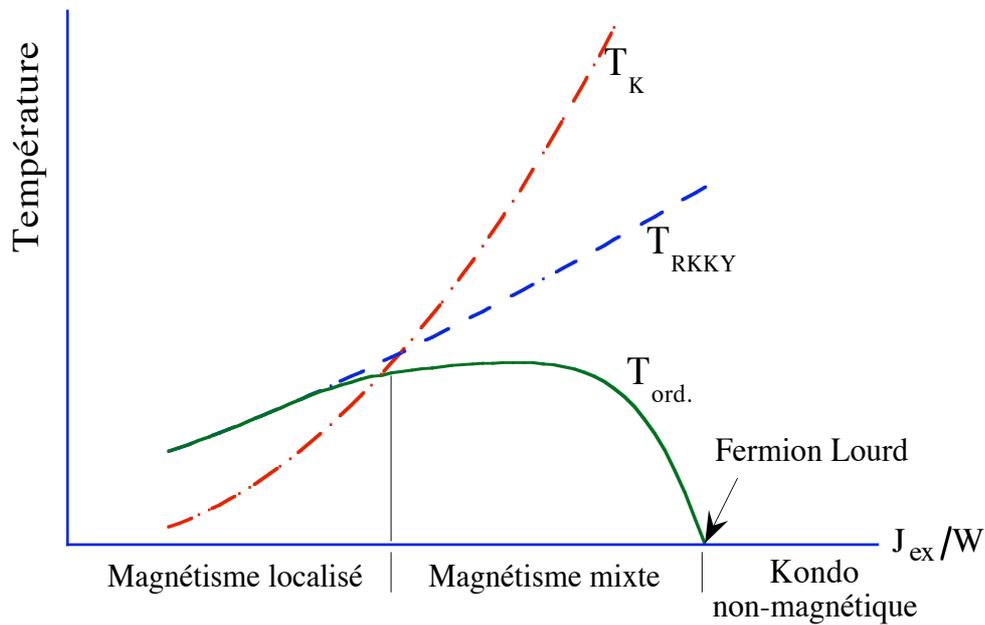


Fig. I.4. : Evolution des températures en compétition pour un modèle Kondo à N impuretés.

I.C. RÉSUMÉ.

Les propriétés des composés d'actinide dépendent de nombreux paramètres, beaucoup plus que les lanthanides et que les éléments de la série $3d$. On ne peut pas dire non plus que ces propriétés soient vraiment intermédiaires entre ces deux séries. Les paramètres les plus importants pour les actinides sont :

- la position des orbitales $5f$ par rapport au niveau de Fermi.
- l'hybridation des électrons f avec les électrons de la bande de conduction et/ou de valence.
- la compétition entre l'effet Kondo et l'interaction RKKY.
- les valeurs relatives des 4 différentes énergies intervenant dans le magnétisme.

Avec tous ces paramètres, il est difficile de définir des comportements précis, mais seules des idées générales peuvent en être dégagées. Un paramètre dont je n'ai pas parlé ici et qui joue un rôle important est l'hybridation des orbitales p des ligands avec les orbitales $5f$ (voir Chap. II).

Le caractère particulier des actinides peut être aussi interprété par la comparaison de la largeur de bande des électrons magnétiques W avec l'interaction spin-orbite Δ_{so} (Fig. I.5.) [G.H. Lander et al. (1991)]. Pour les éléments de la série $3d$, le champ cristallin fort conduit au blocage du moment orbital ($\langle u_L \rangle \approx 0$) et casse le couplage spin-orbite.

Nous sommes dans le cas d'un magnétisme de spin de la bande de conduction où $W \gg \Delta_{so}$. Par contre pour les lanthanides le couplage spin-orbite domine la largeur de bande ($\Delta_{so} > W$), ce cas correspond à un magnétisme localisé. Pour les actinides, le cas est intermédiaire vu que les énergies sont du même ordre de grandeur ($\Delta_{so} \approx W$). Nous sommes dans la situation idéale pour que les électrons quasi-itinérants portent un fort moment orbital, ce qui est une des caractéristiques les plus remarquables du magnétisme des actinides.

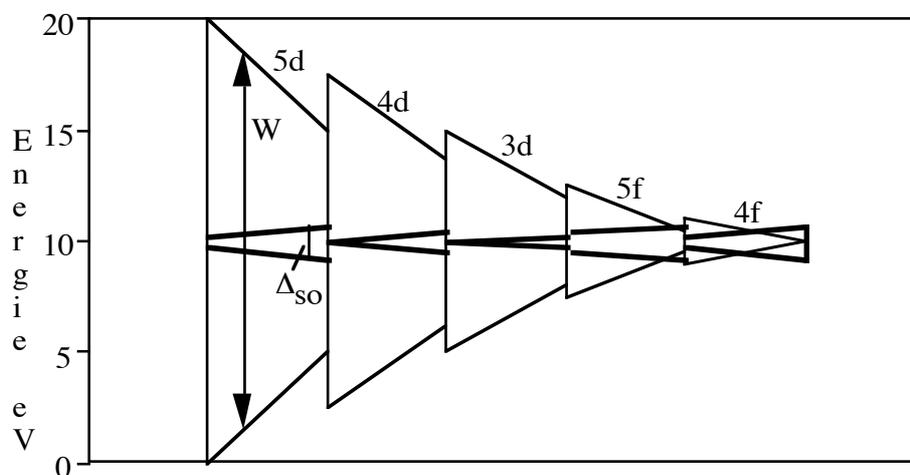


Fig I.5. : Comparaison de la largeur de bande et du couplage spin-orbite pour les éléments $5d, 4d, 3d, 5f$ et $4f$.

CHAPITRE II: LA DIFFUSION NEUTRONIQUE.

II.A. LES BASES THEORIQUES DE LA DIFFUSION DES NEUTRONS.

II.A.1. Introduction.

Malgré la lourdeur de sa mise en oeuvre et son coût élevé, la diffusion neutronique est l'outil le plus efficace pour l'étude des structures et des propriétés dynamiques de la matière condensée. Son succès tient essentiellement dans les propriétés fondamentales du neutron. Les plus importantes sont :

- sa neutralité électrique qui lui confère un grand pouvoir de pénétration dans la matière. On peut ainsi analyser les propriétés volumiques de l'échantillon et négliger, en général les effets de surface. De plus, il est possible de mettre en place des environnements complexes tels que cryostats pour travailler à basse température (jusqu'au mK), bobines supraconductrices pour l'étude sous champ (jusqu'à 12 T) ou cellule de pression pour des expériences jusqu'à 30 kbar. En contrepartie, la faiblesse des interactions neutron-matière et les flux faibles vont limiter l'intensité du signal observé.
- l'ordre de grandeur de l'énergie des neutrons thermiques lui confère deux atouts supplémentaires. D'abord sa longueur d'onde est de l'ordre des distances interatomiques de la matière condensée (0,6 à 6 Å) ce qui permet la diffraction des neutrons par le réseau cristallin. Ensuite son énergie (1 à 100 meV) est comparable à celle des excitations mises en jeu dans la matière (phonons, magnons, ...). On peut donc également faire une étude dynamique de la matière.
- son moment magnétique ($\mu_n = 1,9132 \mu_N$) qui lui permet d'interagir avec ceux de la cible. La diffusion donnera donc accès à la structure magnétique et au spectre d'excitations magnétiques. Tout moment ayant une polarisation, il est possible d'utiliser celle du neutron pour réaliser des mesures avec une grande sensibilité sur des composés ferromagnétiques ou déterminer le facteur de forme magnétique ce qui n'est autre que la distribution électronique des électrons non appariés. Il permet aussi par une analyse de polarisation de séparer la contribution magnétique de celle nucléaire.

Dans les parties qui vont suivre, nous nous sommes surtout référés à deux ouvrages : le "SQUIRES" [G.L. Squires (1976)] et le chapitre 19 "Neutron Scattering in Condensed Matter Research" Jean Rossat-Mignod [J. Rossat-Mignod (1986)].

II.A.2. Expression théorique de la diffusion des neutrons.

La diffusion d'un neutron par la matière condensée dans l'approximation de la théorie cinématique est donnée par l'expression de la section différentielle de diffusion :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega \cdot dE_f} \right)_{\lambda_i \rightarrow \lambda_f} = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \langle \vec{k}_f, \sigma_f, \lambda_f | V | \vec{k}_i, \sigma_i, \lambda_i \rangle \right|^2 \delta(E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f} + E_i - E_f)$$

\vec{k}_i et \vec{k}_f : vecteurs d'onde du neutron dans son état incident et réfléchi.

$|\lambda_i\rangle$ et $|\lambda_f\rangle$: état initial et état final (après interaction avec le neutron) de la cible.

V : interaction entre neutron et matière.

$|\sigma_i\rangle$ et $|\sigma_f\rangle$: états de spin du neutron dans l'état initial et l'état final.

Dans le cas de la diffraction élastique, l'énergie des états initial et final est la même. La section efficace s'écrit alors :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \langle \vec{k}_f, \sigma_f, \lambda_f | V | \vec{k}_i, \sigma_i, \lambda_i \rangle \right|^2$$

En général, on peut introduire un opérateur d'amplitude de diffusion :

$$\langle \sigma_f, \lambda_f | a(\vec{Q}) | \sigma_i, \lambda_i \rangle = \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \langle \vec{k}_f, \sigma_f, \lambda_f | V | \vec{k}_i, \sigma_i, \lambda_i \rangle$$

$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$: vecteur de diffusion.

Les deux plus importantes interactions neutron-matière sont l'interaction nucléaire et l'interaction magnétique que nous allons développer dans la suite.

II.A.2.a. Amplitude de diffusion nucléaire.

La longueur d'onde d'un neutron thermique étant de plusieurs ordres de grandeur supérieure au rayon nucléaire et à la portée des forces nucléaires, on peut considérer le noyau comme ponctuel et la diffusion isotrope. On écrit alors le potentiel nucléaire sous la forme :

$$V_n = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b_i \cdot \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \text{ ou } a_n(\vec{Q}) = b_i$$

b_i : longueur de diffusion du noyau.

b_i peut être complexe, la partie imaginaire représente l'absorption ou la capture des neutrons par le noyau. De plus b_i est différent non seulement pour chaque élément, mais aussi pour chaque isotope. Cette propriété est très importante pour la détermination de la structure cristallographique. Contrairement au cas des rayons-X, b_i n'est pas proportionnel au numéro atomique. Les neutrons sont donc sensibles aux atomes légers.

II.A.2.b. Amplitude de diffusion magnétique.

La diffusion magnétique des neutrons provient du couplage entre le moment magnétique du neutron et le champ magnétique dipolaire créé par les électrons non appariés de l'atome. Ce champ est la résultante de deux contributions :

- spin des électrons.
- moments orbitaux des électrons.

Le potentiel d'interaction s'écrit alors :

$$V_M(\vec{r}) = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{H} = -\vec{\mu}_n \cdot \sum_i \left(\text{rot} \left(\frac{\vec{\mu}_i \wedge \vec{r}}{r^3} \right) - \frac{2 \cdot \mu_B}{\hbar} \left(\frac{\vec{p}_i \wedge \vec{r}}{r^3} \right) \right)$$

$$\vec{\mu}_n = -\gamma \cdot \mu_N \cdot \vec{\sigma} \quad (\gamma = 1.9132) : \text{moment magnétique du neutron.}$$

$$\vec{\mu}_i = -2 \cdot \mu_B \cdot \vec{s}_i : \text{moment magnétique de spin de l'électron } i \text{ non apparié.}$$

$$\mu_N = \frac{e \cdot \hbar}{2 \cdot m_p} : \text{magnéton de Bohr nucléaire.}$$

$$\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2 \cdot m_e} : \text{magnéton de Bohr.}$$

$$\vec{\sigma} : \text{opérateur de Pauli.}$$

$$\vec{p}_i \text{ et } \vec{s}_i : \text{quantité de mouvement et moment de spin de l'électron } i.$$

La somme se fait sur tous les électrons i non appariés.

On peut définir l'opérateur de diffusion magnétique par :

$$a_m(\vec{Q}) = p \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q})$$

$$p = \gamma \frac{e^2}{2 \cdot m_e \cdot c^2} = \gamma \frac{r_e}{2} = 0.2696 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

et

$$\vec{M}_\perp(\vec{Q}) = \sum_i \left[\hat{Q} \wedge (2\vec{s}_i \wedge \hat{Q}) + \frac{2i}{\hbar Q} (\vec{p}_i \wedge \hat{Q}) \right] \cdot e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i}$$

\hat{Q} est le vecteur unitaire de \vec{Q} , et $\vec{M}_\perp(\vec{Q})$ la composante de $\vec{M}(\vec{Q})$ perpendiculaire à \vec{Q} .

Cependant, la distribution électronique des électrons non appariés n'étant pas ponctuelle, il est nécessaire d'introduire le facteur de forme magnétique $f(\vec{Q})$. Après plusieurs transformations, et en nous limitant à l'approximation dipolaire qui consiste du point de vue mathématique à ne considérer que le terme en $1/r^2$ du développement limité de la distribution des moments magnétiques, l'amplitude de diffusion magnétique s'écrit alors :

$$a_m(\vec{Q}) = p \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{Q} \wedge \left(f_s(\vec{Q}) \cdot 2 \vec{S} + f_l(\vec{Q}) \cdot \vec{L} \right) \wedge \vec{Q}$$

$f_s(\vec{Q})$ et $f_l(\vec{Q})$ sont les facteurs de forme de spin et d'orbite de l'ion magnétique.

Les amplitudes de diffusion magnétiques sont en général du même ordre de grandeur que les amplitudes de diffusion nucléaires (10^{-14} m), ce qui permet de mesurer la diffusion magnétique facilement.

Pour les composés où le schéma de Russel-Saunders s'applique, comme c'est le cas pour les terres rares et parfois pour les actinides, le moment peut alors s'écrire :

$$\vec{\mu} = -g_J \cdot \vec{J} = -g_J (\vec{L} + 2 \vec{S})$$

où g_J est le facteur de Landé.

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$$\text{d'où } a_m(\vec{Q}) = p \cdot f(\vec{Q}) \cdot \vec{\mu}_\perp \cdot \vec{\sigma}$$

$f(\vec{Q})$ est le facteur de forme de l'atome et $\vec{\mu}$ son moment magnétique. Lors de nos expériences, nous sommes toujours partis de cette expression.

II.B. DIFFUSION ÉLASTIQUE : DIFFRACTION PAR UN CRISTAL.

Considérons maintenant un cristal contenant plusieurs atomes par maille. La position de l'atome d dans la maille i est :

$$\vec{R}_{id}(t) = \vec{R}_i + \vec{r}_d + \vec{u}_{id}(t)$$

\vec{R}_i définit la position de la maille, \vec{r}_d celle des atomes dans la maille et \vec{u}_{id} le déplacement des atomes par rapport à une position d'équilibre. La maille unité peut contenir plusieurs sortes d'atomes, l'indice d contient alors deux informations, $d=(j,s)$, où j désigne le type d'atome dans le site cristallographique s.

Avec un faisceau de neutrons non polarisé, il n'y a pas d'interférence entre la diffusion nucléaire et la diffusion magnétique, et la diffusion totale est :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{Q}) = \frac{d\sigma_N}{d\Omega}(\vec{Q}) + \frac{d\sigma_M}{d\Omega}(\vec{Q})$$

II.B.1. Diffraction nucléaire.

La section efficace différentielle de diffusion nucléaire totale peut être écrite, en l'absence des corrélations de spins nucléaires, comme la somme de deux termes :

$$\frac{d\sigma_N}{d\Omega}(\vec{Q}) = \left(\frac{d\sigma_N}{d\Omega}(\vec{Q}) \right)_{\text{coh}} + \left(\frac{d\sigma_N}{d\Omega}(\vec{Q}) \right)_{\text{incoh}}$$

La diffusion cohérente provient de la valeur moyenne des longueurs de diffusion sur l'ensemble des isotopes ou des différents types d'atomes d'un site : $\bar{b}_s = \sum_i b_i / N$. En

tenant compte de la périodicité du réseau cristallin on obtient :

$$\left(\frac{d\sigma_N}{d\Omega}(\vec{Q}) \right)_{\text{coh}} = \frac{N}{V_0} (2\pi)^3 \sum_{\vec{\tau}} |F_N(\vec{Q})|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{\tau})$$

V_0 : volume de la maille unité.

$\vec{\tau}$: vecteur du réseau réciproque.

N : nombre de maille dans le cristal.

$F_N(\vec{Q})$: facteur de structure nucléaire.

$$F_N(\vec{Q}) = \sum_{j,s} \bar{b}_s e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j^s} e^{-W_j^s}$$

W_j^s : facteur de Debye-Waller ou d'agitation thermique.

$$W_j^s = \frac{1}{2} \left\langle \left(u_{ij}^s \right)^2 \right\rangle = B_j^s \frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2}$$

Il y a diffraction lorsque $\vec{Q} = \vec{\tau}$, ce qui n'est autre que la relation de Bragg (Fig. II.1). Etant donné que pour la diffraction élastique $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = k$, elle s'écrit :

$$2 k \sin \theta = |\vec{\tau}|$$

θ étant le demi-angle entre \vec{k} et \vec{k}' .

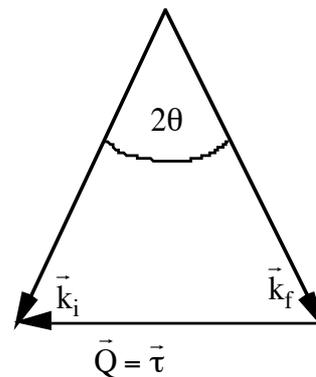


Fig. II.1 : Relation de Bragg.

La diffusion incohérente provient de deux effets :

- la diffusion entre les spins nucléaires et ceux des neutrons.
- la différence entre les longueurs de Fermi des atomes situés en des positions cristallographiques équivalentes. Ces différences sont généralement dues soit à différents isotopes (longueur de Fermi différente pour chaque isotope), soit à des substitutions dans le cristal par d'autres atomes.

$$\left(\frac{d\sigma_N}{d\Omega}(\vec{Q}) \right)_{\text{incoh}} = N \left(\bar{b}^2 - \bar{b}^2 \right) e^{-2W(\vec{Q})}$$

Cette contribution est presque isotrope et ne participe donc qu'au bruit de fond.

II.B.2. Diffraction magnétique.

La section efficace différentielle magnétique peut s'écrire :

$$\frac{d\sigma_M}{d\Omega}(\vec{Q}) = \frac{N_M}{V_M} (2\pi)^3 \sum_{\vec{\tau}} \left| F_M^\perp(\vec{Q}) \right|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{\tau})$$

$$\text{où } F_M(\vec{Q}) = p \cdot \sum_{j,s} \bar{m}_j^s f_j(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j^s} e^{-W_j^s}$$

N_M : nombre de mailles magnétiques du cristal.

V_M : volume de la maille magnétique.

\bar{m}_j^s : valeur moyenne thermique du moment magnétique de l'atome (j,s) $\left(\langle \vec{\mu}_j^s \rangle \right)$.

Pour un ordre magnétique le plus général, la distribution spatiale des moments $\vec{\mu}_j^s$ est périodique : elle peut donc être décomposée en séries de Fourier :

$$\bar{m}_j^s(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \bar{m}_{k,j}^s e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} + \varphi_k)}$$

Les vecteurs \vec{k} sont les vecteurs de propagation de la structure.

φ_k est la phase de la composante de Fourier \bar{m}_k associée.

Les vecteurs de propagation \vec{k} sont définis dans la première zone de Brillouin.

La section efficace différentielle de diffusion magnétique s'écrit :

$$\frac{d\sigma_M}{d\Omega}(\vec{Q}) = \frac{N_M}{V_M} (2\pi)^3 \sum_{\vec{k}, \vec{\tau}} \left| \bar{F}_M^\perp(\vec{Q}) \right|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{\tau} - \vec{k})$$

avec

$$F_M(\vec{Q}) = p \cdot \sum_{j,s} \bar{m}_{\vec{k},j}^s f_j(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j^s} e^{-W_j^s}$$

Il y aura donc dans chaque zone de Brillouin autant de pics magnétiques qu'il y a de vecteurs \vec{k} dans le développement en séries de Fourier.

En résumé, la structure magnétique se définit par des pics de surstructure par rapport à la maille nucléaire. Les vecteurs \vec{k} ainsi trouvés donnent la périodicité magnétique, qui peut avoir une relation avec la maille nucléaire (phases ferromagnétique, antiferromagnétique et

commensurable), ou ne posséder aucune relation dans le cas des phases incommensurables.

II.C. DIFFÉRENTS TYPES D'ORDRES MAGNÉTIQUES.

Les types d'ordres magnétiques peuvent être classifiés selon les vecteurs \vec{k} :

- si $\vec{k}=\vec{0}$, la structure est ferromagnétique : les moments seront tous alignés.
- si $\vec{k}=\vec{\tau}/2$, la structure est antiferromagnétique, ce qui correspond, suivant la direction du vecteur de propagation à une séquence alternative de moments + et -.
- si \vec{k} est égal à un vecteur du réseau réciproque multiplié par un rationnel ($\vec{k} = \alpha \times \vec{\tau} (\alpha \in \mathbb{Q})$), la structure est dite commensurable, c'est à dire qu'elle se répète identiquement à elle-même après un nombre entier de fois la maille nucléaire.
- si \vec{k} est quelconque, c'est à dire qu'il n'y a pas de relation entre un vecteur du réseau réciproque et le vecteur \vec{k} , la structure est dite incommensurable.
- dans les deux derniers cas, il est possible d'avoir une structure dite en hélice; le moment tournant d'un angle ϕ à chaque noeud magnétique.

II.D. CONSIDÉRATIONS DE SYMÉTRIE.

Pour décrire toute les structures magnétiques, il a été fait, comme pour les nucléaires, une classification basée sur la symétrie du cristal. Cette dernière reprend les éléments de symétrie du cristal (rotation, translation, réflexion, ...) auxquels a été rajouté l'opérateur R qui renverse les moments magnétiques (opérateur de renversement du temps). En combinant tous ces opérateurs de symétrie, il est presque possible de reconstruire toutes les symétries magnétiques [C.J. Bradley et A.P. Cracknell (1972)]. Une approche sensiblement différente a été réalisée par E.F. Bertaut [E.F. Bertaut (1963) & (1971)]. Cette méthode utilise les représentations irréductibles de la théorie des groupes.

Quelque soit la méthode utilisée, le problème va être sensiblement différent selon que l'on va avoir un ou plusieurs réseaux de Bravais : le cas où il n'y a qu'un seul réseau est beaucoup plus simple car il n'est pas nécessaire de chercher les relations permettant de passer d'un ion magnétique sur un réseau à un autre ion magnétique sur un autre réseau. Compte tenu que tous nos cristaux n'avaient qu'un seul réseau de Bravais, nous nous sommes limités à ce cas.

II.D.1. Domaines-K et domaines-S.

A partir d'un vecteur \vec{k} , d'autres s'en déduisent en utilisant le groupe de symétrie paramagnétique du cristal ($G_p = G * R$); on forme ainsi l'étoile de \vec{k} noté $\{\vec{k}_p\}$. Reste à connaître pour ces vecteurs le nombre, équivalents par symétrie, nécessaire à la reconstruction de la maille magnétique ; dans le cas où un seul suffit, la structure est appelée simple- \vec{k} ou colinéaire, et lorsqu'il est nécessaire d'en utiliser plusieurs, elle est appelée multi- \vec{k} et est multiaxiale. Les vecteurs \vec{k} non nécessaires à la description génèrent des domaines équivalents appelés domaines-K (Fig. II.2). Il y a autant de domaines-K qu'il y a de choix de former parmi tous les vecteurs de l'étoile de $\{\vec{k}_p\}$ un ensemble équivalent à celui du développement de Fourier.

Une autre façon de procéder est d'utiliser la théorie des groupes. L'étoile de \vec{k} est formée d'un ensemble d_s d'éléments et soit $G_{\{\vec{k}\}}$ un sous groupe de G_p qui laisse invariant le jeu de vecteurs \vec{k} , pour une structure simple- \vec{k} . Alors, on peut écrire :

$$G_p = G_{\{\vec{k}_1\}} + G_{\{\vec{k}_2\}} + \dots + G_{\{\vec{k}_{d_s}\}}$$

Le nombre de domaines-K est déterminé par l'abaissement de symétrie du groupe $G_{\{\vec{k}\}}$ par rapport au groupe G_p .

Pour une structure multi- \vec{k} , il faut considérer le jeu de vecteurs \vec{k} nécessaires à la description de la structure et les éléments $G_{\{\vec{k}\}}$ qui laissent ce jeu de vecteurs invariant.

De plus, il existe au sein des domaines-K d'autres domaines liés à des directions de moments différentes mais équivalentes. Si on revient à la théorie des groupes, cela revient à voir si la structure magnétique, dont les opérateurs de symétrie forment le groupe $G_{\vec{m}}$, reste invariant par les opérateurs de $G_{\{\vec{k}\}}$. Si c'est le cas, les deux groupes sont

isomorphes et il n'existe qu'un seul domaine, sinon il y a création de ces domaines appelés domaines-S (Fig. II.2).

En résumé, à l'apparition de l'ordre magnétique, il peut y avoir formation de domaines dont l'origine provient de la dégénérescence du vecteur de propagation et de ces composantes de Fourier.

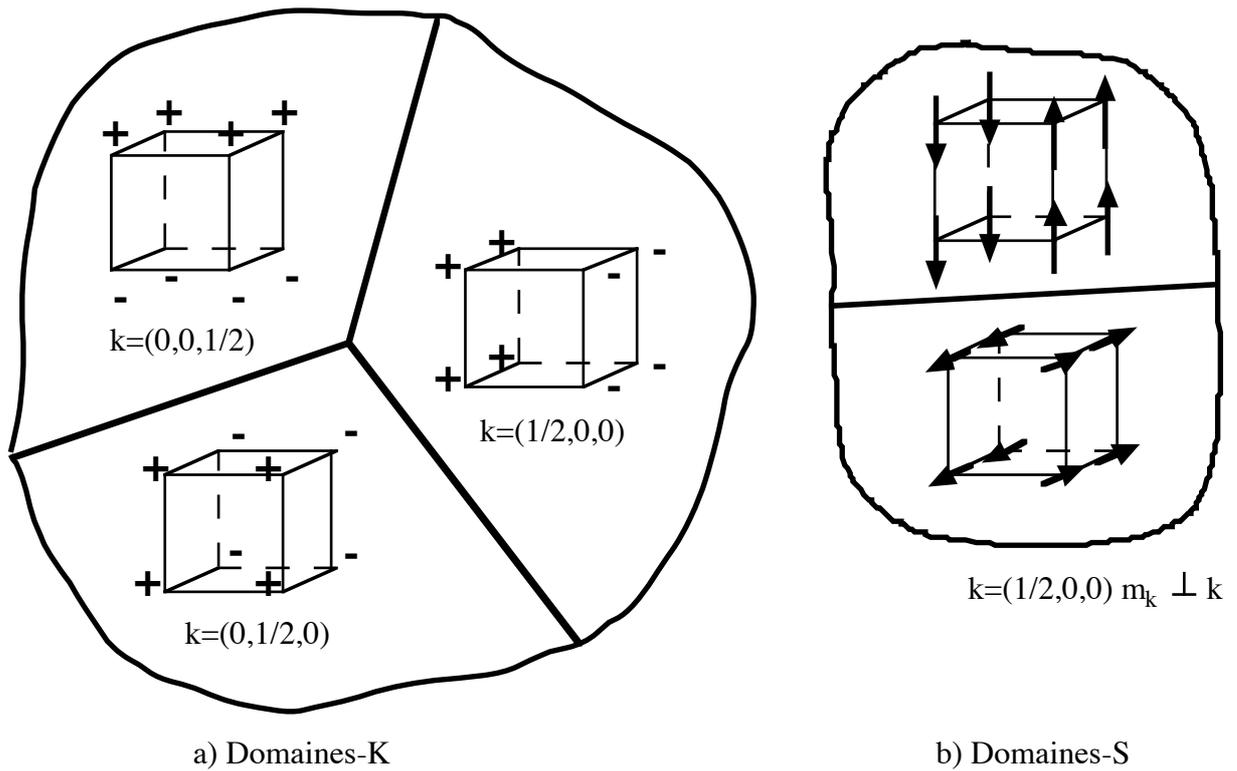


Fig. II.2 : a) Domaines-K pour une structure cubique antiferromagnétique
 b) domaines-S pour la même structure dans le cas où $\vec{m}_k \perp \vec{k}$.

II.D.2. Théorie de Landau.

La transition de phase magnétique correspond à une brisure soudaine de la symétrie du système; elle est décrite par le paramètre d'ordre η . Ce paramètre peut varier de façon continue ou discontinue à la transition suivant qu'elle est du second ou premier ordre. Seulement, lors d'une transition du second ordre, peuvent être prises en compte des considérations de symétrie. Dans ce cas, l'énergie libre du système peut s'écrire suivant la théorie de Landau, près de T_0 , la température de transition :

$$f(r) = f_0(T) + a(T) \eta^2(r) + b(T) \eta^4(r) + \dots + d(T) [\nabla \eta(r)]^2 + \dots$$

- pour $T > T_0$, $\eta = 0$.
- pour $T = T_0$, η commence à augmenter et si la transition n'est pas du premier ordre, $a(T_0) = 0$ et $b(T_0) > 0$

Le problème est de savoir quel paramètre d'ordre devient critique à T_0 . Le nombre et les différents paramètres d'ordre possibles sont donnés par les invariants du second ordre de la théorie des groupes. En pratique pour les cubiques à faces centrées, les composantes de Fourier seront soit parallèles soit perpendiculaires au vecteur d'onde magnétique \vec{k} (en

tout cas pour $\vec{k} = \langle 001 \rangle$ et pour $\vec{k} = \langle 1/2, 1/2, 1/2 \rangle$). La théorie de Landau prévoit le comportement au voisinage de la transition d'un certain nombre de propriétés caractéristiques [J. Als-Nielsen (1976)].

Immédiatement en dessous de la transition, l'évolution du moment magnétique en fonction de la température suit la loi :

$$M(T) \propto \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)^\beta \text{ pour } T \rightarrow T_0$$

Dans la zone de température variant de 1% autour de T_0 , que l'on appelle zone de diffusion critique, il existe des corrélations magnétiques à courte portée $\xi(T)$ dont la diffusion a une forme de lorentzienne. La susceptibilité magnétique du système dans cette même zone peut s'écrire :

$$\chi(\vec{k}, T) \propto \frac{1}{\left(\xi(T)^{-2} + k^2\right)^{1-\eta/2}} \propto \left(\frac{T}{T_0} - 1\right)^{-\gamma} \text{ pour } T > T_0.$$

$$\chi(\vec{k}, T) \propto \frac{1}{\left(\xi(T)^{-2} + k^2\right)^{1-\eta/2}} \propto \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)^{-\gamma'} \text{ pour } T < T_0.$$

Or la longueur de corrélation évolue au-dessus de la température de transition comme :

$$\xi(T) \propto \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)^\nu \text{ pour } T \rightarrow T_0^+$$

On en déduit une loi reliant les exposants critiques au-dessus de T_0 :

$$(2 - \eta)\nu = \gamma$$

Il existe aussi une loi d'évolution de la chaleur spécifique près de la transition :

$$C(T) \propto \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)^{-\alpha}$$

Suivant la valeur de tous ces exposants critiques (Tab. II.1), nous savons à quel modèle correspond l'ordre magnétique.

Exposants critiques	Modèle d'Ising			Heisenberg 3d	Champ moyen
	d=1	d=2	d=3		
β	-	1/8	0.3125	0.345	1/2
γ	2	7/4	1.250	1.38	1
γ'	-	7/4	1.30	-	1
α	-	0 ⁽¹⁾	0.12	- 0.1	0 ⁽²⁾
ν	2	1	0.64	0.7	1/2

Tab. II.1 : Exposants critiques.

(1) : singularité logarithmique

(2) : discontinuité à T_N .

II.D.3. Stabilisation des structures magnétiques.

La structure magnétique résulte de la minimisation de l'énergie libre du système décrite par l'hamiltonien :

$$H = \sum_i h_i + \sum_{ij} h_{ij}$$

Le premier terme représente la contribution de l'ion seul. Son origine vient essentiellement du potentiel de champ cristallin et donne l'anisotropie magnétique. La symétrie locale du site magnétique est donc très importante pour déterminer la direction du moment. Le deuxième terme est associé aux mécanismes d'échange. Ceux-ci peuvent être à courte portée (super échange dans les isolants) ou à longue portée (échange du type RKKY dans les métaux). En principe, si les intégrales d'échange sont connues, on peut en déduire le vecteur d'onde magnétique le plus stable. Cependant, les termes d'échanges sont rarement isotropes et des termes d'ordres supérieurs peuvent apparaître.

Dans le cas d'interactions d'échange isotropes, l'hamiltonien s'écrit :

$$H_{\text{ex}} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

et avec $S_i = \sum_{\vec{k}} \vec{m}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}_i}$ l'énergie d'échange devient :

$$H_{\text{ex}} = - \sum_{\vec{k}} I(\vec{k}) \vec{m}_{\vec{k}} \cdot \vec{m}_{-\vec{k}}$$

A la température de transition, la structure est décrite par le vecteur \vec{k} qui maximalise la quantité $I(\vec{k})$. En général, ce vecteur est quelconque dans la zone de Brillouin, ce qui correspond à une structure incommensurable et la possibilité d'avoir une structure commensurable à T_N est théoriquement négligeable.

L'existence de structures multi- \vec{k} est expliquée par le développement de l'énergie libre en termes d'ordre paire et plus grand que deux dont l'origine provient des interactions d'ordre supérieur (par exemple quadrupolaire). Ces interactions sont différentes du terme à un seul ion provenant du potentiel de champ cristallin qui est minimum pour certaine direction du moment. On va alors avoir compétition entre ces deux contributions dont la somme cherchera à devenir minimale en essayant de "s'arranger" au mieux. Pour les structures de hautes symétries, comme dans le cas des cubiques à faces centrées, l'arrangement peut devenir parfait, c'est très certainement ce qui se passe pour les antiferromagnétiques de type I triple- \vec{k} où le vecteur de propagation est $\vec{k} = \langle 1, 0, 0 \rangle$, avec les composantes de Fourier telles que $\vec{m}_{\vec{k}} / |\vec{k}|$ et le champ cristallin favorisant les axes d'ordre 3, on voit alors que la phase stabilisée minimise en même temps les deux énergies.

II.E. DETERMINATION EXPÉRIMENTALE DES STRUCTURES MAGNÉTIQUES.

L'un des meilleurs outils, voire le seul, pour déterminer les structures nucléaire et magnétique, mais aussi les interactions entre atomes et entre leurs moments magnétiques, est la diffraction neutronique. Grâce à elle, de très nombreuses structures magnétiques, parfois très complexes ont été décrites. Le concept de ces structures a été suggéré pour la première fois par Néel, qui a prédit la première structure antiferromagnétique.

En pratique, il y a quatre étapes pour déterminer une structure magnétique :

- identification du ou des vecteurs d'onde magnétiques \vec{k} .
- détermination de la direction des $\vec{m}_{\vec{k}}$.
- évaluation de l'amplitude des $\vec{m}_{\vec{k}}$.
- détermination de la nature (colinéaire ou multi- \vec{k}) de l'ordre.

II.E.1. Identification du ou des vecteurs d'onde magnétique k.

La recherche des vecteurs de propagation, c'est à dire la localisation des pics de Bragg dans l'espace réciproque, sur un monocristal peut être très délicate. On préfère quand cela est possible réaliser deux expériences de diffraction neutronique sur poudre de part et d'autre de la température de transition pour déterminer les angles de Bragg des pics magnétiques :

$$2 k \sin \theta = |\vec{Q}| = |\vec{\tau} + \vec{k}|$$

Si une expérience sur poudre n'a pu être préalablement réalisée, on explore alors, sur un monocristal les axes de symétrie du réseau réciproque pour localiser un vecteur d'onde. Si \vec{k} est selon un axe de symétrie, cette recherche est souvent fructueuse. Pour des cas plus complexes elle devient très délicate.

II.E.2. Direction et amplitude.

Comme nous l'avons déjà dit, nous nous sommes placés dans le cas d'un cristal avec un seul réseau de Bravais.

Les mesures des intensités magnétiques pour différents pics de Bragg permettent d'obtenir des informations sur la direction et le module de la composante de Fourier. En effet, l'intensité est donnée par l'expression :

$$I(\vec{Q}) = m_k^2 f^2(\vec{Q}) \langle \sin^2 \alpha \rangle \left(\sum_{\vec{\tau}} \left(\delta(\vec{\tau} - \vec{Q} + \vec{k}) + \delta(\vec{\tau} - \vec{Q} - \vec{k}) \right) \right)^2 V(\vec{Q})$$

α : angle entre la composante de Fourier et le vecteur de diffusion \vec{Q} .

$V(\vec{Q})$: volume du domaine magnétique.

Dans cette expression, on voit qu'interviennent en même temps la composante de Fourier et l'angle qu'elle fait avec le vecteur de diffusion. On peut voir alors l'évolution de ces deux grandeurs avec \vec{Q} (un cas particulier étant celui où, si c'est possible, le vecteur de diffusion est colinéaire avec la composante de Fourier, ce qui ne donne aucune intensité magnétique).

II.E.3. Nature de la structure multi-k colinéaire.

La dernière étape est de déterminer le couplage entre les différents $\vec{m}_{k,j}^s$, ce qui n'est, en général, pas trivial et nécessite souvent l'application d'une contrainte. Il faut prendre les $\vec{m}_{k,j}^s$ correspondant au même domaine-K. Pour pouvoir les différencier, on applique une perturbation uniaxiale convenablement choisie en fonction de la symétrie de l'ordre magnétique, susceptible de modifier la population des domaines. Les types de perturbations appliquées sont en général un champ magnétique parallèle à un axe de symétrie du cristal ou l'application d'une pression. Avec ces perturbations, il peut y avoir une modification de l'intensité qui est proportionnelle au volume du domaine-K. De plus, il faut faire attention à l'existence d'une phase angulaire lors du développement en série de Fourier qui n'est pas donnée par les neutrons. Quand on a enfin trouvé une structure, il faut vérifier qu'il ne lui correspond pas plusieurs domaines-S.

II.F. MÉTHODE DE MESURE DES INTENSITÉS DE BRAGG.

Les relations entre intensité et facteur de structure nucléaire ou magnétique font intervenir différents coefficients, dont certains dépendent de la méthode de mesure et d'autres sont des corrections liées à l'échantillon ou à l'appareillage. Nous nous limiterons à l'exemple de la majorité des mesures effectuées, c'est à dire sur spectromètre 2 axes et sur monocristaux.

II.F.1. Méthode de mesure dans une géométrie 2 axes à bras levant (Fig. II.3).

Les méthodes habituelles de collecte d'intensité sont :

- la méthode du cristal tournant (ou ω -0).
- la méthode θ -2 θ .
- la méthode θ - θ .

(le premier angle correspond à la rotation de l'échantillon, le deuxième à la position du détecteur).

Ces trois méthodes donnent théoriquement la même intensité intégrée, mais compte tenu des conditions expérimentales (résolution de l'instrument et taille de l'ouverture devant le compteur), elles ont des domaines de validité différents : ω -0 pour les petits angles de diffraction, θ - θ pour les angles de diffraction intermédiaires et θ -2 θ pour les grands angles de diffraction.

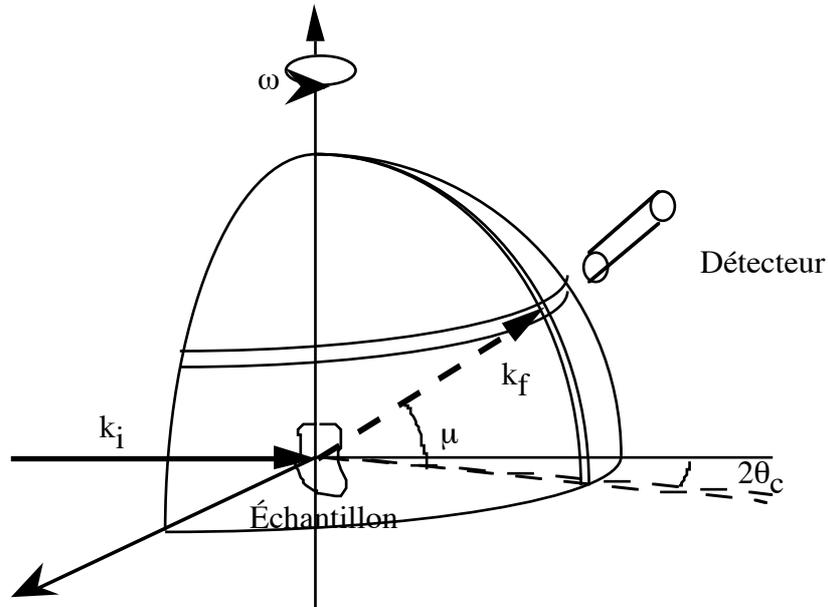


Fig. II.3 : Spectromètre à bras levant.

L'intensité théorique diffractée est donnée par :

$$I(\vec{Q}) = \Phi_s(\lambda) \frac{V}{v_0^2} \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta_c \cos \mu} |F(\vec{Q})|^2$$

$\Phi_s(\lambda)$: flux de neutrons incidents à la longueur d'onde λ .

V : volume du cristal.

v_0 : volume de la maille élémentaire.

$\frac{1}{\sin 2\theta_c \cos \mu}$ est le facteur de Lorentz $L(\vec{Q})$

Pour les réflexions nucléaires, cette expression revient à :

$$I(\vec{Q}) = N L(\vec{Q}) |\bar{F}_N(\vec{Q})|^2$$

Et pour les réflexions magnétiques à :

$$I(\vec{Q}) = N L(\vec{Q}) \langle \sin^2 \alpha \rangle |\bar{F}_M(\vec{Q})|^2 v(\vec{Q})$$

$$N = \Phi_s(\lambda) \frac{V}{v_0^2} \lambda^3 : \text{facteur de normalisation.}$$

α : angle entre la composante de Fourier du moment et le vecteur de diffusion \vec{Q} , la moyenne étant faite sur les différents domaines-S.

$\bar{F}_M(\vec{Q})$: facteur de structure magnétique défini en II.B.2

En fait, ces expressions sont des intensités théoriques qu'il faut corriger. Les intensités mesurées sont affectées des effets d'absorption, d'extinction et de la contamination en $\lambda/2$.

II.F.2. Correction d'absorption.

Elle dépend du volume de l'échantillon, du trajet du faisceau dans celui-ci, et de la section efficace d'absorption des atomes de la structure. On peut alors définir un coefficient $A(\vec{Q}, \omega) < 1$:

$$A(\vec{Q}, \omega) = \underset{\text{Éch.}}{\iiint} \frac{1}{V} e^{-\mu x} d^3V$$

$$\mu = \frac{1}{v_0} \sum_{d=1}^{n_d} \sigma_d(\lambda) : \text{coefficient linéaire d'absorption.}$$

$\sigma_d(\lambda)$: section efficace d'absorption.

v_0 : volume de la maille.

x : trajet parcouru par les neutrons dans le cristal.

II.F.3. Correction d'extinction.

La théorie cinématique ne peut s'appliquer qu'à un tout petit cristal. Le modèle du cristal mosaïque permet de l'adapter aux cristaux réels. Dans ce modèle, on considère que le cristal est la juxtaposition de petits blocs parfaits légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. Deux corrections rendent alors compte de l'atténuation du faisceau.

- l'extinction primaire est due à l'interférence entre les ondes (neutrons) se propageant dans un cristal parfait.

- l'extinction secondaire provient de la désorientation des blocs cristallins formant le cristal. Habituellement cette désorientation est décrite par une distribution $\Omega(\Delta)$ gaussienne :

$$\Omega(\Delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \eta} e^{-\frac{\Delta^2}{2\eta^2}}$$

η : mosaïcité du cristal.

En pratique, on résume l'effet de ces deux extinctions par un terme correctif de l'intensité tel que :

$$I \propto y |F|^2$$

$$\left. \begin{array}{l} y = 1 - x \text{ pour } x \ll 1 \\ y = (1 + 2x)^{-1/2} \text{ pour } x < 5 \end{array} \right\} \text{avec } x = \frac{\lambda^3 |F|^2 T}{2\sqrt{\pi} v_0^2 \sin(2\theta) \eta}$$

T : trajet moyen dans le cristal.

Dans la pratique, nous utiliserons le paramètre g dont l'expression est :

$$g = \frac{10^{-4}}{2\sqrt{\pi} \eta} \text{ donc } x = \frac{\lambda^3 |F|^2 T}{v_0^2 \sin 2\theta} 10^4 \text{ g}$$

On voit que les intensités les plus fortes seront les plus affectées par l'extinction et que l'extinction décroît quand on diminue la longueur d'onde.

II.F.4. Contamination en $\lambda/2$.

Le faisceau de longueur d'onde λ est créé par une réflexion de Bragg (h, k, l) sur un monocristal monochromateur. Ce faisceau est plus ou moins contaminé par la longueur d'onde $\lambda/2$ diffractée sous le même angle par la famille de plan d'indice double. On trouve alors que l'intensité s'écrit :

$$I \propto |F_{h,k,l}|^2 + C(\lambda/2) |F_{2h,2k,2l}|^2$$

$$C(\lambda/2) = \frac{1}{8} \frac{\Phi(\lambda/2)}{\Phi(\lambda)}$$

Grâce à l'ajout d'un filtre, $C(\lambda/2)$ est compris entre 10^{-2} et 10^{-4} . Cependant la contribution en $\lambda/2$ est parfois non négligeable, en particulier lorsque le facteur de structure des plans ($2h, 2k, 2l$) est fort par rapport à celui des plans (h, k, l), c'est souvent le cas pour les pics antiferromagnétiques qui sont en général 10 fois moins intenses que les pics nucléaires.

II.G. LES NEUTRONS POLARISÉS ET LE FACTEUR DE FORME MAGNÉTIQUE.

Pour les références de cette partie voir les tomes I et II des cours d'HERCULES ou W.G. Williams (1988).

La diffraction par les neutrons polarisés est très intéressante dans le cas où les pics nucléaires se superposent aux pics magnétiques, donc pour l'étude des structures

ferromagnétiques, ferrimagnétiques ou les études d'aimantation induite par un champ magnétique.

Nous supposons que la polarisation des neutrons est suivant l'axe \bar{z} . On peut définir alors quatre types de facteurs de structure :

$$\begin{aligned}\langle \pm |F(\bar{Q})|_{\pm} \rangle &= F_N(\bar{Q}) \pm F_{M \perp \bar{z}}(\bar{Q}) \\ \langle \pm |F(\bar{Q})|_{\mp} \rangle &= F_{M \perp \bar{x}}(\bar{Q}) \mp i F_{M \perp \bar{y}}(\bar{Q})\end{aligned}$$

$F_{M \perp \bar{x}}$, $F_{M \perp \bar{y}}$ et $F_{M \perp \bar{z}}$ sont les projections respectives suivant \bar{x} , \bar{y} et \bar{z} de la composante normale au vecteur de diffraction \bar{Q} du facteur de structure magnétique.

Pour un faisceau incident polarisé et sans analyse de polarisation du faisceau diffusé on a :

$$\begin{aligned}I^+(\bar{Q}) &= \langle + |F(\bar{Q})|_{+} \rangle^2 + \langle + |F(\bar{Q})|_{-} \rangle^2 \\ \text{et } I^-(\bar{Q}) &= \langle - |F(\bar{Q})|_{-} \rangle^2 + \langle - |F(\bar{Q})|_{+} \rangle^2\end{aligned}$$

L'application d'un champ suivant z à pour effet d'aligner le moment suivant cet axe d'où :

$$F_{M \perp \bar{x}} = F_{M \perp \bar{y}} = 0 \quad \text{et} \quad \langle \pm |F(\bar{Q})|_{\mp} \rangle = 0$$

Ce qui implique :

$$I^{\pm}(\bar{Q}) \propto F_N^2(\bar{Q}) \pm 2 F_N(\bar{Q}) F_{M \perp \bar{z}}(\bar{Q}) + F_{M \perp \bar{z}}^2(\bar{Q})$$

Pour que la sensibilité soit encore améliorée, au lieu de mesurer une intensité dans un état de polarisation, on mesure le rapport des intensités dans les deux états de polarisation possibles :

$$R = \frac{I^+(\bar{\tau})}{I^-(\bar{\tau})} \approx 1 + 4\gamma \quad \text{où} \quad \gamma = \frac{F_{M \perp \bar{z}}}{F_N}$$

Cette méthode relative, en plus de sa sensibilité, élimine tout problème de normalisation et les corrections d'absorption. Seules, les corrections d'extinction et de contamination en $\lambda/2$ doivent être prise en compte. Par contre, il est nécessaire de connaître le plus précisément possible le facteur de structure nucléaire.

Une application importante de cette méthode est la détermination du facteur de forme magnétique. En effet, l'amplitude de diffusion d'un ion magnétique est proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité d'aimantation totale, qui est égal au produit du moment magnétique par le facteur de forme :

$$\vec{F}_M(\vec{Q}) = \iiint_{\text{vol}} \vec{m}(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} = \vec{m} f(\vec{Q})$$

La connaissance du facteur de forme est très importante en diffraction neutronique, d'abord elle est toujours associée à la valeur du moment, donc pour déterminer exactement le moment on est obligé de l'extraire. Puis, la comparaison du facteur de forme à celui donné par des modèles théoriques permet de connaître l'état fondamental de la fonction d'onde des électrons non appariés et donc l'état de l'ion. La transformée de Fourier inverse de l'amplitude de diffusion donne la densité d'aimantation dans l'espace réel ce qui permet de voir sur quel site se trouve le magnétisme.

Voici exposée brièvement la méthode de calcul des facteurs de forme magnétiques dans l'hypothèse de l'approximation dipolaire. La fonction d'onde atomique d'un électron non apparié peut s'écrire comme le produit d'une fonction radiale par une fonction angulaire :

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} R^l(r) \sum_{m=-l}^l a_{lm} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

θ et φ sont les coordonnées angulaires de \vec{r} .

Y_l^m sont les fonctions d'harmoniques sphériques.

l : nombre quantique d'orbitale.

Dans la plupart des cas une seule valeur de l est concernée par le magnétisme. Alors le facteur de forme peut s'écrire :

$$f(\vec{Q}) = \sum_L \langle j_L(\vec{Q}) \rangle \sum_{M=-L}^L C_{LM} Y_L^{M*}(\theta_{\vec{Q}}, \varphi_{\vec{Q}})$$

où $L \leq 2l$.

Les $\langle j_L(\vec{Q}) \rangle$ sont les intégrales radiales des électrons magnétiques :

$$\langle j_L(\vec{Q}) \rangle = \int_0^\infty r^2 R^2(r) j_L(Q \cdot r) dr$$

En appliquant ces résultats aux actinides en supposant qu'ils suivent le schéma de Russel-Saunders, on a alors le moment angulaire total \vec{J} comme bon nombre quantique et le moment magnétique peut s'écrire :

$$\vec{m} = g_J \vec{J} \text{ où } \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

En faisant aussi l'approximation que le facteur de forme est sphérique, on arrive au résultat :

$$f(\vec{Q}) = \langle j_0(\vec{Q}) \rangle + C_2 \langle j_2(\vec{Q}) \rangle$$

Nous partons de ces expressions pour nos études de neutrons polarisés.

Dans le cas d'un couplage Russel-Saunders de l'ion magnétique, l'expression de C_2 est la suivante :

$$C_2 = \frac{2}{g_J} - 1 = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{3J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}$$

II.H. LA DIFFUSION INÉLASTIQUE DE NEUTRONS.

L'énergie des neutrons est du même ordre de grandeur que les excitations élémentaires de la matière. Les deux excitations les plus souvent étudiées par cette technique sont les phonons (mode de vibration collectif des atomes dans un cristal) et les magnons (mode de vibration collectif des moments magnétiques). Il existe d'autres types d'excitations observables par cette technique comme celles entre niveaux de champ cristallin par exemple.

Les modes de vibrations correspondent à des oscillations autour de la position d'équilibre. Comme pour le cas simple des masses reliées par des ressorts, seul certains modes de vibrations peuvent se propager : ce sont les modes propres. Dans les cristaux, ces vibrations sont les excitations phononiques ou magnétiques qui peuvent être interprétées de la même façon, en remplaçant la force des ressorts par les forces de liaisons des atomes, ou par les interactions d'échanges magnétiques, ou par les interactions entre les atomes et le champ électrique formé par les molécules qui les entourent.

Les interactions avec le neutron, qui permettent de mesurer ces excitations sont de deux sortes :

- soit le neutron crée une excitation en cédant de l'énergie au système.
- soit le cristal est déjà excité thermiquement et cède au neutron l'énergie d'une excitation élémentaire.

Donc le neutron peut soit gagner soit céder de l'énergie.

La diffusion cohérente inélastique est un processus physique où il y a conservation de l'énergie et de l'impulsion :

$$\hbar\omega = E_i - E_f$$

et

$$\vec{k}_i - \vec{k}_f = \vec{Q} = \vec{q} + \vec{\tau}$$

$\hbar\omega$ et \vec{q} : énergie transférée à l'échantillon au vecteur d'onde \vec{q} .

II.H.1. Diffusion nucléaire.

L'expression de la diffusion nucléaire cohérente est la suivante :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}(\vec{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{2\pi\hbar} \int dt e^{-i\omega t} \sum_{i,j} \left\langle b_i b_j e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_i(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(t)} \right\rangle$$

En supposant que les déplacements sont petits et que les forces dans le cristal sont harmoniques, c'est-à-dire qu'elles sont linéaires en fonction du déplacement, alors l'expression de la diffusion nucléaire peut s'écrire, après un développement au premier ordre, pour la partie cohérente et en ne considérant que l'ordre 1 (l'ordre 0 est la diffraction élastique) :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}(\vec{Q}, \omega)_{\text{coh}} = \frac{k_f}{k_i} \frac{(2\pi)^3}{2v_0} \sum_s \sum_{\vec{\tau}} \frac{1}{\omega_s} \left| \sum_i \frac{\bar{b}_i}{\sqrt{M_i}} \exp(-W_i) e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_i} (\vec{Q}\cdot\vec{e}_i^s) \right|^2$$

$$\left[\langle n_s + 1 \rangle \delta(\omega - \omega_s) \delta(\vec{Q} - \vec{q} - \vec{\tau}) + \langle n_s \rangle \delta(\omega + \omega_s) \delta(\vec{Q} + \vec{q} - \vec{\tau}) \right]$$

ω_s : fréquence du $s^{\text{ième}}$ mode.

\vec{e}_i^s : polarisation du mode.

M_i : masse de l'atome i .

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s/k_B T} - 1} : \text{facteur de population du mode.}$$

Le premier terme entre les crochets correspond à la création d'un phonon, le second à l'annihilation.

II.H.2. Diffusion magnétique.

La section efficace de diffusion magnétique s'écrit dans le cas d'un seul réseau de Bravais :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}(\vec{Q}, \omega) = \frac{k_f}{k_i} p^2 f^2(\vec{Q}) \sum_{\alpha, \beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2} \right) S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega)$$

α et β appartiennent à $\{x, y, z\}$.

$S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega)$ s'appelle facteur de structure dynamique et son expression est :

$$S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dt e^{-i\omega t} \sum_{i,j} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_i(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(t)} \langle S_i^\alpha(0) S_j^\beta(t) \rangle$$

S_i^α : composante α du spin de l'atome i .

$\langle S_i^\alpha(0) S_j^\beta(t) \rangle$ est la fonction de corrélation de spin. Elle est en général assez difficile à calculer et n'est connue que dans certain cas. De façon empirique deux expressions ont été déterminées et sont en général le plus utilisées :

le cas d'excitations définies ayant une propagation :

$$S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \frac{1}{\pi} \chi(\vec{Q}) \left(\frac{\Gamma_q}{(\omega - \omega_q)^2 + \Gamma_q^2} - \frac{\Gamma_q}{(\omega + \omega_q)^2 + \Gamma_q^2} \right)$$

$$= \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \frac{1}{\pi} \chi(\vec{Q}) \frac{4 \omega \omega_q \Gamma_q}{(\omega^2 - \Omega_q^2)^2 + 4 \omega^2 \Gamma_q^2} \quad \text{avec } \Omega_q^2 = \omega_q^2 + \Gamma_q^2$$

le cas d'excitations diffuses ou suramorties :

$$S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \frac{\Gamma_q}{\omega^2 + \Gamma_q^2} \omega \chi(\vec{Q})$$

II.H.3. Effet de résolution.

Dans la pratique, l'intensité diffusée n'est pas reliée directement à la fonction $S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega)$, mais dépend également de la fonction de résolution instrumentale $R(\vec{Q}, \omega)$. Cette fonction rend compte de la divergence du faisceau, de la mosaïcité des cristaux utilisés (monochromateur, analyseur et échantillon) et aussi de la configuration du spectromètre. Cette fonction est en général bien approximée par une gaussienne qui peut s'écrire :

$$R(\vec{Q}, \omega) = A_0(\vec{Q}_0, \omega_0) \exp \left[-\ln 2 \left(B_{xx} q_x^2 + B_{yy} q_y^2 + B_{zz} q_z^2 + B_{\omega\omega} \omega^2 \right. \right.$$

$$\left. \left. + 2 B_{xy} q_x q_y + 2 B_{xz} q_x q_z + 2 B_{yz} q_y q_z + 2 B_{x\omega} q_x \omega + 2 B_{y\omega} q_y \omega + 2 B_{z\omega} q_z \omega \right) \right]$$

Les coefficients $B_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) sont déterminés à partir des largeurs des pics de Bragg. On considère aussi qu'en général, il y a découplage entre la résolution verticale et horizontale. Cela signifie que :

$$B_{xz} = 0, B_{yz} = 0 \text{ et } B_{z\omega} = 0$$

L'intensité expérimentale mesurée est alors de la forme :

$$I(\vec{Q}, \omega) \propto \iint R(\vec{Q} - \vec{Q}', \omega - \omega') \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}(\vec{Q}', \omega') d\vec{Q}' d\omega'$$

$$\propto R(\vec{Q}, \omega) \otimes \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}$$

La déconvolution n'est cependant pas nécessaire si la largeur de la fonction $S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega)$ est grande par rapport à la résolution expérimentale. L'intensité est alors directement proportionnelle à $S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega)$.

Une autre difficulté lors de la déconvolution, est de prendre en compte la dispersion des excitations. En effet la convolution est l'intersection de l'ellipsoïde de résolution avec la surface à trois dimensions de la dispersion. Résoudre ce problème demande des programmes spécifiques très lourds et un nombre très important de données expérimentales. Toutefois, ce traitement n'est nécessaire que dans quelques cas exceptionnels. Enfin une dernière difficulté est la déformation de l'ellipsoïde de résolution par la focalisation verticale et horizontale.

II.I. L'ENVIRONNEMENT EXPERIMENTAL DE LA DIFFUSION DES NEUTRONS.

Lors de mes expériences neutroniques, j'ai utilisé quatre spectromètres :

- un diffractomètre à bras levant : DN3 à Siloé.
- un diffractomètre à bras levant et neutrons polarisés : DN2 à Siloé.
- deux spectromètres trois-axes inélastiques : 2T au L.L.B et DN1 à Siloé.

DN3 est le type même de spectromètre utilisé pour la détermination des phases magnétiques et des diagrammes de phases; il possède trois mouvements ce qui lui permet d'explorer une grande partie de l'espace réciproque.

Les mouvements de DN3 sont :

- (1) - rotation du cristal d'un angle ω par rapport à l'axe vertical.
- (2) - rotation d'un angle 2θ du détecteur suivant le même axe.
- (3) - rotation d'un angle μ du détecteur suivant un axe coplanaire passant par le cristal et permettant de mesurer des pics hors du plan équatorial.

Les mesures les plus fréquemment réalisées par DN3 sont :

- les mesures d'intensités intégrées suivant $(\omega-0)$ ou $(\theta-\theta)$ ou $(\theta-2\theta)$.
- des scans suivant des rangés du réseau réciproques h, k, l .

Un autre avantage de DN3 est sa possibilité d'accueillir des cryostats qui permettent de descendre jusqu'à 1.5 K, voire 100 mK en dilution, ou des bobines supraconductrices qui donnent la possibilité d'avoir des champs magnétiques jusqu'à 10T.

DN2 est un spectromètre similaire à DN3, opérant avec des neutrons polarisés par le monochromateur avant l'échantillon suivant l'axe \vec{z} . Un cryoflippeur permet de retourner le moment des neutrons et des guides magnétiques de conserver le spin. De plus, pour induire une aimantation on utilise dans tous les cas une bobine supraconductrice.

Un trois-axes permet d'étudier les excitations magnétiques mais aussi les corrélations magnétiques, c'est-à-dire des signaux magnétiques de faibles intensités, large en \vec{Q} et où il faut décorréler la partie élastique de la partie quasi-élastique. Les trois-axes ne peuvent explorer que deux dimensions de l'espace réciproque et permettent une analyse en énergie du faisceau diffusé. Pour cela il dispose de six mouvements :

- (1) - le monochromateur définit l'énergie incidente en se positionnant sur une réflexion de Bragg : il diffracte alors un faisceau d'énergie E_i (θ_m) bien définie.
- (2) - L'angle $2\theta_m$ qui aligne l'échantillon dans le faisceau.
- (3) - θ_e angle entre \vec{Q} et \vec{k}_i (orientation de l'échantillon)
- (4) - L'angle $2\theta_e$ qui détermine $|\vec{Q}|$
- (5) - L'angle θ_a qui oriente le cristal de l'analyseur.
- (6) - L'angle $2\theta_a$ qui aligne le détecteur pour qu'il soit en position de Bragg pour \vec{k}_f

2T peut travailler indifféremment à \vec{k}_i ou \vec{k}_f constant. Le monochromateur et l'analyseur sont focalisés de façon horizontale mais aussi verticale ce qui augmente considérablement le flux utile au détriment de la résolution en \vec{Q} .

DN1 est aussi un trois-axe. Il ne peut travailler qu'à \vec{k}_i constant et son monochromateur et son analyseur ne sont focalisés que verticalement. Ainsi ce spectromètre possède une bien meilleure résolution en \vec{Q} mais beaucoup moins de flux.

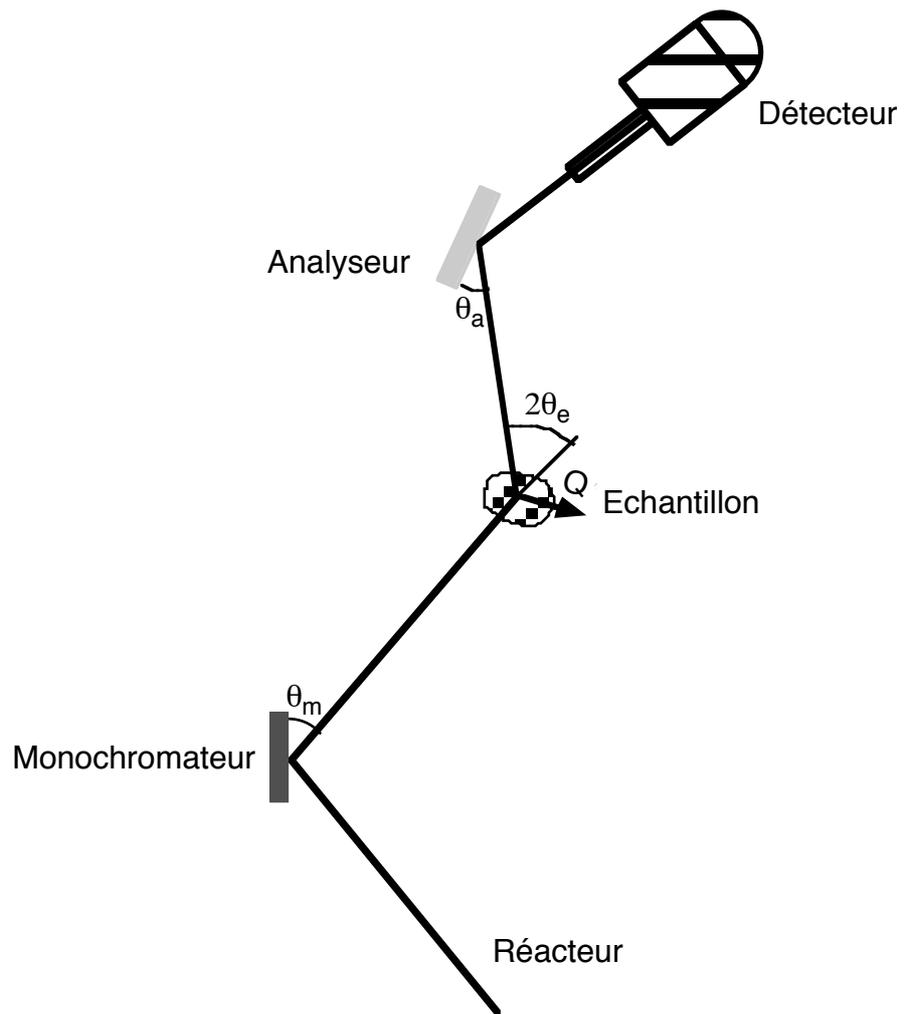


Fig. II.4. Représentation schématique d'un triple-axe.

CHAPITRE III: ETUDE DES MONOPNICTURES DE NEPTUNIUM.

La connaissance des structures magnétiques est aussi importante pour la compréhension du magnétisme que celle des structures cristallines pour la chimie. Si l'on ne connaît pas la structure magnétique et sa dépendance en température T , champ magnétique H , pression P , ..., il est difficile d'interpréter les propriétés de l'état magnétique. Avant l'utilisation des neutrons, on manquait de techniques capables de donner des informations aussi "essentiels".

La difficulté de ces recherches est plus la compréhension de ces structures magnétiques complexes que leur détermination, d'où l'intérêt d'étudier des composés magnétiques possédant des structures cristallographiques simples, comme celles des cubiques à faces centrées de type NaCl. C'est pour cette raison qu'il a été réalisé un énorme effort sur les monopnictures et les monochalcogénures de terres rares et d'actinides qui constituent des modèles physiques particulièrement intéressants.

III.A. RESULTATS ANTERIEURS SUR LES MONOPNICTURES.

Les éléments pnictogènes représentent la colonne VB du tableau périodique dont la couche extérieure possède 3 électrons p . Les propriétés des monopnictures de cérium, uranium, neptunium et plutonium sont résumées dans le tableau III.1. où on trouvera les références bibliographiques.

III.A.1. Les monopnictures de cérium.

CeP et CeAs : Leurs comportements magnétiques sont très comparables. Ils correspondent à celui de l'ion Ce^{3+} dans l'état fondamental de champ cristallin Γ_7 et leur structure magnétique est du type I triple- \vec{k} , ce qui correspond à des moments suivant les axes $\langle 111 \rangle$. Cette direction d'axe facile correspond bien à celle de l'état fondamental Γ_7 .

CeSb et CeBi : Pour ces deux composés le niveau fondamental du champ cristallin est le quadruplet Γ_8 et l'écart au doublet Γ_7 est anormalement faible par rapport au modèle de charges ponctuelles. Le diagramme de phase champ-température de ces deux composés est complexe. On y trouve quatorze phases différentes dans CeSb et huit dans CeBi. Toutes sont caractérisées par un vecteur de propagation de la forme $\vec{k} = \langle 00k \rangle$ et une composante de Fourier $\vec{m}_{\vec{k}} // \vec{k}$. Les structures colinéaires sont alors décrites par un

Composés [Ref]	a (Å)	T _N (K) T* (K)	θ _p (K)	Vecteur d'onde \vec{k}	axe facile	ordre magnétique	m ₀ (μ _B) (T = 0 K)	m _{eff} (μ _B)
CeN [1,2]	5.020	Fluctuation de valence						
CeP [3,4]	5.945	8.5	7 ⟨0 0 1⟩	⟨1 1 1⟩	3- \vec{k} , Type I	0.81	2.56	
CeAs [3] [5,6,7]	6.080	7.5	7 ⟨0 0 1⟩	⟨1 1 1⟩	3- \vec{k} , Type I	0.85	2.82	
CeSb [7,8,9,10]	6.422	16.2 8	5	⟨0 0 2/3⟩ ⟨0 0 n/2n - 1⟩ ⟨0 0 1/2⟩	⟨0 0 1⟩	1- \vec{k} , +- complexe 1- \vec{k} , Type IA	2.06	2.08
CeBi [5,11]	6.500	22.5 12.5	12 ⟨0 0 1⟩ ⟨0 0 1/2⟩	⟨0 0 1⟩	1- \vec{k} , Type I 1- \vec{k} , Type IA	2.10	2.38	
UN [12,13]	4.890	53	- 247 ⟨0 0 1⟩	⟨0 0 1⟩	1- \vec{k} , Type I	0.7	2.66	
UP [14,15]	5.589	122 23	35 ⟨0 0 1⟩ ⟨0 0 1⟩	⟨0 0 1⟩ ⟨1 1 0⟩	1- \vec{k} , Type I 2- \vec{k} , Type I	1.9	3.34	
UAs [12,16,17]	5.779	124 62	30 ⟨0 0 1⟩ ⟨0 0 1/2⟩	⟨0 0 1⟩ ⟨1 1 0⟩	1- \vec{k} , Type I 2- \vec{k} , Type IA	2.2	3.38	
USb [12,18]	6.191	213	140 ⟨0 0 1⟩	⟨1 1 1⟩	3- \vec{k} , Type I	2.8	3.64	
URi [10]	6.364	285	105	9	Type I	3.0	4.1	

a : Paramètre de maille. T_N : Température de transition magnétique.
 θ_p : Température de Curie. T^* : Température d'une transition magnétique-magnétique.
 m_0 : Moment ordonné à $T = 0$ K. m_{eff} : Moment effectif (phase paramagnétique).

Tab. III. 1 : Propriétés des monopictures de cérium, d'uranium de neptunium et de plutonium.

- [1] J. Danan et al., Solid State Commun 7 (1969) 1103.
- [2] Y. Baer et al., Phys. Rev. B 18 (1978) 4433.
- [3] F. Hulliger et H.R. Ott, Z. Physik B 29 (1978) 47.
- [4] K.W.H. Steven et E. Pytte, Solid State Commun. 13 (1973) 101.
- [5] J. Rossat-Mignod et al., Ann. Chim. 7 (1982) 471.
- [6] B. Hälgl et al., J. Magn. Magn. Mater. 63-64 (1987) 55.
- [7] B. Hälgl et A. Furrer, Phys. Rev. B 34 (1986) 6258.
- [8] G. Busch et O. Vogt, Phys. Letters 25A (1967) 449.
- [9] J. Rossat-Mignod et al., J. Magn. Magn. Mater. 52 (1985) 111.
- [10] J.X. Boucherle et al., Physica B 102 (1980) 253.
- [11] H. Bartholin et al., Physica Status Solidi (a) 24 (1974) 631.
- [12] J. Rossat-Mignod et al., Physica B 102 (1980) 237.
- [13] N.A. Curry, Proc. Phys. Soc. London 86 (1965) 1193.
- [14] N.A. Curry, Proc. Phys. Soc. London 89 (1966) 426.
- [15] P. Burllet et al., Solid State Commun. 55 (1985) 1057.
- [16] G.H. Lander et al., Phys. Rev. B 6 (1972) 1880.
- [17] J. Rossat-Mignod et al., Physica B 102 (1980) 177.
- J. Rossat-Mignod et al., Crystalline Electric Field in f-electron Magnetism, eds :
R.P. Guertin, W. Suski, Z. Zolnierrek (1982) 501.
- [18] G.H. Lander et al., Phys. Rev. B 14 (1976) 5035.
- [19] M. Kuznietz et al., J. Phys. Chem. Solids 30 (1969) 1642.
- [20] A.T. Aldred et al., Phys. Rev. B 9 (1974) 3766.
- [21] K. Mattenberger et al., Chap 37 (1992).
- [22] G.H. Lander et al., Int. J. Magn. 4 (1973) 99.
- [23] P. Burllet et al., J. Magn. Magn. Mater. 63-64 (1987) 151.
- [24] J.P. Sanchez et al., Solid State Commun. 67 (1988) 999.
- [25] D.L. Jones et al., J. Phys. Cond. Matter 3 (1991) 3551.
- [26] P. Burllet et al., Physica B180-181 (1992) 131.
- [27] A. Boeuf et al., 11^{èmes} journées des actinides, Venice 1982.
- [28] G.H. Lander et al., Phys.Rev. B 14 (1976) 4064.
- [29] B.R. Cooper et al., Phys. Rev Letter 51 (1983) 2418.
- [30] P. Burllet et al., Phys. Rev B 30 (1984) 6660.
- [31] P. Burllet et al., Phys. Rev. B 36 (1987) 5306.
- [32] P. Burllet et al., J. Magn. Magn. Mater. 63-64 (1987) 145.

empilement de plans (0,0,1) ferromagnétiques selon des séquences variées intermédiaires entre $+-+$ à T_N (type I) et $++-$ (type IA) à basse température, dans le cas de CeBi. Pour CeSb, en plus des plans ferromagnétiques, il existe pour $T_N/2 < T < T_N$ des plans paramagnétiques (indiqué par 0). Par exemple, à T_N se développe une phase $+0-$.

Plusieurs théories, résumées en annexe A, ont été développées pour interpréter les diagrammes de phase magnétique de CeSb et CeBi. On peut les séparer en deux types :

- les théories microscopiques qui se basent sur l'hybridation f-p pour Kasuya [H. Takahashi et T. Kasuya (1985)] et f-d pour Cooper [R. Siemann et B.R. Cooper (1980)].

- celles du modèle macroscopique ANNNI (Axial Next Nearest Neighbours Ising), développée par Villain [J. Villain et M. Gordon (1980)], Bak [P. Bak et J. Von Boehm (1980)] et Pokrovsky [V.L. Pokrovsky et G.V. Uimin (1982)], qui considèrent un système de plans ferromagnétiques avec un couplage intraplan J_0 ferromagnétique et des couplages interplans J_1 (premier voisin) et J_2 (second voisin). On explique ainsi le comportement expérimental et les différentes phases magnétiques de CeSb. Mais, on ne peut en aucune manière interpréter le faible écart de champ cristallin, la forte anisotropie fixant les moments suivant $\langle 100 \rangle$ et la présence de plans paramagnétiques dans certaines phases ordonnées.

Les monopnictures de cérium sont des composés de terre rare dite anormale. Cette dénomination est due à leurs propriétés physiques différentes de celle des autres composés de terres rares. La raison d'un tel comportement provient du faible écart énergétique entre le niveau 4f et le niveau de Fermi; il augmente continûment lorsque l'on passe de CeN à CeBi, passant d'une valeur pratiquement nulle pour CeN, à 1.2 eV pour CeSb. Des mesures de résistivité ont montré que ces composés sont semi-métalliques, ce caractère augmentant de CeP à CeBi. Parallèlement, l'hybridation entre la bande 4f et la bande p du ligand augmente ce qui explique l'anisotropie des interactions et le couplage ferromagnétique dans les plans (0,0,1). Cette augmentation est due à un accroissement du nombre de trous de la bande p . Elle s'ajoute à l'hybridation des électrons f avec les électrons de conduction d , responsable du comportement Kondo de ces composés et de l'échange de type RKKY.

III.A.2. Les monopnictures d'uranium.

Ils s'ordonnent tous à T_N selon une structure antiferromagnétique de type I avec un vecteur de propagation $\vec{k} = \langle 001 \rangle$ et $m_{\vec{k}} / \vec{k}$.

Pour UN, la structure type I simple- \vec{k} reste stable jusqu'à basse température, avec un moment colinéaire au vecteur de propagation, donc parallèle à un axe 4.

UP et **UAs** subissent une deuxième transition de phase magnétique du premier ordre à T^* qui les fait passer d'une structure simple- \vec{k} de type I à une structure double- \vec{k} . Pour UP on conserve la même valeur de vecteur de propagation \vec{k} ; cela revient seulement à changer la direction des moments qui passent d'un axe quatre à un axe deux. A ce changement d'axe facile correspond un saut de la valeur du moment certainement dû à des effets de champ cristallin. Pour UAs, la transition est un peu plus complexe car le module du vecteur \vec{k} change, la structure devient double- \vec{k} du type IA. Ici encore, le changement de direction du moment vers un axe deux est associé à un saut du moment ordonné.

USb ne subit aucun changement de phase : il possède à toute température inférieure à la température de transition une structure triple- \vec{k} de type I avec des moments selon les axes 3 ($\langle 111 \rangle$). Cette direction est celle donnée par le champ cristallin, dont l'état fondamental est le quadruplet Γ_8 .

UBi n'a pu encore être synthétisé sous forme monocristalline, ce qui empêche d'avoir des résultats précis.

III.A.3. Monopictures de neptunium.

Les résultats antérieurs sur **NpN** et **NpP** avaient été obtenus sur des échantillons polycristallins.

NpN est ferromagnétique en dessous de 87 K. Le moment effectif ainsi que le moment ordonné sont beaucoup plus faibles que les valeurs théoriques données par l'ion libre (2.13 et 1.4 μ_B respectivement au lieu de 2.87 et 2.57 μ_B). Ces différences sont expliquées par la faible distance Np-Np et par l'hybridation des électrons f avec la bande de valence p. Dans ce composé, l'apparition de l'ordre magnétique est associée à une distorsion rhomboédrique, ce qui implique la direction $\langle 111 \rangle$ du moment magnétique.

NpP s'ordonne à 120 K dans une phase incommensurable modulée sinusoidalement avec des composantes de Fourier colinéaires au vecteur de propagation $\langle 000.36 \rangle$. A cet ordre magnétique, il n'est associé aucune distorsion cristallographique. En dessous de 74 K, la phase magnétique devient commensurable ($\vec{k} = \langle 001/3 \rangle$) avec des composantes de Fourier toujours parallèles au vecteur de propagation. Dans cette phase, on voit apparaître des harmoniques d'ordre 3. La structure peut être alors décrite comme un ordre à longue période 3+3-. Cependant le rapport des intensités I_k/I_{3k} montre que les moments ne sont pas tous égaux. Les mesures de spectroscopie Mössbauer mettent en évidence deux sites magnétiques avec des valeurs de moments de 1.8 et 2.3 μ_B et un rapport de population respectif de 2 pour 1. Au changement d'ordre magnétique à 74 K est associé une transition cristallographique de la phase cubique ($T > 74K$) vers une phase tétragonale ($T < 74 K$).

NpAs a d'abord été étudié sur des échantillons polycristallins puis sur des monocristaux. En champ magnétique nul, une phase incommensurable ($k = 1/4 - \epsilon$) se développe de $T_N = 173$ K à 154 K, puis une phase $4^+ 4^-$ jusqu'à 138 K où une seconde transition du premier ordre donne une phase antiferromagnétique $3-\bar{k}$ de type I. La symétrie cristallographique change aussi avec la température : au-dessus de 173 K dans l'état paramagnétique, la structure est cubique, elle devient tétragonale de 173 à 138 K (phase inc. et 4^+4^-), puis de nouveau cubique dans la phase magnétique triple- \bar{k} .

NpSb ne présente qu'une seule phase antiferromagnétique triple- \bar{k} de type I en dessous de $T_N = 200$ K. La valeur du moment de $2.6 \mu_B$ correspond bien à celle du multiplet fondamental 5I_4 ($J_z=4$) d'un ion Np^{3+} (ce qui est également vrai pour NpAs).

NpBi n'avait jamais été étudié précédemment. Son ordre magnétique constitue l'une des études de cette thèse.

III.A.4. Monopnictures de plutonium.

PuN : Aucun ordre magnétique n'a été observé par diffraction des neutrons, bien qu'un maximum de susceptibilité ait été trouvé vers 13 K.

PuP ($T_c=126$ K) et PuAs ($T_c=125$ K) sont ferromagnétiques. La valeur du moment mesurée aux neutrons est toujours supérieure à celle des mesures d'aimantation. Cette différence ($0.15 \mu_B$ pour PuP et $0.09 \mu_B$ pour PuAs) s'explique par une polarisation antiparallèle aux électrons $5f$ des électrons de conduction.

PuSb s'ordonne à $T_N=85$ K dans une structure incommensurable, le vecteur de propagation étant de la forme $\langle 0, 0, k \rangle$ et les composantes de Fourier lui étant parallèles. k diminue continûment jusqu'à 70 K, température en dessous de laquelle la structure est ferromagnétique. L'application d'un champ stabilise une phase commensurable ($k = 1/8$) entre la phase incommensurable et la phase ferromagnétique.

PuBi s'ordonne dans une phase commensurable ($k = 3/13$) caractérisée par une séquence de plans ferromagnétiques $4^+, 4^-, 5^+, 4^-, 4^+, 5^-$ à toute température inférieure $T_N=58$ K.

Dans tous les monopnictures de plutonium (sauf PuN non ordonné) la direction de l'axe facile d'aimantation est parallèle à un axe quatre du cube ($\langle 001 \rangle$). Cette caractéristique semble indiquer que l'anisotropie d'hybridation est prépondérante sur les interactions de champ cristallin qui favoriseraient la direction $\langle 111 \rangle$ [K. Mattenberger et O. Vogt (1992)]. Les valeurs du moment mesuré sont beaucoup plus faibles que celle attendue pour du plutonium trivalent.

III.B. NOUVELLES EXPÉRIENCES SUR MONOCRISTAUX DE NpP.

Pour permettre une plus grande clarté dans la lecture de cette thèse, je décrirai dans cette partie des expériences récentes faites par d'autres techniques sur les mêmes lots d'échantillons, et dont les résultats sont indispensables pour une meilleure compréhension de mes mesures de diffraction neutronique.

Dès que des échantillons monocristallins ont été disponibles, grâce à l'Institut Européen des Transuraniens de Karlsruhe, quatre études ont été menées en parallèle : aimantation par O. Vogt, spectroscopie Mössbauer par M. N. Bouillet, résistivité par M. Amanowicz et diffraction neutronique.

III.B.1. Aimantation.

Les expériences de K. Mattenberger et O. Vogt [K. Mattenberger et al.(1992)] ont été réalisées sur des monocristaux orientés suivant les axes $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. L'inverse de la susceptibilité suivant l'axe $\langle 110 \rangle$ et sous un champ de 2 T est donné dans la figure III.1. Au-dessus de 150 K, dans l'état paramagnétique, la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss avec un moment effectif de $2.85 \mu_B$ et une température de Curie de 104 K. Cette valeur du moment effectif concorde avec celle de l'ion libre Np^{3+} ($2.87 \mu_B$). En dessous de 150 K, le minimum de $1/\chi$ à 119 K correspond à T_N . L'augmentation de l'inverse de la susceptibilité à 74 K correspond à la transition magnétique incommensurable-commensurable associée à la transition cristallographique cubique-tétraгонаle. Entre 93 K et 74 K, la susceptibilité ne varie pratiquement pas, nous verrons que dans cette gamme de température une phase magnétique nouvelle est induite par le champ.

Les courbes d'aimantation mesurées à basse température suivant les trois directions $[100]$, $[110]$ et $[111]$ sont données dans la figure III.2. On observe dans les trois cas une transition métamagnétique. Selon l'axe $\langle 100 \rangle$ on obtient l'aimantation maximum ($1.76 \mu_B/Np$). Les axes $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ donnent des valeurs plus faibles (respectivement $1.64 \mu_B/Np$ et $1.27 \mu_B/Np$). L'écart entre ces valeurs à saturation et les valeurs déduites des mesures de neutrons et de spectroscopie Mössbauer sur poudre ont amené Vogt à proposer une phase ferrimagnétique 5^+1^- plutôt que l'état ferromagnétique saturé. A plus haute température, figure III.3, suivant la direction $\langle 100 \rangle$ il apparaît distinctement une autre phase ferrimagnétique intermédiaire qui a été interprétée comme la phase 4^+2^- . A partir de leurs résultats Vogt et al. ont proposé le diagramme de phase de la figure III.4.

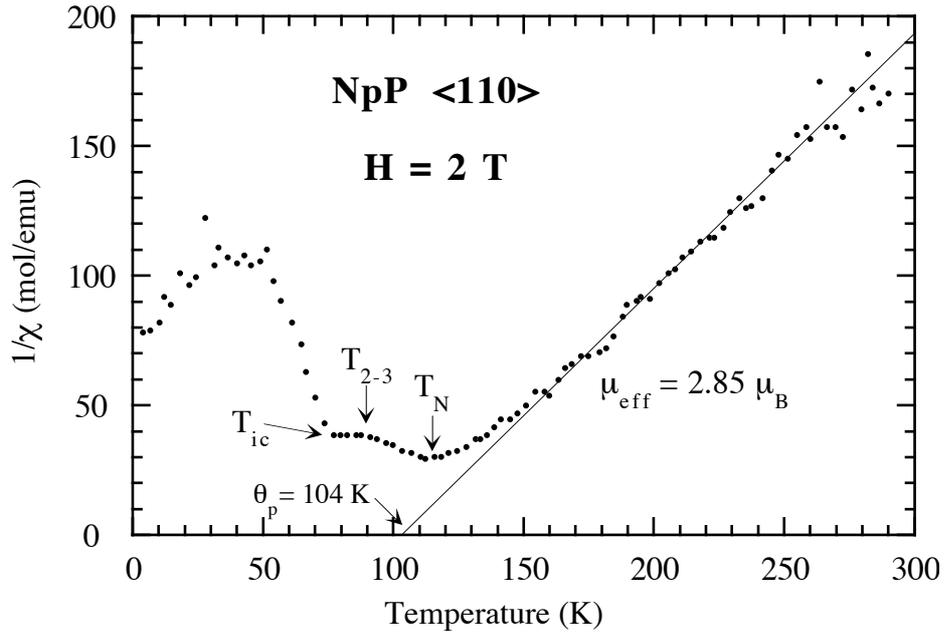


Fig III.1 : Inverse de la susceptibilité mesurée sous un champ magnétique de 2 T selon la direction $\langle 110 \rangle$.

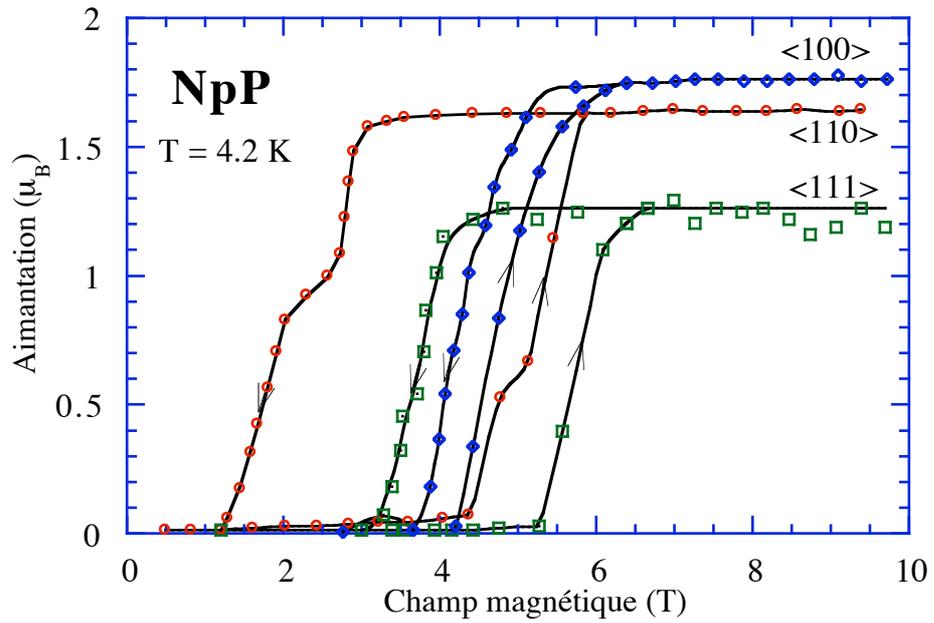


Fig III.2 : Aimantation mesurée à 4.2 K pour un champ appliqué selon les trois axes principaux.

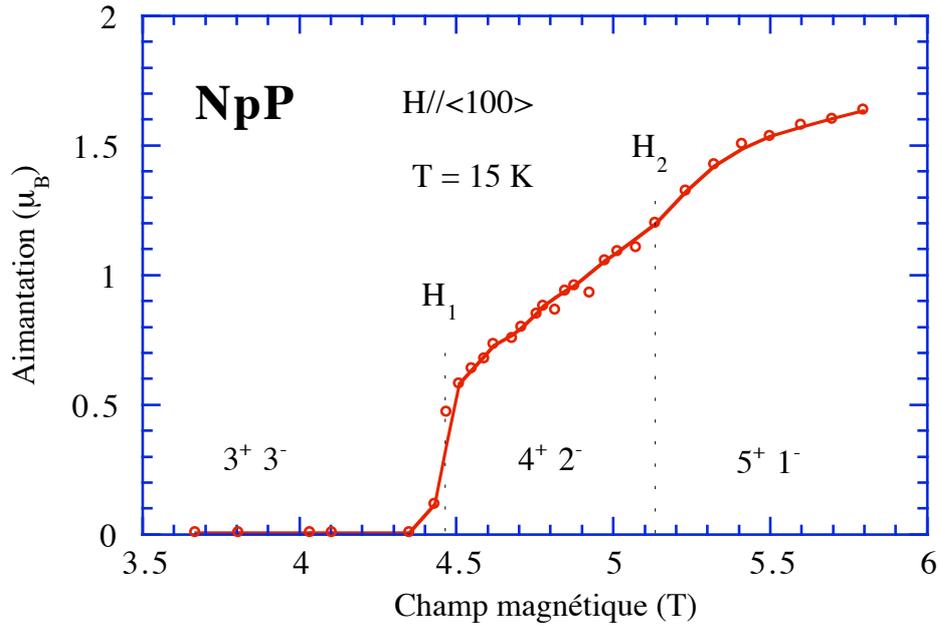


Fig III.3 : Aimantation mesurée à 15 K pour $\vec{H} / [100]$.

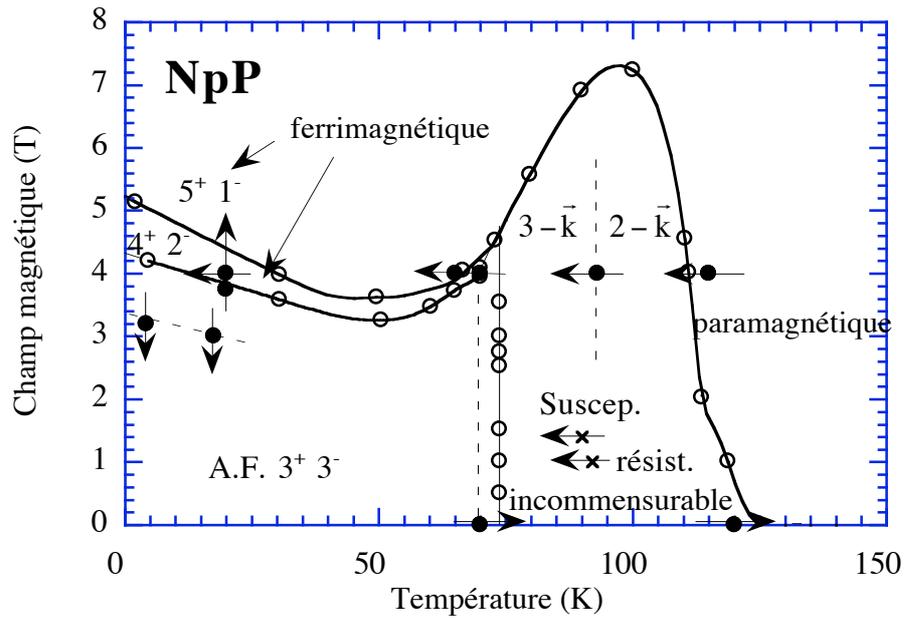


Fig III.4 : Diagramme de phase magnétique de NpP, les cercles vides correspondent aux mesures d'aimantation, les cercles pleins aux mesures de diffraction neutronique, le sens des flèches indique l'évolution en température ou en champ lors de la transition.

III.B.2. Spectroscopie Mössbauer.

M.N. Bouillet [M.N. Bouillet (1993)] a complété les mesures antérieures en étudiant l'évolution du champ hyperfin avec la température.

A 4.2 K, les spectres mettent en évidence la coexistence de 2 types d'ion neptunium de moment $M = 2.2 \pm 0.1 \mu_B$ et $m = 1.9 \pm 0.1 \mu_B$, dans un rapport de population de 1/2. L'élargissement des raies avec la température est expliqué par des effets de relaxation, où le champ hyperfin fluctue autour d'une valeur moyenne. De 4.2 K à 74 K, le rapport des valeurs de moments des deux ions (M/m) varie de 1.14 à 1.25 (Tab. III.2). Il devrait être égal à 2 pour une structure purement sinusoïdale ou à 1 pour une structure complètement carrée. Il reste bloqué vers 1.15 à basse température, ce qui signifie que la structure complètement carrée n'est pas atteinte.

A 74 K, la transition commensurable-incommensurable est très certainement du 1^{er} ordre. De 74 K à 130 K, dans la phase incommensurable, les spectres correspondent à une grande distribution de moment, où il est impossible d'identifier des sites.

A 130 K, NpP est paramagnétique.

T (K)	H ₁ (kG)	H ₂ (kG)	M/m	$\delta_{is} / \text{NpAl}_2$ (mm/s)
4.2	4717 (20)	4136 (3)	1.14	4.91 (6)
35	4671 (20)	4067 (5)	1.15	4.91 (6)
60	4396 (20)	3660 (8)	1.20	4.91 (6)
130	0			4.91 (6)
Np ³⁺	5300			38

Tab. III.2 : Évolution des paramètres de spectroscopie Mössbauer en fonction de la température. H1 et H2 sont les champs hyperfins des 2 sites et δ_{is} est le déplacement isomérique.

III.B.3. Résistivité.

Des mesures de résistivité ont été réalisées sur monocristaux par M. Amanowicz [M. Amanowicz (1995)] entre 1.5 K à 300 K. Elles ont été réalisées d'abord de façon classique, puis sous un champ magnétique pour étudier la résistivité Hall. Les résultats sont montrés dans les figures III.5 et III.6.

En résistivité classique, la transition d'ordre magnétique à 120 K se traduit par une augmentation de la pente. La seconde transition est proche du maximum de $\rho(T)$ (1.13 m Ω cm à 67 K).

La résistivité de Hall sous un champ magnétique de 1 T suivant l'axe [100] montre plus distinctement les températures de transitions (2 maxima). Nous verrons par la suite que le minimum correspond à une autre transition magnétique. L'analyse de la résistivité de Hall en fonction des coefficients normal ($R_0 = -0.250 \mu\Omega\text{cmT}^{-1}$) et anormal ($R_S > 0$), tel que $\rho_H = B (R_0 + R_S \chi)$, a montré que les porteurs de charges étaient en majorité des électrons.

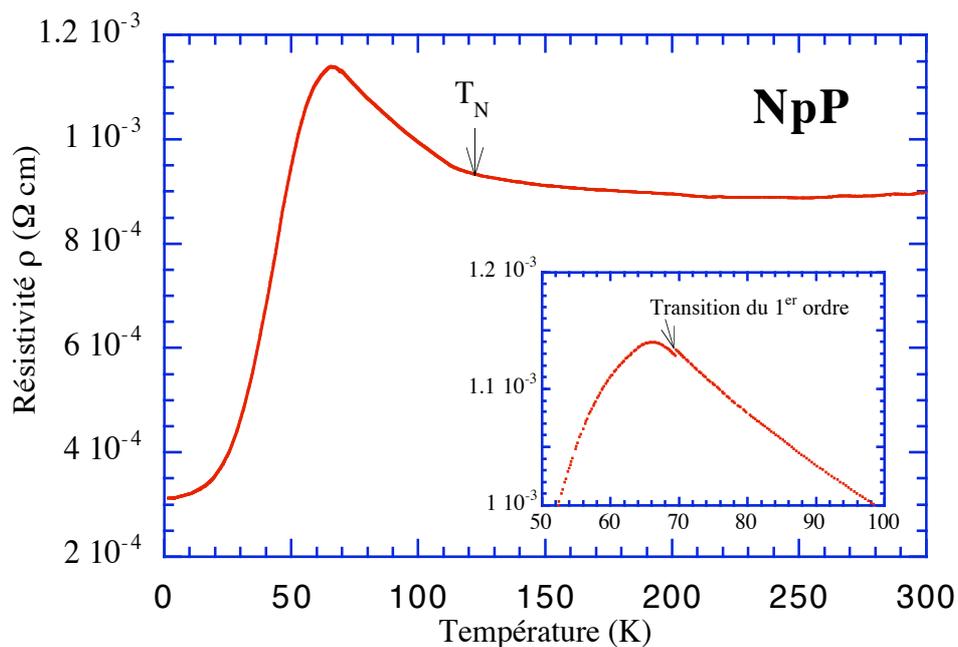


Fig. III.5 : Résistivité en fonction de la température.

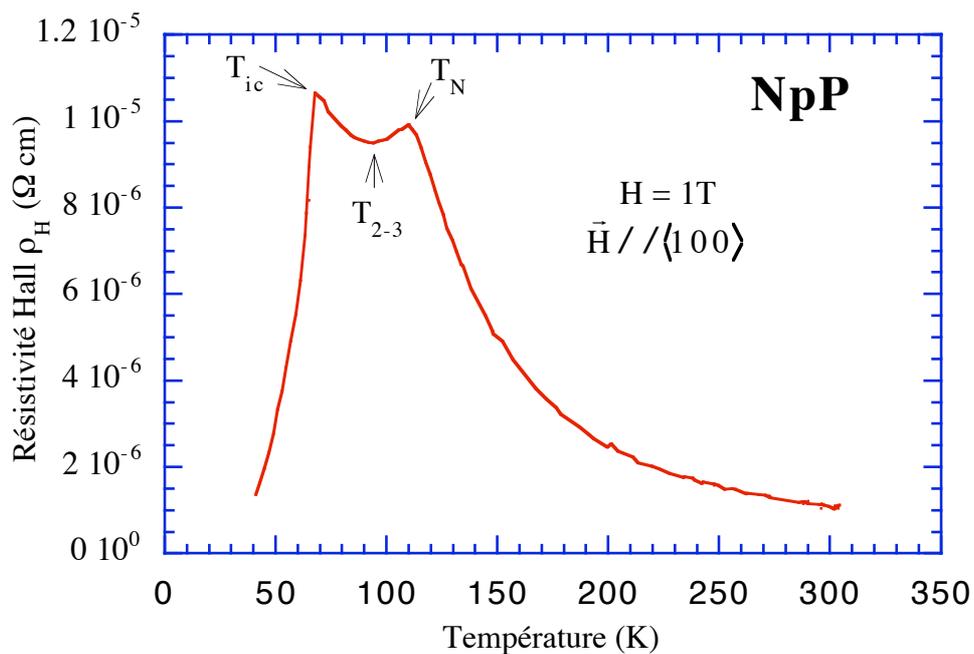


Fig. III.6 : Résistivité Hall en fonction de la température.

III.B.4. Diffraction neutronique.

Nos expériences ont été réalisées sur un échantillon du même lot que celui utilisé pour les échantillons des mesures décrites précédemment. La forme de l'échantillon, assez irrégulière a été modélisée par un cube de 1.5 mm de coté, ce qui vu la masse volumique de NpP ($\rho = 10.087 \text{ mg/mm}^3$) correspond assez bien à la masse de l'échantillon (31 mg). L'axe vertical selon lequel était collé l'échantillon était $[100]$.

Nous avons réalisé deux mesures sur cet échantillon :

III.B.4.a. Mesure sans champ magnétique :

L'évolution avec la température des vecteurs de propagation et des composantes de Fourier associées sont données dans les figures III.7 et III.8. Nous avons trouvé une température de transition T_N de 120 K, qui est très proche de celle trouvée par aimantation ($T_N = 119$ K). De T_N jusqu'à $T^* = 70$ K, le vecteur \vec{k} passe continûment de $\vec{k} = (0.33, 0, 0)$ à $\vec{k} = (0.362, 0, 0)$. A 70 K, survient la transition magnétique incommensurable-commensurable. Elle est associée à un changement de phase cristallographique vers une phase tétragonale ($c/a = 0.9958$, $a = 5.616$ Fig. III.9) et les pics magnétiques doivent être réindexés dans cette nouvelle maille. Juste sous la transition commensurable-incommensurable deux vecteurs de propagation $\vec{k} = (0.38 \ 0 \ 0)$ et $\vec{k} = (1/3 \ 0 \ 0)$ sont observés. Le premier vecteur pourrait correspondre à $\vec{k} = (3/8 \ 0 \ 0)$ c'est-à-dire une phase $3^+3^-2^-3^+3^-$, le second à une phase 3^+3^- . A plus basse température, seul $\vec{k} = (1/3 \ 0 \ 0)$ et l'harmonique trois en $\vec{k} = (1 \ 0 \ 0)$ sont observés, ce qui implique un certain "squaring" de la structure 3^+3^- .

Dans toutes les phases magnétiques, $\vec{m}_{\vec{k}}$ est parallèle à \vec{k} ce qui est une caractéristique générale des monopnictures de cérium, uranium et neptunium.

Une autre mesure intéressante, qui peut renseigner sur la nature de l'ordre magnétique est l'évolution de l'intensité des pics nucléaires de forte intensité (figure III.10). L'intensité du pic $(2 \ 0 \ 0)$ reste constante jusqu'à T^* (70 K), puis augmente à plus basse température. Ceci ne peut être due à une contribution ferromagnétique mais résulte d'une variation de la très forte extinction résultant de la très faible mosaïque du cristal. Lors de la transition cubique-tétragonale, la taille du bloc mosaïque se modifie à cause du maillage des grains initiaux, ce qui réduit l'extinction. Pour NpP, la continuité de l'intensité nucléaire à T_N suggère qu'il n'y ait pas de création de domaine magnétique. Par contre à T^* , l'augmentation de l'intensité reflète bien la transition cristallographique cubique-tétragonale. Ce maillage crée trois domaines cristallographiques qui correspondent aux trois domaines magnétiques.

Nous avons mesuré une collection de raies nucléaires fortes et faibles, pour déterminer les corrections d'absorption, d'extinction et le taux de $\lambda/2$ (Tab. III.3). Nous en avons déduit un facteur d'échelle de $N = 338.1 \pm 13.1$, un taux de $\lambda/2$ de 0.00003 ± 0.00057 et un coefficient d'extinction g de 0.0305 ± 0.0060 dans la phase incommensurable (pour une distance ramenée en cm). Ces valeurs nous ont permis de calculer les différentes corrections à apporter aux intensités magnétiques pour déterminer les moments (Tab. III.4.a et b). La méthode permettant de déterminer la valeur des moments magnétiques à partir des intensités mesurées est développée en détail dans le cas de NpBi (p. 66-67).

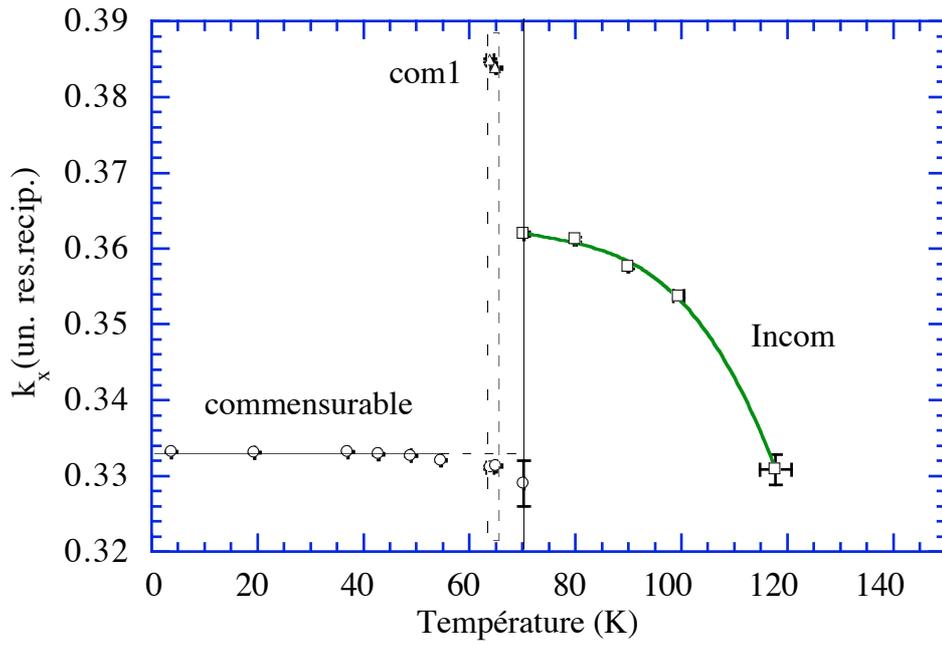


Fig III.7 : Évolution de la position du vecteur d'onde magnétique en fonction de la température.

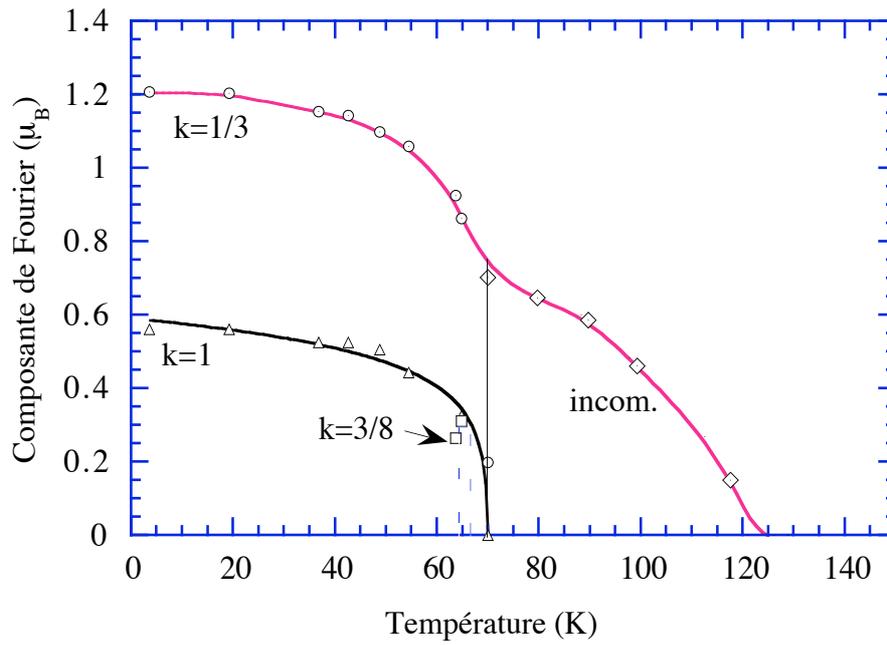


Fig. III.8 : Évolution de l'amplitude des composantes de Fourier avec la température.

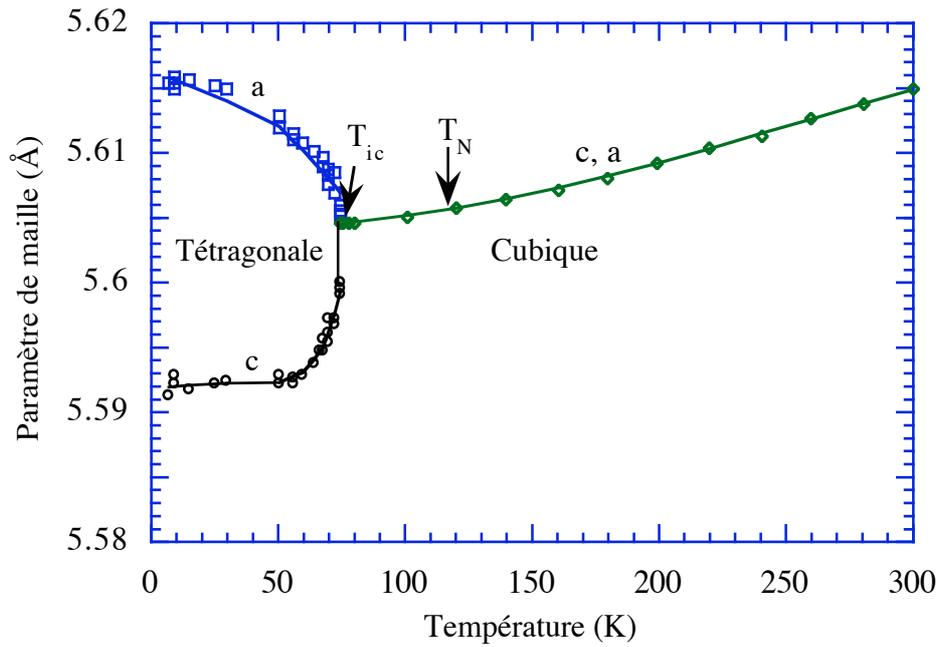


Fig. III.9 : Évolution des paramètres de maille en fonction de la température [A.T. Aldred et al. (1974)].

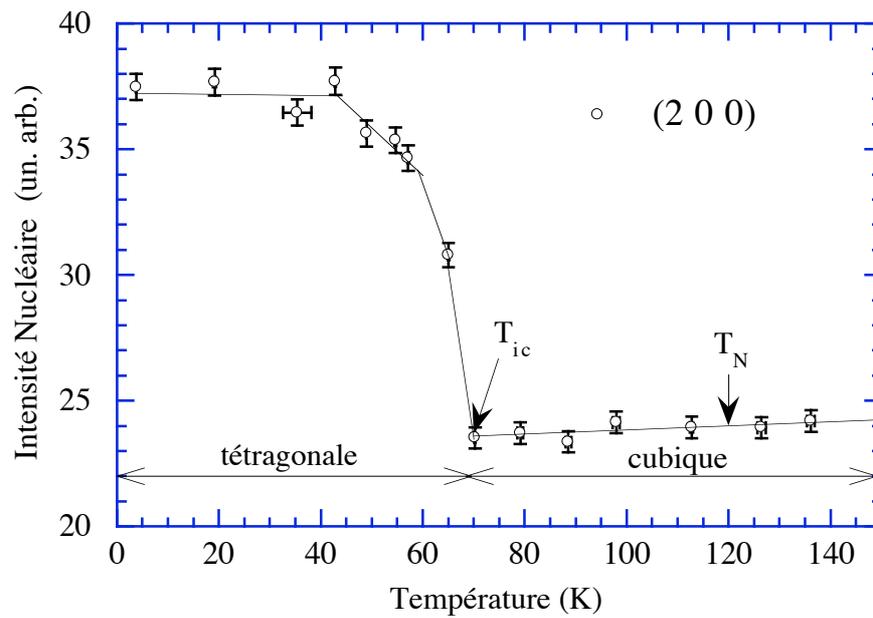


Fig. III.10 : Évolution de l'intensité nucléaire forte (2 0 0) en fonction de la température.

	NpP	NpBi (élastique)	NpBi (inélastique)
Longueur d'onde (Å)	1.54	1.54	1.29
Paramètre de maille (Å)	5.610	6.438	6.438
Taille du cristal (mm ³)	1.5*1.5*1.5	2.6*2.2*1.2	13*6.75*2.65
Masse du cristal (g)	31*10 ⁻³	76*10 ⁻³	2.65
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.3774	0.2574	
Coefficient de normalisation N	338.08 ± 13.1	299.0 ± 16.8	
Taux de λ/2	0.00003 ± 0.00057	0.00061 ± 0.00061	
Coefficient d'extinction g (dist. en cm)	0.0305 ± 0.0060	0.0598 ± 0.0116	

Tab. III.3 : Paramètres des cristaux de monopictures de neptunium.

h k l	Vecteur \vec{k}	I/L _{obs}	$\langle I/L_{obs} \rangle_{abs+ext+\lambda/2}$	$V f_{Np^{3+}}^2 m_k^2$
1/3 2 0	$\vec{k}_x =$	6.69 ± 0.27	11.2 ± 0.2	0.467 ± 0.013
$\bar{1}/3$ 2 0	1/3 0 0	6.60 ± 0.28		
$\bar{2}$ 1/3 0	$\vec{k}_y =$	8.98 ± 0.27	15.4 ± 0.4	0.642 ± 0.018
$\bar{2}$ $\bar{1}/3$ 0	0 1/3 0	9.33 ± 0.28		
$\bar{2}$ 0 1/3	$\vec{k}_z =$	2.07 ± 0.07	3.7 ± 0.2	0.155 ± 0.009
$\bar{2}$ 0 $\bar{1}/3$	0 0 1/3	2.36 ± 0.06		

Tab. III.4.a : Intensités magnétiques mesurées à 4.2 K.

Pour les vecteurs d'onde $\langle 2\ 0\ 1/3 \rangle$, $\langle \sin^2 \alpha \rangle = 36/37$

h k l	Vecteur \vec{k}	I/L _{obs}	$\langle I/L_{obs} \rangle_{abs+ext+\lambda/2}$	$f_{Np^{3+}}^2 m_k^2$
$\bar{1}$ 1 0	$\vec{k}_z = 0\ 0\ 1$	0.49 ± 0.02	0.80 ± 0.05	0.515 ± 0.034
$\bar{2}$ 1 0	$\vec{k}_y = 0\ 1\ 0$	1.75 ± 0.05	2.9 ± 0.1	0.515 ± 0.034

Tab. III.4.b : Intensités magnétiques mesurées de la troisième harmonique à 4.2 K.

Pour $\bar{1}\ 1\ 0$, $\langle \sin^2 \alpha \rangle = 1$ et pour $\bar{2}\ 1\ 0$, $\langle \sin^2 \alpha \rangle = 4/5$

L'inéquivalence des pics $(2, 1/3, 0)$, $(2, 0, 1/3)$ et $(1/3, 2, 0)$ implique la création de domaines-K de volumes inéquivalents et donc d'une structure colinéaire (Tab. III.4.a et b).

La valeur de la composante de Fourier correspondant à $k = 1/3$ a été obtenue en faisant la somme des intensités des 3 domaines-K

$$I_{k_x} + I_{k_y} + I_{k_z} = (V_x + V_y + V_z) f^2 m_k^2.$$

Pour des raisons de géométrie d'instrument, il n'était possible de mesurer que deux des trois intensités de l'harmonique 3. Nous avons alors déterminé les moments correspondant en combinant les intensités mesurées et les volumes des différents domaines donnés par les harmoniques $\bar{k} = \langle 1/3 \ 0 \ 0 \rangle$ ($V_i = I_{k_i} / f^2 m_k^2$). Il est important de noter que pour les

vecteurs de propagation qui correspondent à des points de symétrie de la zone de Brillouin ($k = \tau/2$) ce qui est le cas de la 3^{ième} harmonique $\langle 0 \ 0 \ 1 \rangle$, nous mesurons $2 \cdot \bar{m}_{\tau/2}$. En prenant pour l'ion Np le facteur de forme Np^{3+} en couplage Russel-Saunders on obtient :

$$m_{1/3} = 1.208 \pm 0.018 \quad 2 \cdot m_1 = 0.561 \pm 0.022$$

$$V_x = 0.369 \pm 0.015 \quad V_y = 0.508 \pm 0.021 \quad V_z = 0.123 \pm 0.007$$

Le moment étant donné par la formule (en supposant le vecteur de propagation suivant x par exemple) :

$$\bar{m}(n_1) = 2 \cdot \bar{m}_{1/3} \cos\left(\frac{n_1 \pi}{3} + \varphi_{1/3}\right) + 2 \cdot \bar{m}_1 \cos(n_1 \pi + \varphi_1) \quad (\text{Fig. III.11a \& III.11b})$$

$$\bar{r} = n_1 \cdot \frac{\bar{a}}{2} + n_2 \cdot \frac{\bar{b}}{2} + n_3 \cdot \frac{\bar{c}}{2} \quad \text{et} \quad n_1 + n_2 + n_3 = 2n$$

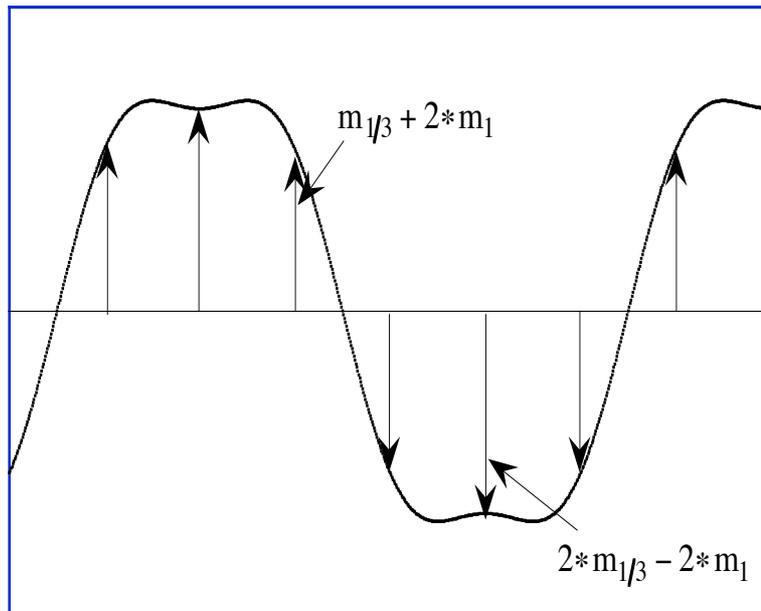


Fig. III.11.a : Modulation de la valeur moment magnétique à basse température.

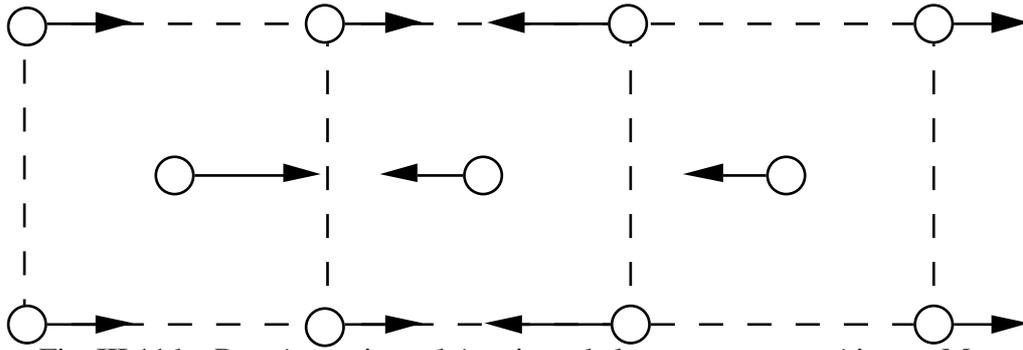


Fig. III.11.b : Représentation schématique de la structure magnétique mMm-m-M-m.

La phase φ_1 ne peut prendre que deux valeurs 0 ou π , sans perdre en généralité, nous l'avons prise égale à 0. On a alors

$$\begin{aligned}
 n_1=0 & \quad m(0) = 2 \cdot m_{1/3} \cos(\varphi_{1/3}) + 2 \cdot m_1 \\
 n_1=1 & \quad m(1) = 2 \cdot m_{1/3} \cos\left(\frac{\pi}{3} + \varphi_{1/3}\right) - 2 \cdot m_1 \\
 n_1=2 & \quad m(2) = 2 \cdot m_{1/3} \cos\left(\frac{2\pi}{3} + \varphi_{1/3}\right) + 2 \cdot m_1
 \end{aligned}$$

Pour déterminer la phase $\varphi_{1/3}$, nous allons utiliser les résultats des mesures de spectroscopie Mössbauer. Sachant que 2/3 des atomes du motif possèdent une même valeur de moment m et 1/3 une valeur plus grande M , nous avons deux possibilités : soit égalité des deux premiers atomes (mmM-m-m-M), soit égalité des premier et troisième atomes (mMm-m-M-m).

Une solution, telle que $m(0) = m(1) = m$ conduit à $m(2) = M < m$ en désaccord avec les résultats de spectroscopie Mössbauer.

$$\text{Par contre } m(0) = m(2) = m \Rightarrow \varphi_{1/3} = -\frac{\pi}{3} \text{ (modulo } \pi) \text{ donne :}$$

$$m = m_{1/3} + 2m_1 \text{ et } M = 2m_{1/3} - 2m_1 \text{ ce qui avec}$$

$$m_{1/3} = 1.21 \text{ et } 2 \cdot m_1 = 0.56 \text{ conduit à}$$

$$m = 1.77 \pm 0.05 \mu_B \text{ et } M = 1.86 \pm 0.07 \mu_B$$

Les valeurs de spectroscopie Mössbauer étant :

$$m = 1.9 \pm 0.1 \mu_B \text{ et } M = 2.2 \pm 0.1 \mu_B$$

III.B.4.b. Expériences sous champ magnétique :

Nous avons réalisé des expériences sous champ magnétique pour déterminer la nature des phases magnétiques spontanées et pour tenter d'éclaircir les phases induites sous champ fort.

Nature des phases incommensurables et 3+3-

Les variations des intensités relatives aux trois vecteurs de propagation k_x, k_y et k_z , obtenue en refroidissant sous un champ de 4 T parallèle à un axe 4 depuis l'état paramagnétique, sont données figure III.12. De $T_N = 115$ K à $T = 94$ K, les intensités I_{k_x} et I_{k_y} ont la même valeur et I_{k_z} est nulle. En dessous de 94 K et jusqu'à $T_{ic} = 70$ K, $I_{k_x} = I_{k_y} = I_{k_z}$.

L'intensité de la réflexion nucléaire forte (200) reste constante et identique à sa valeur dans l'état paramagnétique, ce qui indique un état monodomaine de T_N jusqu'à T_{ic} . Aucune harmonique n'est détectée dans tout cet intervalle de température, les structures sont donc sinusoïdales. De la même façon aucune composante ferromagnétique n'est induite. On est donc en présence d'une phase incommensurable double- \vec{k} monodomaine de T_N à $T^* = 94$ K puis d'une phase incommensurable triple- \vec{k} de 94 K à $T_{ic} = 70$ K. Ces phases sont donc à construire par l'addition de deux ou trois composantes modulées sinusoïdalement. Du fait de l'incommensurabilité de \vec{k} , ceci donne pour la structure double- \vec{k} des moments pouvant prendre n'importe quel module inférieur à $(m_{k_x}^2 + m_{k_y}^2)^{1/2} = \sqrt{2}m_k$ et n'importe quelle direction dans les plans (001).

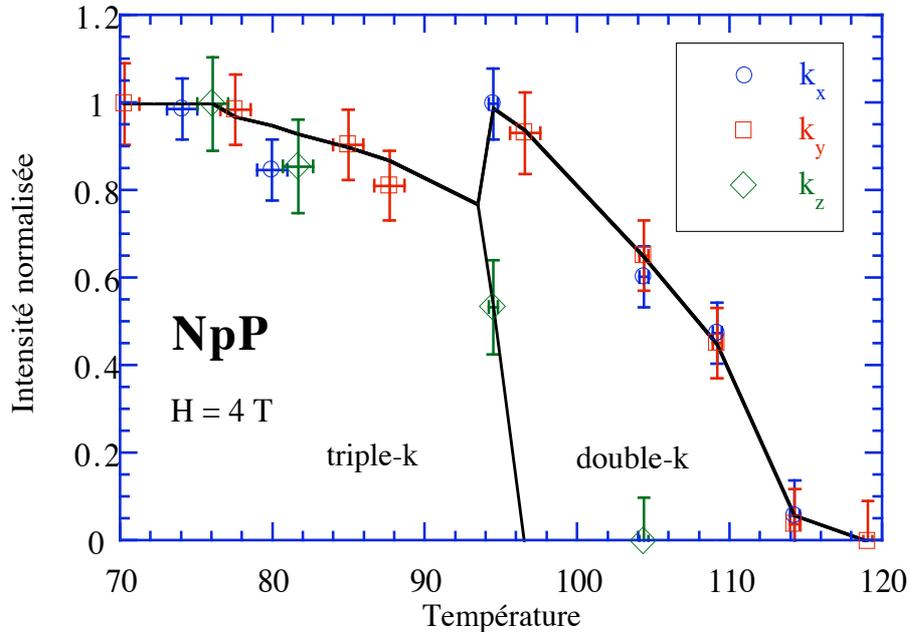


Fig. III.12 : Évolution thermique des intensités magnétiques relatives aux 3 vecteurs de propagation dans la phase incommensurable sous un champ de 4 T.

Pour la structure triple- \vec{k} , le système devient totalement isotrope puisque toutes les directions sont possibles, et tous les modules de moment $0 < m < \sqrt{3}m_k$ existent. Des comportements semblables existent peut-être dans des solutions solides comme $USb_{1-x}Te_x$ ($0.05 < x < 0.27$) [Burllet (1980)] et $U_{0.85}Th_{0.15}Sb$ [J. A. de Carvalho Paixão (1994)] mais n'avaient jamais été trouvés jusqu'ici dans des composés définis. En dessous de $T_{ic} = 70$ K, la phase antiferromagnétique 3^+3^- colinéaire monodomaine est observée jusqu'à 65 K.

Phases induites par le champ.

Nous avons exploré ces phases en continuant la descente en température jusqu'à 17 K puis en abaissant le champ à cette température. Une montée en champ a aussi été effectuée à $T = 4.2$ K.

-Décroissance en température sous 4 T de 65 à 17 K.

A 65 K, une composante ferromagnétique apparaît. Aucun vecteur de propagation du type $(k_x, 0, 0)$, $(0, k_y, 0)$ ou $(0, 0, k_z)$ n'est observé ce qui indique que l'on entre dans une phase ferromagnétique. A plus basse température un problème technique (panne du moteur μ) ne nous a pas permis de suivre l'évolution du domaine k_z . Nous avons cependant poursuivi la descente en température en suivant l'évolution de k_x , k_y et de la composante ferromagnétique. Aucun changement n'est observé jusqu'à $T \approx 20$ K où apparaissent en plus de la composante ferromagnétique des composantes de vecteur d'onde $\vec{k} = (0\ 1/6\ 0)$ et $\vec{k} = (0\ 1/3\ 0)$, ce qui indique qu'une contribution antiferromagnétique de $\vec{m}_{\vec{k}} \perp \vec{H}$ se développe. Créer une phase à moment constant implique l'existence d'harmoniques $\vec{k} = (0\ 1/2\ 0)$ et $\vec{k} = (0\ 1\ 0)$ qui ne sont pas observées. Nous pouvons donc être en présence de deux phases ferromagnétiques modulées par une composante antiferromagnétique de vecteur d'onde $\vec{k} = (0\ 1/6\ 0)$ et $\vec{k} = (0\ 1/3\ 0)$ ou d'une seule phase contenant les deux modulations.

Le tableau III.5 donne les valeurs des intensités mesurées à 17 K. On en déduit les valeurs de $2.0 \pm 0.2 \mu_B$ pour la composante ferromagnétique et de $m_{1/3} = 0.31 \pm 0.08 \mu_B$ et de $m_{1/6} = 0.36 \pm 0.07 \mu_B$. Nous ne savons rien d'une éventuelle composante k_z . Cependant compte tenu des valeurs observées, sa présence paraît peu probable. En effet, s'il en existait une, elle correspondrait à un $\vec{m}_{\vec{k}}$ parallèle au ferromagnétisme et donnerait une structure ferrimagnétique. Comme nous venons d'une phase ferromagnétique, lors de la transition vers un état ferrimagnétique, il y aurait eu une discontinuité du moment ferromagnétique qui n'a pas été observé. Ceci permet d'envisager l'hypothèse de l'absence de la composante k_z .

h k l	Vecteur \vec{k}	I/L_{obs}	$\langle I/L_{\text{obs}} \rangle_{\text{abs+ext}+\lambda/2}$	m
1 1 1	ferro.	7.94 ± 0.9	13.0 ± 0.2	2.0 ± 0.20
2 -1/6 0	\vec{k}_{y1}	0.160 ± 0.060	0.27 ± 0.10	0.36 ± 0.07
2 -1/3 0	\vec{k}_{y2}	0.116 ± 0.06	0.21 ± 0.10	0.31 ± 0.08
2 -1/2 0	$3\vec{k}_{y1}$	0	0	0
2 -1 0	$3\vec{k}_{y2}$	0.050 ± 0.003	0	0

Tab. III.5 : Intensités magnétiques à 17 K.

-En abaissant la valeur du champ depuis $H = 4$ T, on retourne dans la phase 3+3-colinéaire pour un champ d'environ 3 T. Seul les deux domaines k_x et k_y dont les $\vec{m}_{\vec{k}}$ sont perpendiculaires à \vec{H} sont observés jusqu'à $H = 0$ T.

A 4.2 K, une montée en champ depuis $H = 0$ T indique d'abord un réarrangement du volume des domaines (seuls k_x et k_y sont conservés). A $H = 3.2$ T, une transition conduit à un état contenant une composante ferromagnétique et aucune composante antiferromagnétique de vecteur de propagation $\langle k00 \rangle$. La valeur de la composante ferromagnétique est estimée à $1.7 \pm 0.5 \mu_B$. La même variation en champ croissant à $T = 22$ K conduit à un champ seuil de 3.5 T au-delà duquel seule une composante ferromagnétique de $1.7 \mu_B$ est observée. Les valeurs de $1.7 \mu_B$ apparaissent plus faibles que la valeur de $2 \mu_B$ obtenue précédemment ce qui laisse penser qu'une composante antiferromagnétique pourrait exister hors des axes 4. Cependant, ces valeurs sont très imprécises du fait de la correction d'extinction que nous n'avons pu effectuer avec précision car nous avons dû interrompre ces mesures peu avant l'arrêt de Siloé fin 1993. Il nous est donc impossible de dire si l'on est en présence d'une phase ferromagnétique ou d'une autre phase.

DISCUSSION.

Lors de cette étude de NpP par diffraction de neutrons, nous avons confirmé la nature sinusoïdale des phases incommensurables entre T_N et 70 K et la nature presque carrée mais cependant modulée de la phase 3+3⁻.

Nous avons établi la nature multi- \vec{k} des phases incommensurables, sans doute triple- \vec{k} à $H = 0$ T, et double- \vec{k} en champ non nul près de T_N puis triple- \vec{k} à plus basse température.

Nous avons aussi établi la nature colinéaire simple- \vec{k} de la phase 3+3⁻.

La nature triple- \vec{k} de la phase spontanée incommensurable sinusoïdale implique une absence d'anisotropie à un ion puisque toutes les directions de moments avec tous les modules inférieurs à m_{max} sont présents. Des termes de couplage d'ordre supérieur, stabilisant la structure multi- \vec{k} sont à rechercher. La symétrie cubique des phases

incommensurables et l'absence de discontinuité de volume semblent exclure des termes de magnétoélasticité. De même, des termes quadrupolaires semblent difficiles à évoquer puisque tous les sites du cristal portent des moments dipolaires différents en amplitudes et en directions.

A basse température, il semble que l'anisotropie à un ion soit beaucoup plus forte. Les courbes d'aimantation au-delà du champ critique sont tout à fait plates. Les aimantations à saturation des courbes selon $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ sont dans le rapport $\sqrt{3}/\sqrt{2}$ de même que les champs seuils observés en champ croissant. Ceci suggère que l'axe 4 est l'axe de facile aimantation et que l'anisotropie est forte. Dans cette hypothèse, les valeurs observées $m_{\text{sat}}(110) = 1.64$ et $m_{\text{sat}}(111) = 1.2$ conduisent à $m_{\text{sat}}(100) = 2.2 \mu_B/\text{Np}$, valeur en accord avec les déterminations de diffraction des neutrons et spectroscopie Mössbauer. Pour le champ seuil déduit suivant $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$, une valeur de 3 T est obtenue en accord raisonnable avec la valeur neutron de 3.2 T. Ceci semble être contredit par la courbe d'aimantation selon $\langle 100 \rangle$ qui conduit à un moment à saturation de $1.7 \mu_B$ et à un champ seuil de 4.2 T. Ce désaccord pourrait s'expliquer par une mauvaise orientation du cristal lors de la mesure d'aimantation. Le comportement sous champ de la phase 3^+3^- , qui n'induit que des mouvements de domaines et non des réorientations de moments traduit aussi la présence d'une forte anisotropie.

NpP apparaît donc comme assez particulier dans la série des pnictures d'uranium et de neptunium. Alors que l'anisotropie des interactions est bien préservée ($\vec{m}_{\vec{k}} / \vec{k}$), on stabilise des structures multi- \vec{k} à haute température et des structures colinéaires à basse température, contrairement à tous les autres composés où la phase colinéaire existe à plus haute température que les phases multi- \vec{k} .

III.C. EXPÉRIENCE SUR NpBi.

Jamais aucune expérience n'avait été réalisée sur ce composé très oxydable et pyrophorique, ce qui rend sa synthèse difficile. Cependant, en travaillant en atmosphère rigoureusement inerte, J.C. Spirlet et J. Rebizant ont réussi la synthèse de monocristaux qui, grâce à l'encapsulation sous hélium dans une capsule à double enveloppe d'aluminium, ont pu être conservés depuis plusieurs années sans aucune dégradation.

Comme pour NpP, quatre études en parallèle ont été menées : spectroscopie Mössbauer et aimantation par M.N. Bouillet, résistivité par M. Amanowicz et diffraction neutronique, ce qui a été mon travail.

III.C.1. Spectroscopie Mössbauer.

Cette mesure a été réalisée sur un polycristal à 4.2 K [M.N. Bouillet (1993)]. L'analyse des résultats a donné une valeur de moment de $2.62 (5) \mu_B$ à $T = 4.2$ K, ce qui est comparable à la valeur du moment saturé dans un état $J_z = 4$ ($g_J J = 2.57 \mu_B$ pour un couplage intermédiaire).

III.C.2. Susceptibilité.

Ces mesures ont été réalisées, sur un monocristal orienté selon l'axe $\langle 100 \rangle$ [M.N. Bouillet (1993)]. Sous un champ magnétique de 1 T, la température de Néel est de 194.0 ± 0.5 K, et au-dessus la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss caractérisée par un moment effectif $m_{\text{eff}} = 2.90 (5) \mu_B$ (pour l'ion libre Np^{3+} $m_{\text{eff}} = 2.87 \mu_B$) et une température de Curie paramagnétique de 114 ± 2 K. Aucune transition métamagnétique n'a été observée quelque soit la température inférieure à T_N et jusqu'à un champ magnétique de 5 T.

III.C.3. Résistivité.

La figure III.13 montre la variation de la résistivité en fonction de la température [M. Amanowicz (1995)]. La température T_N est visible à 193.5 K. La résistivité est quasi-constante au-dessus de T_N ($\rho = 800 \mu\Omega\text{cm}$ à l'ambiante) et est caractéristique d'un semi-métal. La brusque augmentation de la résistivité à T_N traduit une diminution du nombre de porteurs attribuée à l'ouverture d'un gap à la surface de Fermi. Le comportement de NpBi à basse température semble indiquer que NpBi devient semi-conducteur.

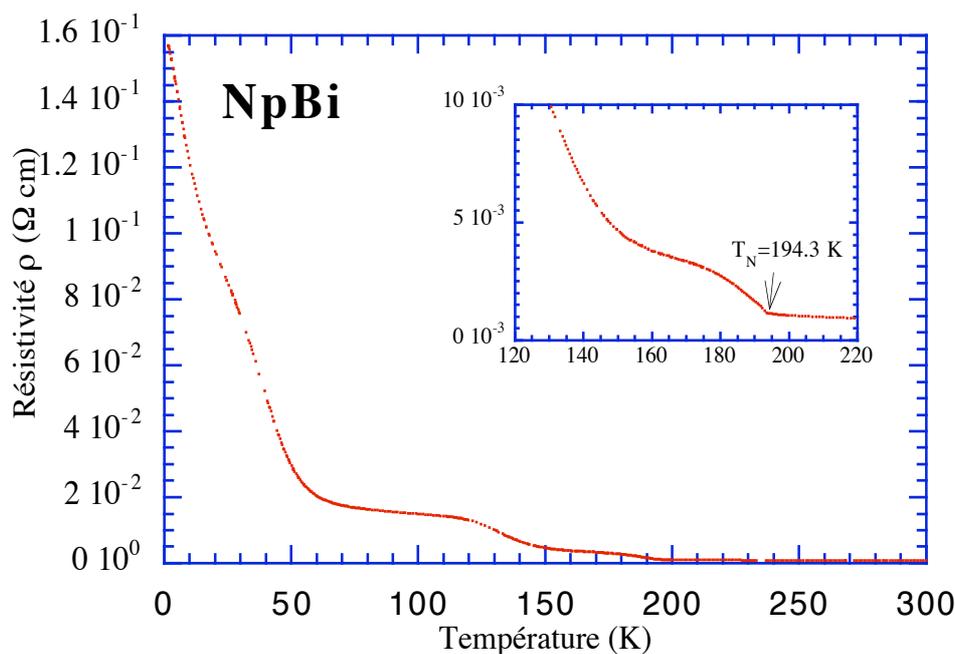


Fig. III.13 : Résistivité de NpBi en fonction de la température.

III.C.4. Diffraction neutronique.

Nous avons réalisé deux expériences sur NpBi. La première consacrée à l'étude de la structure magnétique et la seconde à détecter des excitations magnétiques. Je ne parlerai que brièvement de cette deuxième partie.

III.C.4.a Structure magnétique.

Le cristal que nous avons utilisé pour la diffraction, est une plaquette de 76 mg, dont les faces sont normales aux axes $\langle 100 \rangle$. Il est collé avec un axe vertical $[011]$. Les dimensions de la plaquette sont $2.6 \cdot 2.2 \cdot 1.2 \text{ mm}^3$.

Compte tenu du manque d'informations sur la structure magnétique de NpBi, nous avons réalisé une série de scans suivant les axes ordre 4, 3 et 2 :

scan $00l$ du point $[110]$ au point $[111]$.

scan h, h, \bar{h} du point $[002]$ au point $[1/2 \ 1/2 \ 3/2]$.

scan $h, h, 0$ du point $[001]$ au point $[111]$

Ces scans n'ont mis en évidence que des pics de surstructure en $\bar{\tau} \pm \langle 001 \rangle$ ($\bar{\tau}$: vecteur du réseau réciproque), ce qui indique un ordre antiferromagnétique de type I. L'absence d'intensité en (100) indique que $\bar{m}_{\bar{k}} / \bar{k}$, propriété commune à tous les monopnictures de neptunium et d'uranium.

Nous avons mesuré une collection de raies nucléaires à 4.2 K (Tab. III.6) qui nous a permis de déterminer les paramètres d'absorption, d'extinction et de $\lambda/2$, de normaliser et

de corriger ainsi les intensités magnétiques (paramètre dans Tab. III.3) : connaissant la taille du cristal et le coefficient d'absorption, nous avons calculé par une méthode d'éléments finis les $\langle I/L_{\text{obs}} \rangle_{\text{abs}}$, intensités corrigées d'absorption. Puis, nous avons ajusté les intensités en modifiant les paramètres d'extinction et la contamination en $\lambda/2$. Pour les autres composés, nous avons utilisé la même méthode.

$\langle h k l \rangle$	I/L_{obs}	$\langle I/L_{\text{obs}} \rangle$	$\langle I/L_{\text{obs}} \rangle_{\text{abs}}$	$\langle I/L_{\text{obs}} \rangle_{\text{abs+ext}+\lambda/2,\text{cal}}$
0 0 2 0 0 -2	491.0 ± 9.0 496.0 ± 8.6	493.61 ± 6.22	704.90 ± 21.15	695.31
2 2 0 -2 -2 0	471.0 ± 10.9 477.0 ± 9.9	474.29 ± 7.33	750.1 ± 22.50	710.54
2 2 2 -2 -2 -2	440.0 ± 9.1 477.0 ± 9.3	458.10 ± 18.50	700.90 ± 28.30	756.90
2 2 -2 -2 -2 2	487.0 ± 9.5 470.0 ± 9.2	478.23 ± 8.50	733.30 ± 22.00	755.93
1 1 1 -1 -1 -1	8.34 ± 0.27 9.12 ± 0.27	8.73 ± 0.39	13.20 ± 0.60	12.71
1 1 -1 -1 -1 1	8.89 ± 0.27 8.36 ± 0.27	8.63 ± 0.27	13.10 ± 0.40	12.71
1 1 3	8.40 ± 0.82	8.40 ± 0.82	12.30 ± 1.20	12.84
1 1 -3 -1 -1 3	7.66 ± 0.72 8.46 ± 0.64	8.11 ± 0.48	11.90 ± 0.70	12.84
0 0 1	0.20 ± 0.28	0.20 ± 0.28	0.30 ± 0.40	0.57

Tab. III.6 : Intensités nucléaires dans NpBi.

$\langle I/L_{\text{obs}} \rangle$: valeur brute

$\langle I/L_{\text{obs}} \rangle_{\text{abs}}$: intensité corrigée d'absorption

$\langle I/L_{\text{obs}} \rangle_{\text{abs+ext}+\lambda/2,\text{cal}}$: intensité avec correction d'absorption et prise en compte de l'extinction et $\lambda/2$.

Cela nous a donné une assez forte extinction ($g=0.0598 \pm 0.0116$ pour des dimensions ramenées à des cm), une contamination en $\lambda/2$ de 0.00061 ± 0.00061 et un facteur d'échelle de 299.0 ± 16.8 .

Nous avons mesuré ensuite une collection d'intensités intégrées magnétiques toujours à 4.2 K (Tab. III.7).

h k l	Vecteur \vec{k}	I/L _{obs}	$\langle I/L_{obs} \rangle_{abs+ext+\lambda/2}$	$\langle \sin^2 \alpha \rangle$	$f_{Np^{3+} m_0}$
1 1 0 -1 -1 0	\vec{k}_z	27.20 ± 0.50 28.50 ± 0.51	47.1 ± 1.1	1	2.56 ± 0.13
1 0 1 1 0 -1	\vec{k}_y	31.10 ± 0.50 35.30 ± 0.52	48.9 ± 2.6	1	
0 -1 1 0 -1 -1	\vec{k}_x	32.20 ± 0.52 30.30 ± 0.48	46.2 ± 2.5	1	
1 0 2 1 0 -2 -1 -2 0	\vec{k}_z	24.10 ± 0.54 26.80 ± 0.56 22.60 ± 0.53	37.0 ± 1.6	0.8	2.47 ± 0.22*
0 -1 -2 2 1 0	\vec{k}_y	22.20 ± 0.51 22.70 ± 0.51	34.0 ± 2.6	0.8	
1 1 2 -1 -1 2 1 1 -2 -1 -1 2	\vec{k}_z	9.58 ± 0.77 9.95 ± 0.69 11.10 ± 0.75 10.80 ± 0.73	14.6 ± 1.1	1/3	2.45 ± 0.18
-1 -2 1 -1 -2 -1	\vec{k}_y	8.55 ± 0.52 9.29 ± 1.50	13.6 ± 1.7	1/3	
2 1 1 2 1 -1	\vec{k}_x	9.70 ± 0.99 10.46 ± 1.11	15.3 ± 1.1	1/3	

Tab. III.7 : Intensités magnétiques de NpBi.

Notations identiques à celles du tableau III.8

$\langle I/L_{obs} \rangle_{abs+ext+\lambda/2}$: intensité avec toutes les corrections (absorption, extinction et $\lambda/2$)

$$\vec{k}_x = [1 0 0], \vec{k}_y = [0 1 0] \text{ et } \vec{k}_z = [0 0 1]$$

$$f_{Np^{3+} m_0} = \sqrt{\frac{\sum I/L}{N(0.2696)^2}} \text{ la somme est calculée sur les domaines.}$$

* : Moment calculé en considérant tous les domaines équivalents.

h k l	$f_{Np^{3+} m_0}$	$f_{Np^{3+}}$	m_0
$\langle 110 \rangle$	2.56 ± 0.13	0.9812	2.61 ± 0.13
$\langle 112 \rangle$	2.45 ± 0.18	0.9208	2.66 ± 0.20
$\langle 012 \rangle$	2.47 ± 0.22	0.9371	2.64 ± 0.23

Tab. III.8 : Valeur du moment magnétique de NpBi.

Nous avons calculé le moment (Tab. III.8) en faisant la somme des intensités sur les différents vecteurs \vec{k} équivalents (voir Tab. III.7). Nous en avons déduit un moment de

$2.63 \pm 0.11 \mu_B$ en considérant que le facteur de forme est celui de Np^{3+} dans un couplage de Russel-Saunders (Tab. III.8). Cette valeur est en très bon accord avec celle trouvée par la spectroscopie Mössbauer ($2.62 \pm 0.05 \mu_B$).

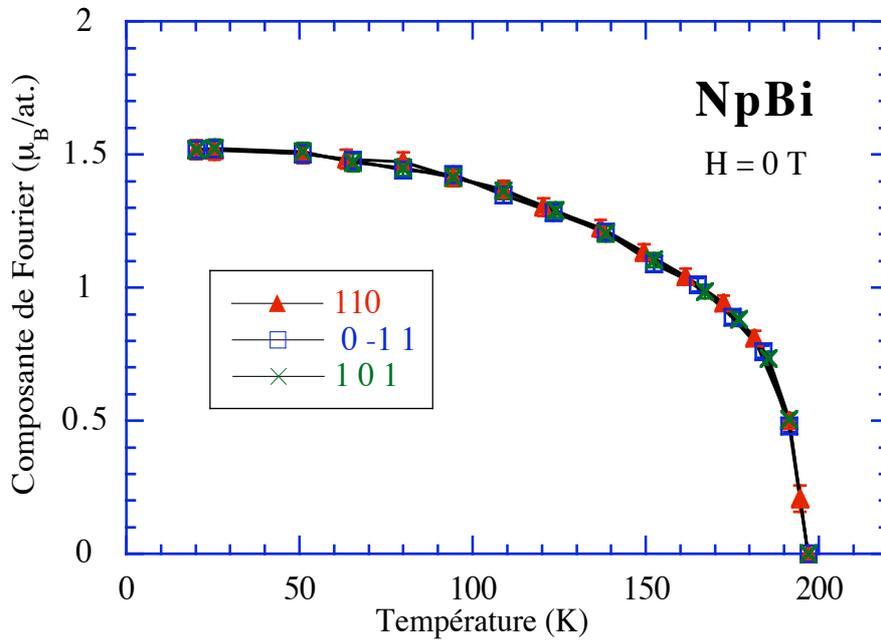


Fig. III.14 : Variation thermique des composantes de Fourier à champ nul.

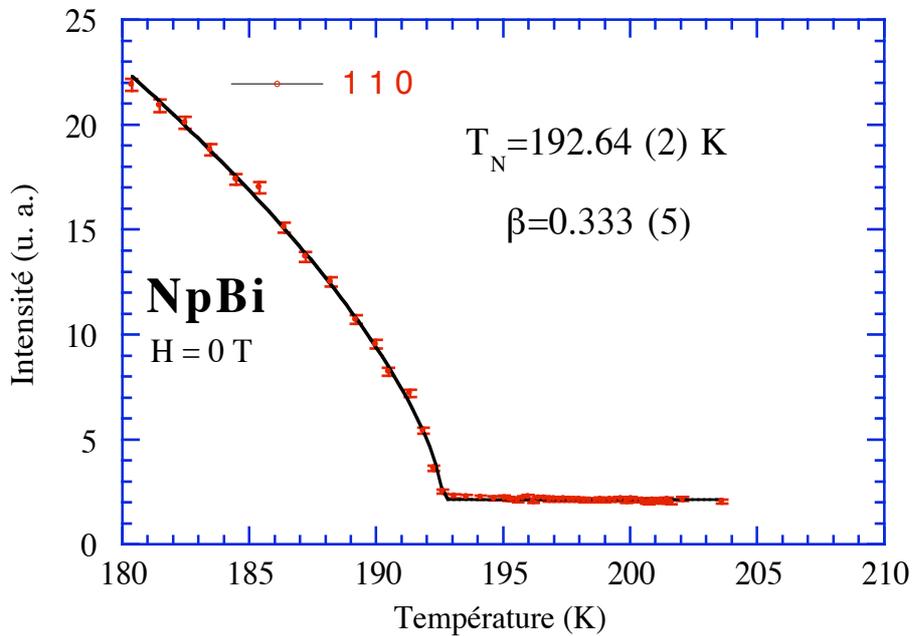


Fig. III.15 : Évolution de l'intensité près de la température de transition.

Le trait plein correspond à un lissage selon $I = I_0(T_N - T)^\beta$.

Nous avons ensuite mesuré à champ nul la variation thermique des différentes composantes de Fourier (Fig. III.14). L'évolution du pic magnétique (110) autour de T_N

(Fig. III.15) nous a permis d'évaluer précisément la température de transition ($T_N=192.64 \pm 0.02$ K) et l'exposant critique $\beta=0.333 \pm 0.005$ qui peut correspondre soit à un système Ising à trois dimensions, soit à un modèle Heisenberg à trois dimensions.

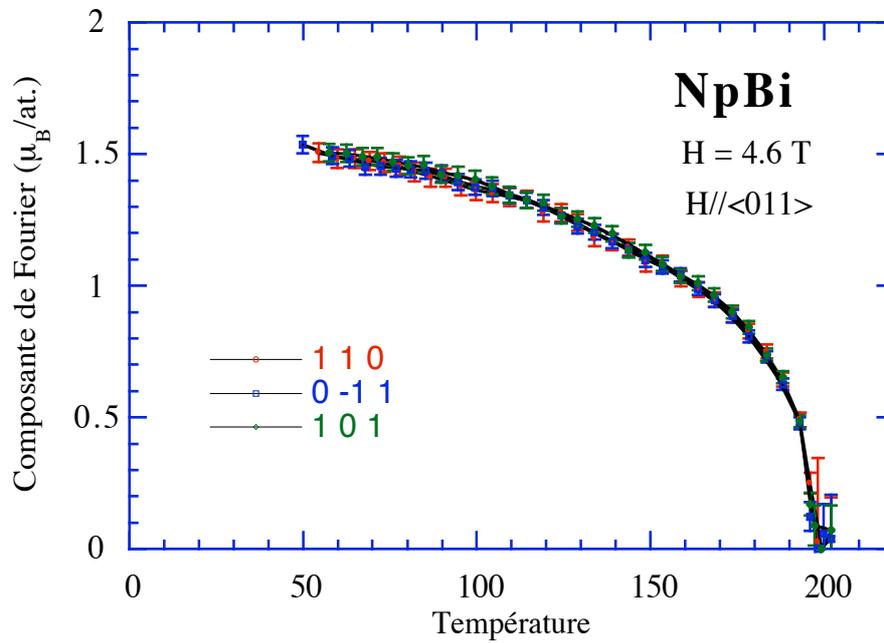


Fig. III.16 : Variation thermique des composantes de Fourier avec un champ magnétique de 4 T selon [1 1 0].

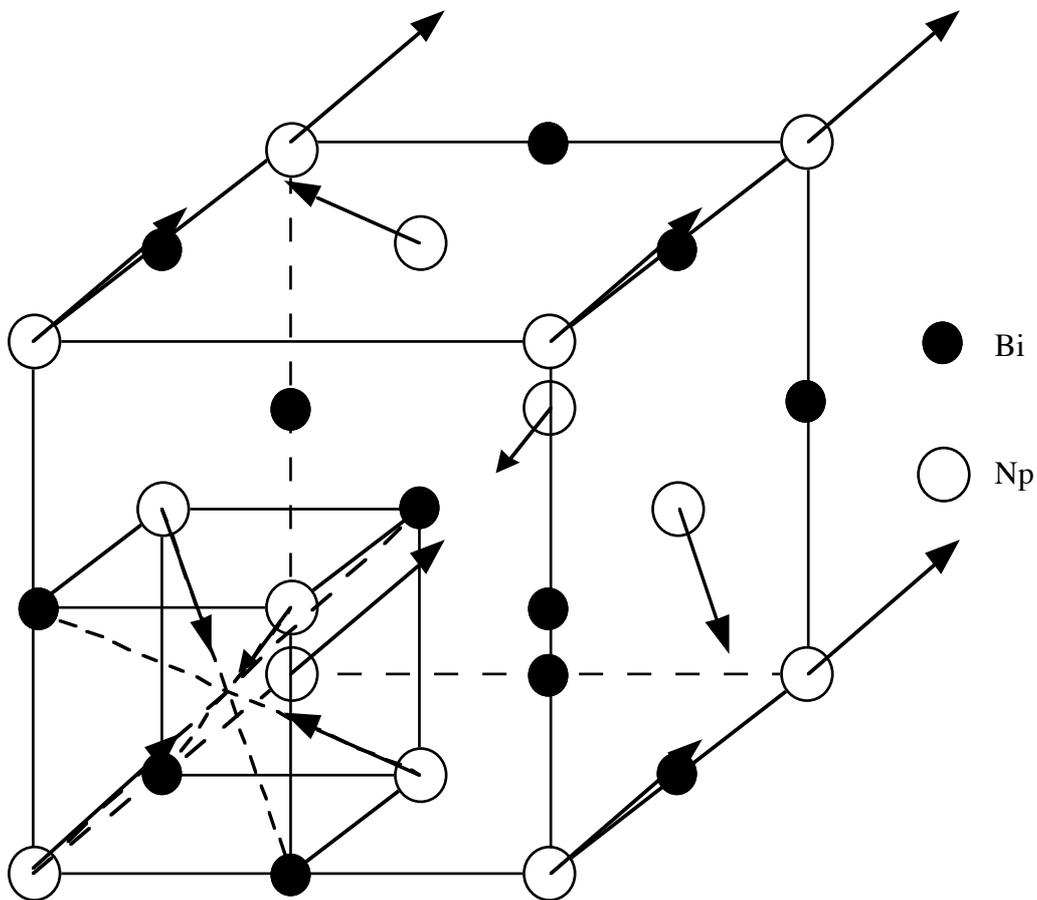


Fig. III.17 : Structure magnétique triple- \vec{k} de NpBi.

Pour connaître la multiplicité de l'ordre magnétique, nous avons appliqué un champ magnétique selon l'axe (110) . Cette contrainte devrait modifier la répartition des domaines donc l'intensité des raies magnétiques si la structure est simple ou double- \vec{k} ou la laisser identique si elle est triple- \vec{k} . Comme nous le voyons sur la figure III.16, lorsque l'on refroidit en partant d'une température supérieure à T_N sous un champ magnétique de 4.6 T, l'équivalence des trois intensités magnétiques est préservée ce qui signifie que la structure est triple- \vec{k} . Cette structure est représentée figure III.17.

III.C.4.b. Test de mesure d'onde de spin.

Nous avons ensuite testé un monocristal de $13 \times 6.75 \times 2.65 \text{ mm}^3$ ($\approx 2.65 \text{ g}$) en diffusion inélastique pour détecter les excitations magnétiques. Nous étions en transmission pour les pics (110) et en réflexion pour les pics (001) .

Les excitations des systèmes antiferromagnétiques de type I peuvent aussi indiquer la multiplicité de la structure. En effet, alors que la structure simple- \vec{k} a un spectre d'excitation classique avec une onde de spin de plus basse énergie transversale, une structure triple- \vec{k} possède une onde de spin de plus basse énergie avec un caractère longitudinal [J. Jensen (1981)]. Cela s'explique car au point $X = [001]$ du réseau réciproque, les mouvements relatifs des moments magnétiques, par exemple du spin en (000) et du spin en $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ ont leurs projections suivant les plans (001) en opposition de phase; seuls persistent leurs mouvements suivant l'axe z qui restent en phase (Fig. III.18). Ceci donne un semblant de mode longitudinal à la structure triple- \vec{k} alors que les mouvements des spins sont tout à fait classiques.

NpBi, possédant un magnétisme bien localisé, devrait donner des excitations bien définies. Notre expérience a été réalisée à Siloé sur le spectromètre triple-axe DN1 avec une énergie incidente de 9 meV. Nous avons travaillé à basse température (1.7 K) et au-dessus de T_N à 195 K. A basse température, nous avons réalisé des scans en énergie aux points $\vec{Q} = (00 \ 1 + \varepsilon)$ et $\vec{Q} = (1 + \varepsilon, 1 + \varepsilon, 0)$ (Fig III.19 et III.20). Pour augmenter le flux, nous avons dû dégrader la résolution, ce qui explique la largeur en énergie des pics incohérents. A basse température, un signal est détectable entre 5 et 25 meV au-dessus du bruit de fond. Des scans en \vec{Q} au voisinage des points (110) , pour des énergies de 8 et 10 meV, ont montré qu'à 10 meV un signal pourrait correspondre à une excitation magnétique (Fig. III.21). Le même scan au-dessus de T_N montre que l'intensité diffusée au voisinage du point X disparaît ce qui tendrait à prouver son caractère magnétique. Par contre une intensité apparaît en $q = 1.1$, qui pourrait correspondre à une excitation de réseau. L'excitation observée à basse température, qui est en un point X du réseau réciproque (2^{ième} zone de Brillouin) est dans un modèle classique soit transversal soit longitudinal.

Compte tenu de l'absence de signal en $\vec{Q}=(001)$, point où seules les excitations transversales sont mesurables, on peut alors dire que l'excitation en (110) est longitudinale, ce qui est en accord avec la structure triple- \vec{k} . Si cette mesure était confirmée par une expérience sur un spectromètre avec plus de flux, ce serait une preuve irréfutable de la structure triple- \vec{k} . Elle permettrait aussi de déterminer les intégrales d'échange et de pouvoir les comparer avec les modèles théoriques.

Cette expérience nous a montré que le cristal était suffisamment gros pour être mesurable mais que le flux de Siloé était insuffisant pour ce type de mesure. ILL étant arrêté et LLB n'ayant pas d'habilitation pour les transuraniens, ces expériences n'ont pu être poursuivies.

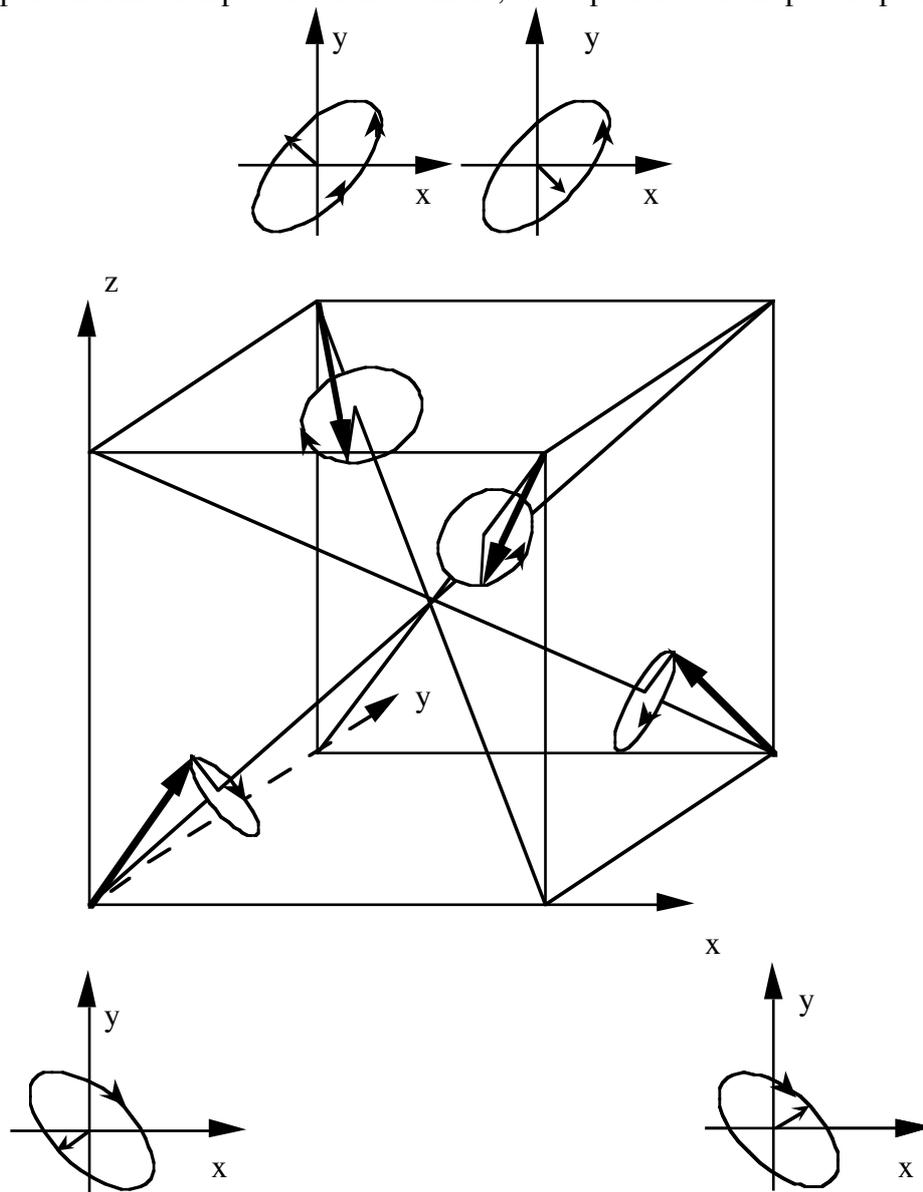


Fig. III.18 : excitations magnétiques dans une structure cubique face centrée type I triple- \vec{k} [J. Jensen (1981)].

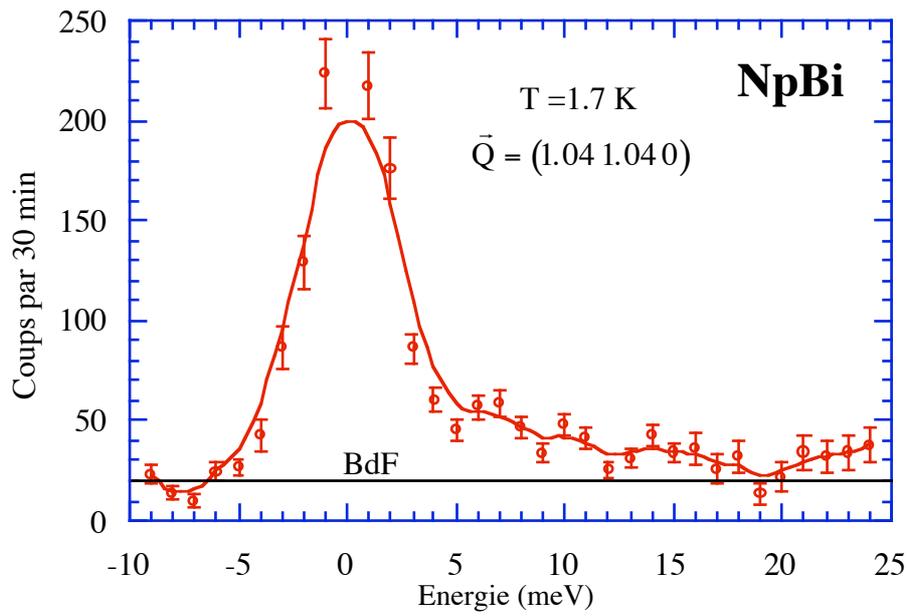


Fig. III.19 : Scan en énergie en $\vec{Q} = (1.04, 1.04, 0)$.

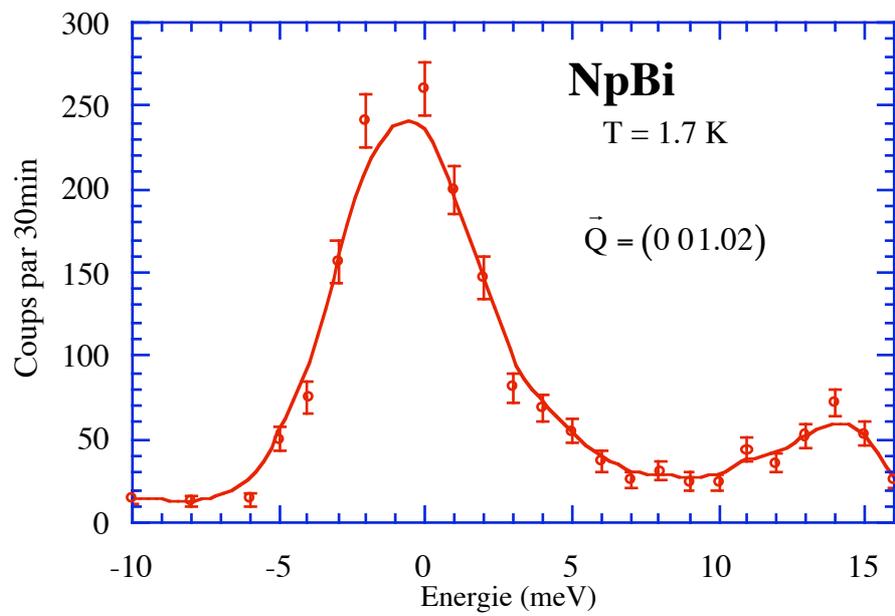


Fig. III.20 : Scan en énergie en $\vec{Q} = (0, 0, 1.04)$.

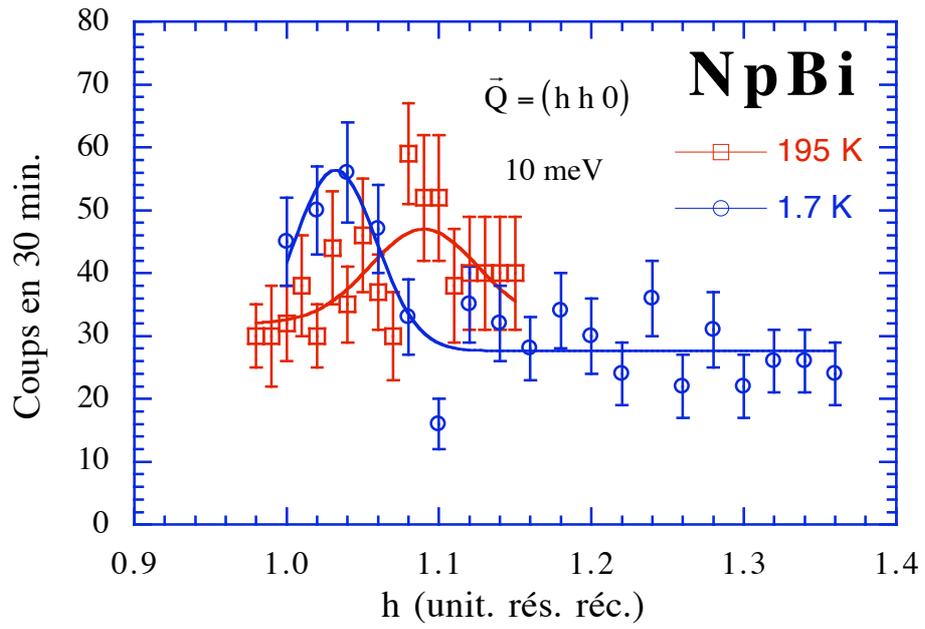


Fig. III.21 : Excitation magnétique à 10 meV à 1.7 et 195 K.

III.D. COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES MONOPNICTURES DE NEPTUNIUM.

La séparation Np-Np pour les monochalcogénures et les monopnictures est bien supérieure à la limite de Hill, ce qui devrait donner un comportement magnétique plutôt localisé. Or, comme le montre la valeur du moment pour les faibles distances interactinides (Fig. III.22), on est loin de celle de l'ion Np^{3+} , donc le comportement n'est plus totalement localisé.

Un avantage du neptunium par rapport aux autres actinides est que son magnétisme peut être étudié non seulement par diffraction neutronique, mais aussi par spectroscopie Mössbauer. Lorsque l'on compare les moments trouvés par neutron que ce soit sur poudre ou sur monocristaux avec ceux déterminés par spectroscopie Mössbauer (Tab. III.9), on voit que les résultats sont très proches.

	μ Mössbauer	$\mu \bar{n}$ poudre	$\mu \bar{n}$ monocristal
NpN	1.42	1.38 (7)	
NpP	1.92	1.9 ?	1.77 (5)
	2.19	2.0 ?	1.86 (7)
NpAs	2.52	2.45(10)	2.6 (1)
NpSb	2.57	2.5(1)	2.50 (5)
NpBi	2.62		2.63 (4)

Tab. III.9 : Comparaison des résultats neutrons et spectroscopie Mössbauer pour le moment en μ_B .

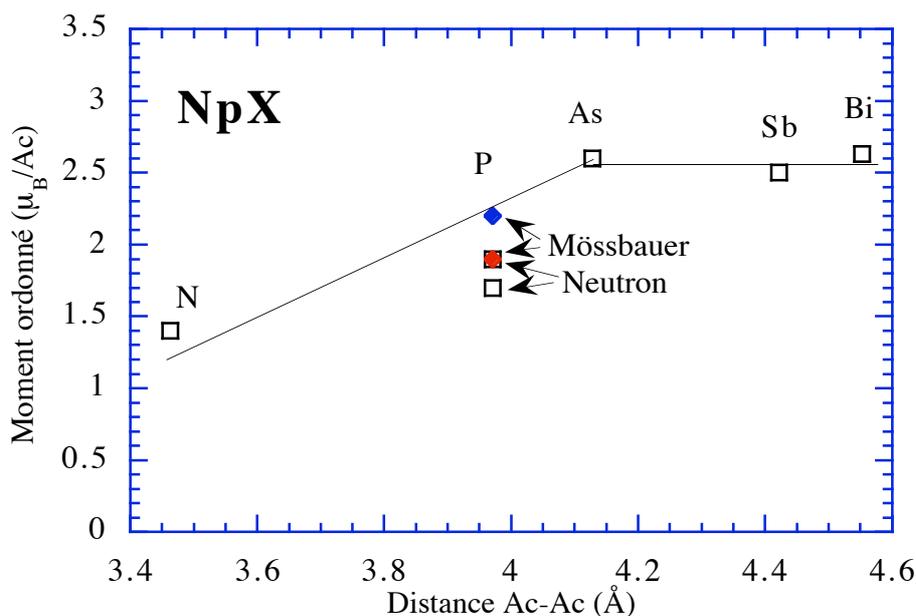


Fig. III.22 : Moment magnétique ordonné des monopnictures de neptunium.

L'évolution du moment ordonné (Fig. III.22) de l'ion neptunium montre une saturation à partir de NpAs où le moment de $2.60 \mu_B$ correspond à la valeur donnée par l'ion Np^{3+} dans un couplage intermédiaire ($2.57 \mu_B$). Ceci montre que NpAs est très proche d'être localisé.

La température de transition des monopnictures de neptunium augmente avec la taille du ligande. Par contre θ_p qui suit la température de transition seulement pour les petits pnictogènes, diminue à partir de NpAs impliquant la croissance de termes antiferromagnétiques (Fig. III.23).

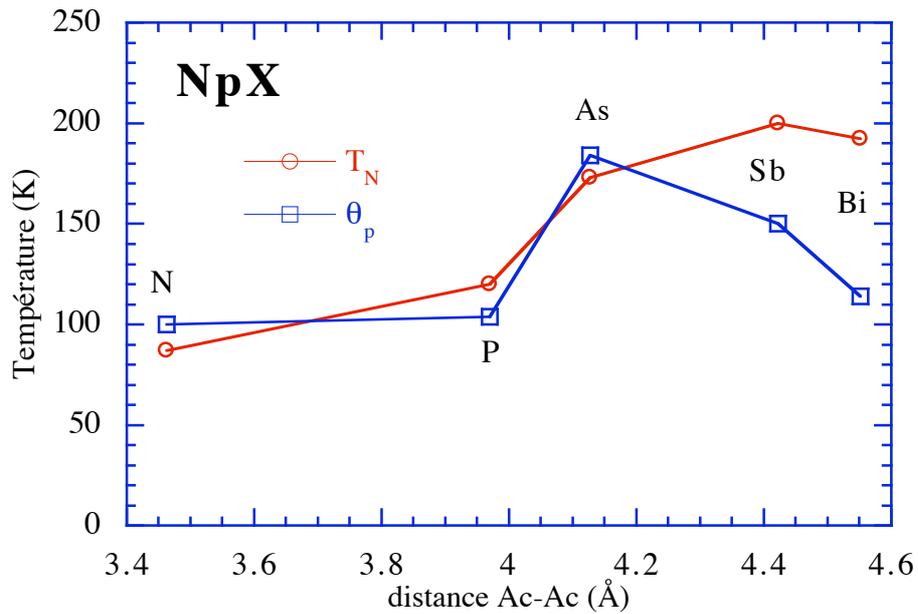


Fig. III.23 : Température de transition et température de Curie-Weiss des monopnictures de neptunium.

Une propriété générale des structures magnétiques des monopnictures non ferromagnétiques est la colinéarité des vecteurs de propagation et des composantes de Fourier ($\vec{m}_{\vec{k}} / \vec{k}$) suivant les axes 4. Ce blocage de \vec{k} et de $\vec{m}_{\vec{k}}$ selon les axes 4 est interprété par un échange bilinéaire anisotrope que traduit le modèle ANNNI. Le diagramme de phase de ce modèle a été traité par P. Monachesi (voir annexe A) en considérant 4 intégrales d'échange J_0, J_1, J_2 et J_3 (Fig. III.24)

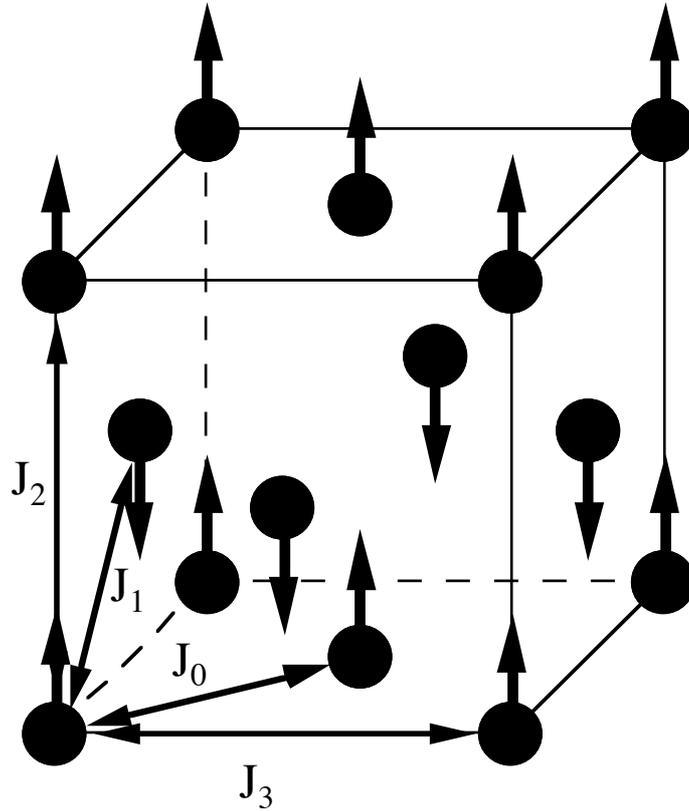


Fig. III.24 : Réseau et interactions du modèle ANNNI de Monachesi.

Les interactions entre premiers voisins J_0 et J_1 sont certainement dominées par des termes du type RKKY. Cette interaction est isotrope et proportionnelle au spin. Elle varie de façon oscillante avec la distance et diminue des pnictogènes légers aux pnictogènes lourds quand la localisation augmente. Compte tenu de ces critères, on peut penser que $J_0 \approx J_1$. Les interactions entre seconds voisins J_2 et J_3 se font via le pnictogène. Elles doivent être la résultante de l'interaction de type RKKY et d'une interaction anisotrope provenant de l'hybridation $f-p$.

Une estimation de la variation des termes d'échange peut être faite à partir des températures Curie-Weiss θ_p et des températures de transition T_N .

Dans une théorie simple de champ moléculaire et avec la même définition des intégrales d'échange que dans le modèle de P. Monachesi, on peut écrire que pour un vecteur $\vec{k} = (0, 0, k)$:

$$E_{\text{éch.}} = -(4J_0 + 8J_1 \cos(\pi k) + 2J_2 \cos(2\pi k) + 4J_3)S_0^2$$

Nous avons cherché les minima de cette fonction par rapport à k .

$$\frac{\partial E_{\text{éch.}}}{\partial k} = -8\pi \sin(\pi k) [J_1 + J_2 \cos(\pi k)] = 0$$

Cette équation donne trois solutions : $k = 0$, $k = 1$ et $\cos(\pi k) = -J_1/J_2$ (pour $-1 < J_1/J_2 < 1$).

Les énergies pour ces trois solutions sont :

$$E_{\text{éch.}}(k = 0) = -(4J_0 + 8J_1 + 2J_2 + 4J_3)S_0^2$$

$$E_{\text{éch.}}(k = 1) = -(4J_0 - 8J_1 + 2J_2 + 4J_3)S_0^2$$

$$E_{\text{éch.}}(k = \arccos(-J_1/J_2)) = -(4J_0 - 4J_1^2/J_2 - 2J_2 + 4J_3)S_0^2$$

En comparant ces énergies, on arrive au diagramme de phase de la figure III.25. Il est différent de celui publié par P. Monachési qui ne considère qu'une phase antiferromagnétique de type IA ($k=1/2$) en compétition avec les phases ferromagnétiques et de type I (solution basse température).

On trouve alors :

-pour NpN (ferromagnétique $k=0$) : $E_{\text{éch.}} = -2(2J_0+4J_1+J_2+2J_3)S_0^2$

-pour NpP ($k=1/3$) : $E_{\text{éch.}} = -(4J_0+6J_1+4J_3)S_0^2$

-pour NpAs ($k=1/4$) : $E_{\text{éch.}} = -(4J_0+4\sqrt{2}J_1+4J_3)S_0^2$

-pour NpBi et NpSb (antiferromagnétique de type I longitudinal $k=1$) :

$$E_{\text{éch.}} = -2(2J_0-4J_1+J_2+2J_3)S_0^2$$

On voit que J_3 et J_0 interviennent comme une constante dans l'énergie et peuvent être traitées globalement. Généralement, le modèle ANNNI est traité en ne considérant que la somme $J_3 + J_0$, dénommée alors J_0 . S_0 correspond au moment effectif, vu les faibles différences expérimentales de S_0^2 pour NpP, NpAs, NpSb et NpBi, nous avons supposé qu'il était constant.

D'après la théorie de champ moléculaire :

$$k_B\theta_p = -E_{\text{éch.}}(k = 0)$$

$$k_B T_N = -E_{\text{éch.}}(k_{\text{mag.}})$$

A partir des valeurs expérimentales de θ_p et T_N , et de la valeur de k pour les phases commensurables données par $\cos(\pi k) = -J_1/J_2$, on obtient les résultats du tableau III.10:

Echantillon	$J_1 \approx J_0$	J_2	J_0+J_3	J_3
-------------	-------------------	-------	-----------	-------

NpP	8	-16	18	10
NpAs	$1^* \approx 0$	$-1.4^* \approx 0$	40^*	40
NpSb	-3	$-3 < J_2$ ($J_2 = 6$)	40^{**}	43^{**}
NpBi	-5	$-5 < J_2$ ($J_2 = 10$)	35^{**}	40^{**}

Tab. III. 10 : Intégrales d'échange.

* : estimation de J_1 de NpAs entre NpP et NpSb.

** : extrapolation linéaire par rapport à NpP et NpAs.

Pour NpAs, la température de Curie donnée dans la littérature varie beaucoup selon les auteurs. Comme la détermination de J_1 et J_2 est fortement corrélée à la différence entre T_N et θ_p , leurs valeurs sont relativement imprécises. Nous avons alors supposé que J_1 était intermédiaire entre l'intégrale d'échange donnée par NpP et celle de NpSb, et nous avons trouvé alors que θ_p était peu différente de T_N ($\theta_p = 172.5$ K), ce qui est très proche de la température moyenne donnée dans la littérature ($\theta_p = 184$ K). Pour le calcul de J_0+J_3 dans NpSb et NpBi, nous avons estimé J_2 par extrapolation linéaire des résultats obtenues dans NpAs et NpP.

On voit alors que l'augmentation de la taille du pnictogène revient à diminuer la valeur de J_1 qui change de signe au voisinage de NpAs (voir Fig. III.25). L'intégrale d'échange J_1 étant de façon prépondérante du type RKKY, il est normal qu'elle puisse changer de signe avec la distance. On peut aussi supposer que J_0+J_3 reste toujours très fort, de l'ordre de 20 K pour NpP et de l'ordre de 40 K pour les autres pnictures. Par contre, nous avons très peu d'informations pour J_2 : il est négatif pour les pnictures légers et il se peut qu'il devienne positif pour les autres ce qui serait plutôt logique vu la stabilisation de la structure type I. Cette interaction est en compétition entre le couplage RKKY et l'hybridation f-p, il est alors difficile de déterminer son évolution.

On peut faire aussi l'hypothèse que les interactions du type RKKY sont isotropes, et que par conséquence, les intégrales J_0 et J_1 ont la même intensité. Il en résulte que J_3 est pratiquement égal pour NpAs, NpSb et NpBi tandis qu'elle serait beaucoup plus faible pour NpP. Il est intéressant de noter qu'à basse température, NpAs, NpSb et NpBi ont la même structure antiferromagnétique de type I triple- \vec{k} .

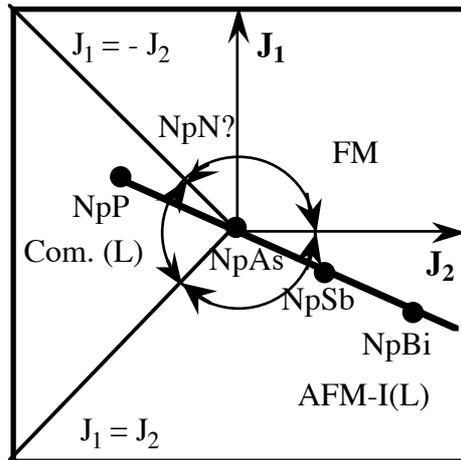


Fig. III.25 : Diagramme de phase des mononitrides de neptunium.

Les interactions d'échange bilinéaires anisotropes considérées ci-dessus ne fixent que $\vec{k} = (00k)$ et $\vec{m}_{\vec{k}} / |\vec{k}|$, la direction des moments étant déterminée essentiellement par des termes du champ cristallin. S'il y a compétition entre le champ cristallin et la direction des $\vec{m}_{\vec{k}}$ donnée par l'échange, on minimisera l'énergie en stabilisant des structures multi- \vec{k} .

L'évolution de cette compétition semble plutôt complexe, mais on peut quand même dire que le champ cristallin croît avec la taille du ligand et donne pour $NpAs$, $NpSb$ et $NpBi$ les moments suivant les axes $\langle 111 \rangle$, dès la température de transition pour les deux derniers.

En conclusion, nous avons vu qu'avec l'augmentation de la taille du ligand les mononitrides de neptunium devenaient de plus en plus localisés ce qui se traduit par une diminution de l'intégrale d'échange J_1 qui de positive devient négative. Deux composés se trouvent alors dans une zone critique à la limite de changement de phase : NpP et $NpAs$. D'ailleurs de nombreuses transitions magnétiques se voient dans ces composés et leurs comportements sont tout à fait originaux : NpP a un comportement plus ferromagnétique qui donne une phase 3^+3^- à basse température, tandis que $NpAs$ est plus proche des antiferromagnétiques de type I.

CHAPITRE IV : ETUDE DES MONOCHALCOGENURES DE NEPTUNIUM.

IV.A. RESULTATS ANTERIEURS.

Les chalcogénures sont les éléments de la colonne VIB du tableau périodique, c'est à dire avec une couche extérieure p avec 4 électrons. Les propriétés des monochalcogénures de cérium, uranium, neptunium et plutonium sont résumées dans le tableau IV.1 où l'on trouvera les références bibliographiques.

Composés [Ref]	a (Å)	T _N (K) / T _c (K)	θ _p (K)	Vecteur d'onde	axe facile	ordre magnétique	m ₀ (μ _B) (T = 0 K)	m _{eff} (μ _B)
CeS [1,2]	5.78	7	-20	<1/2 1/2 1/2>	<1 1 1>	Type II	0.57	2.78
CeSe [2,3]	5.99	5.4	-7	<1/2 1/2 1/2>	<1 1 1>	4- ?, Type II	0.58	2.58
CeTe [2,3,4]	6.36	2.2	-4	<1/2 1/2 1/2>	4- ?, Type II	0.3	0.3	2.49
US [5,6]	5.489	178	180	<0 0 0>	<1 1 1>	ferro	1.7	2.35
USe [7]	5.75	160	165	<0 0 0>	<1 1 1>	ferro	2.0	2.4
UTe [8]	6.155	104	120	<0 0 0>	<1 1 1>	ferro	2.25	2.6
NpS [11]	5.527	21 à 24	-81	<1/2 1/2 1/2>	?	Type II	0.8	2.1
NpSe [12,13]	5.804	38	-130	<1/2 1/2 1/2>	?	Type II	1.1	1.9
NpTe	6.198	42	-105	<1/2 1/2 1/2>	?	Type II	1.4	2.3
PuS [9,10]	5.539	aucun ordre magnétique				Susceptibilité χ ₀		250.10 ⁻⁶
PuSe [10]	5.775							286.10 ⁻⁶
PuTe [10]	6.151							310.10 ⁻⁶

a : Paramètre de maille. T_N / T_C : Température de transition magnétique.

θ_p : Température de Curie. m₀ : Moment ordonné à T = 0 K.

m_{eff} : Moment effectif (phase paramagnétique).

Tab. IV. 1 : Propriétés des monochalcogénures de cérium, d'uranium, de neptunium et de plutonium.

- [1] P. Schobinger-Papamantellos et al., J. Phys. C7, (1974), 2023.
- [2] F. Hulliger et al., J. Magn. Magn. Mater. 8, (1978), 87.
- [3] H. R. Ott et al., Phys. Rev. Letters 42, (1979), 1378.
- [4] D. Ravot et al., J. Phys. 41, (1980), 1117.
- [5] F.A. Wedgwood, J. Phys. C5, (1972), 2427.
- [6] A.T. Aldred et R. Troc, J. Magn. Magn. Mater. 36, (1983), 217.
- [7] O. Vogt, Physica B102, (1980), 206.
- [8] G. Busch et al., J. Phys. C12, (1979), 1391.

- [9] M. Allbutt et al., The Chemistry of extended defects in non metallic solids, (1970), North-Holland, Amsterdam.
- [10] G.H.Lander et al., Physica B,146 (1987) 34.
- [11] D.J. Lam et al., Proc. Int. Conf. Magnetism, vol IV (Nauka, Moscow) (1973).
- [12] K. Mattenberger and O. Vogt, Transuranium Elements, Eds L.R. Morss, J. Fuger , Chap. 37 (1992).
- [13] M. Bogé et al., Hyperfine Interactions 40, (1988), 377

IV.A.1. Les monochalcogénures de cérium.

CeS, CeSe et CeTe possèdent un comportement magnétique très comparable. Ils s'ordonnent tous trois à une température inférieure à 10 K avec le même vecteur de propagation \vec{k} . L'axe facile d'aimantation est $\parallel \vec{k}$, correspondant à un état fondamental Γ_7 de champ cristallin. Il n'a jamais été synthétisé de monocristaux de CeS. Par contre des monocristaux de CeSe et CeTe ont été étudiés montrant que les composantes de Fourier étaient parallèles au vecteur de propagation. Il ne peut y avoir que deux solutions pour la structure magnétique compatible avec l'axe $\parallel \vec{k}$; soit une structure simple- \vec{k} , soit une structure quadruple- \vec{k} . En l'absence de distorsion cristallographique, des structures quadruple- \vec{k} ont été proposées. Les courbes d'aimantation sous champ magnétique fort ne permettent pas de déduire la valeur du moment dans l'état fondamental car le mélange du niveau fondamental Γ_7 avec le niveau Γ_8 n'est pas négligeable, ce qui entraîne la non saturation des courbes d'aimantation même avec des champs de 15 T. Il est aussi difficile d'expliquer pourquoi les valeurs des moments magnétiques dans la phase antiferromagnétique sont plus faibles que la valeur théorique du fondamental Γ_7 ($0.7 \mu_B$) et pourquoi elles diminuent avec la taille du ligand.

IV.A.2. Les monochalcogénures d'uranium.

Ces composés sont ferromagnétiques avec la même direction de facile aimantation $\parallel \vec{k}$ associée à une distorsion rhomboédrique de US, USe et UTe. Le moment magnétique déterminé par aimantation est plus faible que celui trouvé par diffraction de neutrons (Tab. IV.2). Cela est interprété par une polarisation des électrons de conduction $\parallel \vec{k}$ antiparallèle au moment $5f$. L'augmentation du moment avec la taille du ligand est expliquée par une plus grande localisation des électrons f , et la diminution de la température de transition par une diminution des interactions d'échange du type RKKY lorsque la distance interactinide augmente.

	US	USe	UTe
$\mu_{\text{ord}} \text{ neutron } (\mu_B)$	1.7	2.0	2.25
$\mu_{\text{ord}} \text{ aimantation } (\mu_B)$	1.55	1.81	1.91

Tab. IV.2 : Moment déterminé par neutron et par aimantation.

IV.A.3. Les monochalcogénures de neptunium.

Avant 1990, très peu d'expériences avaient été réalisées sur les monochalcogénures de neptunium. Lam et al. [D.J. Lam et al. (1973)] avaient réalisé des mesures de diffraction neutronique et de spectroscopie Mössbauer sur poudre de NpS. Ils avaient trouvé une transition du premier ordre vers une structure antiferromagnétique de type II () en dessous de 19 K. La valeur de moment selon les axes [100] était de $0.9 \mu_B$ ($T = 4.2$ K). Ils avaient aussi réalisé sur leur poudre des mesures de résistivité et d'aimantation, qui leur avaient donné la même gamme de température de transition. Le moment effectif déduit des mesures d'aimantation était de $2.1 \mu_B$.

IV.A.4. Les monochalcogénures de plutonium.

Encore une fois, ces trois composés ont un comportement semblable. Ils ne présentent aucun ordre magnétique. La susceptibilité mesurée sur monocristaux selon les trois directions principales est indépendante de la température au-dessus de 100 K et croît légèrement à plus basse température. La résistivité montre un comportement semi-conducteur.

De nombreuses théories ont essayé d'expliquer le comportement des monochalcogénures de plutonium : Lam et Lewis [D.J. Lam et Lewis (1985)] ont pensé à une hybridation des électrons f avec les électrons de conduction; Brooks [M.S.S. Brooks (1987)] propose un comportement de type itinérant des électrons f ; Wachter et al. [P. Wachter et al. (1991)] penche plutôt vers un comportement de type valence intermédiaire; tandis que Fournier [J.M. Fournier (1990)] décrit ces composés en terme d'électrons $5f$ quasi-localisé, les électrons de conduction étant piégés sur les sites Pu^{3+} pour former un état $6d^15f^5$.

IV.B. NOUVELLES EXPÉRIENCES SUR NpS.

A partir de 1990, de nouveaux échantillons ont été synthétisés (monocristallin et poudre); des mesures de spectroscopie Mössbauer, résistivité, aimantation et diffraction neutronique ont alors été réalisées.

IV.B.1. Spectroscopie Mössbauer.

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés de 30 K à 4.2 K par M.N. Bouillet [A. Blaise et al. (1992)] & [M.N. Bouillet (1993)]. Au-dessus de 24 K, dans l'état paramagnétique, le déplacement isomérique de 18.7 ± 0.2 mm/s correspond à un état de charge Np^{3+} . Entre 24 K et 21 K, il y a coexistence d'une phase paramagnétique et d'une phase ordonnée; la contribution ordonnée augmentant lorsque la température diminue. Ce genre de comportement est caractéristique d'une transition du premier ordre. A partir de 20 K, il ne persiste plus que la phase ordonnée.

L'analyse des spectres à 4.2 K a montré une distribution du moment magnétique, dont la valeur moyenne est de $0.9 \pm 0.1 \mu_B$. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle de l'ion libre Np^{3+} ($2.40 \mu_B$) pour un couplage Russell-Saunders ou ($2.57 \mu_B$) pour un couplage intermédiaire.

IV.B.2. Aimantation.

Ces mesures ont été réalisées par K. Mattenberger et O. Vogt suivant les trois directions principales $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ [K. Mattenberger et O. Vogt (1992)]. La susceptibilité en fonction du champ à 4.2 K est pratiquement isotrope avec peut-être l'axe $\langle 100 \rangle$ plus favorable (Fig. IV.1). Aucune transition métamagnétique n'a été observée jusqu'à des champs de 10 T, ce qui ne permet pas de conclure si l'axe $\langle 100 \rangle$ est vraiment l'axe de facile aimantation ou si le système est isotrope. Les mesures d'aimantation en fonction de la température sous un champ magnétique constant de 2 T donnent une température d'ordre de 22.8 K (Fig. IV.2). Au-dessus de cette transition antiferromagnétique, il a été trouvé un moment effectif de $1.81 \mu_B$ et une température de Curie-Weiss de -81 K environ. La valeur du moment effectif est beaucoup plus faible que celle de l'ion libre Np^{3+} ($2.68 \mu_B$) pour un couplage Russell-Saunders ou ($2.87 \mu_B$) pour un couplage intermédiaire.

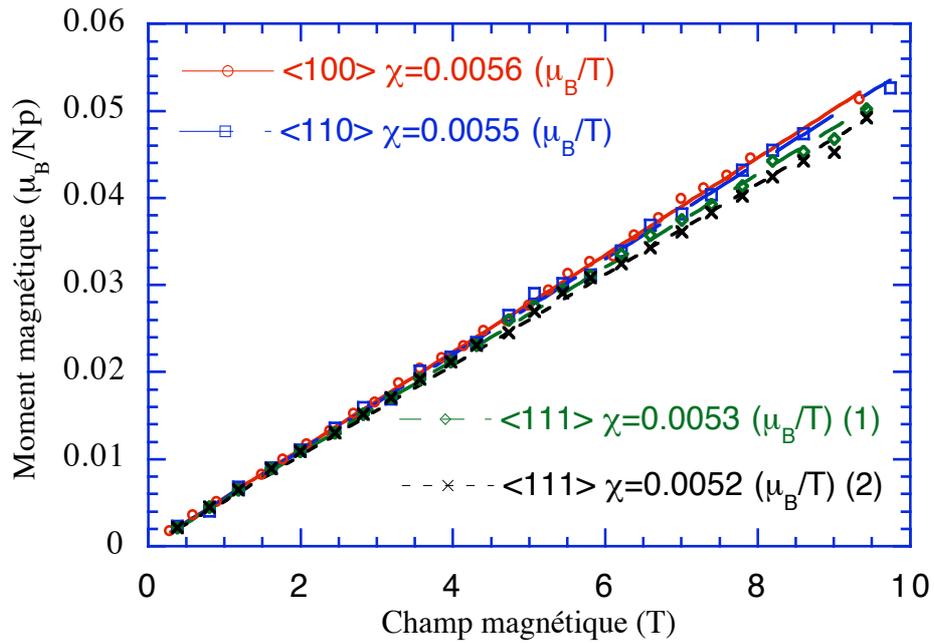


Fig. IV.1 : Anisotropie suivant les directions principales [K. Mattenberger et O. Vogt (1992)].

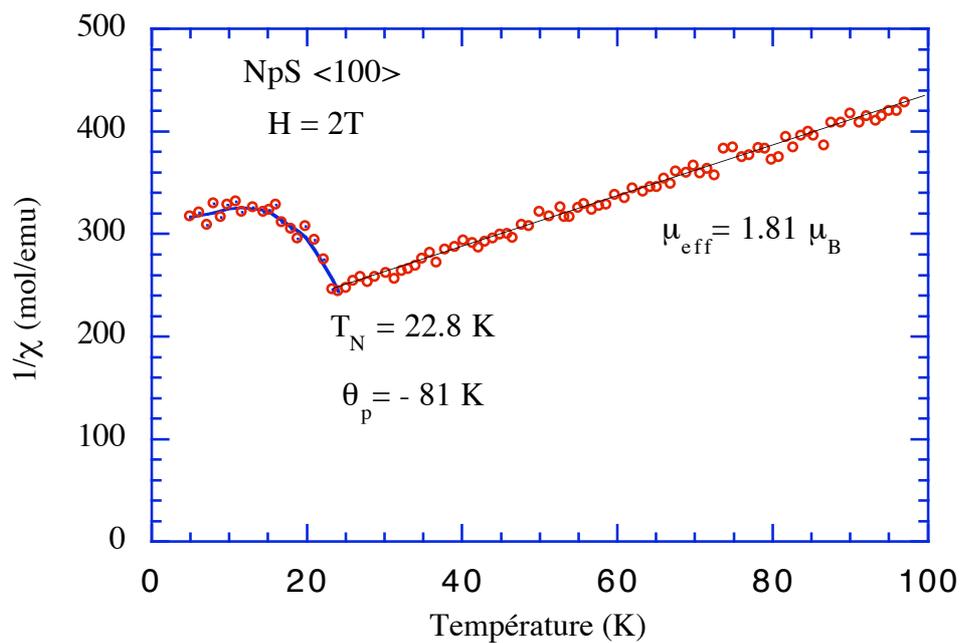


Fig. IV.2 : Aimantation suivant la direction $\langle 100 \rangle$ [K. Mattenberger et O. Vogt (1992)].

IV.B.3. Résistivité.

Cette mesure a été réalisée par Amanowicz [M. Amanowicz (1995)]. La résistivité croît légèrement de la température ambiante jusqu'à T_N , où elle augmente abruptement (Fig. IV.3). Ce fort changement de la résistivité en fonction de la température a été

interprété par l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi dû à un changement de symétrie [M. Amanowicz (1995)] à la transition magnétique.

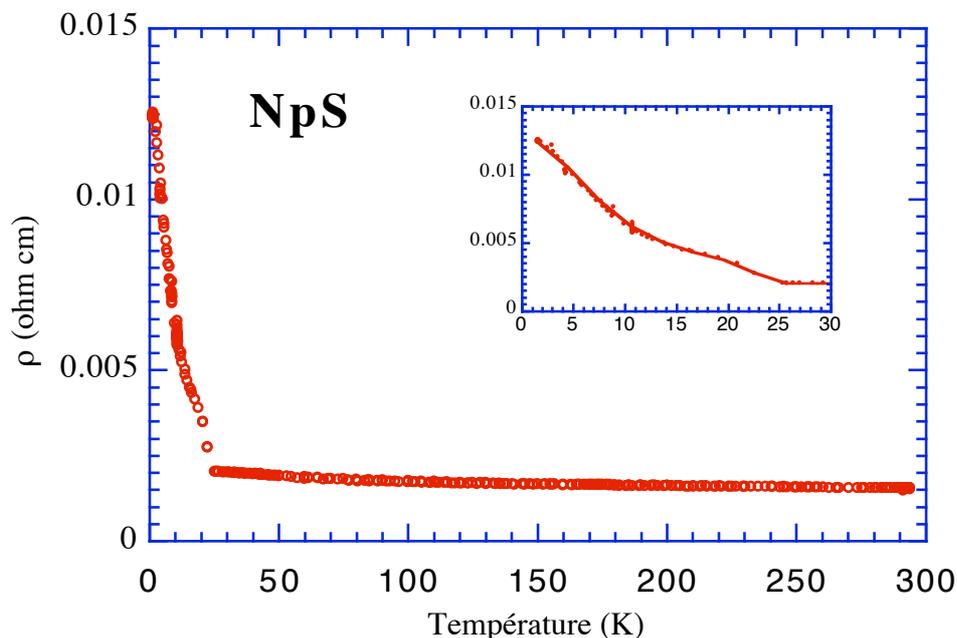


Fig. IV.3 : Variation de la résistivité en fonction de la température [M. Amanowicz (1995)].

IV.B.4. Diffraction neutronique.

Nous avons réalisé nos expériences sur des échantillons du même lot que ceux des expériences précédentes. Notre échantillon avait une forme parallélépipédique de dimension $2.3 \times 0.92 \times 2.8 \text{ mm}^3$, dont les arêtes correspondaient aux directions d'ordre 4. En considérant la masse volumique de $\rho = 10.59 \text{ g/cm}^3$, nous trouvons que la masse de l'échantillon est de 63 mg, ce qui est très près de la masse mesurée (62 mg). Nous avons donc les bonnes dimensions d'échantillon. L'échantillon était collé avec un axe $\langle 110 \rangle$ vertical.

Nous avons réalisé deux mesures sur cet échantillon :

Mesure en champ nul.

Nous confirmons l'ordre antiferromagnétique de type II. L'évolution entre 30 K et 4.2 K de composantes de Fourier (Fig. IV.4) montre qu'un ordre magnétique apparaît à 25 K et que le moment croît linéairement jusqu'à 21 K. Cette évolution correspond bien à une transition du premier ordre avec une augmentation progressive du volume ordonné en accord avec les mesures de spectroscopie Mössbauer. La confirmation que la transition est bien du premier ordre sera donnée par la suite.

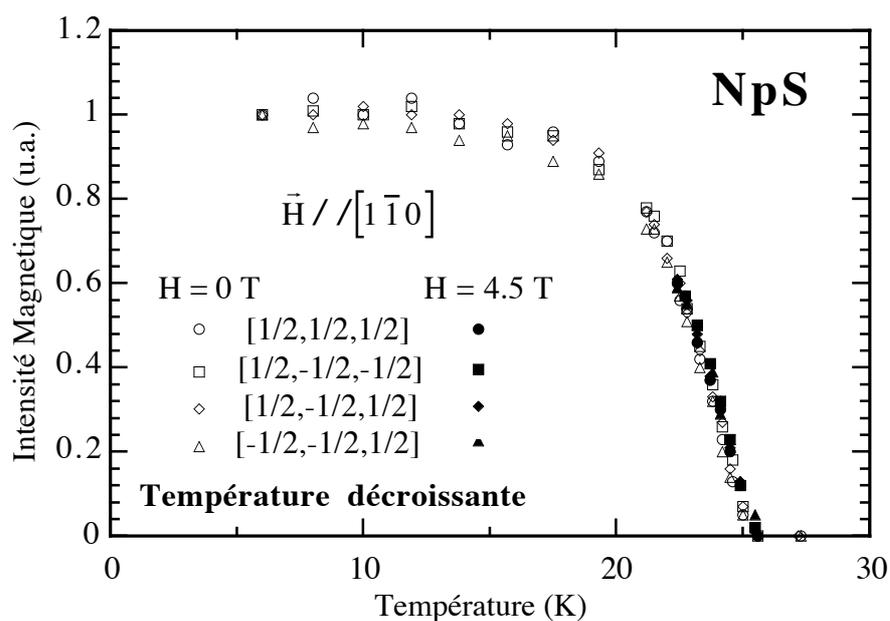


Fig. IV.4 : Variation des composantes de Fourier en champ nul et avec champ.

La mesure de raies nucléaires fortes et faibles a permis la détermination des corrections d'absorption, d'extinction et de $\lambda/2$. Les paramètres utilisés sont ceux du tableau IV.3, avec lesquels nous avons déduit un facteur d'échelle de 899.2 ± 24.0 , un taux de $\lambda/2$ de 0.0128 ± 0.0003 et un paramètre d'extinction g de 0.0174 ± 0.0053 (pour une distance ramenée en cm).

	NpS	NpSe	NpTe	NpTe (polarisé)
Longueur d'onde (Å)	1.54	1.54	1.424	1.205
Paramètre de maille (Å)	5.527	5.804	6.198	6.198
Taille du cristal (mm ³)	2.3*0.92*2.8	1.5*1*0.43	7.5*6.7*2.45	7.5*6.7*2.45
Masse du cristal (g)	63*10 ⁻³	7*10 ⁻³	1.251	1.251
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.386	0.3362	0.244	0.226
Coefficient de normalisation N	899.2 ± 24.0	49.42 ± 0.72	6576 ± 160	
Taux de $\lambda/2$	0.0128 ± 0.0003	–	0.00055 ± 0.00006	0.0216
Coefficient d'extinction g (dist. en cm)	0.0174 ± 0.0053	–	0.0209 ± 0.0045	0.0091 ± 0.0051

Tab. IV.3 : Paramètres utilisés pour les corrections des intensités magnétiques.

Les intensités observées ne peuvent pas être interprétées par des directions de $\vec{m}_{\vec{k}} //$ ou $\perp \vec{k}$. Ceci est en accord avec la transition du premier ordre, car alors, en terme de théorie des groupes deux représentations irréductibles sont impliquées et la composante de Fourier du moment n'est plus confinée à des directions $//$ ou \perp à \vec{k} . Dans l'hypothèse d'un ordre simple- \vec{k} , suffisante pour la détermination des $m_{\vec{k}}$, on doit prendre en compte les nombreux domaines-S qui peuvent se former. C'est à dire calculer la moyenne de $\sin^2 \alpha$ où α est l'angle entre la direction des moments et le vecteur de diffusion. Les directions possibles des moments sont pour le vecteur de propagation $\vec{k} = \langle 1/2 \ 1/2 \ 1/2 \rangle$ par exemple : $\pm(pqr)$, $\pm(qrp)$ et $\pm(rpq)$. On montre alors que l'on peut écrire $\langle \sin^2 \alpha \rangle$ pour un vecteur de diffusion magnétique $\vec{H} = \vec{\tau} + \vec{k} = [hkl]$:

$$\langle \sin^2 \alpha \rangle_{\vec{H}} = \frac{2}{3} \left(1 - \frac{(pq + qr + rp)(hk + kl + lh)}{(p^2 + q^2 + r^2)(h^2 + k^2 + l^2)} \right)$$

En généralisant cette formule à tous les vecteurs de l'étoile de $\{\vec{k}\}$, on trouve :

$$\text{en posant } D = \frac{pq + qr + rp}{p^2 + q^2 + r^2}$$

$$\vec{H} = [\pm 1/2 \ \pm 1/2 \ \pm 1/2] \quad \langle \sin^2 \alpha \rangle_{\vec{H}} = \frac{2}{3}(1 - D) \quad \vec{H} = [\pm 3/2 \ \pm 1/2 \ \pm 1/2] \quad \langle \sin^2 \alpha \rangle_{\vec{H}} = \frac{2}{3} \left(1 + \frac{5}{11} D \right)$$

$$\vec{H} = [\pm 5/2 \ \pm 1/2 \ \pm 1/2] \quad \langle \sin^2 \alpha \rangle_{\vec{H}} = \frac{2}{3} \left(1 - \frac{11}{27} D \right) \quad \vec{H} = [\pm 7/2 \ \pm 1/2 \ \pm 1/2] \quad \langle \sin^2 \alpha \rangle_{\vec{H}} = \frac{2}{3} \left(1 + \frac{13}{51} D \right)$$

$$\text{On posera : } \langle \sin^2 \alpha \rangle_{\vec{H}} = \frac{2}{3} g_{\vec{H}}(D)$$

Les intensités magnétiques mesurées figurent dans le tableau IV.4 ci-dessous. A partir ces intensités (I/L), on obtient après correction d'absorption, d'extinction et de $\lambda/2$, les valeurs $A_{\vec{k}}^2 g_{\vec{H}}(D) f_{\vec{H}}^2 V_{\vec{k}}$ où $A_{\vec{k}}$ est l'amplitude de Fourier, $g_{\vec{H}}(D)$ le facteur géométrique défini ci-dessus, $f_{\vec{H}}$ le facteur de forme et $V_{\vec{k}}$ le volume du domaine-K concerné. Une première constatation est l'équivalence des intensités mesurées relatives aux 4 vecteurs \vec{k} de l'étoile. En effet, dans la précision de la mesure, des intensités similaires sont obtenues pour des réflexions équivalentes provenant des différents vecteurs de \vec{k} . En conséquence, nous nous affranchirons du volume en faisant la somme des valeurs mesurées si elles l'ont été pour les 4 domaines, sinon nous prendrons $V_{\vec{k}}=1/4$.

Un paramètre mal connu dont dépendent ces intensités est le facteur de forme de NpS. Nous ferons les calculs en utilisant celui de NpTe, déterminé dans le chapitre IV.D, et le facteur de forme de l'ion libre Np³⁺ avec un couplage Russell-Saunders dans l'approximation dipolaire, pour obtenir dans un premier temps les valeurs $A_{\vec{k}}^2 g_{\vec{H}}(D)$ (Tab. IV.5 et 6 respectivement).

h k l	Vecteur \vec{k}	I/L	$A_{\vec{k}}^2 g_{\vec{H}}(D) f_{\vec{H}}^2 V_{\vec{k}}$	$A_{\vec{k}}^2 g_{\vec{H}}(D) f_{\vec{H}}^2$
$\begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ \bar{1}/2 & \bar{1}/2 & \bar{1}/2 \end{bmatrix}$	\vec{k}_1	6.4 ± 0.4 6.9 ± 0.4	0.153 ± 0.008	0.590 ± 0.057
$\begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & \bar{1}/2 \end{bmatrix}$	\vec{k}_2	6.2 ± 0.5	0.142 ± 0.012	
$\begin{bmatrix} \bar{1}/2 & \bar{1}/2 & 3/2 \\ 1/2 & 1/2 & \bar{3}/2 \end{bmatrix}$	\vec{k}_1	4.3 ± 0.4 4.6 ± 0.2	0.102 ± 0.007	0.433 ± 0.043
$\begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & 3/2 \end{bmatrix}$	\vec{k}_2	4.7 ± 0.5	0.108 ± 0.012	
$\begin{bmatrix} 1/2 & \bar{1}/2 & \bar{3}/2 \end{bmatrix}$	\vec{k}_3	4.4 ± 0.5	0.101 ± 0.013	
$\begin{bmatrix} 1/2 & \bar{1}/2 & 3/2 \end{bmatrix}$	\vec{k}_4	5.3 ± 0.5	0.122 ± 0.011	
$\begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & 5/2 \\ \bar{1}/2 & \bar{1}/2 & \bar{5}/2 \end{bmatrix}$	\vec{k}_1	5.1 ± 0.5 4.8 ± 0.5	0.114 ± 0.009	0.488 ± 0.050
$\begin{bmatrix} \bar{1}/2 & \bar{1}/2 & 5/2 \end{bmatrix}$	\vec{k}_2	5.7 ± 0.6	0.131 ± 0.013	
$\begin{bmatrix} 1/2 & \bar{1}/2 & 5/2 \end{bmatrix}$	\vec{k}_3	5.4 ± 0.6	0.124 ± 0.014	
$\begin{bmatrix} 1/2 & \bar{1}/2 & \bar{5}/2 \end{bmatrix}$	\vec{k}_4	5.2 ± 0.6	0.119 ± 0.014	
$\begin{bmatrix} \bar{1}/2 & \bar{1}/2 & 7/2 \\ 1/2 & 1/2 & \bar{7}/2 \end{bmatrix}$	\vec{k}_1	2.5 ± 0.6 2.8 ± 0.5	0.061 ± 0.009	0.244 ± 0.072

Tab. IV.4 : Intensités magnétiques mesurées à 4.2 K.

$\langle h k l \rangle$	$1/2d$	$f_{\vec{H}}^2$	$A_{\vec{k}}^2 g_{\vec{H}}(D) f_{\vec{H}}^2$	$A_{\vec{k}}^2 g_{\vec{H}}(D)$
$\langle 1/2 1/2 1/2 \rangle$	0.0783	0.9537 ± 0.0037	0.590 ± 0.057	0.618 ± 0.060
$\langle 1/2 1/2 3/2 \rangle$	0.1500	0.8310 ± 0.0106	0.433 ± 0.043	0.521 ± 0.052
$\langle 1/2 1/2 5/2 \rangle$	0.2350	0.6161 ± 0.0308	0.488 ± 0.050	0.792 ± 0.090
$\langle 1/2 1/2 7/2 \rangle$	0.3230	0.3866 ± 0.0143	0.244 ± 0.072	0.631 ± 0.188

Tab. IV.5 : Évaluation de $A_{\vec{k}}^2 g_{\vec{H}}(D)$ avec le facteur de forme mesuré dans l'état paramagnétique de NpTe.

$\langle h k l \rangle$	$1/2d$	$f_{\vec{H}}^2$	$A_{\vec{k}}^2 g_{\vec{H}}(D) f_{\vec{H}}^2$	$A_{\vec{k}}^2 g_{\vec{H}}(D)$
$\langle 1/2 1/2 1/2 \rangle$	0.0783	0.9837	0.590 ± 0.057	0.600 ± 0.058
$\langle 1/2 1/2 3/2 \rangle$	0.1500	0.9172	0.433 ± 0.043	0.472 ± 0.047
$\langle 1/2 1/2 5/2 \rangle$	0.2350	0.7453	0.488 ± 0.050	0.655 ± 0.067
$\langle 1/2 1/2 7/2 \rangle$	0.3230	0.5095	0.244 ± 0.072	0.479 ± 0.141

Tab. IV.6 : Évaluation de $A_{\vec{k}}^2 g_{\vec{H}}(D)$ avec le facteur de forme de Np^{3+} en couplage L-S.

Pour déterminer D , nous avons utilisé une méthode graphique qui consiste pour tous les vecteurs \vec{H} mesurés à tracer $A_{\vec{k}}^2$ en fonction de D dans les deux hypothèses du facteur de forme (Fig. IV.5 et 6 respectivement).

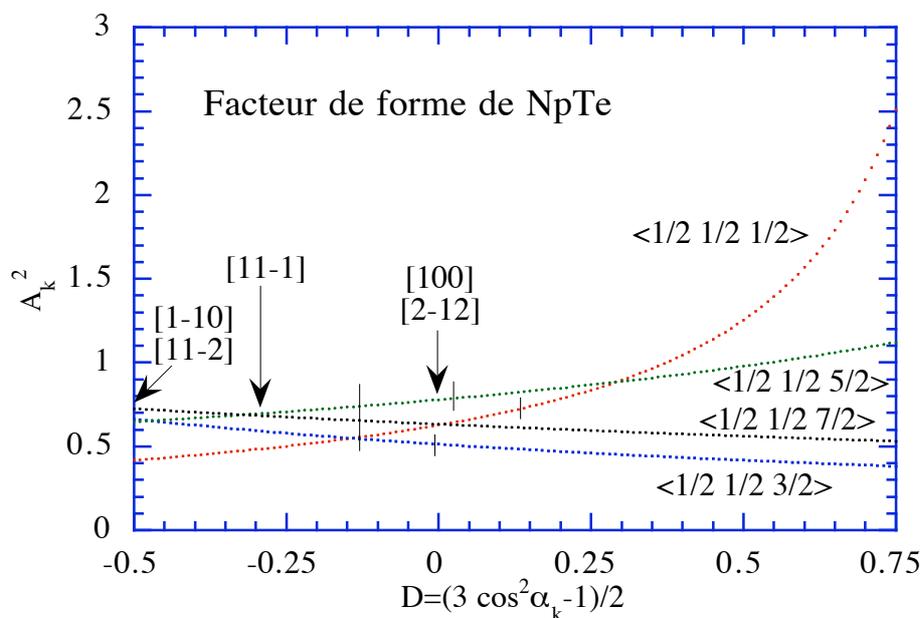


Fig. IV.5 : Variation de $A_{\vec{k}}^2$ en fonction de D avec le facteur de forme de NpTe .

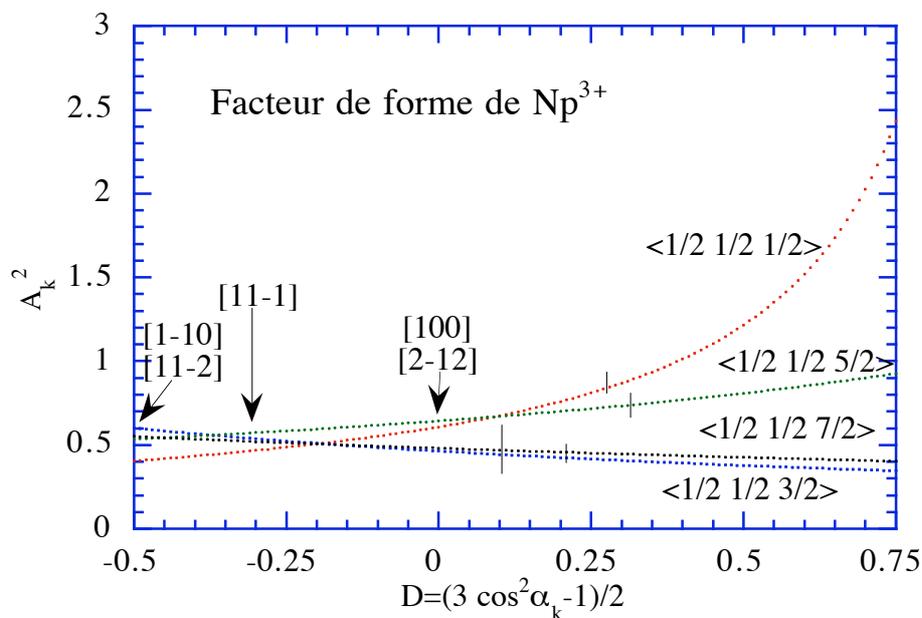


Fig. IV.6 : Variation de $A_{\vec{k}}^2$ en fonction de D avec le facteur de forme de Np^{3+} .

$A_{\vec{k}}^2$ ne doit pas dépendre du vecteur de diffusion \vec{H} et compte tenu de la précision de la mesure, on peut définir dans les deux cas un intervalle compatible avec les résultats de l'expérience. Les intervalles sont à peu près identiques $-0.40 < D < -0.15$ ($61^\circ < \alpha_{\vec{k}} < 75^\circ$, $\alpha_{\vec{k}}$ angle entre \vec{k} et $\vec{m}_{\vec{k}}$). En dehors des limites de cet intervalle, on trouve les directions de symétrie $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 2\bar{1}2 \rangle$ ($\alpha_{\vec{k}} = 54.5^\circ$), $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ou $\langle 11\bar{2} \rangle$ ($\alpha_{\vec{k}} = 0$) et à l'intérieur $\langle 11\bar{1} \rangle$ ($\alpha_{\vec{k}} = 68.6^\circ$). Nous allons discuter ces différentes solutions.

$\alpha_{\vec{k}} = 54.5^\circ$

L'angle correspond aux directions $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 2\bar{1}2 \rangle$ (Tab. IV.7). Nous avons étudié ce cas car il correspond aux conclusions de l'étude aux neutrons sur poudre réalisée par Lam [D.J. Lam (1973)].

$\langle h k l \rangle$	$A_{\vec{k}}^2 g_{\vec{H}}(D) f_{\vec{H}}^2$ $\} \langle A_{\vec{k}}^2 f_{\vec{H}}^2 \rangle$	$A_{\vec{k}f(\text{NpTe})}$ $A_{\vec{k}f(\text{Np}^{3+})}$		
$\langle 1/2 1/2 1/2 \rangle$	0.590 ± 0.057	0.590 ± 0.057	0.787 ± 0.040	0.774 ± 0.037
$\langle 1/2 1/2 3/2 \rangle$	0.433 ± 0.043	0.433 ± 0.043	0.721 ± 0.040	0.687 ± 0.034
$\langle 1/2 1/2 5/2 \rangle$	0.488 ± 0.050	0.488 ± 0.050	0.890 ± 0.067	0.809 ± 0.038
$\langle 1/2 1/2 7/2 \rangle$	0.244 ± 0.072	0.244 ± 0.072	0.794 ± 0.132	0.692 ± 0.085

Tab. IV.7 : Évaluation de $A_{\vec{k}}$ en utilisant le facteur de forme mesuré dans l'état paramagnétique de NpTe et celui de Np^{3+} (couplage L-S).

$\alpha_{\vec{k}} = 68.6^\circ$

La direction correspond à une composante de Fourier suivant $\langle 11\bar{1} \rangle$ (Tab. IV.8). Nous étudions ce cas car il correspond à une direction de symétrie locale souvent rencontrée dans les monopnictures de neptunium.

$\langle h k l \rangle$	$A_{\vec{k}}^2 g_{\vec{H}}(D) f_{\vec{H}}^2$ $\} \langle A_{\vec{k}}^2 f_{\vec{H}}^2 \rangle$	$A_{\vec{k}f(\text{NpTe})}$ $A_{\vec{k}f(\text{Np}^{3+})}$		
$\langle 1/2 1/2 1/2 \rangle$	0.590 ± 0.057	0.443 ± 0.043	0.682 ± 0.034	0.671 ± 0.033
$\langle 1/2 1/2 3/2 \rangle$	0.433 ± 0.043	0.510 ± 0.051	0.783 ± 0.044	0.746 ± 0.037
$\langle 1/2 1/2 5/2 \rangle$	0.488 ± 0.050	0.430 ± 0.044	0.835 ± 0.064	0.760 ± 0.039
$\langle 1/2 1/2 7/2 \rangle$	0.244 ± 0.072	0.267 ± 0.079	0.831 ± 0.138	0.724 ± 0.104

Tab. IV.8 : Évaluation de $A_{\vec{k}}$ en utilisant le facteur de forme mesuré dans l'état paramagnétique de NpTe et celui de Np^{3+} (couplage L-S).

Il est difficile de dire quelle solution donne le meilleur accord, mais nous verrons, en comparant ces résultats avec ceux de NpSe et NpTe, que la solution la plus satisfaisante est obtenue pour $A_{\vec{k}}$ suivant la direction $\langle 11\bar{1} \rangle$ et le facteur de forme de NpTe.

Mesure sous champ magnétique :

Pour cette mesure, nous avons fait une comparaison de l'évolution thermique des intensités des raies magnétiques $((1/2\ 1/2\ 1/2), (-1/2\ -1/2\ 1/2), (1/2\ -1/2\ 1/2), (1/2\ -1/2\ -1/2))$ sans champ appliqué et en refroidissant sous un champ magnétique de 4.5 T appliqué selon la direction $[1\bar{1}\ 0]$. Nous avons constaté qu'il n'y avait aucune différence entre les deux mesures (Fig. IV.5).

Cela peut signifier :

- soit que le système ne possède qu'un seul domaine magnétique
- soit que le champ appliqué est équivalent pour tous les domaines
- soit que les domaines contribuent de la même façon aux pics de diffraction magnétique.

Ceci empêcherait de voir toute variation du volume des domaines.

Pour essayer de déterminer la structure magnétique de NpS et des antiferromagnétiques de type II, nous allons faire une analyse de ces systèmes. Cette étude a déjà été largement abordée par D.Hermann-Ronzaud [Hermann-Ronzaud (1978)]. Nous avons rappelé ces résultats en annexe B et nous les avons adaptés à nos systèmes.

Nous allons essayer de développer les cas où les composantes de Fourier des moments sont suivant $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 11\bar{1} \rangle$, directions qui nous semblent les plus probables et supposer que lorsque l'on applique un champ magnétique $\chi_{\perp} \gg \chi_{//}$ (χ_{\perp} et $\chi_{//}$ se réfèrent aux directions \perp et $//$ à celles des moments) dans le cas d'une structure antiferromagnétique colinéaire. Dans le cas d'une structure multi- \vec{k} , cet argument n'est plus applicable et il faudrait connaître pour chaque modèle la direction de χ_{\max} .

Structure simple- \vec{k} .

a) $\vec{m}_{\vec{k}} // \langle 100 \rangle$ $G_M=2/m$ (Tab. IV.9 et Fig. IV.7):

Nous avons seulement 4 domaines-K et pour chacun d'eux 3 domaines-S possibles dont un seul est favorisé par l'application du champ selon $[1\bar{1}\ 0]$.

h k l	1 ^{er} domaine-S	2 ^{ième} domaine-S	3 ^{ième} domaine-S	domaine favorisé
$[1/2\ 1/2\ 1/2]$	$[1\ 0\ 0]$	$[0\ 1\ 0]$	$[0\ 0\ 1]$	$[0\ 0\ 1]$

$[\bar{1}/2 \bar{1}/2 1/2]$	$[010]$	$[100]$	$[001]$	$[001]$
$[1/2 \bar{1}/2 1/2]$	$[001]$	$[010]$	$[100]$	$[001]$
$[1/2 \bar{1}/2 \bar{1}/2]$	$[100]$	$[001]$	$[010]$	$[001]$

Tab. IV.9 : Domaines-KS $\langle 100 \rangle$ simple- \bar{k}

Il est cependant impossible de détecter une variation des intensités magnétiques puisque $\sin^2 \alpha = 2/3$ pour tous ces domaines-S et que les 4 vecteurs \bar{k} vont subsister.

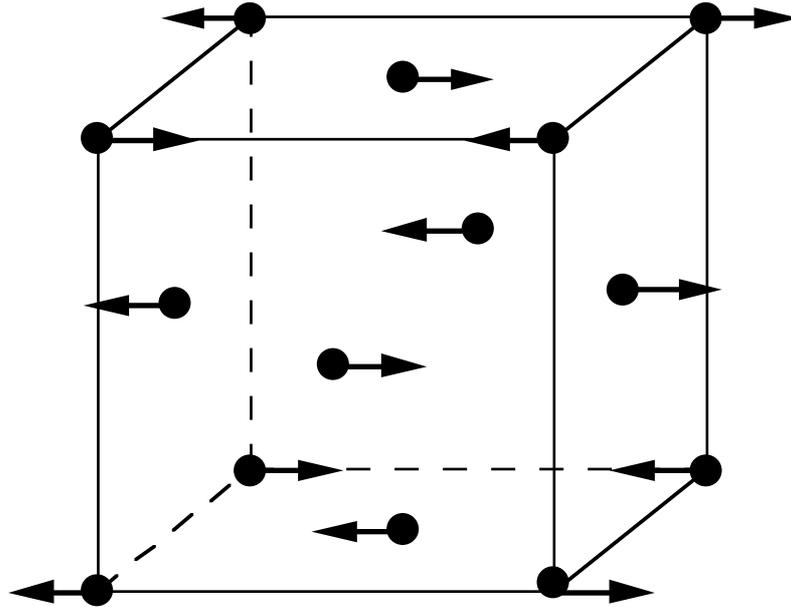


Fig. IV.7 : Structure simple- \bar{k} , $\bar{k} = [1/2 1/2 1/2]$, avec $\bar{m}_{\bar{k}} = [010]$.

Les quatre domaines subsistant de symétrie $2/m$ (monoclinique) ont par exemple les axes 2 selon la direction $\langle 110 \rangle$ pour $\bar{k} = [1/2 \bar{1}/2 1/2]$ et $\bar{k} = [\bar{1}/2 1/2 1/2]$ et selon la direction $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ pour $\bar{k} = [1/2 1/2 1/2]$ et $\bar{k} = [1/2 1/2 \bar{1}/2]$. Si une déformation du réseau est associée à cette symétrie, des termes magnétoélastiques couplant le champ avec cette déformation pourrait pousser à la sélection de certains domaines K.

b) $\bar{m}_{\bar{k}} // \langle 11\bar{1} \rangle$ $G_M=2/m$ (Tab. IV.10 et Fig. IV.8) :

h k l	1 ^{er} domaine-S	2 ^{ième} domaine-S	3 ^{ième} domaine-S	domaine favorisé
$[1/2 1/2 1/2]$	$[11\bar{1}]$	$[1\bar{1}1]$	$[\bar{1}11]$	$[11\bar{1}]$
$[-1/2 -1/2 1/2]$	$[111]$	$[1\bar{1}1]$	$[\bar{1}11]$	$[111]$
$[1/2 -1/2 1/2]$	$[111]$	$[11\bar{1}]$	$[\bar{1}11]$	$[111]$ et $[11\bar{1}]$
$[1/2 -1/2 -1/2]$	$[111]$	$[1\bar{1}1]$	$[11\bar{1}]$	$[111]$ et $[11\bar{1}]$

Tab. IV.10 : Domaines-KS $\langle 11\bar{1} \rangle$ simple- \bar{k}

Dans ce cas là, il y a encore la conservation des quatre domaines-K, le nombre de domaines-S favorisés étant inégal pour différents domaines-K, on peut s'attendre à une variation d'intensité qui n'est pas observée expérimentalement. Cette solution est donc peu probable.

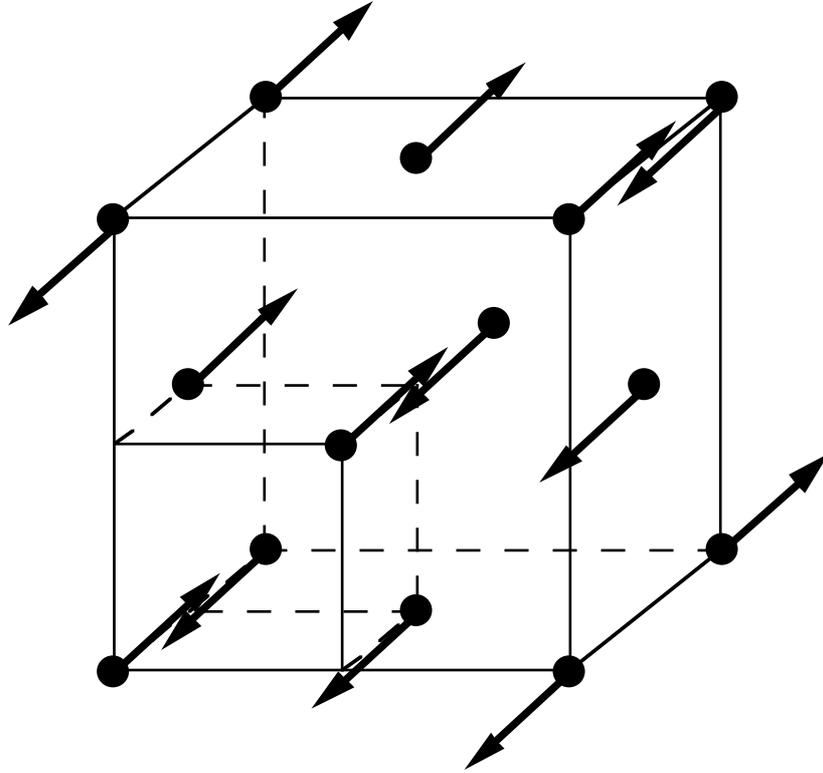


Fig. IV.8 : Structure simple- \bar{k} , $\bar{k} = [1/21/2 \bar{1}/2]$, avec $\vec{m}_{\bar{k}} = [111]$.

Cette structure comme la précédente possède une symétrie $2/m$, et donc à l'ordre magnétique peut être associé une déformation monoclinique. Les arguments reliant une éventuelle déformation au champ appliqué peuvent être également repris ici.

Structure double- \bar{k} , $G_k = mmm$.

a) $\vec{m}_{\bar{k}} // \langle 100 \rangle$ $G_M = 2/m$ (Tab. IV.11 et Fig. IV.9):

Pour avoir un moment constant, il faut que $\vec{m}_{\bar{k}_1} \perp \vec{m}_{\bar{k}_2}$. Dans notre hypothèse où les $\vec{m}_{\bar{k}_i}$ se transforment comme les \bar{k}_i , les seuls opérateurs de symétrie à considérer doivent permettre de générer tous les \bar{k}_i qui décrivent la structure à partir de l'un d'entre eux. Nous avons pris comme élément de symétrie binaire C_{xx}^2 et les $\vec{m}_{\bar{k}_i}$ non perpendiculaires à cet axe (sinon $\vec{m}_{\bar{k}_i}$ se transforme en $-\vec{m}_{\bar{k}_i}$ donnant des moments nuls sur certains sites) (Fig. IV.10). Ces hypothèses sont ad-hoc et ne servent qu'à limiter le nombre de possibilités à étudier (nombre infini si on ne fait aucune hypothèse). Dans nos exemples, il

y a formation de 6 domaines-K possédant chacun 2 domaines-S, soit 12 domaines en tout. Pour chaque domaine-KS, le moment peut valoir $\vec{m} = \pm(\vec{m}_{\vec{k}_1} \pm \vec{m}_{\vec{k}_2})$.

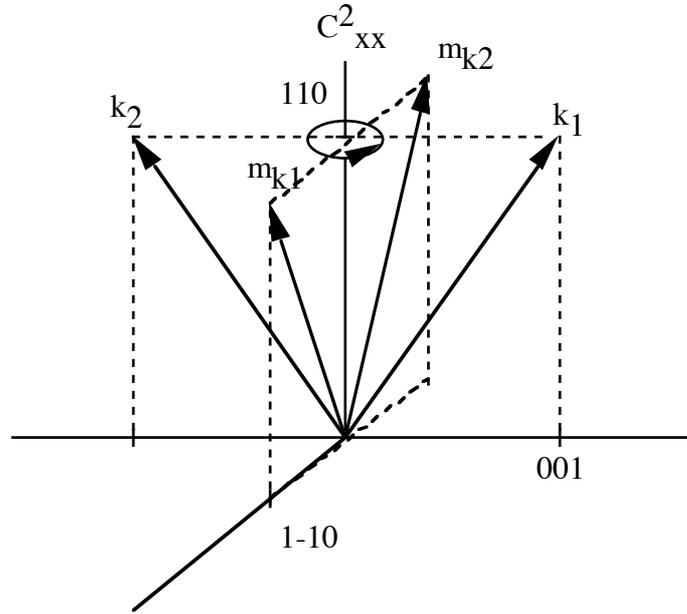


Fig. IV.10 : Transformation des \vec{k}_i et des $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ dans une structure double- \vec{k} .

	Dom.-K-S	$m(\vec{r})$			
		$m_{\vec{k}_i}$ (0 0 0)	(1/2 1/2 0)	(1/2 0 1/2)	(0 1/2 1/2)
$\vec{k}_1 - \vec{k}_2 : 1$	[100][010]	[110]	$[\bar{1} \bar{1} 0]$	$[\bar{1} 1 0]$	$[\bar{1} 1 0]$
$\vec{k}_1 - \vec{k}_3 : 1$	[100][001]	[101]	$[\bar{1} 0 1]$	$[\bar{1} 0 \bar{1}]$	$[\bar{1} 0 1]$
$\vec{k}_1 - \vec{k}_4 : 1$	[010][001]	[011]	$[0 \bar{1} 1]$	$[0 \bar{1} \bar{1}]$	$[0 \bar{1} \bar{1}]$
$\vec{k}_2 - \vec{k}_3 : 1$	[010][001]	[011]	$[0 \bar{1} 1]$	$[0 1 \bar{1}]$	$[0 1 1]$
$\vec{k}_2 - \vec{k}_4 : 1$	[100][001]	[101]	$[\bar{1} 0 1]$	$[1 0 1]$	$[1 0 \bar{1}]$
$\vec{k}_3 - \vec{k}_4 : 1$	[100][010]	[110]	[110]	$[\bar{1} 1 0]$	$[1 \bar{1} 0]$
$\vec{k}_1 - \vec{k}_2 : 2$	[010][100]	[110]	$[\bar{1} \bar{1} 0]$	$[1 \bar{1} 0]$	$[1 \bar{1} 0]$
$\vec{k}_1 - \vec{k}_3 : 2$	[001][100]	[101]	$[1 0 \bar{1}]$	$[\bar{1} 0 \bar{1}]$	$[1 0 \bar{1}]$
$\vec{k}_1 - \vec{k}_4 : 2$	[001][010]	[011]	$[0 1 \bar{1}]$	$[0 1 \bar{1}]$	$[0 \bar{1} \bar{1}]$
$\vec{k}_2 - \vec{k}_3 : 2$	[001][010]	$[0 \bar{1} \bar{1}]$	$[0 \bar{1} 1]$	$[0 1 \bar{1}]$	$[0 \bar{1} \bar{1}]$
$\vec{k}_2 - \vec{k}_4 : 2$	[001][100]	$[\bar{1} 0 \bar{1}]$	$[\bar{1} 0 1]$	$[\bar{1} 0 \bar{1}]$	$[1 0 \bar{1}]$
$\vec{k}_3 - \vec{k}_4 : 2$	[010][100]	$[\bar{1} \bar{1} 0]$	$[\bar{1} \bar{1} 0]$	$[\bar{1} 1 0]$	$[1 \bar{1} 0]$

Tab. IV.11 : Domaines des structures double- \vec{k} de composante $\vec{m}_{\vec{k}} // \langle 100 \rangle$: direction

des moments sur les 4 positions de la structure cubique à faces centrées.
 $\vec{k}_1 = [1/2 1/2 1/2]$, $\vec{k}_2 = [1/2 1/2 \bar{1}/2]$, $\vec{k}_3 = [1/2 \bar{1}/2 1/2]$, $\vec{k}_4 = [-1/2 1/2 1/2]$

On remarque que les moments sont dans des plans (001) et orientés suivant les axes 2. On peut penser que les susceptibilités dans ces plans ($\chi_{//}$) et perpendiculaires à ces plans (χ_{\perp}) (selon les axes 4) sont différentes; si $\chi_{//} \gg \chi_{\perp}$ on favorise les domaines $\bar{k}_1 - \bar{k}_2 : 1, \bar{k}_3 - \bar{k}_4 : 1, \bar{k}_1 - \bar{k}_2 : 2$ et $\bar{k}_3 - \bar{k}_4 : 2$, par contre si $\chi_{\perp} \gg \chi_{//}$ alors ce sont les huit autres domaines qui sont favorisés. Quoi qu'il en soit aucune variation d'intensité ne devrait être observée.

En considérant la direction du champ magnétique par rapport au vecteurs \bar{k}_1 , on se rend compte que les deux vecteurs de propagation définissant un domaine peuvent être : tous les deux à 35° ($\bar{k}_3 - \bar{k}_4$) par rapport au champ, tous les deux perpendiculaires au champ ($\bar{k}_1 - \bar{k}_2$), ou à 35° pour l'un et perpendiculaire ($\bar{k}_1 - \bar{k}_3, \bar{k}_1 - \bar{k}_4, \bar{k}_2 - \bar{k}_3$ et $\bar{k}_2 - \bar{k}_4$) pour l'autre. On pourrait alors avoir une sélection de certains domaines-K grâce à un couplage entre le champ et une déformation (termes magnétoélastiques).

Mais ce qui devrait surtout paraître dans ces structures c'est une différence entre la susceptibilité suivant les axes principaux. Or la susceptibilité semble complètement isotrope ce qui semble suggérer que ce n'est pas la bonne structure.

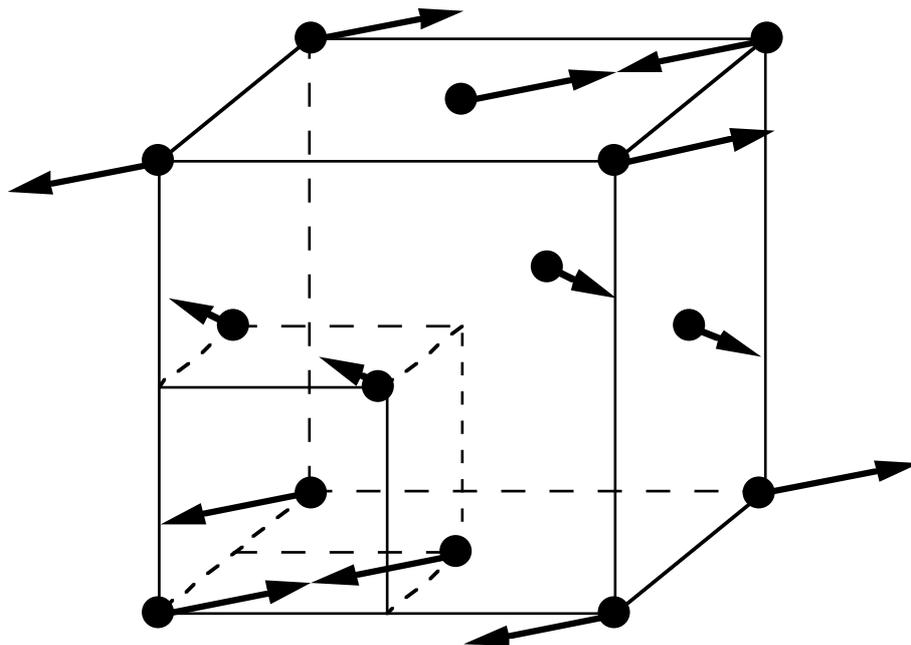


Fig. IV.9 : Structure double- \bar{k} , $\bar{k}_1 = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$ et $\bar{k}_2 = [1/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$ avec $\bar{m}_{\bar{k}_1} = [100]$ et $\bar{m}_{\bar{k}_2} = [010]$.

b) $\bar{m}_{\bar{k}} // \langle 11\bar{1} \rangle$.

Nous ne traiterons pas ce cas car les moments ne peuvent pas être constants. En effet, considérons par exemple le domaine défini par $\bar{k}_1 = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$ ($\bar{m}_{\bar{k}} // [11\bar{1}]$) et

$\bar{k}_2 = [1/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$ ($m_{\bar{k}} // [111]$), on obtient soit des moments selon $[100]$ de module $2 m_{\bar{k}}/\sqrt{3}$ ou selon $[110]$ de module $2\sqrt{2} m_{\bar{k}}/\sqrt{3}$.

Structure triple- \bar{k} , $G_k = \bar{3}m$.

a) $\bar{m}_{\bar{k}} // \langle 100 \rangle$ $G_M = \bar{3}m$ (Tab. IV.12 et Fig. IV.11).

Comme nous le voyons sur la figure IV.12, nous transformons nos vecteurs \bar{k}_i comme les $\bar{m}_{\bar{k}_i}$ par rotation autour d'un axe ternaire.

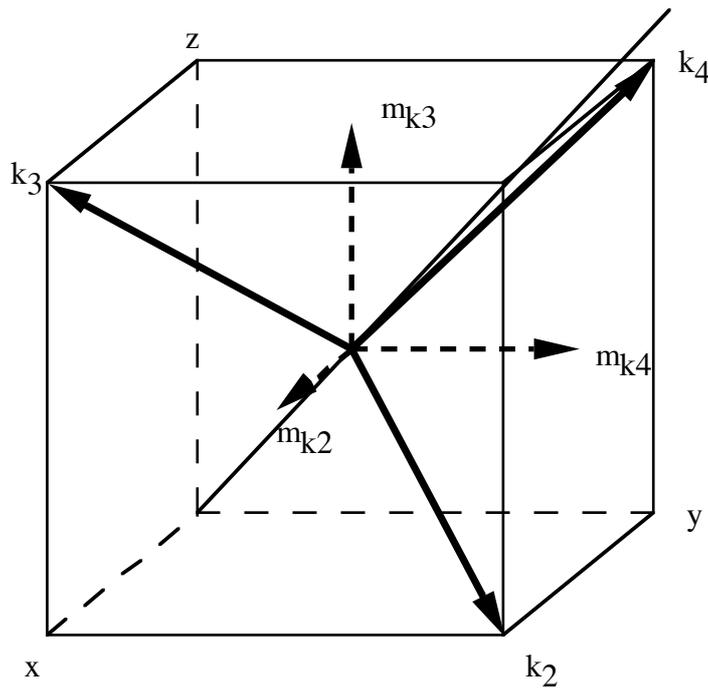


Fig. IV.12 : Transformation des \bar{k}_i et des $\langle 111 \rangle$ dans une structure triple- \bar{k} .

Cette direction des $\bar{m}_{\bar{k}}$ donne des moments constants et il y a formation de 3 domaines-S dans chacun des 4 domaines-K. Les moments résultants sont, sur tous les sites selon une directions $\langle 111 \rangle$.

Un champ selon une direction $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, quelque soit le domaine-KS est perpendiculaire à deux directions de moments et fait le même angle (35.3°) avec les deux autres. En terme de susceptibilité, il ne peut y avoir mouvement de domaine.

			$\bar{m}(\bar{r})$				
Dom.-K		Dom.-S	$\bar{m}_{\bar{k}_i}$	(0 0 0)	(1/2 1/2 0)	(1/2 0 1/2)	(0 1/2 1/2)
K ₁	$\bar{k}_1 = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$	S1	$[010][001][\bar{1}00]$	$[\bar{1}11]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}1]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
	$\bar{k}_2 = [1/2 \ 1/2 \ -1/2]$	S2	$[001][\bar{1}00][010]$	$[\bar{1}11]$	$[11\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}1\bar{1}]$
	$\bar{k}_3 = [1/2 \ -1/2 \ 1/2]$	S3	$[\bar{1}00][010][001]$	$[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[11\bar{1}]$	$[111]$
K ₂	$\bar{k}_1 = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$	S1	$[001][0\bar{1}0][100]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[11\bar{1}]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
	$\bar{k}_2 = [1/2 \ 1/2 \ -1/2]$	S2	$[100][001][0\bar{1}0]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}11]$
	$\bar{k}_4 = [-1/2 \ 1/2 \ 1/2]$	S3	$[0\bar{1}0][100][001]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}11]$	$[111]$	$[11\bar{1}]$
K ₃	$\bar{k}_1 = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$	S1	$[100][010][00\bar{1}]$	$[11\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}11]$
	$\bar{k}_3 = [1/2 \ -1/2 \ 1/2]$	S2	$[010][00\bar{1}][100]$	$[11\bar{1}]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
	$\bar{k}_4 = [-1/2 \ 1/2 \ 1/2]$	S3	$[00\bar{1}][100][010]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}1\bar{1}]$
K ₄	$\bar{k}_2 = [1/2 \ 1/2 \ -1/2]$	S1	$[100][001][010]$	$[111]$	$[\bar{1}11]$	$[11\bar{1}]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$
	$\bar{k}_3 = [1/2 \ -1/2 \ 1/2]$	S2	$[010][100][001]$	$[111]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}11]$	$[11\bar{1}]$
	$\bar{k}_4 = [-1/2 \ 1/2 \ 1/2]$	S3	$[001][010][100]$	$[111]$	$[11\bar{1}]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}11]$

Tab. IV.12 : Domaines des structures triple- \bar{k} de composante $\bar{m}_{\bar{k}} // \langle 100 \rangle$: direction des moments sur les 4 positions de la structure cubique à faces centrées.

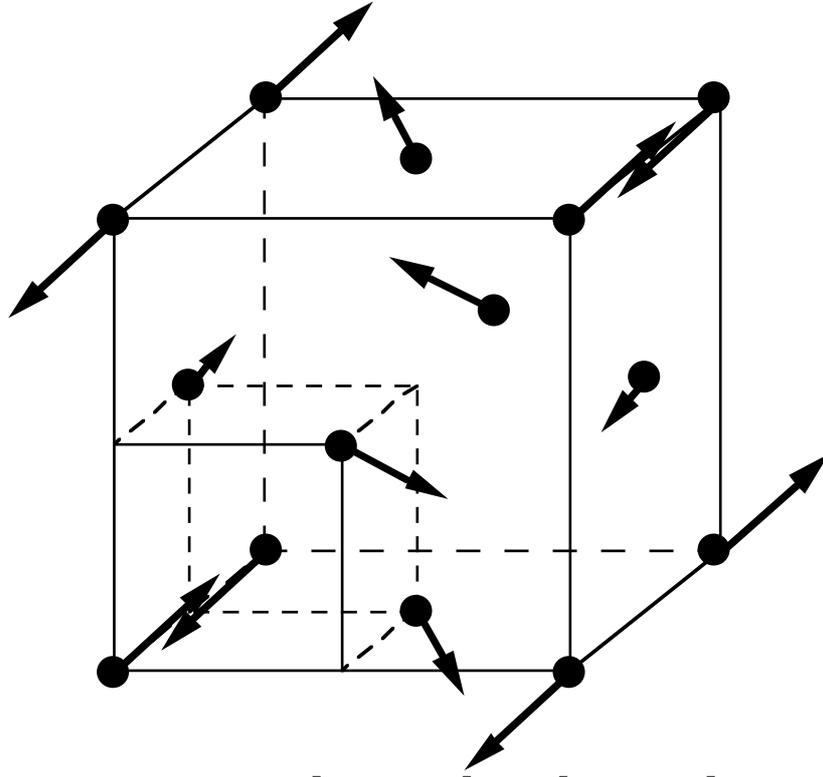


Fig. IV.11 : Structure triple- \vec{k} , $\vec{k}_2 = [1/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$, $\vec{k}_3 = [1/2 \ \bar{1}/2 \ 1/2]$ et $\vec{k}_4 = [\bar{1}/2 \ 1/2 \ 1/2]$
avec $\vec{m}_{\vec{k}_2} = [00 \ 1]$, $\vec{m}_{\vec{k}_3} = [010]$ et $\vec{m}_{\vec{k}_4} = [100]$

b) $\vec{m}_{\vec{k}} // \langle 11\bar{1} \rangle$.

Nous ne traiterons pas ce cas car comme dans le cas double- \vec{k} les moments ne sont pas constants.

Structure quadruple- \vec{k} $G_k = m\bar{3}m$.

a) $\vec{m}_{\vec{k}} // \langle 100 \rangle$ $G_M = 2/m$ (Tab. IV.13 et Fig. IV.13 & IV.14):

Pour avoir des moments constants il faut un déphase de π sur une composante de Fourier. Nous avons appliqué les symétries d'ordre 4 au couple $(\vec{m}_{\vec{k}_1}, \vec{k}_1)$ pour trouver tous ces domaines-S. A ce niveau, il est important de remarquer une particularité de la structure quadruple- \vec{k} . Si on considère tous les produits $\vec{k}_i \cdot \vec{r}$ pour un cubique faces centrées, on se rencontre que l'on ne définit que 4 possibilités de moments sur 8. Avec l'introduction de notre phase ces solutions seront avec $\{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4\}$: $(\vec{m}_{\vec{k}_1} + \vec{m}_{\vec{k}_2} + \vec{m}_{\vec{k}_3} - \vec{m}_{\vec{k}_4})$, $(-\vec{m}_{\vec{k}_1} - \vec{m}_{\vec{k}_2} + \vec{m}_{\vec{k}_3} - \vec{m}_{\vec{k}_4})$, $(-\vec{m}_{\vec{k}_1} + \vec{m}_{\vec{k}_2} - \vec{m}_{\vec{k}_3} - \vec{m}_{\vec{k}_4})$, et $(-\vec{m}_{\vec{k}_1} + \vec{m}_{\vec{k}_2} + \vec{m}_{\vec{k}_3} + \vec{m}_{\vec{k}_4})$ pour respectivement $(0 \ 0 \ 0)$, $(1/2 \ 1/2 \ 0)$, $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ et $(0 \ 1/2 \ 1/2)$.

Dom.-S	$\vec{m}_{\vec{k}_i}$	$\vec{m}(\vec{r})$			
		(0 0 0)	(1/2 1/2 0)	(1/2 0 1/2)	(0 1/2 1/2)
S1-1	[100][100][100][100] [1 0 0]	$[\bar{1} 0 0]$	$[\bar{1} 0 0]$	[1 0 0]	
S2-1	[010][010][010][010] [0 1 0]	$[0 \bar{1} 0]$	$[0 \bar{1} 0]$	[0 1 0]	
S3-1	[001][001][001][001] [0 0 1]	$[0 0 \bar{1}]$	$[0 0 \bar{1}]$	[0 0 1]	
S1-2	[100][010][$\bar{1}00$][$0\bar{1}0$]	$[0 \bar{1} 0]$	$[0 \bar{1} 0]$	$[\bar{1} 0 0]$	$[\bar{1} 0 0]$
S2-2	[010][$\bar{1}00$][$0\bar{1}0$][100]	[1 0 0]	[1 0 0]	$[0 \bar{1} 0]$	$[0 \bar{1} 0]$
S3-2	[001][$\bar{1}00$][$00\bar{1}$][100] [1 0 0]	$[0 0 \bar{1}]$	[1 0 0]	$[0 0 \bar{1}]$	
S4-2	[100][001][$\bar{1}00$][$00\bar{1}$]	$[0 0 \bar{1}]$	$[\bar{1} 0 0]$	$[0 0 \bar{1}]$	$[\bar{1} 0 0]$
S5-2	[010][001][$0\bar{1}0$][$00\bar{1}$]	[0 1 0]	[0 0 1]	$[0 0 \bar{1}]$	$[0 \bar{1} 0]$
S6-2	[001][$0\bar{1}0$][$00\bar{1}$][010]	[0 0 1]	$[0 \bar{1} 0]$	[0 1 0]	$[0 0 \bar{1}]$

Tab. IV.13 : Domaines des structures quadruple- \vec{k} de composante $\vec{m}_{\vec{k}}$ // $\langle 100 \rangle$: direction

des moments sur les 4 positions de la structure cubique à faces centrées.

Ce tableau a été réalisé en considérant seulement un changement de phase sur \vec{k}_4 . Pour qu'il soit complet, il faudrait considérer un changement de phase sur les autres composantes...

Il existe 2 sortes de domaines-S dans le cristal, qui ne peuvent coexister. Le premier est colinéaire (mais différent de la structure 1- \vec{k}) ce qui nous permet d'utiliser l'hypothèse $\chi_{\perp} \gg \chi_{//}$, on voit alors que l'on peut favoriser un domaine ce qui ne va pas pour autant changer les intensités. On peut cependant penser que ce type de structure devrait avoir une forte variation d'un de ses paramètres de maille vu que les moments sont parallèles à des axes (001) (Fig. IV.13).

Le deuxième type de domaine-S possède les moments dans des plans (001) (Fig. IV.14). Les susceptibilités dans ces plans ($\chi_{//}$) et perpendiculaires à ces plans (χ_{\perp}) (selon les axes 4) sont sans doute différentes. Avec notre direction de champ aucun domaine-S n'est favorisé. Par contre il devrait y avoir une anisotropie de la susceptibilité $(\sqrt{2} + 1)/2\sqrt{2}$, $1/\sqrt{3}$ et 1 entre les axes 2, 3 ou 4. Donc on peut suggérer que ce n'est pas la bonne structure.

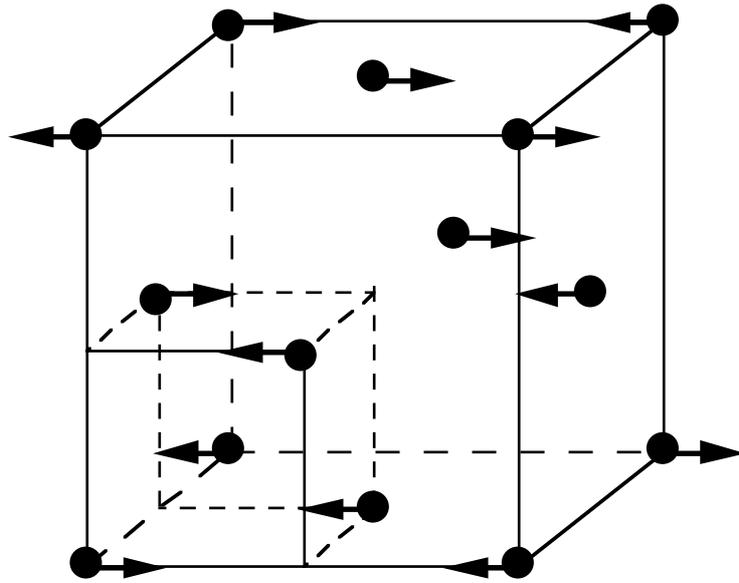


Fig. IV.13 : Structure quadruple- \vec{k} de la 1^{er} sorte.

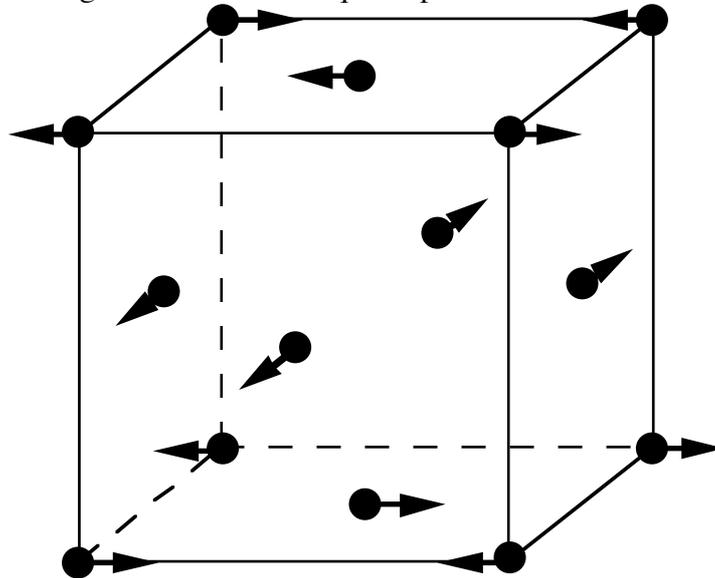


Fig. IV.14 : Structure quadruple- \vec{k} de la 2^{ième} sorte.

b) $\boxed{\vec{m}_{\vec{k}} // \langle 11\bar{1} \rangle}$ $G_M=2/m$ (Tab. IV.14 Fig. IV.15) :

Nous avons les mêmes conditions que précédemment, avec encore formation de 9 domaines-S, mais tous équivalents cette fois-ci.

Dom.-S	$\vec{m}_{\vec{k}_i}$	$\vec{m}(\vec{r})$			
		(0 0 0)	(1/2 1/2 0)	(1/2 0 1/2)	(0 1/2 1/2)
S1	$[\bar{1}1\bar{1}][111][1\bar{1}1][1\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}1\bar{1}]$	$[\bar{1}11]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[1\bar{1}1]$
S2	$[\bar{1}\bar{1}1][1\bar{1}\bar{1}][11\bar{1}][111]$	$[1\bar{1}1]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}11]$	$[11\bar{1}]$
S3	$[\bar{1}11][\bar{1}\bar{1}1][\bar{1}\bar{1}\bar{1}][\bar{1}1\bar{1}]$	$[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}1]$	$[11\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
S4	$[11\bar{1}][111][\bar{1}11][\bar{1}1\bar{1}]$	$[\bar{1}1\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}1]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}11]$

S5	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}1]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[11\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
S6	$[\bar{1}11]$	$[\bar{1}1\bar{1}]$	$[11\bar{1}]$	$[111]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[1\bar{1}1]$	$[11\bar{1}]$	$[111]$
S7	$[11\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
S8	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[111]$	$[\bar{1}11]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$
S9	$[\bar{1}11]$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[111]$	$[11\bar{1}]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$	$[1\bar{1}\bar{1}]$

Tab. IV.14 : Domaines des structures quadruple- \bar{k} de composante $\bar{m}_{\bar{k}} // \langle 11\bar{1} \rangle$: direction des moments sur les 4 positions de la structure cubique à faces centrées.

Comme précédemment, il est nécessaire d'avoir un déphasage de π pour avoir des moments constants. Il existe un seul type de domaines-S pour lesquels le champ magnétique n'aura encore aucun effet car pour chaque structure il y a les 8 directions possibles des axes 3. On peut de plus penser que dans ces structures il y aura peu de distorsion à cause des directions assez isotropes des moments.

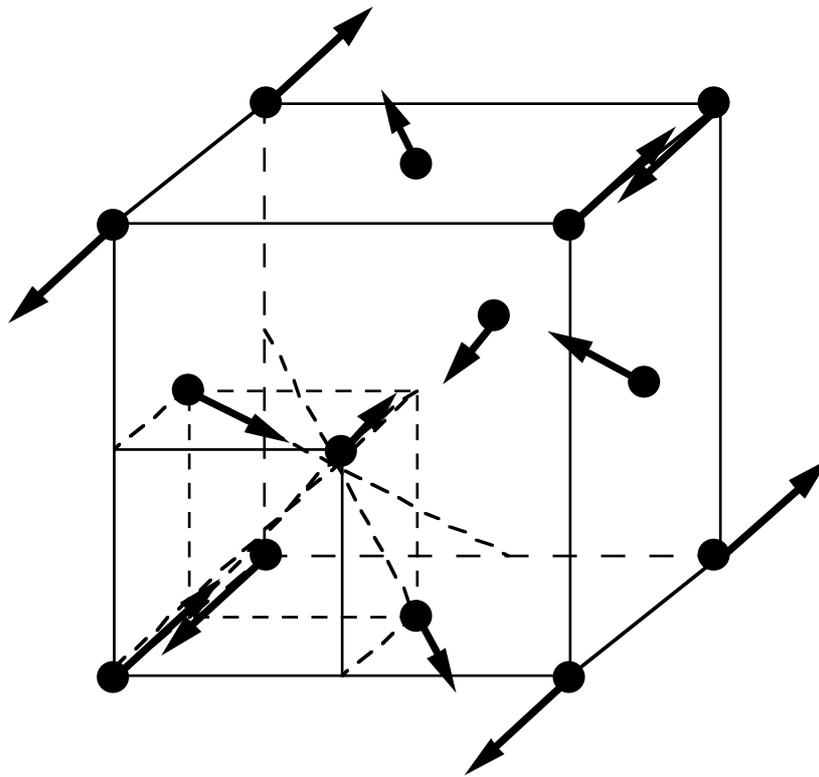


Fig. IV.15 : Structure quadruple- \bar{k} de type I.

La création d'une phase magnétique peut engendrer une distorsion cristallographique, qui correspond au groupe de la structure magnétique. D'après les mesures réalisées par G.H. Lander [G.H. Lander (1974)] seule une légère discontinuité du paramètre de maille a été

observée à T_N , mais aucune distorsion de réseau n'est à signaler. Si on considère que compte tenu de ces mesures, la structure magnétique reste cubique, alors cette structure ne peut être que quadruple- \vec{k} , et il faut que le groupe G_m formé conserve la même symétrie. Or d'après nos résultats, les structures quadruple- \vec{k} qui conservent le module du moment magnétique ne conservent pas la symétrie cubique de G_m . Cependant, la distorsion cristallographique n'est pas obligatoire et la structure quadruple- \vec{k} de type I avec les composantes de Fourier selon $\langle 1\ 1\ \bar{1} \rangle$ a une répartition des moments très isotrope qui doit permettre de conserver la symétrie cubique. Il s'agit peut-être de la structure de NpS, mais d'autres mesures semblent nécessaires pour confirmer ces résultats, mesures sous contraintes uniaxiales comme mesures sous champ magnétique ou sous pression.

IV.C. NOUVELLES EXPÉRIENCES SUR NpSe.

Des expériences d'aimantation et de spectroscopie Mössbauer avaient préalablement été réalisées respectivement par K. Mattenberger [K. Mattenberger et O. Vogt (1992)] et M. Bogé [M. Bogé (1988)]. La première a permis de déterminer un moment effectif de $1.95 \mu_B$ avec une température $\theta_p = -97$ K. La seconde a conclu à une transition du premier ordre.

IV.C.1. Résistivité.

Ces mesures ont été réalisées par E. Pleska [E. Pleska (1990)] et par M. Amanowicz [M. Amanowicz (1995)]. Elles ont montré un comportement résistif qui s'apparenterait à celui d'un semi-conducteur : résistivité importante à basse température et augmentant lorsque la température décroît. On voit très nettement une discontinuité entre 41 K et 38 K, qui pourrait correspondre à la transition magnétique (Fig. IV.16). A 28 K, il y a une remontée rapide de la résistivité dont l'origine est attribuée à l'ouverture d'un gap lors de l'ordre antiferromagnétique. Le changement de périodicité en résultant provoque l'ouverture d'un gap dans la structure de bande.

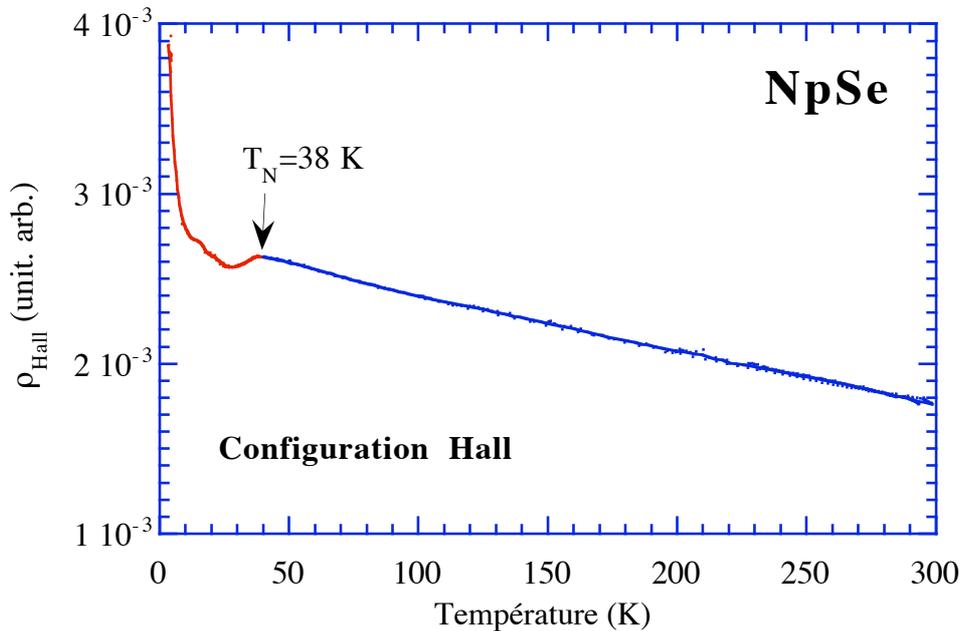


Fig. IV.16 : Résistivité de NpSe en configuration Hall.

IV.C.2. Aimantation.

Ces mesures ont été réalisées par M.N. Bouillet [M.N. Bouillet (1993)] sur un monocristal avec un champ magnétique appliqué selon un axe 4. Entre 38 K et 300 K, la

susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss modifiée avec un moment effectif de $1.9 \pm 0.1 \mu_B$ et une température θ_p de -80 K (Fig IV.17). La température de transition, $T_N = 37 \pm 1$ K ne varie pas sous l'effet d'un champ magnétique du moins jusqu'à 5 T. La linéarité de la courbe d'aimantation et l'absence de transition métamagnétique jusqu'à 5 T montre la stabilité de la structure antiferromagnétique de NpSe.

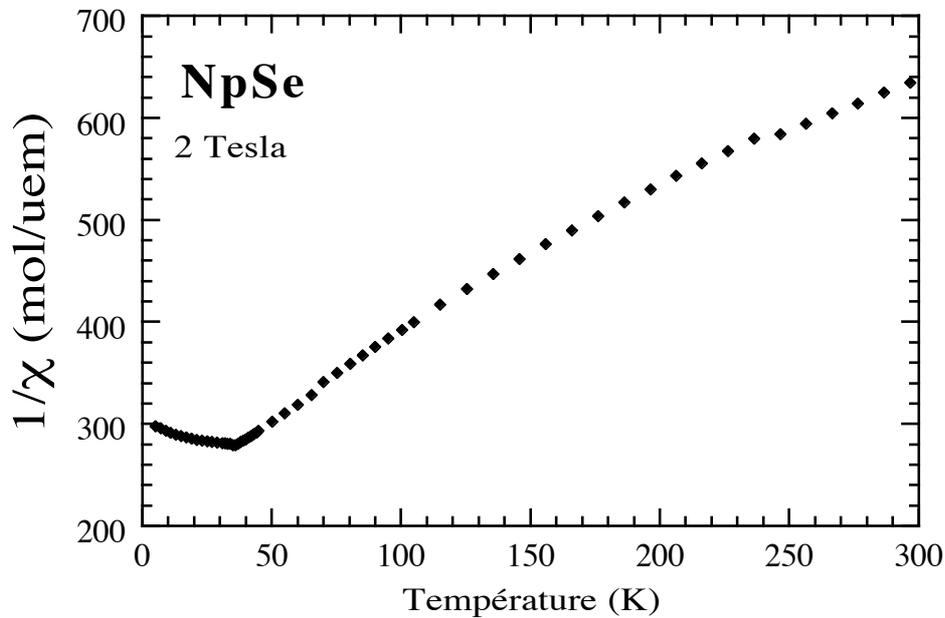


Fig IV.17: Susceptibilité de NpSe sous un champ de 2 Tesla.

IV.C.3. Spectroscopie Mössbauer.

Elle a été réalisée aussi par M.N. Bouillet [M.N. Bouillet (1993)] entre 4.2 K et 45 K. L'ajustement de spectre à 4.2 K par un seul site magnétique ne donnant pas des résultats concluants, il a été réalisé avec 5 sites magnétiques. Le résultat est évidemment meilleur et donne des valeurs de moments allant de 1.70 à 1.07 μ_B avec un moment moyen de 1.38 μ_B , mais il faut peut-être faire des réserves sur ce nombre de sites. La figure IV.18 montre l'évolution du champ hyperfin moyen avec la température. Elle semble assez continue au-dessous de T_N , bien que près proche de la transition elle soit assez abrupte, ce qui ne permet pas de conclure sur l'ordre de la transition magnétique. A 37 K, le spectre change de forme; il ne persiste plus qu'une seule raie très large qui s'affine progressivement jusqu'à 41 K. L'origine de cette raie a été attribuée :

- soit à des effets de relaxation.
- soit à la présence de corrélations magnétiques.

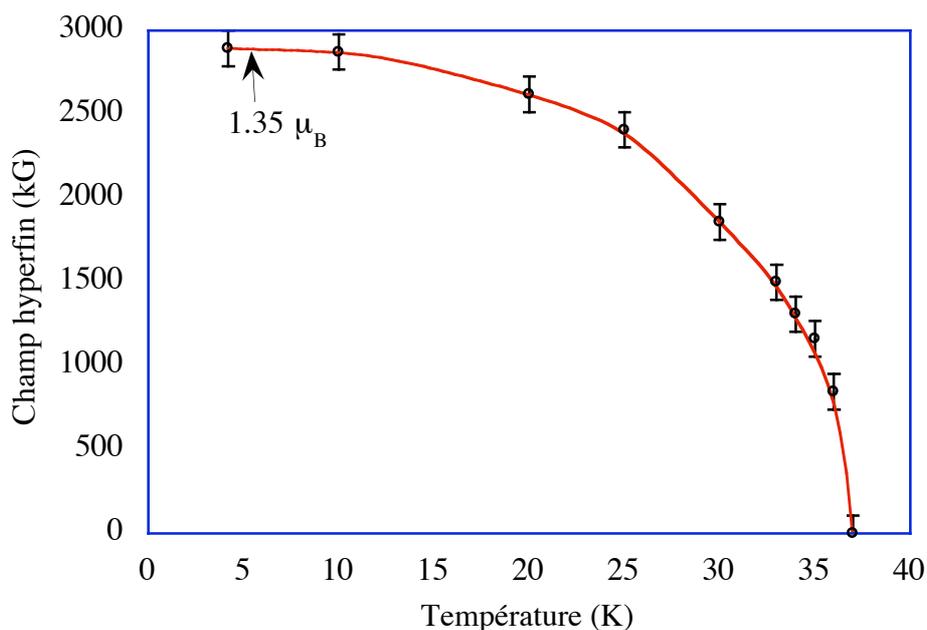


Fig. IV.18 : Évolution du champ hyperfin en fonction de la température.

La faible valeur du moment à basse température a peut-être pour origine un multiplet fondamental Γ_5 (Tab IV.15).

État de l'ion	Couplage	g_J	$m_{\text{eff}} (\mu_B)$	$m (\mu_B)$	Γ	$m_{\text{eff}}^{\Gamma} (\mu_B)$	$m^{\Gamma} (\mu_B)$
Np^{3+}	R.S.	0.600	2.68	2.40	Γ_4	0.42	0.30
					Γ_5	2.12	1.50
	Int.	0.644	2.88	2.58	Γ_4	0.46	0.32
					Γ_5	2.28	1.61

Tab. IV.15 : Moment du neptunium dans différentes configurations.

IV.C.4. Diffraction neutronique.

Comme lors des expériences précédentes, nous avons travaillé sur un monocristal provenant de Karlsruhe, de forme presque parallélépipédique de $1.5 \times 1 \times 0.43 \text{ mm}^3$, de masse 7 mg. Le cristal était orienté selon un axe $\langle 110 \rangle$ vertical.

Comme pour NpS , nous avons réalisé une mesure sans champ magnétique et une mesure avec champ.

Mesure sans champ magnétique.

Dans un premier temps, nous avons effectué des "scans" le long des directions de hautes symétries à basse température (4.2 K) et à haute température (38K) pour rechercher les

vecteurs de diffusions magnétiques. Nous n'avons trouvé que des pics en $\bar{k} = \langle 1/2 \ 1/2 \ 1/2 \rangle$. Les mesures de spectroscopie Mössbauer laissant penser à une structure modulée, nous avons systématiquement recherché des vecteurs d'onde supplémentaire de type $[0k0]$, $[kkk]$, $[k\bar{k}0]$, $[1, k, k]$ et $[2^* k, \bar{k}, \bar{k}]$. Cette recherche s'est révélée infructueuse et l'on doit considérer une structure antiferromagnétique de type II. Nous verrons par la suite qu'une hypothèse multi-k peut fournir des moments inégaux et éventuellement réconcilier mesures de spectroscopie Mössbauer et diffraction neutronique.

Les paramètres utilisés pour les corrections d'absorption, d'extinction et de $\lambda/2$ sont ceux du tableau IV.3. Avec ces paramètres, nous en avons déduit un facteur d'échelle de 49.42 ± 0.72 , un taux de $\lambda/2$ nul et un paramètre d'extinction g nul. Ce dernier résultat est sûrement dû à la petite taille du cristal. Les intensités magnétiques mesurées figurent dans le tableau IV.16 ci-dessous.

h k l	Vecteur \bar{k}	I/L	$\langle A_{\bar{k}\bar{H}}^2 g_{\bar{H}}(D) f_{\bar{H}}^2 \rangle V_{\bar{k}}$	$\langle A_{\bar{k}\bar{H}}^2 g_{\bar{H}}(D) f_{\bar{H}}^2 \rangle$
$[1/2 \ 1/2 \ 1/2]$ $[\bar{1}/2 \ \bar{1}/2 \ \bar{1}/2]$	\bar{k}_1	0.87 ± 0.16 1.11 ± 0.18	0.414 ± 0.054	1.73 ± 0.19
$[1/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$ $[\bar{1}/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$	\bar{k}_2	1.01 ± 0.10	0.422 ± 0.042	
$[\bar{1}/2 \ 1/2 \ 1/2]$ $[1/2 \ \bar{1}/2 \ 1/2]$	\bar{k}_3	1.03 ± 0.09 1.07 ± 0.17	0.430 ± 0.038	
$[\bar{1}/2 \ 1/2 \ 1/2]$ $[1/2 \ \bar{1}/2 \ 1/2]$	\bar{k}_4	1.14 ± 0.18 1.07 ± 0.17	0.462 ± 0.054	
$[3/2 \ \bar{1}/2 \ \bar{1}/2]$ $[\bar{3}/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$	\bar{k}_1	0.51 ± 0.18	0.213 ± 0.075	
$[\bar{3}/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$ $[3/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$	\bar{k}_2	0.56 ± 0.13	0.234 ± 0.054	
$[3/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$ $[\bar{3}/2 \ 1/2 \ 1/2]$	\bar{k}_3	0.51 ± 0.16 0.62 ± 0.19	0.213 ± 0.066	
$[3/2 \ 1/2 \ 1/2]$ $[\bar{3}/2 \ \bar{1}/2 \ \bar{1}/2]$	\bar{k}_4	0.55 ± 0.14 0.62 ± 0.19	0.244 ± 0.056	
$[\bar{1}/2 \ \bar{1}/2 \ \bar{3}/2]$ $[1/2 \ \bar{1}/2 \ \bar{3}/2]$	\bar{k}_2	0.68 ± 0.18	0.284 ± 0.075	$1.13 \pm 0.46^{**}$
$[\bar{1}/2 \ \bar{1}/2 \ \bar{3}/2]$ $[1/2 \ \bar{1}/2 \ \bar{3}/2]$	\bar{k}_3	0.67 ± 0.21	0.280 ± 0.087	
$[5/2 \ 1/2 \ 1/2]$ $[\bar{5}/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$	\bar{k}_1	0.68 ± 0.21	0.284 ± 0.088	$1.38 \pm 0.41^*$
$[\bar{5}/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$ $[5/2 \ \bar{1}/2 \ \bar{1}/2]$	\bar{k}_3	0.83 ± 0.20	0.347 ± 0.083	
$[5/2 \ \bar{1}/2 \ \bar{1}/2]$ $[\bar{5}/2 \ \bar{1}/2 \ \bar{1}/2]$	\bar{k}_4	0.96 ± 0.23	0.401 ± 0.096	

* pour ces valeurs nous avons considéré que l'intensité du volume de chaque domaine était de 1/4 de l'intensité totale.

** Nous n'avons pas considéré le résultat du pic $\langle 1/2 \ 1/2 \ 3/2 \rangle$ car l'erreur est de 40%.

Tab. IV.16 : Intensités magnétiques mesurées à 4.2 K..

Comme nous le voyons dans ce tableau IV.16, il y a équivalence des intensités I_{k_i} . Pour déterminer la direction de la composante de Fourier et son module, nous avons supposé que le facteur de forme pouvait être celui de Np^{3+} ou celui de NpTe (Tab. IV.17).

h k l	$(\sin\theta)/\lambda$	$\langle A_{\vec{k}}^2 g_{\vec{H}}(D) \rangle_{\text{Np}^{3+}}$	$\langle A_{\vec{k}}^2 g_{\vec{H}}(D) \rangle_{\text{NpTe}}$
$\langle 1/2 1/2 1/2 \rangle$	0.075	1.76 ± 0.19	1.81 ± 0.21
$\langle 3/2 1/2 1/2 \rangle$	0.143	0.97 ± 0.27	1.06 ± 0.31
$\langle 5/2 1/2 1/2 \rangle$	0.224	1.91 ± 0.57	2.14 ± 0.69

Tab. IV.17 : Évaluation de $A_{\vec{k}}^2 g_{\vec{H}}(D)$ avec le facteur de Np^{3+} et NpTe .

Nous avons tracé $A_{\vec{k}}^2$ en fonction de D (D défini dans le chapitre IV.B) pour les différents vecteurs magnétiques dans les deux hypothèses du facteur de forme (Fig. IV.19 et IV.20 respectivement) pour déterminer la direction des composantes de Fourier.

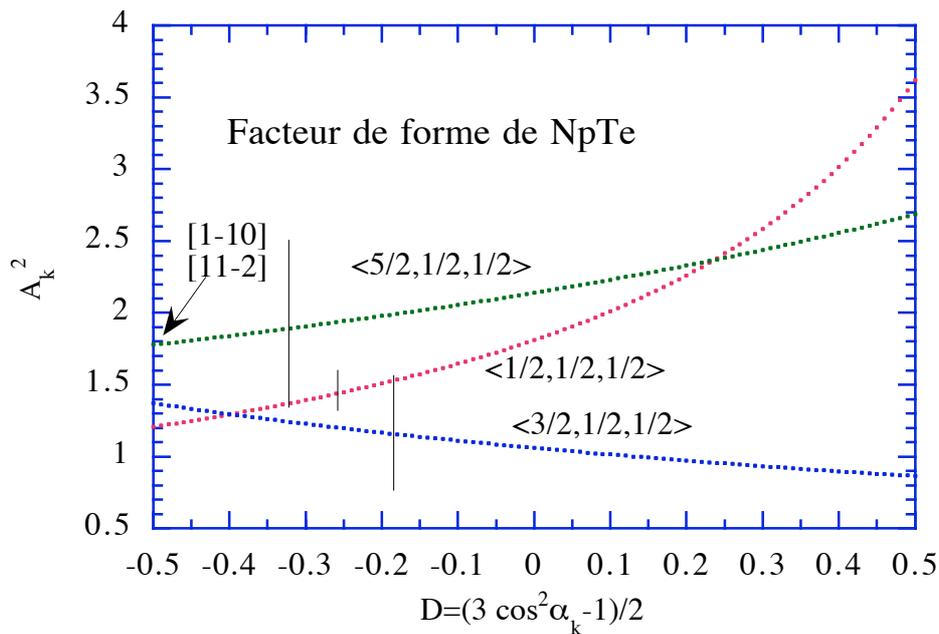


Fig. IV.19 : Variation de $A_{\vec{k}}^2$ en fonction de D avec le facteur de forme de NpTe .

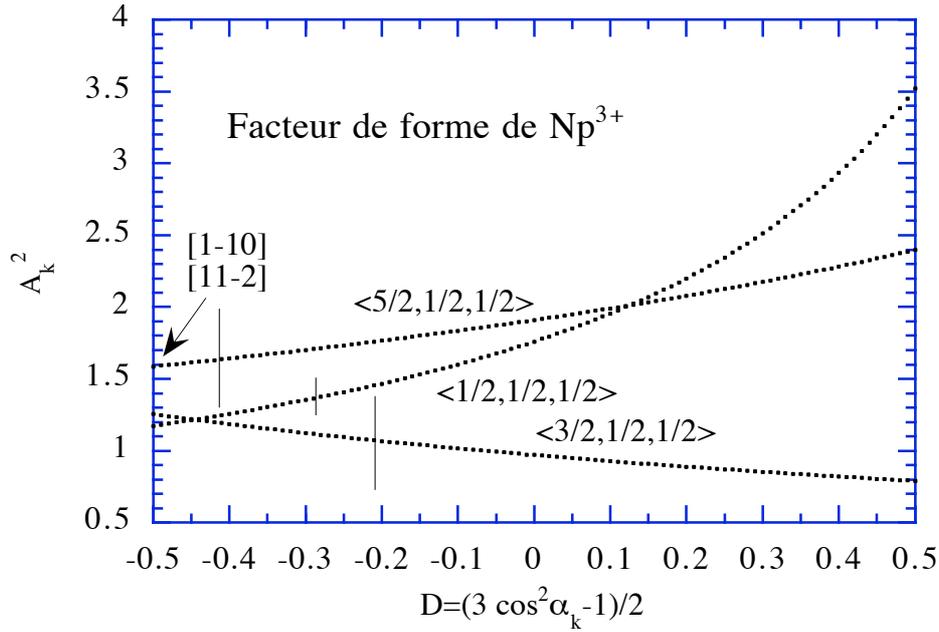


Fig. IV.20 : Variation de $A_{\vec{k}}^2$ en fonction de D avec le facteur de forme de Np^{3+} .

La conclusion n'est pas vraiment évidente, mais la solution $\vec{m}_{\vec{k}} \perp \vec{k}$ ($\alpha_{\vec{k}} = 90$, $D = -0.5$) est tout à fait compatible avec les mesures. Cette direction est en accord avec une transition du second ordre. On peut alors calculer les $\langle \sin^2 \alpha \rangle$ ainsi que la valeur du moment en supposant que la structure est simple- \vec{k} (Tab. IV.18).

$h k l$	$(\sin\theta)/\lambda$	$\langle A_{\vec{k}} \rangle_{\text{Np}^{3+}}$	$\langle A_{\vec{k}} \rangle_{\text{NpTe}}$
$\langle 1/2 \ 1/2 \ 1/2 \rangle$	0.075	1.08 ± 0.06	1.10 ± 0.06
$\langle 3/2 \ 1/2 \ 1/2 \rangle$	0.143	1.12 ± 0.16	1.17 ± 0.17
$\langle 5/2 \ 1/2 \ 1/2 \rangle$	0.224	1.26 ± 0.19	1.33 ± 0.21

Tab. IV.18 : Valeur du moment dans une structure simple- \vec{k} ($\vec{m}_{\vec{k}} \perp \vec{k}$).

Nous avons étudié l'évolution du moment magnétique en fonction de la température. Le moment semble avoir une valeur à peu près constante en dessous de 20 K, puis diminue pour des températures supérieures (Fig IV.21). La température de transition est de 37.6 K, et la transition semble du second ordre. Nous avons fait des mesures resserrées autour de T_N . Sur ce cristal, il n'a pas été possible de mesurer des corrélations au-dessus de T_N . Ceci est peut-être dû à la faible taille du cristal qui donnait un trop petit signal. Par contre, nous avons pu déterminer l'exposant critique β en considérant l'évolution des pics de Bragg magnétique en dessous de T_N . Nous avons trouvé un exposant critique β de 0.495 ± 0.035 . Mais la précision de cette mesure n'est pas très grande toujours à cause de

la petite taille de l'échantillon. Cette valeur est très proche de 1/2 qui correspond à un modèle de champ moyen.

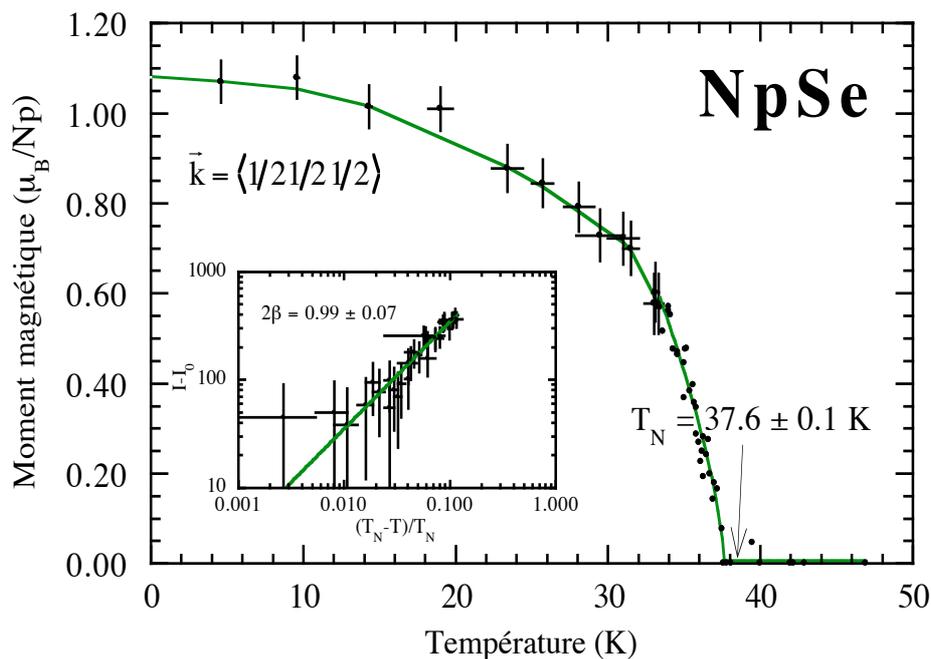


Fig. IV.21 : Évolution d'une composante de Fourier avec la température. Le facteur β a été trouvé en ajustant l'intensité par la fonction $(I-I_0) \propto (T_N-T)^{2\beta}$.

Mesure avec un champ magnétique.

Nous avons ensuite réalisé une expérience sous un champ magnétique appliqué selon l'axe vertical $[01\bar{1}]$. Nos mesures se sont effectuées sur les pics $\vec{H} = [1/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$,

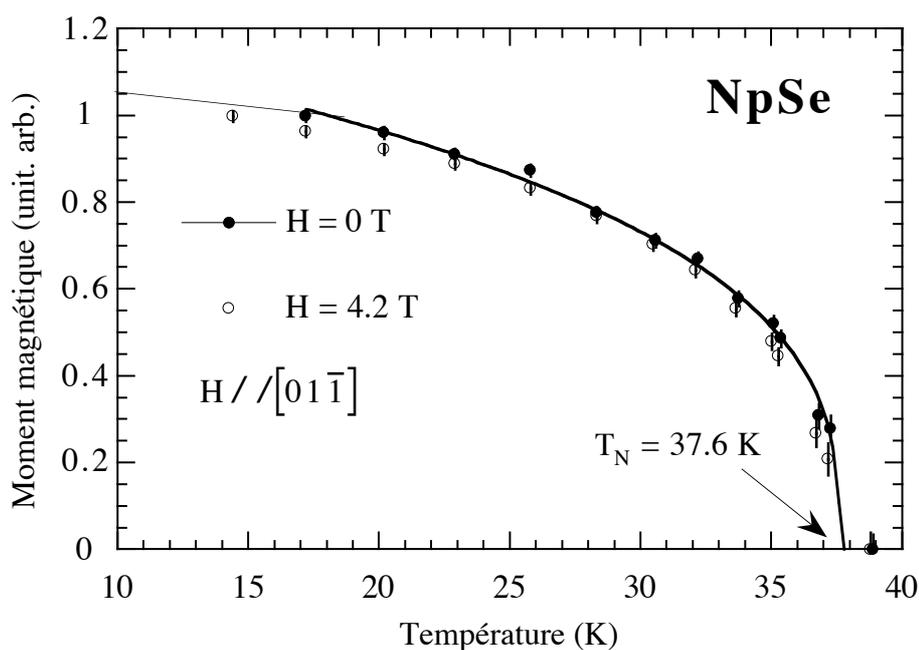


Fig. IV.22 : Comparaison de l'intensité du pic $\bar{k} = [1/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$ avec et sans champ. $\bar{H} = [\bar{1}/2 \ 1/2 \ 1/2]$, $\bar{H} = [\bar{3}/2 \ 1/2 \ 1/2]$ et $\bar{H} = [\bar{3}/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$. Sur chacun de ces pics nous avons fait deux mesures en fonction de la température : l'un sans champ magnétique, l'autre avec un champ magnétique de 4.2 T. Cette fois encore nous n'avons vu aucune différence dans la variation thermique des intensités magnétiques (Fig. IV.22).

Nature de l'ordre magnétique.

Dans les plans perpendiculaires à la direction $[111]$, il existe deux directions de grande symétrie, ce sont $\langle 1 \bar{1} 0 \rangle$ et $\langle 11 \bar{2} \rangle$. Nous allons étudier ces deux cas en envisageant des structures magnétiques multi- \bar{k} .

Structure simple- \bar{k} .

a) $\bar{m}_{\bar{k}} // \langle 1 \bar{1} 0 \rangle$ (Tab. IV.19) :

Nous avons 4 domaines-K formé chacun de 3 domaines-S.

$\langle h k l \rangle$	1 ^{er} domaine-S	2 ^{ième} domaine-S	3 ^{ième} domaine-S	domaine-S favorisé
$[1/2 \ 1/2 \ 1/2]$	$[1 \ \bar{1} \ 0]$	$[0 \ 1 \ \bar{1}]$	$[\bar{1} \ 0 \ 1]$	aucun
$[\bar{1}/2 \ \bar{1}/2 \ 1/2]$	$[1 \ \bar{1} \ 0]$	$[0 \ 1 \ 1]$	$[\bar{1} \ 0 \ \bar{1}]$	$[0 \ 1 \ 1]$
$[1/2 \ \bar{1}/2 \ 1/2]$	$[1 \ 1 \ 0]$	$[0 \ \bar{1} \ \bar{1}]$	$[\bar{1} \ 0 \ 1]$	$[0 \ \bar{1} \ \bar{1}]$
$[1/2 \ \bar{1}/2 \ \bar{1}/2]$	$[1 \ 1 \ 0]$	$[0 \ 1 \ \bar{1}]$	$[1 \ 0 \ 1]$	aucun

Tab. IV.19 : Domaines-KS pour une structure simple- \bar{k} avec $\bar{m}_{\bar{k}} // \langle 1 \bar{1} 0 \rangle$.

Nous devrions favoriser les 2 domaines dont les moments sont perpendiculaires au champ magnétique, donc voir une variation de l'intensité des pics magnétiques.

b) $\bar{m}_{\bar{k}} // \langle 11 \bar{2} \rangle$ (Tab. IV.20) :

Nous avons 4 domaines-K formé chacun de 3 domaines-S.

$\langle h k l \rangle$	1 ^{er} domaine-S	2 ^{ième} domaine-S	3 ^{ième} domaine-S	domaine-S favorisé
$[1/2 \ 1/2 \ 1/2]$	$[1 \ 1 \ \bar{2}]$	$[1 \ \bar{2} \ 1]$	$[\bar{2} \ 1 \ 1]$	$[\bar{2} \ 1 \ 1]$
$[\bar{1}/2 \ \bar{1}/2 \ 1/2]$	$[1 \ 1 \ 2]$	$[\bar{2} \ 1 \ \bar{1}]$	$[1 \ \bar{2} \ \bar{1}]$	
$[1/2 \ \bar{1}/2 \ 1/2]$	$[\bar{1} \ 1 \ 2]$	$[2 \ 1 \ \bar{1}]$	$[1 \ 2 \ 1]$	
$[1/2 \ \bar{1}/2 \ \bar{1}/2]$	$[1 \ \bar{1} \ 2]$	$[1 \ 2 \ \bar{1}]$	$[\bar{2} \ \bar{1} \ \bar{1}]$	$[\bar{2} \ \bar{1} \ \bar{1}]$

Tab. IV.20 : Domaines-KS pour une structure simple- \bar{k} avec $\bar{m}_{\bar{k}} // \langle 11 \bar{2} \rangle$.

Comme précédemment, nous devrions favoriser 2 domaines donc voir une variation de l'intensité des pics magnétiques.

Une structure simple- \vec{k} avec la direction des $\vec{m}_{\vec{k}}$ selon $\langle 1 \bar{1} 0 \rangle$ ou $\langle 1 1 \bar{2} \rangle$, n'est pas satisfaisante. De plus elle donnerait des sites équivalents en contradiction avec les mesures de spectroscopie Mössbauer.

Modèle multi- \vec{k} .

Ces structures pouvant conduire à des sites inéquivalents, nous devons, compte tenu des résultats de spectroscopie Mössbauer, les envisager. Cependant, comme aucun site paramagnétique n'est observé dans le spectre Mössbauer, nous éliminerons toutes les solutions conduisant à des moments nuls sur certains sites.

Structure Double- \vec{k} .

a) $\vec{m}_{\vec{k}} // \langle 1 \bar{1} 0 \rangle$ (Tab. IV.21 et Fig. IV.23) :

Pour chaque domaine-K, il existe trois types de domaines-S. L'un comporte des sites paramagnétiques, il a été éliminé. Les deux autres sont formés de moments perpendiculaires. Le premier correspond à des moments de même module et perpendiculaires à un axe 4, les moments étant selon les autres axes 4. Pour le second, les moments sont perpendiculaires à un axe 3 (moments selon les directions $\langle 1 1 0 \rangle$ et $\langle 1 1 2 \rangle$). Les moments sont répartis en deux sites d'égale population et ont des modules dans un rapport $\sqrt{3}$, (Tab. IV.21).

Nous n'avons étudié ici qu'un domaine-K sur les six, et pour former les autres il suffit d'utiliser les matrices données en annexe C.

Dom. K1-2	(0 0 0)	(1/2 1/2 0)	(1/2 0 1/2)	(0 1/2 1/2)
S11	[0 2 0]	[0 $\bar{2}$ 0]	[0 0 2]	[0 0 2]
S12	[$\bar{2}$ 0 0]	[2 0 0]	[0 0 $\bar{2}$]	[0 0 $\bar{2}$]
S21	[1 1 0]	[$\bar{1}$ $\bar{1}$ 0]	[1 $\bar{1}$ 2]	[1 $\bar{1}$ 2]
S22	[$\bar{1}$ $\bar{1}$ 0]	[1 1 0]	[1 $\bar{1}$ $\bar{2}$]	1 $\bar{1}$ $\bar{2}$

Tab. IV.21 : Différents domaines-S pour un domaine-K avec $\vec{m}_{\vec{k}} // \langle 1 \bar{1} 0 \rangle$ dans le cas d'une structure double- \vec{k} .

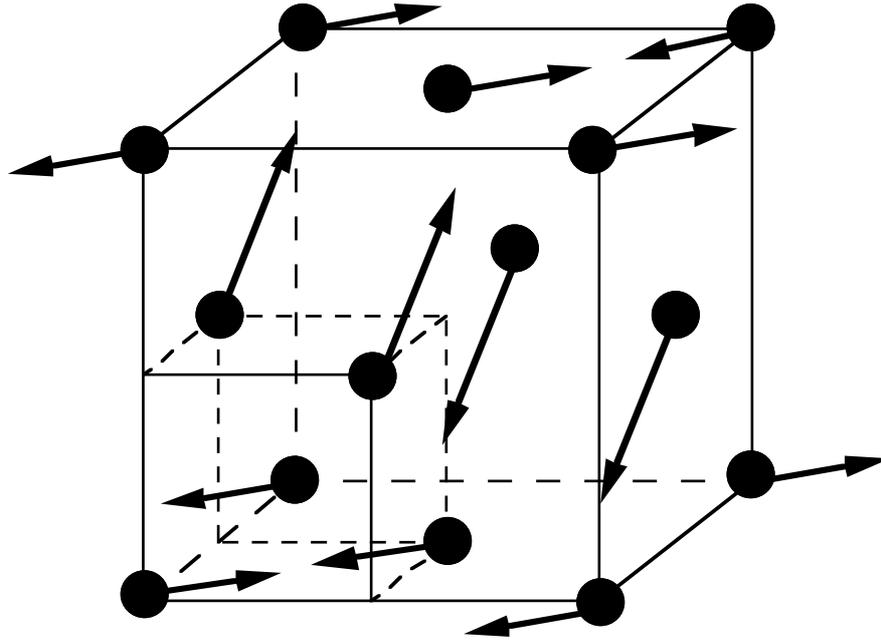


Fig. IV.23 : Structure double- \vec{k} , $\vec{m}_{\vec{k}} // \langle 1 \bar{1} 0 \rangle$ S21.

b) $\vec{m}_{\vec{k}} // \langle 11 \bar{2} \rangle$ (Tab. IV.22) :

Comme précédemment, nous ne décrivons qu'un domaine-K formé par $\vec{k}_1 = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$ et $\vec{k}_2 = [1/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$. Il existe trois familles de domaines-S correspondant à des structures avec deux sites, les moments ayant deux modules différents et des directions perpendiculaires. Le rapport du module des moments pour ces différentes familles est $\sqrt{2}$, $\sqrt{5}$ et $\sqrt{11}$ et les axes perpendiculaires aux moments sont respectivement des axes $\langle 110 \rangle$, $\langle 2 \ 10 \rangle$ et $\langle \bar{1} \ 1 \ 3 \rangle$. Seule, la première famille donne des valeurs de moment ($0.81 \mu_B$ et $1.41 \mu_B$) compatible avec les résultats de spectroscopie Mössbauer ($1.07 \mu_B < m < 1.70 \mu_B$).

Dom. K1-2	(0 0 0)	(1/2 1/2 0)	(1/2 0 1/2)	(0 1/2 1/2)
S01	[2 2 0]	$[\bar{2} \ \bar{2} \ 0]$	[0 0 4]	[0 0 4]
S11	[2 $\bar{4}$ 0]	$[\bar{2} \ 4 \ 0]$	[0 0 $\bar{2}$]	[0 0 $\bar{2}$]
S12	[4 2 0]	[4 $\bar{2}$ 0]	[0 0 $\bar{2}$]	[0 0 $\bar{2}$]
S21	$[\bar{1} \ \bar{1} \ 0]$	[1 1 0]	$[\bar{3} \ \bar{3} \ \bar{2}]$	$[\bar{3} \ \bar{3} \ \bar{2}]$
S22	$[\bar{1} \ \bar{1} \ 0]$	[1 1 0]	$[3 \ \bar{3} \ \bar{2}]$	$[3 \ \bar{3} \ \bar{2}]$

Tab. IV. 22 : Différents domaines-S pour un domaine-K avec $\vec{m}_{\vec{k}} // \langle 11 \bar{2} \rangle$ dans le cas d'une structure double- \vec{k} .

Si l'on considère que seule la solution S01 est acceptable, à cause du rapport du module des moments, un champ appliqué suivant un axe 2 dans cette structure où la susceptibilité perpendiculaire aux moments doit être différente de celle des autres directions, devrait

conduire à une variation des intensités relatives aux différents vecteurs \vec{k} , contrairement à l'observation.

Structure triple- \vec{k} .

a) $\vec{m}_{\vec{k}} / \langle 1 \bar{1} 0 \rangle$ (Tab. IV.23 et Fig. IV.24) :

Nous avons pris pour définir le domaine-K les vecteurs $\vec{k}_2 = [1/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$, $\vec{k}_3 = [1/2 \ \bar{1}/2 \ 1/2]$ et $\vec{k}_4 = [\bar{1}/2 \ 1/2 \ 1/2]$. Nous avons obtenu deux types de domaines-S. Le premier comporte des moments paramagnétiques, dans le second, les directions de moments sont données dans le tableau IV.23.

Dom. K 2-3-4	(0 0 0)	(1/2 1/2 0)	(1/2 0 1/2)	(0 1/2 1/2)
S1	[2 2 2]	[2 0 0]	[0 0 2]	[0 2 0]
S2	$[\bar{2} \ \bar{2} \ \bar{2}]$	[0 $\bar{2}$ 0]	$[\bar{2}$ 0 0]	[0 0 $\bar{2}$]

Tab. IV.23 : Différents domaines-S pour un domaine-K avec $\vec{m}_{\vec{k}} / \langle 1 \bar{1} 0 \rangle$ dans le cas d'une structure triple- \vec{k} .

Pour déduire les autres domaines-KS à partir de ces structures, il suffit d'appliquer les éléments de matrice donnés dans l'annexe C.

Cette structure présente deux sites magnétiques dont le rapport des modules est $\sqrt{3}$ (éventuellement compatible avec les spectres Mössbauer) et le rapport des populations 3 (1 site avec un moment de $1.63 \mu_B$ et 3 sites de moment $0.94 \mu_B$). On voit que cette structure possède une symétrie trigonale ce qui pourrait engendrer une distorsion angulaire. Par contre on voit aussi que le champ magnétique n'aura aucun effet pour différencier les domaines.

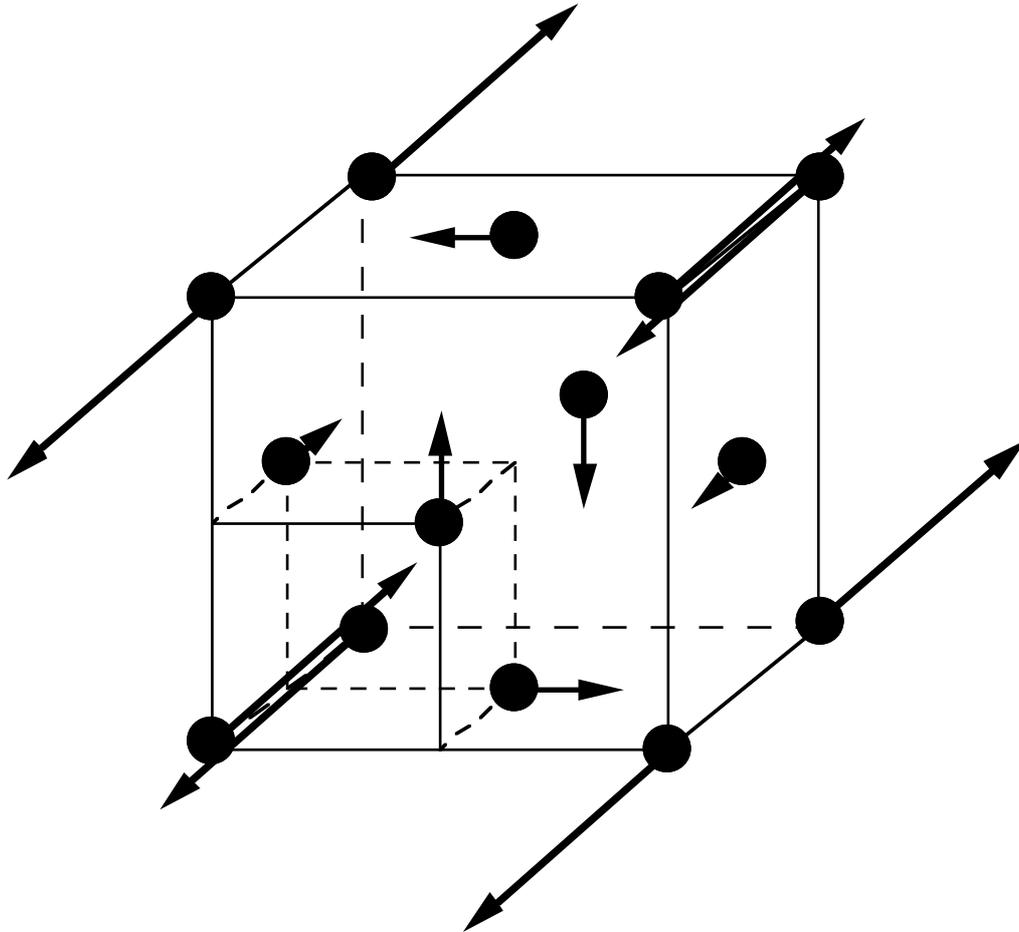


Fig. IV.24 : Structure triple- \vec{k} avec $\vec{m}_{\vec{k}} // \langle 1 \bar{1} 0 \rangle$:

b) $\vec{m}_{\vec{k}} // \langle 11 \bar{2} \rangle$ (Tab. IV.24 et Fig. IV.25) :

Nous avons pris comme vecteurs $\vec{k}_2 = [1/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$, $\vec{k}_3 = [1/2 \ \bar{1}/2 \ 1/2]$ et $\vec{k}_4 = [\bar{1}/2 \ 1/2 \ 1/2]$. Dans ce cas on obtient aussi deux types de domaines-S dont les directions de moments sont données dans le tableau IV.24.

Dom. S	(0 0 0)	(1/2 1/2 0)	(1/2 0 1/2)	(0 1/2 1/2)
S11	[4 4 4]	[2 2 0]	[2 0 2]	[0 2 2]
S21	$[\bar{2} \ \bar{2} \ \bar{2}]$	$[2 \ \bar{4} \ 0]$	$[\bar{4} \ 0 \ 2]$	$[0 \ 2 \ \bar{4}]$
S22	$[\bar{2} \ \bar{2} \ \bar{2}]$	$[\bar{4} \ 2 \ 0]$	$[2 \ 0 \ \bar{4}]$	$[0 \ \bar{4} \ 2]$

Tab. IV.24 : Différents domaines-S pour un domaine-K avec $\vec{m}_{\vec{k}} // \langle 11 \bar{2} \rangle$ dans le cas d'une structure triple- \vec{k} .

Comme précédemment, pour déduire les autres domaines-KS à partir de ces structures, il suffit d'appliquer les éléments de matrice donnés dans l'annexe C.

Les deux structures présentent deux sites magnétiques dont les rapports des modules sont respectivement $\sqrt{6}$ et $\sqrt{5/3}$ et le rapport des populations 3. On voit que cette structure

possède encore une symétrie trigonale ce qui pourrait engendrer une distorsion angulaire. On voit aussi que le champ magnétique n'aura aucun effet pour différencier ces structures. La première famille de domaines-S a peu de chance d'être la solution car le rapport des modules des moments est trop grand par rapport à celui trouvé par la spectroscopie Mössbauer. Par contre la seconde est compatible avec les résultats des spectres Mössbauer, et donne des moments pour le site triple de $1.21 \mu_B$ et pour le site unique de $0.94 \mu_B$.

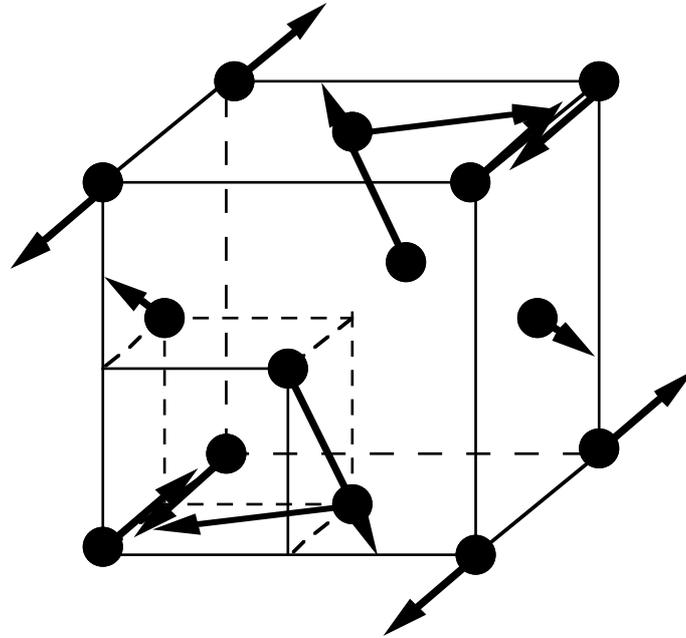


Fig. IV.25 : Structure triple- \bar{k} avec $\vec{m}_{\bar{k}} // \langle 11\bar{2} \rangle$ S21.

Quadruple- \bar{k} , sans phase : quelque soit la direction, il y a formation de moment nul, donc nous ne traiterons pas ces cas.

Quadruple- \bar{k} , avec phase de π : dans ce cas, il n'existe plus qu'un seul site.

Nous arrivons à la conclusion que seule trois solutions peuvent correspondre, selon nos hypothèses de symétrie et selon les résultats de spectroscopie Mössbauer à la structure magnétique : la structure double- \bar{k} avec $\vec{m}_{\bar{k}} // \langle 1\bar{1}0 \rangle$ et les structures triple- \bar{k} avec $\vec{m}_{\bar{k}} // \langle 1\bar{1}0 \rangle$ et $\vec{m}_{\bar{k}} // \langle 11\bar{2} \rangle$.

IV.D. NOUVELLES EXPÉRIENCES SUR NpTe.

Des expériences antérieures avaient déjà été effectuées sur ce composé.

Des mesures de susceptibilité réalisées par K. Mattenberger [K. Mattenberger et O. Vogt (1992)] suivant une direction $[1\ 0\ 0]$ d'un monocristal, sous un champ de 2 T ont montré une transition antiferromagnétique à $T_N = 30 \pm 1$ K. L'inverse de la susceptibilité au-dessus de T_N suit une loi de Curie-Weiss modifiée dont les paramètres principaux sont un moment effectif de $2.3 \mu_B$ et une température de Curie-Weiss de -83 K.

Des spectres Mössbauer ont été effectués sur les noyaux de neptunium ^{237}Np et tellure 125 sur un échantillon polycristallin par J.P. Sanchez [J.P. Sanchez (1987)]. A 77 K, dans l'état paramagnétique, le spectre sur les noyaux ^{237}Np présente une raie très étroite. En refroidissant, un élargissement de la raie est observé à partir de 50 K, qui diverge en dessous de 45 K. Un spectre résolu commence à apparaître à partir de 35 K. A 4.2 K, la complexité du spectre Mössbauer fait penser que la structure magnétique est modulée. Le moment ordonné moyen est de $2 \mu_B$. Les mesures sur les noyaux de tellure, à 4.2 K, ont montré l'existence d'un champ transféré. Ceci signifie deux choses; que NpTe s'ordonne bien magnétiquement, et que les tellures ne sont pas dans une position magnétiquement symétrique par rapport aux noyaux de neptunium.

Des mesures de résistivité avaient été réalisées par E. Pleska [E. Pleska (1990)] sur un monocristal, le courant appliqué suivant la direction $[1\ 0\ 0]$. De 70 K à 300 K, NpTe a un comportement Kondo. En refroidissant, la résistivité passe par un maximum très étalé vers 40 K puis rediminue.

Des mesures de diffractions neutroniques ont été faites, d'abord sur un monocristal puis sur poudre. Sur monocristal, une étude le long des axes de symétrie de la première et de la deuxième zone de Brillouin réalisée par D. Bonnisseau était restée infructueuse [D. Bonnisseau (1987)]. Il a été alors décidé de faire une expérience de diffraction sur poudre [E. Pleska (1990)]. La différence entre un scan à basse température (1.3 K) et à haute température (60 K) n'a pas permis de voir l'apparition d'un ordre magnétique avec des moments supérieurs à $0.1 \mu_B$.

Compte tenu de la différence entre les résultats de spectroscopie Mössbauer et de neutrons, de nouvelles expériences ont été effectuées sur un nouveau cristal.

IV.D.1. Susceptibilité et aimantation par M.N. Bouillet.

Cette expérience a été accomplie avec les mêmes conditions expérimentales que O. Vogt. Le minimum de $1/\chi$ nous a donné une température d'ordre magnétique $T_N = 43 \pm 1$ K, un moment effectif de $2.3 \pm 0.1 \mu_B$ et une température de Curie-Weiss de -100 K. La courbe

d'aimantation entre 0 et 5 T, en dessous de la température d'ordre est linéaire ce qui signifie que la phase antiferromagnétique est stable.

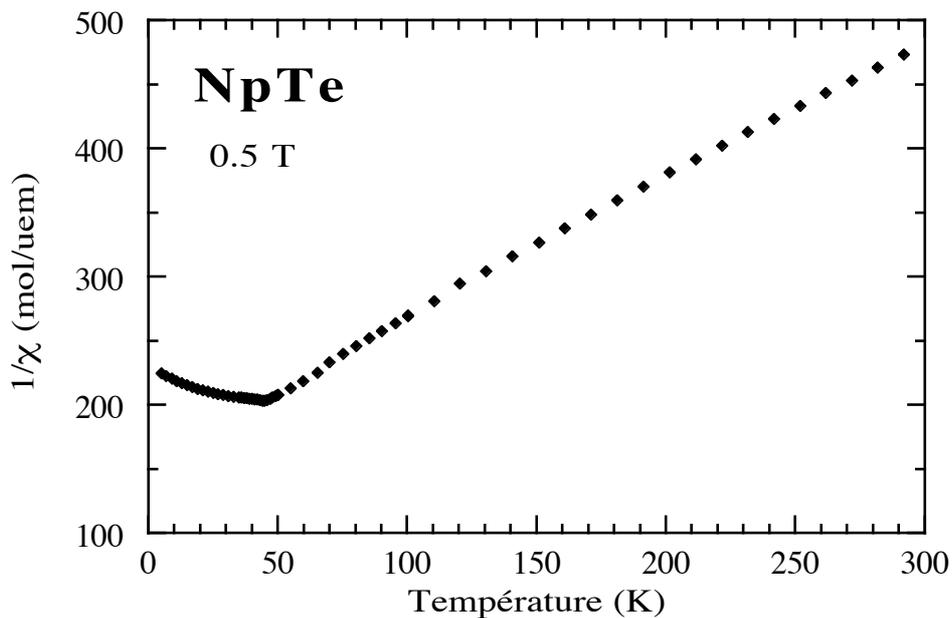


Fig. IV.26 : Susceptibilité de NpTe sous un champ de 0.5 Tesla et une direction $\langle 001 \rangle$

IV.D.2. Résistivité électrique.

Les mesures de résistivité ont été faites en configuration Hall par M. Amanowicz [M. Amanowicz (1995)]. La différence de méthode empêche de comparer ces résultats avec ceux de E. Pleska. Mais la variation avec la température reste la même. La résistivité

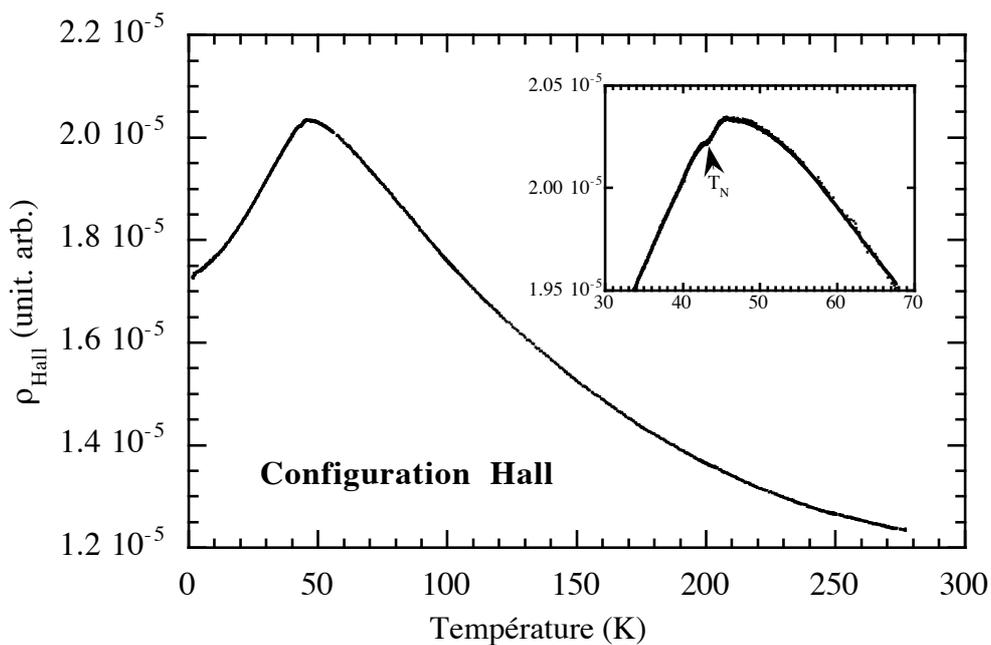


Fig IV.27 : Résistivité de NpTe en configuration Hall.

ayant été effectuée de façon plus précise (Fig. IV.27), elle permet de voir une légère discontinuité entre 43 K et 45 K, juste après le maximum de la résistivité, ce qui correspondrait à la transition magnétique.

IV.D.3. Nouvelle expérience de spectroscopie Mössbauer.

Récemment des mesures de spectroscopie Mössbauer ont été réalisées sur le nouveau lot et donnent des résultats identiques à ceux de l'ancien lot, c'est-à-dire une transition autour de 45 K et un moment de $2 \mu_B$.

IV.D.4. Diffraction neutronique.

Nos expériences ont été effectuées sur un gros cristal qui avait la forme d'une plaquette de taille $7.5*6.7*2.45$ mm³. Ce volume correspond bien à la masse de 1.251 g ($\rho = 10.171$ g/cm³). Cet échantillon était destiné à l'étude des corrélations magnétiques puisque aucun ordre n'avait été trouvé. Mais très vite, nous avons observé un ordre magnétique que nous avons examiné en diffraction élastique. Le cristal était orienté selon l'axe $[110]$ vertical.

Nous avons réalisé deux types d'expériences sur cet échantillon, une étude de l'ordre magnétique par diffraction élastique classique, et une étude du facteur de forme dans l'état paramagnétique par neutrons polarisés.

IV.D.4.a. Structure magnétique à basse température.

Nous avons inspecté les axes de hautes symétries pour tester des vecteurs d'onde magnétique de la forme $(k00)$, (kkk) et $(0kk)$. Seuls des vecteurs d'onde du type $\langle 1/2, 1/2, 1/2 \rangle$ existent, la structure est donc antiferromagnétique de type II. Pour pouvoir normaliser les pics magnétiques, nous avons comme d'habitude mesuré une collection de pics nucléaires sous les conditions expérimentales données dans le tableau IV.3. Nous avons alors trouvé un facteur d'échelle de 6576 ± 160 .

Si on fait la somme des corrections de l'extinction et de la contamination en $\lambda/2$ on arrive à une erreur inférieure de 2% sur les raies de surstructure magnétique, ce qui fait 1% pour le moment.

A cause d'un anneau en cadmium placé lors du montage de l'échantillon, de nombreux pics hors du plan équatorial ont dû être éliminés. Ce manque d'information ne nous a pas permis de mesurer tous les vecteurs \vec{k} pour un même $(\sin\theta)/\lambda$, mais, compte tenu de l'équivalence évidente de tous les $I_{\vec{k}_i}$, nous avons considéré que le volume de chaque domaine était de 1/4 (Tab. IV.25).

h k l	Vecteur \bar{k}	I/L_{abs}	$\langle A_{\bar{k}}^2 g_{\bar{H}}(D) f_{\bar{H}}^2 \rangle_{V_{\bar{k}}}$	$\langle A_{\bar{k}}^2 g_{\bar{H}}(D) f_{\bar{H}}^2 \rangle$
$[1/2 1/2 1/2]$	\bar{k}_1	200.2 ± 2.9	0.629 ± 0.020	2.542 ± 0.116
$[\bar{1}/2 1/2 1/2]$	\bar{k}_4	204.4 ± 3.4	0.642 ± 0.021	
$[\bar{3}/2 1/2 1/2]$	\bar{k}_1	107.9 ± 3.0	0.338 ± 0.013	1.369 ± 0.062
$[\bar{3}/2 \bar{1}/2 1/2]$	\bar{k}_3	103.7 ± 3.1	0.325 ± 0.013	
$[3/2 1/2 1/2]$	\bar{k}_4	115.9 ± 3.3	0.364 ± 0.014	
$[5/2 1/2 1/2]$	\bar{k}_1	150.0 ± 8.3	0.471 ± 0.029	1.925 ± 0.134
$[\bar{5}/2 \bar{1}/2 1/2]$	\bar{k}_2	150.8 ± 8.1	0.473 ± 0.029	
$[\bar{5}/2 1/2 1/2]$	\bar{k}_4	159.2 ± 8.0	0.500 ± 0.029	
$[\bar{7}/2 1/2 1/2]$	\bar{k}_1	83.3 ± 1.9	0.338 ± 0.012	1.071 ± 0.054
$[\bar{7}/2 \bar{1}/2 1/2]$	\bar{k}_3	80.2 ± 1.9	0.325 ± 0.012	
$[7/2 1/2 1/2]$	\bar{k}_4	75.3 ± 1.9	0.306 ± 0.011	

Tab. IV.25 : Intensités magnétiques de NpTe mesurées à 4.2 K.

Pour déterminer la direction de la composante de Fourier et son module, nous sommes partis de deux facteurs de forme, comme dans les cas précédents, celui de Np^{3+} et celui de NpTe déterminé expérimentalement sur le même échantillon (Tab. IV.26).

h k l	$(\sin\theta)/\lambda$	$\langle A_{\bar{k}}^2 g_{\bar{H}}(D) \rangle_{\text{Np}^{3+}}$	$\langle A_{\bar{k}}^2 g_{\bar{H}}(D) \rangle_{\text{NpTe}}$
$\langle 1/2 1/2 1/2 \rangle$	0.070	2.574 ± 0.117	2.639 ± 0.120
$\langle 3/2 1/2 1/2 \rangle$	0.134	1.459 ± 0.055	1.584 ± 0.072
$\langle 5/2 1/2 1/2 \rangle$	0.210	2.391 ± 0.169	2.817 ± 0.200
$\langle 7/2 1/2 1/2 \rangle$	0.288	1.771 ± 0.090	2.260 ± 0.136

Tab. IV.26 : Intensités magnétiques corrigées du facteur de forme.

Nous avons alors tracé $A_{\bar{k}}^2$ en fonction de D (défini dans le paragraphe IV.B) pour les différents vecteurs magnétiques dans les deux hypothèses du facteur de forme (Fig. IV.28 et IV.29 respectivement) pour déterminer la direction des composantes de Fourier.

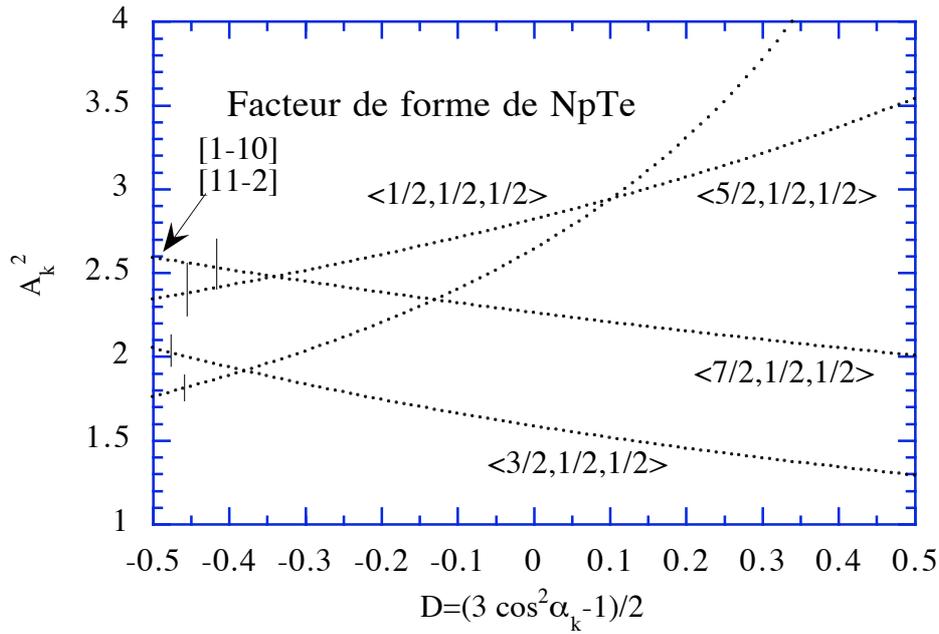


Fig. IV.28 : Variation de $A_{\vec{k}}^2$ en fonction de D avec le facteur de forme de NpTe.

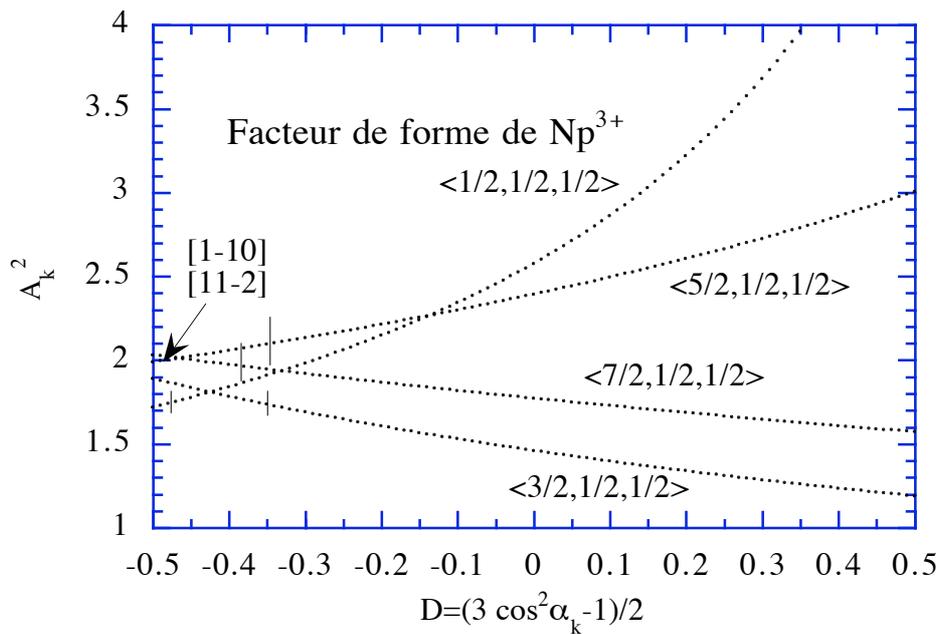


Fig. IV.29 : Variation de $A_{\vec{k}}^2$ en fonction de D avec le facteur de forme de Np^{3+} .

La conclusion n'est encore pas vraiment flagrante, mais la meilleure solution est d'avoir un angle $\alpha_{\vec{k}} = 90$ ($D = -0.5$), donc $\vec{m}_{\vec{k}} \perp \vec{k}$. Ceci est compatible avec une transition du second ordre. On peut alors calculer les $\langle \sin^2 \alpha \rangle$ ainsi que la valeur du moment en supposant que la structure est simple- \vec{k} (Tab. IV.27).

h k l	(sin θ)/ λ	$\langle A_{\vec{k}} \rangle_{\text{Np}^{3+}}$	$\langle A_{\vec{k}} \rangle_{\text{NpTe}}$
$\langle 1/2 1/2 1/2 \rangle$	0.070	1.31 ± 0.04	1.33 ± 0.04
$\langle 3/2 1/2 1/2 \rangle$	0.134	1.37 ± 0.04	1.43 ± 0.05
$\langle 5/2 1/2 1/2 \rangle$	0.210	1.41 ± 0.07	1.53 ± 0.08
$\langle 7/2 1/2 1/2 \rangle$	0.288	1.43 ± 0.05	1.61 ± 0.08

Tab. IV.27 : Valeur du moment dans une structure simple- \vec{k} .

Évolution du moment magnétique et des corrélations avec la température.

Nous avons alors mesuré l'évolution thermique du pic magnétique $[\bar{1}/2 1/2 1/2]$, en effectuant des intensités intégrées ainsi que des scans longitudinaux et transversaux autour de T_N . A 60 K, bien au-dessus de la température de transition, on ne voit sur ces scans, que la contamination en $\lambda/2$, qui nous donne la résolution expérimentale. Elle est fortement dégradée pour les scans longitudinaux (largeurs expérimentales du même ordre que la largeur de diffusion due aux corrélations magnétiques) et aucune mesure précise n'a pu être réalisée selon cette direction. En refroidissant, on voit apparaître, dans les scans transverses, une contribution de forme lorentzienne due à des corrélations magnétiques (Fig. IV.30). Vers 40 K, le pic de Bragg commence à croître, mais il persiste toujours des corrélations magnétiques. Nous avons alors séparé la contribution du pic de Bragg magnétique et celle des corrélations. La figure IV.31 représente l'évolution autour de T_N de l'intensité du pic de Bragg ainsi que de deux points hors de ce pic correspondant aux corrélations magnétiques. Sur cette figure, on voit très bien la température de transition (40.6 K) où il y a divergence du pic de Bragg, mais aussi un maximum de l'intensité des corrélations magnétiques. Nous avons alors déterminé l'exposant critique $\beta = 0.46 \pm 0.05$ qui est très proche de la valeur trouvée pour NpSe. A T_N , la largeur du pic lorentzien des corrélations magnétiques est de $0.05 * \sqrt{6}$ rlu ce qui correspond à $\zeta = 8.05 \text{ \AA}$. Cette distance de corrélation ne permet de coupler que les premiers et seconds voisins ($\zeta/2 > d_{\text{Np-Np}}$). Nous voyons aussi que les corrélations magnétiques disparaissent lentement au-dessous de T_N alors qu'elles devraient diminuer rapidement. Cette persistance en dessous de T_N est peut-être à rapprocher des mesures de spectroscopie Mössbauer qui ne voient une structure hyperfine résolue qu'en dessous de 35 K. Notons que la largeur de la raie unique observée dans l'état paramagnétique diverge avant T_N (i.e. vers 50 K) ce qui est compatible à l'existence des corrélations magnétiques.

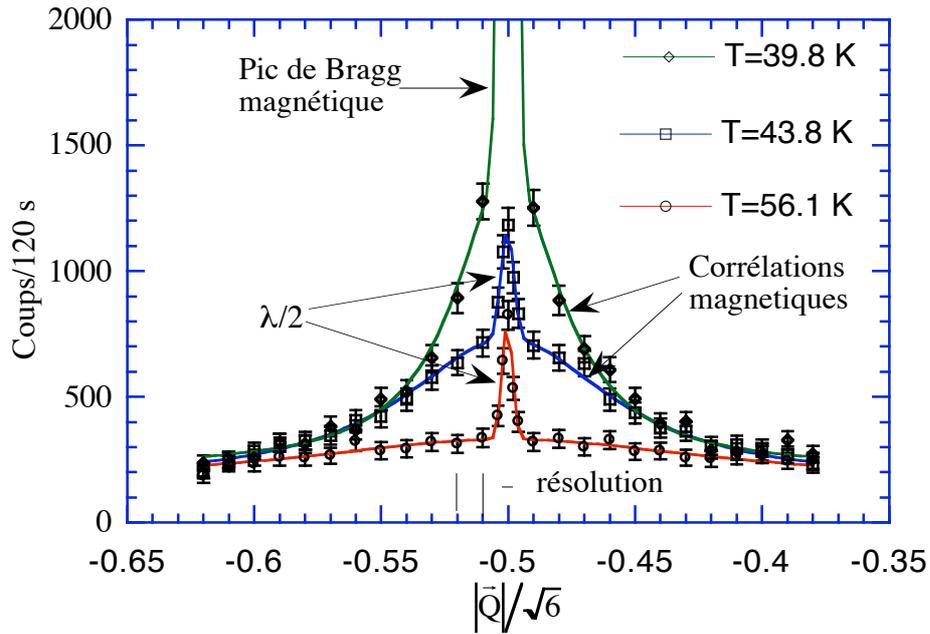


Fig. IV.30 : Scans transversaux autour de T_N .

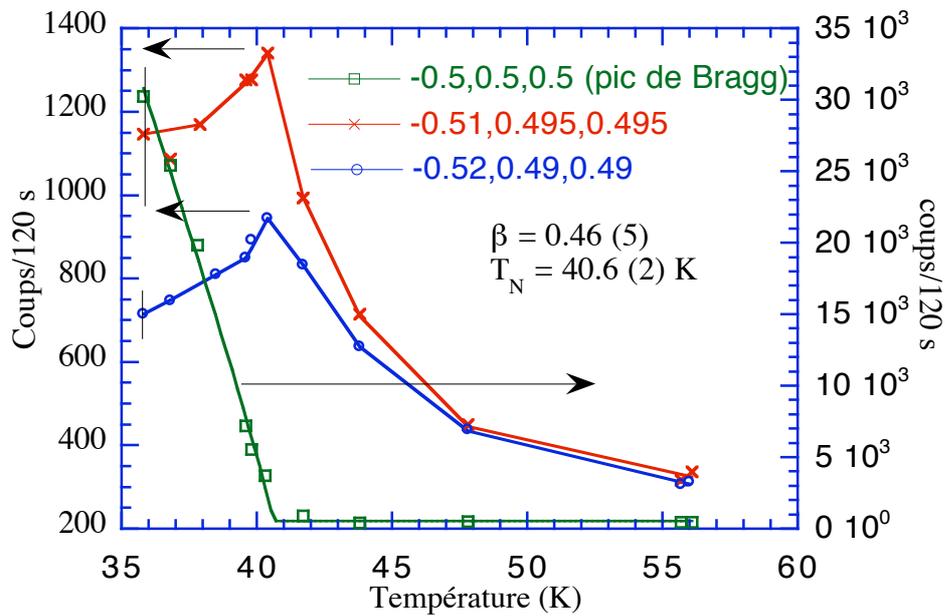


Fig. IV.31 : Evolution avec la température du pic de Bragg et des longueurs de corrélation.

Même à basse température, on n'obtient pas la saturation du moment (Fig. IV.32). L'évolution du pic de Bragg peut être ajustée pour des températures allant d'environ T_N jusqu'à 4.2 K par une loi de la forme :

$$M(T) = m_0 \left(\frac{T_N - T}{T_N} \right)^{\beta'}$$

β' est égal à 0.31 ± 0.03 , mais il ne faut pas essayer de comparer cette valeur avec celle déterminée par les modèles autour de la température de transition. Cette valeur montre seulement qu'il n'y a pas saturation du moment à basse température.

Ces résultats peuvent être interprétés comme étant dus à un problème d'échantillons. En effet, les échantillons d'un premier lot n'avaient montré aucun ordre magnétique. On peut alors penser que notre échantillon n'est pas totalement ordonné, et que l'évolution thermique du moment magnétique est en fait due à une distribution de température d'ordre liée à une inhomogénéité dans le cristal. Cette explication permettrait de comprendre la distribution de moment vu en spectroscopie Mössbauer ; cette remarque est certainement valable pour NpSe, mais comme l'échantillon était plus petit (près de 200 fois), il est donc plus homogène. Si cette hypothèse s'avère être vraie, elle peut expliquer la différence de moment trouvé par neutrons et ceux obtenus par spectroscopie Mössbauer comme nous le verrons plus loin. Des mesures complémentaires sur un trois-axe pour une meilleure résolution seraient nécessaires pour mieux comprendre les propriétés magnétiques de ce cristal.

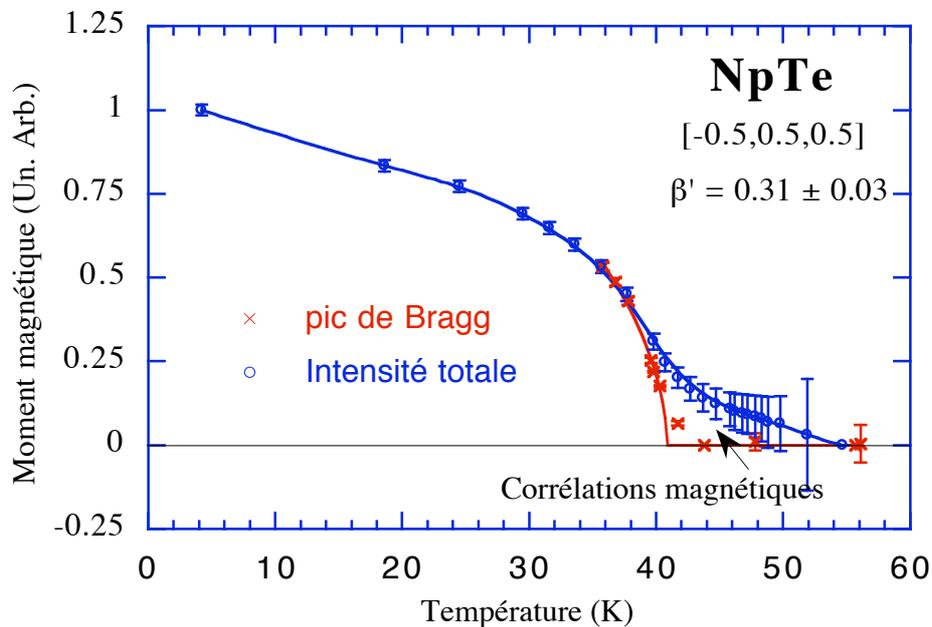


Fig. IV.32 : Évolution du moment magnétique avec la température.

IV.D.4.b. Détermination du facteur de forme.

Mesure de la densité d'aimantation sur NpTe par neutrons polarisés.

Conditions expérimentales :

L'échantillon encapsulé sous double enveloppe d'aluminium, est placé dans un champ de 4.8 T appliqué selon $[01\bar{1}]$ à 41 K, température correspondant au maximum de la susceptibilité. Le faisceau de longueur d'onde 1.205 Å a une contamination en $\lambda/2$ de 2.16% et un taux de polarisation de 93.77 %. Ces conditions ont été conservées tout au long de l'expérience.

Mesure des intensités intégrées : Affinement nucléaire, absorption et extinction.

Dans le porte échantillon, au-dessus de la plaquette, une bande de cadmium a été collée. Celle-ci n'est pas gênante pour les mesures de "flipping", mais très gênante pour les intensités intégrées hors du plan équatorial : nous avons donc éliminé toutes les raies hors de ce plan. Les intensités intégrées ont été mesurées en ω scan et $\omega-2\theta$ scan pour les angles 2θ inférieurs ou supérieurs à 45 degrés respectivement. Pour les scans en $\omega-2\theta$, on a éliminé toutes les intensités dont les pics étaient à plus ou moins 2 degrés des raies de l'aluminium. Moyennant ces conditions sur la cinquantaine d'intensités intégrées mesurées seules 26 ont été conservées. Nous avons moyenné les raies équivalentes et ayant un parcours moyen de faisceau identique (hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$).

Avec les coefficients du tableau IV.3, nous avons calculé l'absorption puis l'extinction, et corrigé de la contamination en $\lambda/2$ et tenu compte du facteur de Debye-Waller du neptunium et du tellure. Nous avons trouvé que l'extinction est de $g=0.0091 \pm 0.0051$ (distance ramenée en cm).

Mesure de l'aimantation :

Nous avons mesuré 92 raies différentes (en ne considérant l'équivalence hkl et $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) de rapport de "flipping" R, qui correspondent à 92 raies différentes . Toutes ces mesures sont données en annexe D. Les facteurs de structures magnétiques dans la figure IV.33 se placent sur des courbes différentes selon que l'on considère les raies d'indices pairs (F_{Mp}) et les raies d'indices impairs (F_{Mip}). Ceci traduit la présence d'une densité d'aimantation sur le tellure. En effet, le facteur de structure magnétique est :

$$\text{-pour les raies d'indices pairs : } F_{Mp} = \mu_{Np} \times f_{Np} + \mu_{Te} \times f_{Te}$$

$$\text{-pour les raies d'indices impairs : } F_{Mip} = \mu_{Np} \times f_{Np} - \mu_{Te} \times f_{Te} .$$

Pour éliminer la possibilité d'une erreur due à un défaut stœchiométrie, nous avons calculé la stœchiométrie qui donnerait un moment nul sur le tellure et serait en accord avec les mesures.

En première approximation : $F_M = \gamma F_N$ où $\gamma = \frac{R-1}{4}$ avec pour les facteurs de structure nucléaire en supposant une composition $NpTe_x$:

- pour les raies d'indices pairs : $F_{Np} = b_{Np} + x b_{Te}$
- pour les raies d'indices impairs : $F_{Nip} = b_{Np} - x b_{Te}$.

Donc pour éliminer l'aimantation sur le tellure il faut que :

$$F_{Mip} = F_{Mp} \Rightarrow \gamma_p F_{Np} = \gamma_{ip} F_{Nip}$$

Expérimentalement $\frac{\gamma_p}{\gamma_{ip}} \approx 1/5$, donne $x \approx 1.19$ ce qui apparaît peu réaliste.

Par le même raisonnement, on peut envisager une inversion de site du neptunium et du tellure. Dans ce cas le facteur de structure nucléaire s'écrit :

- pour les raies d'indices pairs : $F_{Np} = b_{Np} + b_{Te}$
 - pour les raies d'indices impairs : $F_{Nip} = (1 - 2y)(b_{Np} - b_{Te})$.
- y : taux d'inversion.

On trouve alors $y = 0.15$ ce qui semble énorme et peu probable du point de vue de la cohésion du cristal car les ions de même charge se trouveraient alors les uns à côté des autres.

Une seconde erreur pourrait provenir d'une mauvaise estimation de la correction d'extinction. Nous avons donc ajusté le facteur d'extinction g afin d'annuler l'aimantation sur le tellure. Nous avons trouvé $g=0.030$, mais dans ce cas les raies nucléaires ont des intensités observées et calculées totalement incompatibles. Donc, une aimantation sur le site du tellure est à retenir.

Les facteurs de forme magnétique sur le neptunium et sur le tellure sont donnés respectivement par :

$$\mu_{Np} f(Np) = 1/2 (F_{M_{ip}} + F_{M_p}) \text{ et } \mu_{Te} f(Te) = 1/2 (F_{M_{ip}} - F_{M_p})$$

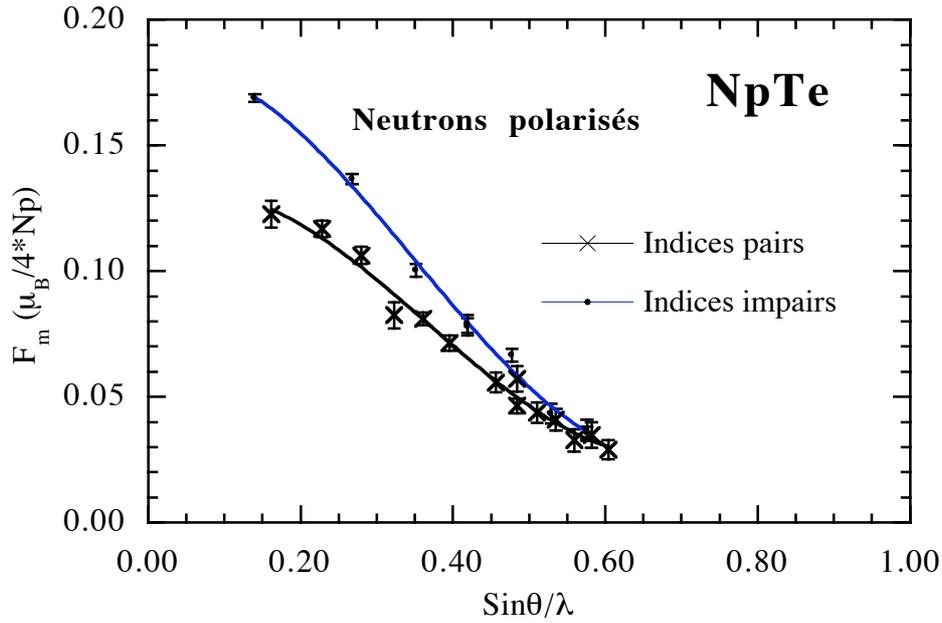


Fig. IV.33 : Facteur de structure magnétique ($F_{Mp} = \mu_{Np} \times f_{Np} \pm \mu_{Te} \times f_{Te}$) des raies d'indices pairs et impairs.

Nous avons alors ajusté les courbes $\mu_{Np} f(Np)$ et $\mu_{Te} f(Te)$ en considérant que le facteur de forme du neptunium et du tellure s'écrivaient (voir Chap. II):

$$f_{Np} = \langle j_0 \rangle_{Np} + C_2 \cdot \langle j_2 \rangle_{Np} \quad \text{et} \quad f_{Te} = \langle j_0 \rangle_{Te}$$

L'origine de la contribution sur le tellure peut provenir d'électrons $4p$, $4d$ ou $5p$. Pour les électrons $4p$ ou $4d$ on obtient (Tab. IV.28) les résidus 2.95% et 3.25% bien meilleurs que pour les électrons $5p$, (R=9%).

	$4p$	$4d$
$\mu_{Np} (10^{-3} \mu_B)$	40.81 ± 0.68	40.30 ± 0.77
$\mu_{Te} (10^{-3} \mu_B)$	-5.36 ± 0.40	-6.12 ± 0.50
C_2	1.902 ± 0.054	1.933 ± 0.062

Tab. IV.28 : Aimantation du neptunium et du tellure pour les configurations électroniques $4p$ et $4d$.

L'aimantation sur le site du tellure n'est pas négligeable, elle est seulement 7 fois plus petite que celle du neptunium (Fig. IV.34).

En ce qui concerne l'ion Np^{3+} un couplage Russell-Saunders n'est pas à retenir car C_2 est différent de 2.333. Un couplage intermédiaire ou un effet d'hybridation $f-p$ ou $f-d$ semble plus réaliste.

Projection de la densité d'aimantation de NpTe selon $\langle 1-10 \rangle$

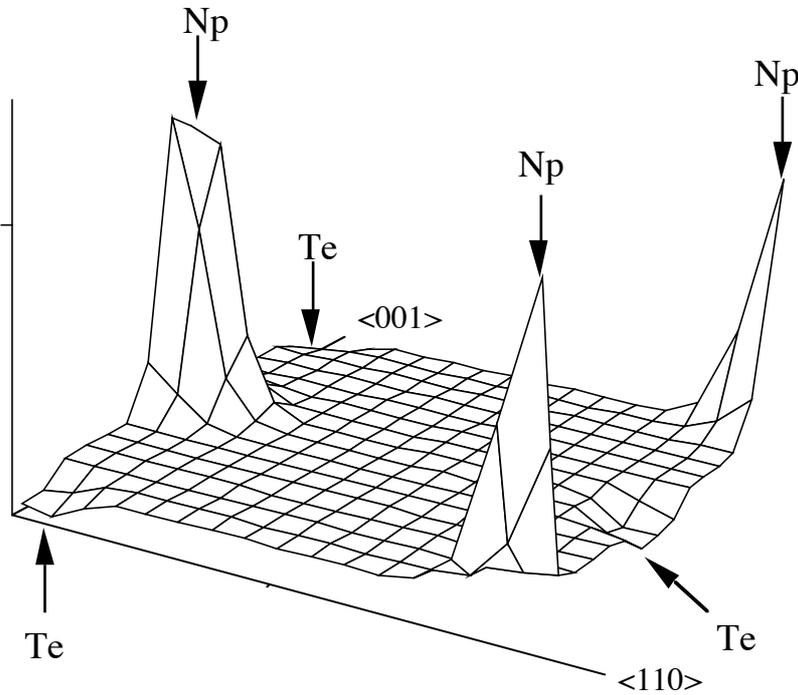


Fig. IV.34 : Projection de la densité d'aimantation de NpTe selon $\langle 1 \bar{1} 0 \rangle$.

L'aimantation est positive sur les neptunium, négative sur les tellures.

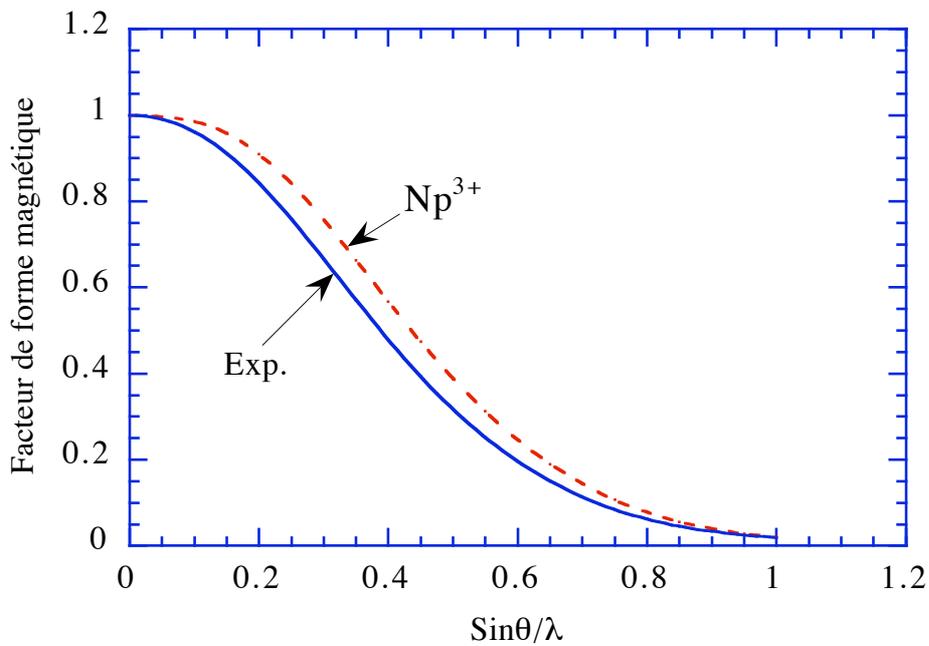


Fig. IV.35 : Comparaison du facteur de forme de Np^{3+} et NpTe .

Si on compare le facteur de forme donné par la présente détermination et par le couplage Russell-Saunders, qui est appliqué en général aux monopictures de neptunium, nous voyons qu'il diminue plus vite quand $\sin\theta/\lambda$ augmente ce qui correspond à une plus faible localisation des électrons f (Voir Fig. IV.35).

IV.D.5. Mesures des valeurs des moments des monochalcogénures de Neptunium.

A ce stade, il me semble nécessaire de revenir sur la détermination du moment ordonné de l'ion neptunium. Dans les trois cas (NpS, NpSe et NpTe), nous avons utilisé les deux possibilités de facteur de forme ($f(\text{Np}^{3+})$ et $f(\text{NpTe})$). De ce facteur de forme, dépendent à la fois la direction des composantes de Fourier et leur amplitude (Tab. IV.29 & IV.30).

h k l	NpS $\vec{m}_{\vec{k}} // \langle 11 \bar{1} \rangle$		NpSe $\vec{m}_{\vec{k}} \perp \vec{k}$		NpTe $\vec{m}_{\vec{k}} \perp \vec{k}$	
	$(\sin\theta)/\lambda$	$\langle A_{\vec{k}} \rangle$	$(\sin\theta)/\lambda$	$\langle A_{\vec{k}} \rangle$	$(\sin\theta)/\lambda$	$\langle A_{\vec{k}} \rangle$
$\langle 1/2 \ 1/2 \ 1/2 \rangle$	0.078	0.682 ± 0.034	0.075	1.10 ± 0.06	0.070	1.33 ± 0.04
$\langle 3/2 \ 1/2 \ 1/2 \rangle$	0.150	0.783 ± 0.044	0.143	1.17 ± 0.17	0.134	1.43 ± 0.05
$\langle 5/2 \ 1/2 \ 1/2 \rangle$	0.235	0.835 ± 0.064	0.224	1.33 ± 0.21	0.210	1.53 ± 0.08
$\langle 7/2 \ 1/2 \ 1/2 \rangle$	0.323	0.831 ± 0.138			0.288	1.61 ± 0.08

Tab. IV.29 : Moments calculés avec le facteur de forme de NpTe.

h k l	NpS $\vec{m}_{\vec{k}} // \langle 11 \bar{1} \rangle$		NpSe $\vec{m}_{\vec{k}} \perp \vec{k}$		NpTe $\vec{m}_{\vec{k}} \perp \vec{k}$	
	$(\sin\theta)/\lambda$	$\langle A_{\vec{k}} \rangle$	$(\sin\theta)/\lambda$	$\langle A_{\vec{k}} \rangle$	$(\sin\theta)/\lambda$	$\langle A_{\vec{k}} \rangle$
$\langle 1/2 \ 1/2 \ 1/2 \rangle$	0.078	0.671 ± 0.033	0.075	1.08 ± 0.06	0.070	1.31 ± 0.04
$\langle 3/2 \ 1/2 \ 1/2 \rangle$	0.150	0.746 ± 0.037	0.143	1.12 ± 0.16	0.134	1.37 ± 0.04
$\langle 5/2 \ 1/2 \ 1/2 \rangle$	0.235	0.760 ± 0.039	0.224	1.26 ± 0.19	0.210	1.41 ± 0.07
$\langle 7/2 \ 1/2 \ 1/2 \rangle$	0.323	0.724 ± 0.104			0.288	1.43 ± 0.05

Tab. IV.30 : Moments calculés avec le facteur de forme de Np^{3+} .

Compte tenu des erreurs expérimentales sur les intensités, la détermination des directions des $\vec{m}_{\vec{k}}$ n'est pas bien définie et parmi les solutions possibles nous nous sommes limités à des directions de symétrie. Ceci est tout à fait justifié pour NpSe et NpTe qui s'ordonne selon une transition du second ordre et où les $\vec{m}_{\vec{k}}$ sont perpendiculaires au vecteur de propagation. Pour NpS (transition du 1^{er} ordre), deux directions ont été retenues à savoir $\langle 11 \bar{1} \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ (pour $\vec{k} = \langle 1/2, 1/2, 1/2 \rangle$) mais ce choix semble plus arbitraire.

Pour les trois composés, les solutions retenues conduisent à des valeurs de moment déduites des différents hkl qui présentent une certaine dispersion. En particulier la valeur déduite des raies $\langle 1/2, 1/2, 1/2 \rangle$ est systématiquement plus faible que celle déterminée à

partir d'indice plus élevé et ceci, quelque soit le facteur de forme et les directions de $\vec{m}_{\vec{k}}$ utilisés (Fig. IV.36, IV.37 & IV.38). Une explication pourrait être une sous-estimation du facteur de forme pour la réflexion $\langle 1/2, 1/2, 1/2 \rangle$, qui est à un \vec{q} où le facteur expérimental n'a pas été mesuré. Pour réconcilier les moments déduits de $\langle 1/2, 1/2, 1/2 \rangle$ avec ceux de $\langle 3/2, 1/2, 1/2 \rangle$ et en supposant correct le facteur de forme en $\langle 3/2, 1/2, 1/2 \rangle$, on devrait modifier les valeurs de $f(1/2, 1/2, 1/2)$ comme indiqué dans le tableau IV.31.

	NpS	NpSe	NpTe
$f(1/2, 1/2, 1/2)_{\text{exp.}}$	0.976	0.978	0.98
$f(1/2, 1/2, 1/2)_{\text{corrigé}}$	0.85	0.92	0.91

Tab. IV.31 : Comparaison du facteur de forme expérimental et corrigé pour avoir le même moment pour tous les vecteurs \vec{q} .

Ceci implique d'ajouter au facteur de forme de NpTe une contribution négative, de faible extension en \vec{q} c'est-à-dire correspondant à une densité d'aimantation très délocalisée. Elle pourrait provenir d'électrons peu localisés couplés antiferromagnétiquement au moment $5f$ et pourrait avoir son origine dans un effet Kondo (conclusion tirée des mesures de transport) ou à une hybridation f - d par exemple.

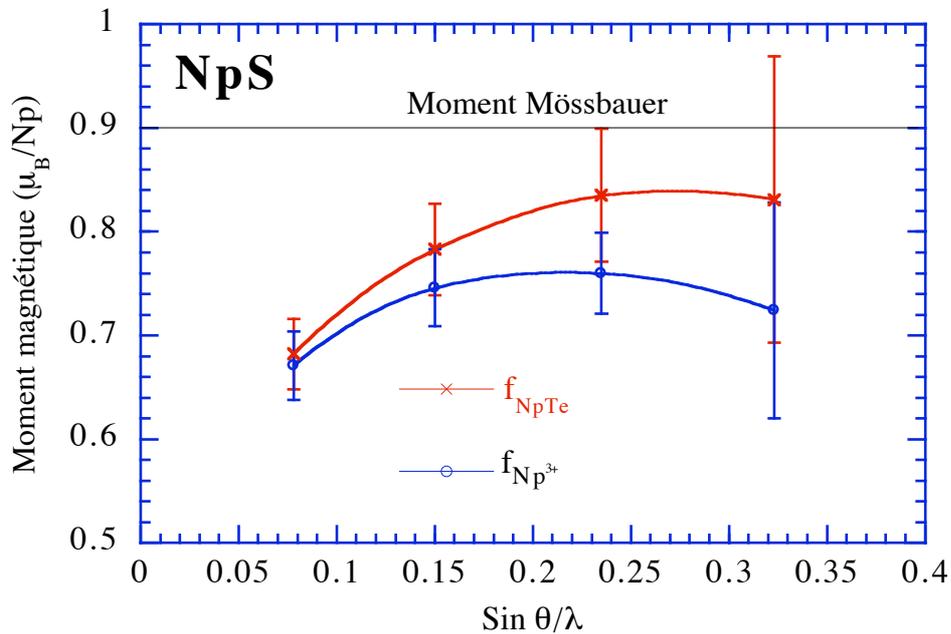


Fig. IV.36 : Evolution en fonction de $\text{sin } \theta/\lambda$ du moment dans NpS.

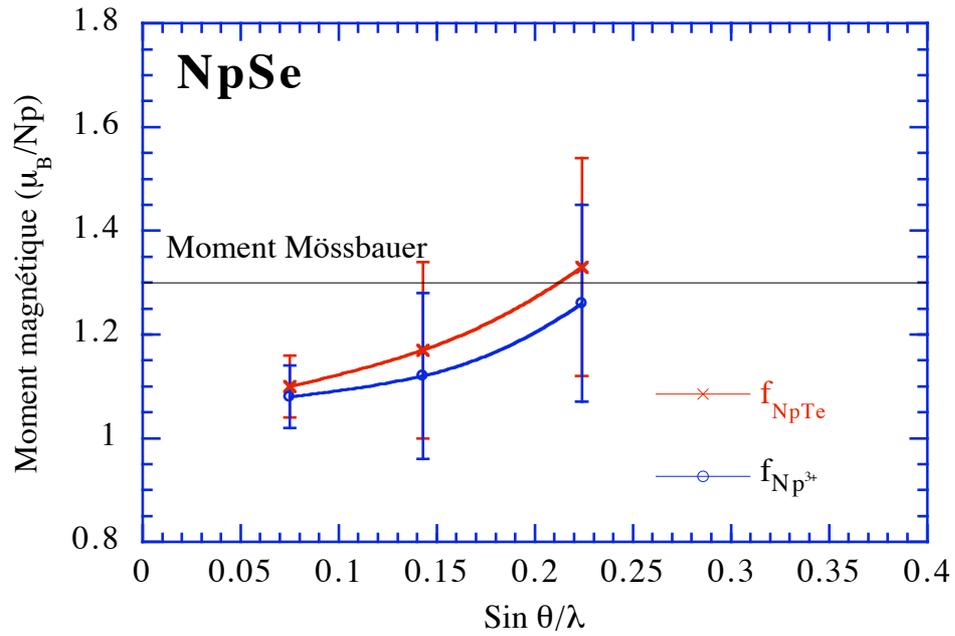


Fig. IV.37 : Evolution en fonction de $\sin\theta/\lambda$ du moment dans NpSe.

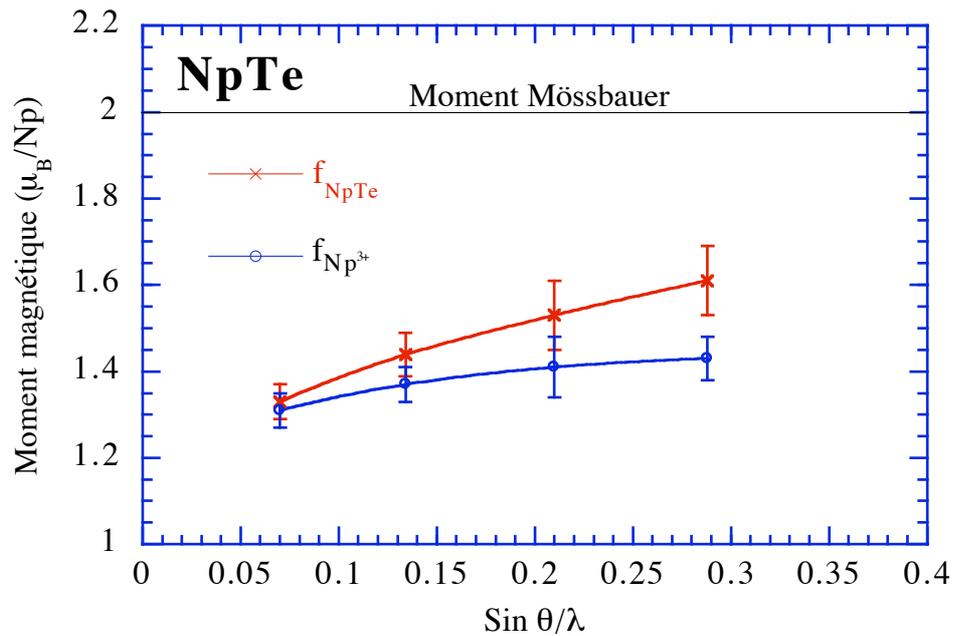


Fig. IV.38 : Evolution en fonction de $\sin\theta/\lambda$ du moment dans NpTe.

Dans ce cas la véritable valeur du moment sur le neptunium serait donnée aux grandes valeurs de $\sin\theta/\lambda$. Dans le tableau IV.32, nous avons résumé les résultats de spectroscopie Mössbauer et neutron.

Composé	Neutron (f_{NpTe})	Neutron ($f_{\text{Np}^{3+}}$)	Mössbauer
NpS	0.82 ± 0.04	0.74 ± 0.04	0.9 ± 0.1
NpSe	1.15 ± 0.10	1.10 ± 0.10	1.3 ± 0.1
NpTe	1.50 ± 0.05	1.40 ± 0.05	2.0 ± 0.1

Tab. IV.32 : Différence entre moment déterminé par spectroscopie Mössbauer et par diffraction neutronique.

Comme nous l'avons déjà dit précédemment, la différence de moment magnétique, surtout visible pour NpTe, provient peut-être d'un ordre magnétique partiel de l'échantillon ou d'effets dynamiques.

Ce magnétisme étant intrinsèque à l'échantillon, il est peut-être préférable avant de continuer des expériences de qualifier nos échantillons en vérifiant la stœchiométrie et le paramètre de maille.

Mais toutes nos explications ne permettent pas de comprendre pourquoi avec un ordre de type II on voit un moment transféré sur le tellure. Dans UO_2 , le même genre de comportement est dû à une distorsion interne (déplacement des atomes d'oxygène) [J. Faber, Jr (1975)]. En appliquant ce modèle à NpTe, on pourrait comprendre non seulement le moment transféré sur le tellure mais aussi l'existence de sites magnétiques différents. Pour pouvoir vérifier cette hypothèse, il faudrait réaliser une expérience sur un 4-cercles avec un petit échantillon dont la stœchiométrie serait bien établie. Mais pour l'instant ce genre d'expérience n'est pas envisageable, premièrement par manque d'échantillon et deuxièmement à cause du conditionnement de l'échantillon qui perturberait la mesure.

IV.E. CONCLUSION SUR LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES MONOCHALCOGÉNURES DE NEPTUNIUM.

Les propriétés magnétiques des monochalcogénures d'actinides et de cérium ne sont pas aussi bien connues que celles des monopnictures. Ces composés n'ont pas la systématique qu'avaient les monopnictures. Les monochalcogénures d'uranium s'ordonnent tous ferromagnétiquement, tandis que les monochalcogénures de plutonium ne présentent pas d'ordre magnétique. Les monochalcogénures de cérium et de neptunium présentent un ordre antiferromagnétique de type II, mais alors que dans le cas du cérium les composantes de Fourier sont parallèles aux vecteurs de propagation $\vec{k} = \langle 1/2 1/2 1/2 \rangle$, les monochalcogénures de neptunium ont un comportement plus compliqué :

NpS présente une transition magnétique du premier ordre et ses composantes de Fourier sont certainement le long des axes trois non parallèles au vecteur de propagation ($\vec{m}_{\vec{k}} = \langle 1 1 \bar{1} \rangle$ avec $\vec{k} = \langle 1/2 1/2 1/2 \rangle$) et sa structure est peut-être quadruple- \vec{k} (Tab. IV.33). Ce tableau résume les différentes solutions étudiées, c'est-à-dire celles qui ne donnent qu'un seul site, en accord avec les résultats de spectroscopie Mössbauer. Nous avons aussi considéré que la susceptibilité devait être isotrope.

	$\vec{m}_{\vec{k}}$	
	$\langle 100 \rangle$	$\langle 11 \bar{1} \rangle$
1- \vec{k}	χ anis.	χ anis.
2- \vec{k}	χ anis.	plus. sites
3- \vec{k}	OK	plus. sites
4- \vec{k}	χ anis.	OK

Tab. IV.33 : Différentes structures possibles de NpS.

OK correspond aux structures possibles tandis que les remarques indiquent les incompatibilités.

NpSe et NpTe ont sûrement des structures très proches. Ils présentent tous deux une transition du second ordre et $\vec{m}_{\vec{k}} \perp \vec{k}$. La nature de la structure magnétique pour ces deux composés n'a pas pu être déterminée exactement. Le cristal de NpSe était trop petit pour obtenir une mesure précise, mais la mise en évidence par spectroscopie Mössbauer de plusieurs sites magnétiques semble en faveur des structures 2- \vec{k} ou 3- \vec{k} (Tab. IV.34). Cependant, avec la méthode développée pour déterminer les structures magnétiques on trouve au plus 2 sites magnétiques différents ce qui est loin des 5 sites (solution cependant peu réaliste) trouvés par la spectroscopie Mössbauer. Il serait pourtant souhaitable de voir si les solutions trouvées ne peuvent pas donner un spectre Mössbauer compatible.

	$\bar{m}_{\bar{k}}$	
	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\langle 11\bar{2} \rangle$
1- \bar{k}	mouv. dom.	mouv. dom.
2- \bar{k}	OK	mouv. dom.
3- \bar{k}	OK	OK
4- \bar{k}	1 site ou site paramagn.	1 site ou site paramagn.

Tab. IV.34 : Différentes structures possibles de NpSe.

OK correspond aux structures possibles tandis que les remarques indiquent les incompatibilités.

Pour NpTe, il y a une grande différence entre le moment trouvé par les neutrons et la spectroscopie Mössbauer : elle est de 30%, alors qu'elle n'était que de 15% pour NpS et NpSe. La mesure de l'évolution thermique du moment a montré qu'il ne saturait pas à basse température et qu'il existait encore de fortes corrélations magnétiques en dessous de T_N . Il faut aussi rappeler que les études neutrons précédentes n'avaient montré aucun ordre sur ce composé. Nous pouvons peut-être expliquer l'évolution du moment ainsi que sa valeur par un ordre seulement partiel du cristal à basse température ou bien par des effets dynamiques.

La mesure par neutrons polarisés a montré qu'il existait une aimantation sur le tellure, et que le facteur de forme du neptunium correspond plutôt à un modèle de couplage intermédiaire ou d'hybridation $f-p$ ou $f-d$ qu'à un couplage Russel-Saunders.

État de l'ion	Couplage	g_J	$m_{\text{eff}} (\mu_B)$	$m (\mu_B)$	Γ	$m_{\text{eff}}^{\Gamma} (\mu_B)$	$m^{\Gamma} (\mu_B)$
Np ³⁺	R.S.	0.600	2.68	2.40	Γ_4	0.42	0.30
					Γ_5	2.12	1.50
	Int.	0.644	2.88	2.58	Γ_4	0.46	0.32
					Γ_5	2.28	1.61

Tab. IV.15 : Moment du neptunium dans différentes configurations.

Les valeurs de moments effectifs trouvées pour les monochalcogénures de neptunium (2.1 μ_B , 1.9 μ_B et 2.3 μ_B respectivement pour NpS, NpSe et NpTe) sont nettement plus faibles que la valeur de l'ion libre Np³⁺ (2.68 μ_B). On peut expliquer en partie cette différence par des effets de champ cristallin qui ont pour conséquence de réduire le moment magnétique. Compte tenu que les spectres Mössbauer nous donnent un ion Np³⁺, il semble que ces composés soient dans un état de champ cristallin Γ_5 avec un couplage intermédiaire. Mais

la valeur du moment ordonné de $2 \mu_B$, trouvée par spectre Mössbauer sur NpTe dépasse largement la valeur de $1.61 \mu_B$ de cet état, ce qui prouve que l'énergie de champ cristallin est en compétition avec une autre énergie.

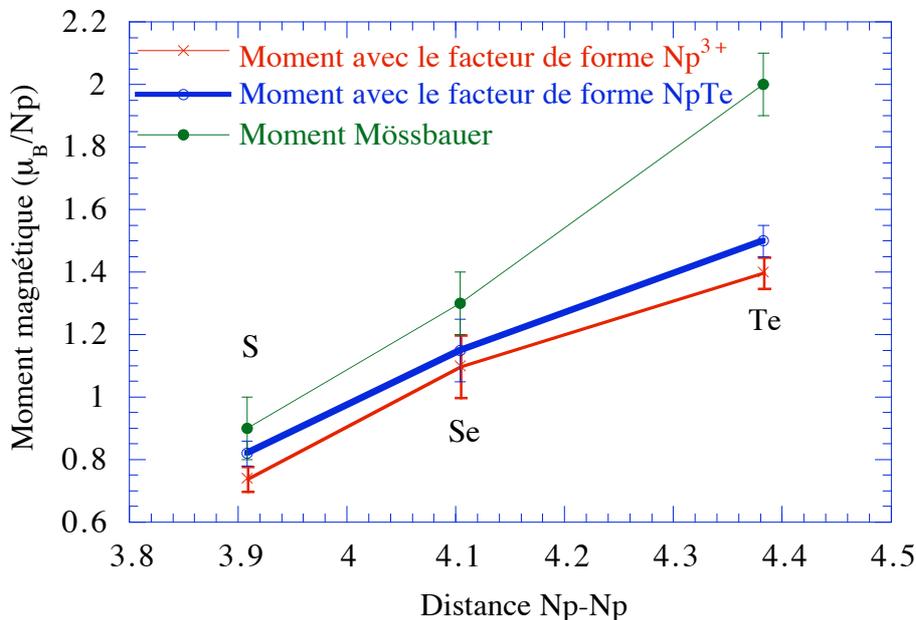


Fig. IV.39 : Evolution du moment magnétique avec la distance Np-Np.

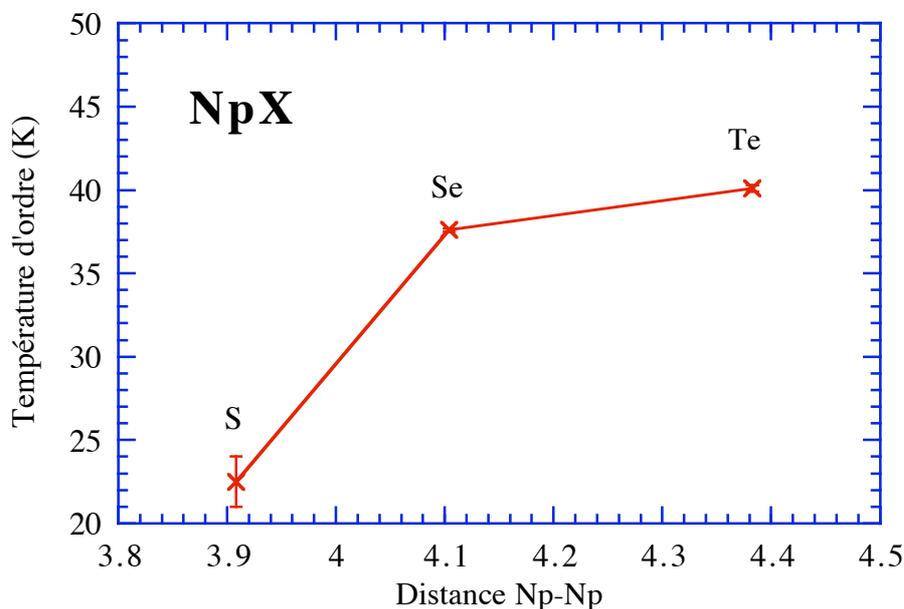


Fig. IV.40 : Evolution de la température d'ordre avec la distance Np-Np.

L'évolution du moment magnétique avec la distance inter-actinide (Fig. IV.39) laisse à penser que la localisation des électrons f augmente avec la distance. Il est plus difficile de

conclure sur l'évolution de la température d'ordre (Fig. IV.40); elle indique que les interactions augmentent avec la distance, mais on ne peut pas dire s'il s'agit d'une augmentation du couplage RKKY ou une diminution de l'hybridation.

Il faut rappeler que dans ces systèmes, il y a un électron en excès qui devrait jouer un grand rôle dans l'interaction RKKY, mais qui semble écranter le moment à petit $\sin\theta/\lambda$ et que le caractère conducteur de ces composés n'est absolument pas flagrant. De plus, pour NpS et NpSe, la résistivité montre l'ouverture d'un gap qui n'apparaît pas dans NpTe.

En conclusion, il semble y avoir compétition entre les interactions d'échange de type RKKY, qui ne sont pas aussi fortes qu'attendues, le champ cristallin, qui semble avoir augmenté par rapport au mononicture de neptunium, interaction de type Kondo et hybridation $f-p$ qui devrait elle aussi augmenter ce qui entrainerait une diminution du moment.

Il semble nécessaire maintenant pour poursuivre ces études d'avoir une meilleure caractérisation des échantillons : détermination du paramètre de maille de façon précise des différents lots. De plus, il serait aussi très utile pour la détermination de la structure magnétique d'avoir des courbes d'aimantation selon toutes les directions principales et une mesure d'éventuelles distorsions cristallographiques à la transition magnétique.

CHAPITRE V. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES SOLUTIONS SOLIDES $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ ($x=0, x=0.01, x=0.02, x=0.06, x=0.10, x=0.12$).

V.A. INTRODUCTION.

URu_2Si_2 est un composé qui depuis sa découverte en 1984 [W. Schlabitz (1984)] a été beaucoup étudié à cause de ses propriétés particulières. Ces propriétés ont été décrites dans plusieurs revues : [A. de Visser (1991)], [J.A. Mydosh (1987)] ou [G. Aeppli et C. Broholm (1993)].

URu_2Si_2 cristallise dans une structure tétragonale centrée ($I4/mmm$) du type $ThCr_2Si_2$ avec des paramètres à basse température $a = 4.125 \text{ \AA}$ et $c = 9.58 \text{ \AA}$ (Fig. V.2). Il présente deux transitions : la première est une transition antiferromagnétique à $T_N = 17.5 \text{ K}$, la seconde est une transition supraconductrice à $T_c = 1.2 \text{ K}$, qui peut varier fortement suivant la méthode de fabrication de l'échantillon (selon qu'il a été recuit ou non après sa fabrication) [B. Fåk (1994)].

La chaleur spécifique montre une anomalie Schottky centrée autour de 32 K [B. Renker (1987)], une anomalie λ à T_N et une anomalie à la transition supraconductrice aux environs de 1.2 K [R.A. Fisher (1990)]. A basse température, une contribution linéaire à la chaleur spécifique avec un coefficient γ de 25 à 50 mJ/mol.K² est observée.

La susceptibilité magnétique de URu_2Si_2 (Fig V.1) est très anisotrope : pour un champ perpendiculaire à c , elle est pratiquement constante et très faible (9 fois moins forte que suivant c) sur toute la gamme de température. Quand le champ est suivant l'axe c , qui est l'axe de facile aimantation, la susceptibilité suit, au-dessus de 150 K, une loi de Curie-Weiss avec un moment effectif de $3.51 \mu_B$ par atome d'uranium et une température de Curie-Weiss $\theta = -65 \text{ K}$.

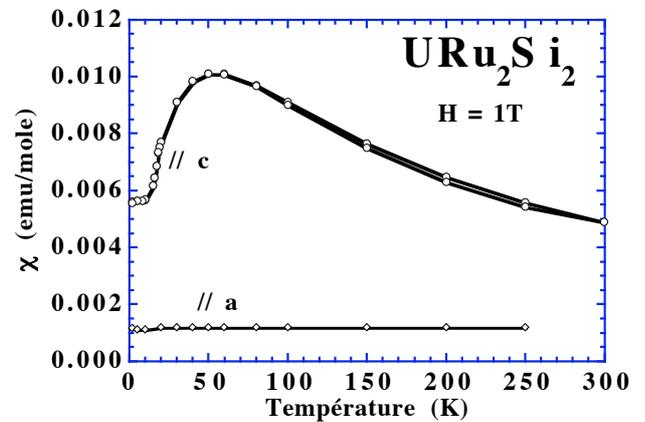


Fig. V.1. : Susceptibilité de URu_2Si_2 .

Cette valeur du moment effectif peut correspondre à celle des ions U^{4+} ou U^{3+} , dont les valeurs sont respectivement de $3.58 \mu_B$ et $3.62 \mu_B$. En dessous de 150 K, on observe une réduction de ce moment. Vers 55 K, un large maximum est attribué au champ cristallin. A T_N , une rupture de pente traduit la transition antiferromagnétique [T.T.M. Palstra (1985)].

Le champ toujours suivant la direction c , des mesures de susceptibilité non linéaire ont montré que la forme de χ_3 , au-dessous de T_N , avait la même évolution avec la température que la contribution magnétique de la chaleur spécifique ($C_m(T)/T$) [A.P. Ramirez (1992)].

Des courbes d'aimantation effectuées jusqu'à des champs de 60 T, ont mis en évidence plusieurs transitions métamagnétiques bien définies à 35.8 T, 37.3 T et 39.4 T [K. Sugiyama (1990)]. Le moment mesuré à 60 T n'est que de $1.6 \mu_B$.

La résistivité a, elle aussi, un comportement très anisotrope. Alors que suivant l'axe c , elle reste pratiquement constante au-dessus de 100 K et diminue ensuite, suivant l'axe a , elle est 2 fois plus importante et présente le comportement observé dans d'autres fermions lourds : augmentant à partir de la température ambiante jusqu'à environ 75 K, puis décroissant jusqu'à basse température. A 17.5 K, on voit très nettement un saut de la résistivité suivant les deux directions [T.T.M. Palstra (1986)]. Ces sauts sont attribués à l'ouverture d'un gap Δ , lié à l'ordre magnétique, de 90 K (7.8 meV) selon la direction a et 68 K (5.9 meV) selon la direction c ; la résistivité étant décrite par l'expression [N. Hessel Andersen.(1980)] :

$$\rho - \rho_0 = b (T/\Delta) [1 + 2T/\Delta] \exp(-\Delta/T) + AT^2$$

Δ : gap de la courbe de dispersion des excitations antiferromagnétique.

AT^2 : résistivité d'un liquide de Fermi

En dessous de 1.2 K (bien que cette température varie avec les échantillons), URu_2Si_2 devient supraconducteur.

Des mesures sous pression de la résistivité ont montré une augmentation de T_N et de T_{max} et une diminution de T_c quand la pression croît [L. Schmidt, (1994)].

De nombreuses mesures de neutrons ont été réalisées sur ce composé. Dans un premier temps des mesures inélastiques sur poudres réalisées par U. Walter et E. Holland-Moritz [U. Walter (1986)], [E. Holland-Moritz (1987)] et [E. Holland-Moritz (1989)] ont permis de mettre en évidence, en dessous, de T_N l'ouverture d'un gap dans le spectre d'excitation magnétique avec un maximum d'intensité à 6 meV. Au-dessus de T_N , il persiste des excitations inélastiques avec un maximum vers 4 meV qui coexistent avec des

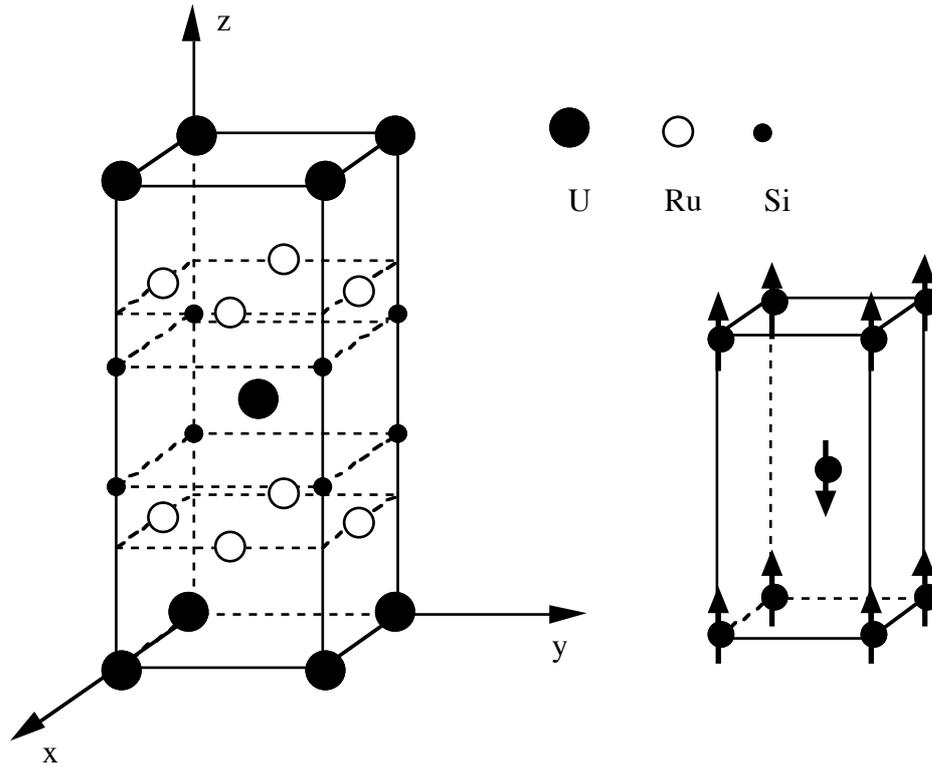


Fig. V.2. : Structure cristallographique et magnétique de URu_2Si_2 .

excitations quasi-élastiques, et cela jusqu'à au moins 50 K. La plus grande contribution à l'étude de URu_2Si_2 par neutron a été réalisée par C. Broholm [C. Broholm (1991)]. Il a déterminé une valeur de moment ordonné de $0.04 \pm 0.01 \mu_B$, le spectre d'excitation suivant les directions principales, l'évolution thermique du moment et des excitations.

L'intérêt de URu_2Si_2 , outre la coexistence du magnétisme et de la supraconductivité qui semblent être reliés fortement l'un à l'autre, réside dans la nature même du comportement magnétique.

L'étude que nous allons présenter, concerne l'évolution de propriétés de URu_2Si_2 dopé par de faible quantité de rhodium ($\text{U}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$). Pour cela nous avons effectué des expériences sur un composé non dopé de très grande pureté et sur des échantillons faiblement dopés.

Trois types de mesures (chaleur spécifique, diffraction élastique de neutrons et diffusion inélastique de neutrons) ont été réalisées et nous avons étudié 6 concentrations $x=0, 0.01, 0.02, 0.06, 0.10$ et 0.12 . Les monocristaux des composés dopés ont été préparés par P. Lejay du CRTBT par la méthode tri-arcs. Les expériences de diffusion de neutrons ont été réalisées sur ces cristaux qui ont un volume de l'ordre du cm^3 . Dans ces cristaux des disques ont été coupés pour les mesures de chaleur spécifique. L'échantillon URu_2Si_2 pur est un monocristal fabriqué à Amsterdam par M. Menovski.

V.B. CHALEUR SPÉCIFIQUE.

Nous avons réalisé ces mesures au Laboratoire de Cryophysique en collaboration avec R. Calemczuk. L'appareil utilisé comporte un étage à hélium 4 pour le refroidissement jusqu'à 1.3 K et un deuxième étage à hélium 3 qui permet d'atteindre des températures de l'ordre de 300 mK. Cet appareil a été conçu dans le but de réaliser des expériences extrêmement précises en dessous de 10 K. Les résultats au-dessus de 20 K sont par contre relativement imprécis.

La chaleur spécifique est la somme de plusieurs contributions :

$$C = C_1 + C_{cf} + C_g + C_{el} + C_{sc}$$

La chaleur spécifique du réseau C_1 est en général décrite par une loi en βT^3 à basse température. Pour la déterminer, il a été utilisé la chaleur spécifique d'un composé isomorphe sans propriété magnétique, ThRu_2Si_2 (mesure réalisée par W. Schlabit) [W. Schlabit (1986)]

C_{cf} la chaleur spécifique du champ cristallin entre le niveau fondamental $|0\rangle$ et le premier niveau excité $|1\rangle$ est décrite par l'expression :

$$C_v = R \frac{\delta^2}{T^2} \frac{g_0}{g_1} \frac{\exp(\delta/k_B T)}{[1 + (g_0/g_1)\exp(\delta/k_B T)]^2}$$

avec $R = 8.316 \text{ J / K.mol}$.

g : dégénérescence du niveau

δ : écart entre les deux niveaux

On peut facilement généraliser l'expression à un nombre supérieur de niveaux.

C_g est la chaleur spécifique due à l'apparition d'un gap Δ dans le spectre des excitations antiferromagnétiques. Nous avons introduit un tel terme pour tenir compte de l'observation expérimentale de l'ouverture d'un gap dans les excitations magnétiques (Voir Annexe E).

$$C_g = B_0 (k_B T)^{-1/2} f(T, \Delta) e^{-\Delta/k_B T}$$

$f(T, \Delta)$ est donnée dans l'annexe E.

$$B_0 = \frac{V k_B}{8\pi^{3/2}} \frac{1}{\alpha^{3/2}}$$

α : courbure de la courbe de dispersion :

$$\varepsilon(\vec{k}) = \Delta + \alpha k^2$$

C_{el} est la chaleur spécifique électronique qui est linéaire en T

$$C_{el} = \gamma T \quad \text{avec} \quad \gamma = \left(k_B^2 k_F / 3 \hbar^2 \right) m^*$$

C_{sc} est la chaleur spécifique supraconductrice que nous n'avons pas étudiée ici.

Nous présentons maintenant les mesures de la chaleur spécifique pour différentes concentrations de rhodium dans $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$.

V.B.1. Concentration x=0.

Les premières mesures réalisées sur l'échantillon pur recuit (rondelle de 750 mg (\emptyset 6 mm * 2.5 mm)) (Fig. V.3.) ont permis de caractériser notre cristal. En effet, la température de transition supraconductrice et l'évolution du moment avec la température dépendent beaucoup du traitement thermique de l'échantillon après sa synthèse [B. Fåk (1994)].

Dans un premier temps, nous avons ajusté les mesures, en utilisant la formule donnée dans l'annexe E, sans considération du champ cristallin et en soustrayant la contribution du réseau donnée par $ThRu_2Si_2$. Cette hypothèse correspond aux premières interprétations de la chaleur spécifique qui donnaient une valeur de γ d'environ 180 mJ/K².mol pour $T > T_N$ et de 50 mJ/K².mol pour des températures inférieures à la température de transition. Ce résultat a fait dire que URu_2Si_2 était un fermion lourd et qu'il y avait un fort "nesting" de la surface de Fermi à la transition magnétique. Nous voyons que notre ajustement donne des résultats très similaires et que nous reproduisons assez bien l'anomalie λ (Fig. V.4.).

Cependant des mesures réalisées par Renker et al. [B. Renker et al. (1987)] ont permis de mettre en évidence l'existence d'un champ cristallin dont la contribution à la chaleur spécifique est non négligeable vers 17.5 K. A partir de nos courbes de chaleur spécifique, cette contribution est délicate à déterminer. En effet, pour pouvoir bien définir l'écart δ entre deux niveaux d'un schéma de champ cristallin il faut mesurer la chaleur spécifique jusqu'à des températures 2 à 3 fois supérieures à la valeur de δ , soit environ 200 K dans notre cas. Nous avons cependant trouvé par un ajustement jusqu'à 35-40 K un δ entre deux singulets ou deux doublets de 72 K et 74 K respectivement pour l'échantillon recuit 1 fois et l'échantillon recuit 2 fois, valeurs très proches de 75 K trouvée par B. Renker qui a mesuré la chaleur spécifique jusqu'à 300 K. En soustrayant la contribution du réseau donnée par la chaleur spécifique de $ThRu_2Si_2$ et la contribution du champ cristallin, on obtient la contribution électronique ($C_g + C_{el} + C_{sc}$) (Fig. V.5). La courbe C/T montre au-dessus de T_N , dans l'état paramagnétique un plateau où l'on détermine γ_{para} . A T_N apparaît

une anomalie λ due à l'apparition d'un gap. Son entropie ($S(T) = \int_0^T C/T \, dT$) est de 0.72 J/K.mol soit $0.125 * R \ln 2$. L'anomalie λ est suivie d'un minimum, qui correspond à γ_{ord} , et d'une légère remontée pratiquement linéaire jusqu'à la transition supraconductrice. Cette remontée peut être due soit à des fluctuations de la phase supraconductrice, soit à une renormalisation du champ cristallin à la transition supraconductrice, l'écart δ pouvant alors être modifié.

Etant donné la faible précision de notre mesure au-dessus de 25 K et l'estimation de la contribution du réseau (la chaleur de ThRu_2Si_2 n'est donnée dans la littérature que jusqu'à 23 K), nos résultats au-dessus de 25 K peuvent être sujets à caution.

Après un deuxième recuit de l'échantillon à 950 °C pendant 8 jours, les résultats sont très comparables ($S = 0.69$ J/K.mol) à part la température de transition supraconductrice qui est passée de 0.82 K à 1.05 K (Fig. V.6). Les résultats sont donnés figure V.7

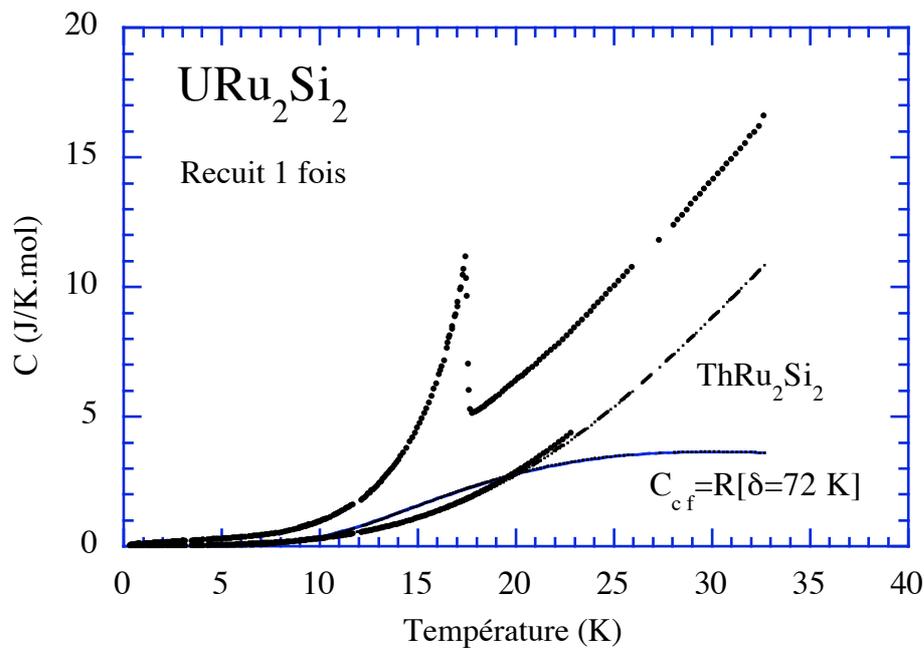


Fig. V.3. : Chaleur spécifique de URu_2Si_2 . La contribution du réseau et celle du champ cristallin sont aussi indiquées.

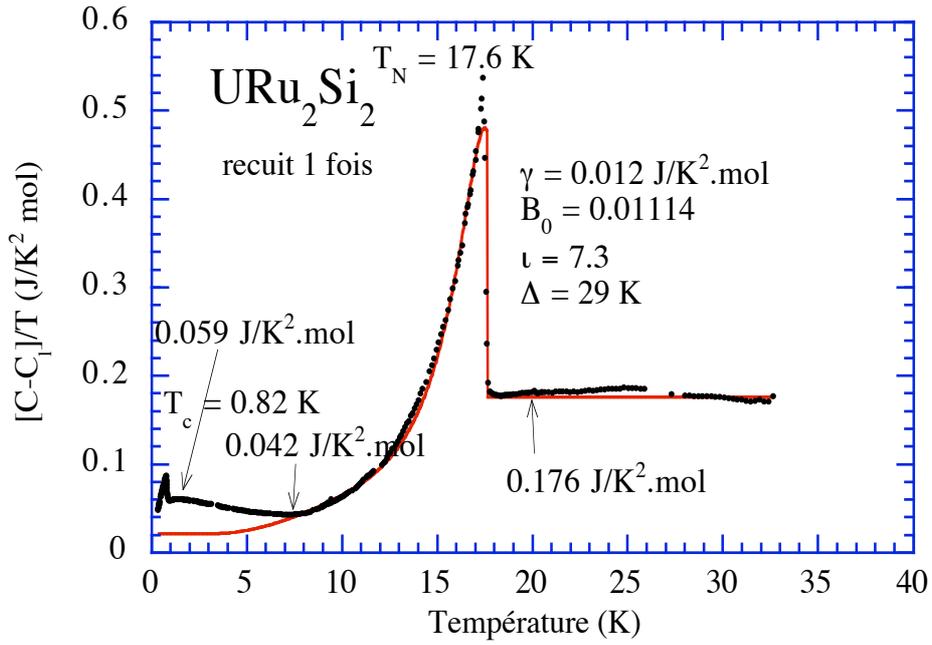


Fig. V.4. : Chaleur spécifique corrigée de la contribution du réseau seulement. La ligne en trait plein correspond au calcul.

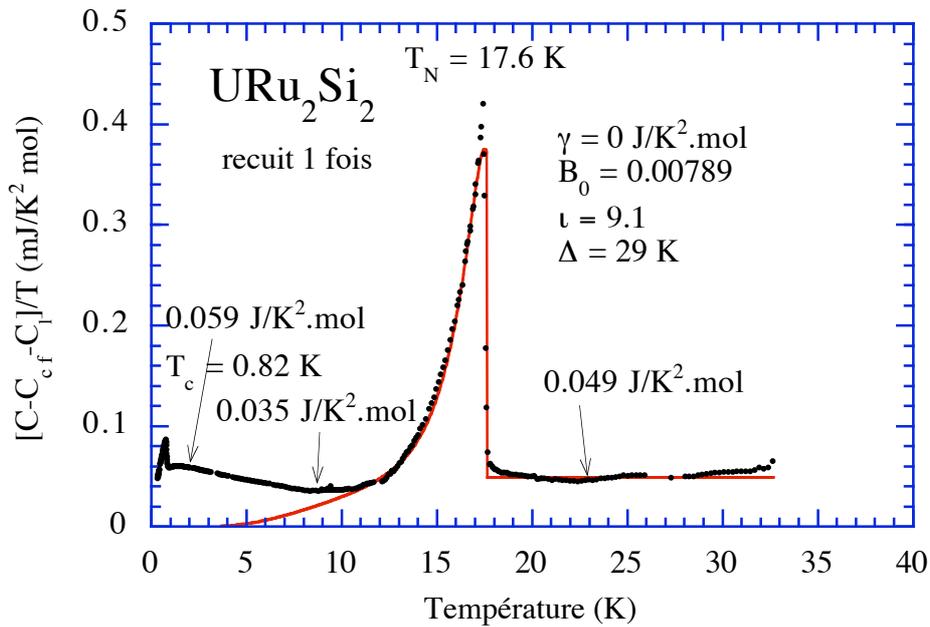


Fig. V.5. : Chaleur spécifique corrigée de la contribution du réseau et de celle du champ cristallin. La ligne en trait plein correspond au calcul.

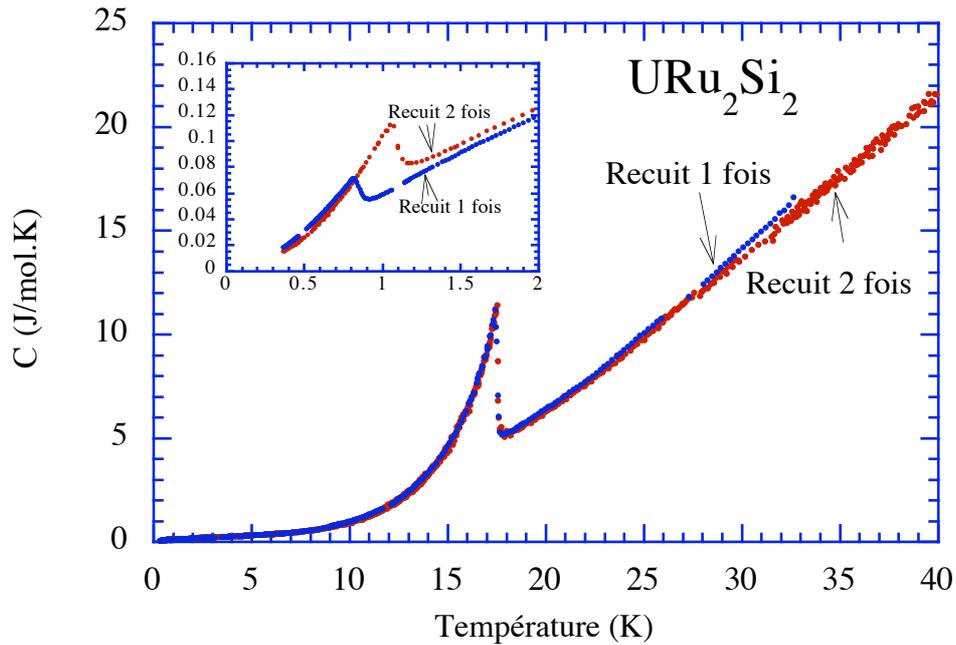


Fig. V.6. : Comparaison de la chaleur spécifique de URu_2Si_2 de l'échantillon recuit 1 fois et de l'échantillon recuit 2 fois.

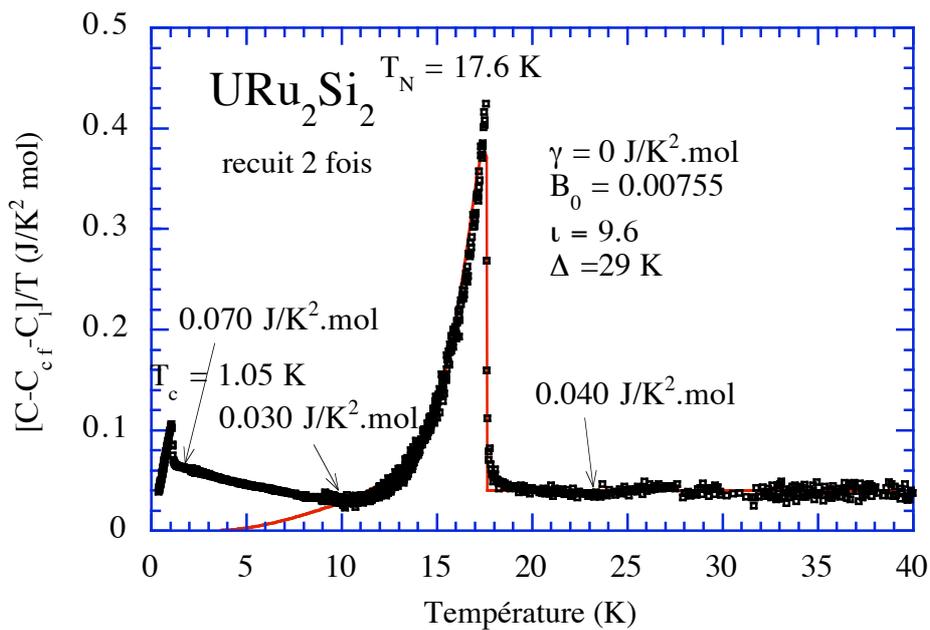


Fig. V.7. : Chaleur spécifique corrigée de la contribution du réseau et de celle du champ cristallin pour l'échantillon recuit deux fois. La ligne en trait plein correspond au calcul.

V.B.2. Concentration $x=0.02$.

Dans un monocristal de $\text{U}(\text{Ru}_{0.98}\text{Rh}_{0.02})_2\text{Si}_2$, d'environ 2 cm de long par 5 mm de diamètre, nous avons découpé un disque d'environ 150 mg, sur lequel nous avons effectué nos mesures de chaleur spécifique avant et après recuit.

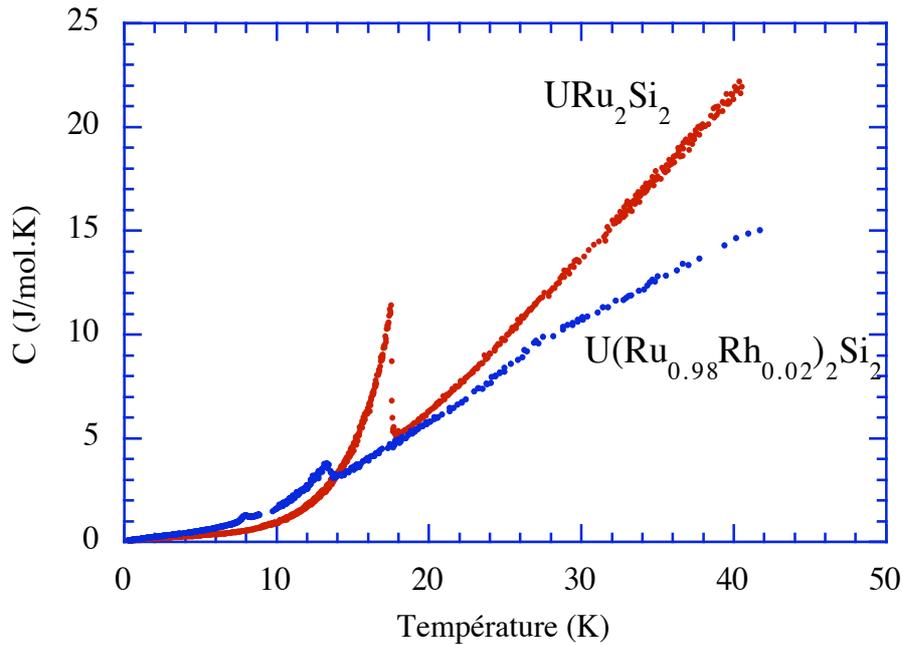


Fig. V.8. : Comparaison des chaleurs spécifiques pour les concentrations $x = 0$ et $x = 0.02$.

La comparaison des chaleurs spécifiques du composé pur et du composé dopé à 2% de rhodium (Fig. V.8.) indique une grande différence au-dessus de 20 K. Il est improbable que cette différence soit due au réseau et l'on doit donc l'attribuer à un changement de schéma de champ cristallin. Un doublet comme niveau fondamental et un singulet comme premier niveau excité avec un écart δ d'environ 45 K pourraient rendre compte de la courbe expérimentale mais nous ne pouvons certifier ce résultat vu le peu de précision de nos mesures au-dessus de 20 K. Nous avons quand même conservé cette évaluation des termes de champ cristallin pour corriger nos résultats.

Les figures V.9 et V.10 montrent respectivement C/T avant et après recuit. Avant recuit la valeur constante au-dessus de 13.2 K correspondrait à un $\gamma_{para.} = 25$ mJ/K²mol. A 13.2 K, une transition similaire à celle du composé non dopé, mais d'amplitude et d'entropie plus faible est observée ($S = 0.11$ J/K.mol). Un excès de chaleur spécifique est visible autour de 6 K, il est suivi d'une remontée à plus basse température où la transition supraconductrice n'est plus observée.

La courbe, après recuit, est très similaire excepté au voisinage de 8 K où un pic apparaît très nettement. Ces deux pics à 13.4 K et 8 K ont une entropie respective de 0.13 J/K.mol et 0.008 J/K.mol. Nous verrons plus tard qu'un moment magnétique dipolaire très faible apparaît à 13 K, et subit un saut important à 8K.

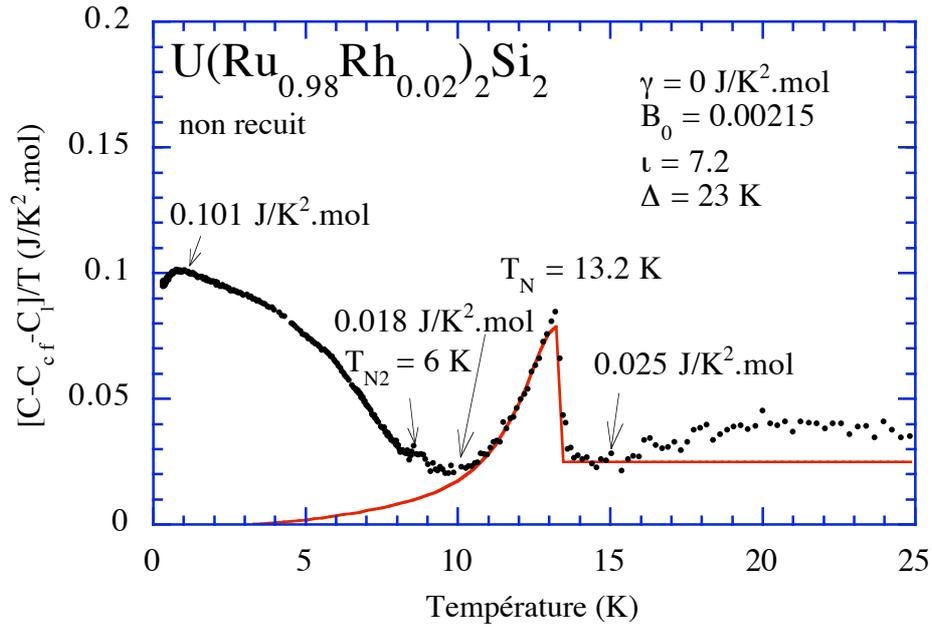


Fig. V.9 : Chaleur spécifique corrigée des contributions du réseau et du champ cristallin de l'échantillon non recuit.

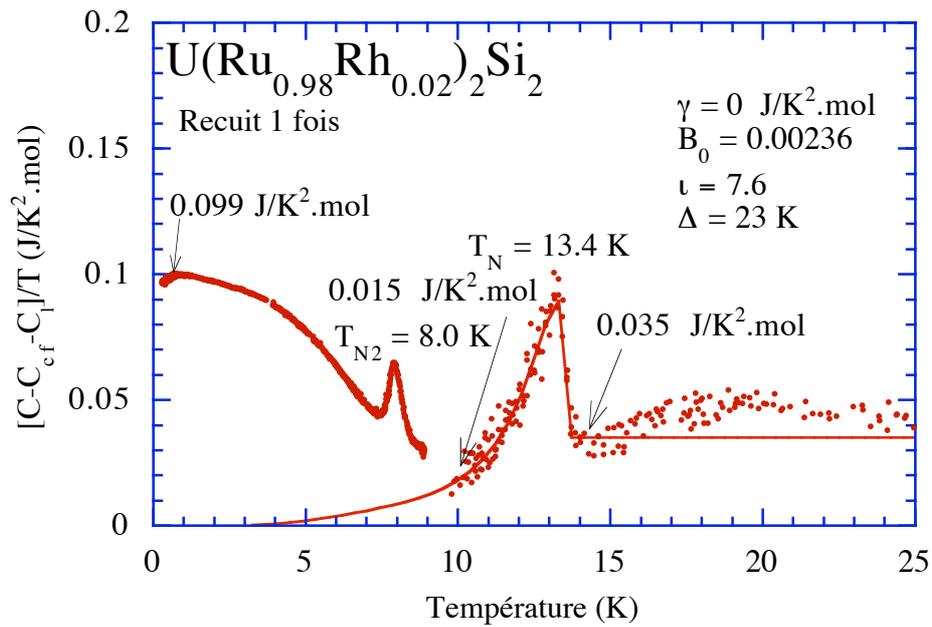


Fig. V.10. : Chaleur spécifique corrigée des contributions du réseau et du champ cristallin de l'échantillon recuit.

V.B.3. Concentration $x=0.06$.

Dans un monocristal de 10 mm de long pour un diamètre de 3 mm, nous avons coupé un disque de 223 mg pour réaliser des mesures de chaleur spécifique. Au-dessus de 14 K, les chaleurs spécifiques du composé avec 2% de rhodium et celui avec 6% se confondent

(Fig. V.11.). En dessous de 15 K, toutes les anomalies du 2% ont disparu pour le 6% indiquant l'absence de toute transition. En corrigeant du même champ cristallin que dans le composé à 2%, on trouve au-dessus de 15 K un $\gamma_{\text{para.}}$ entre 30 et 40 mJ/K².mol. (Fig. V.12.) ce qui correspond aux valeurs trouvées dans les autres composés. Nous avons à basse température le même genre de remontée que pour les autres concentrations et au environ de 1 K, on trouve un γ de 117 mJ/K².mol.

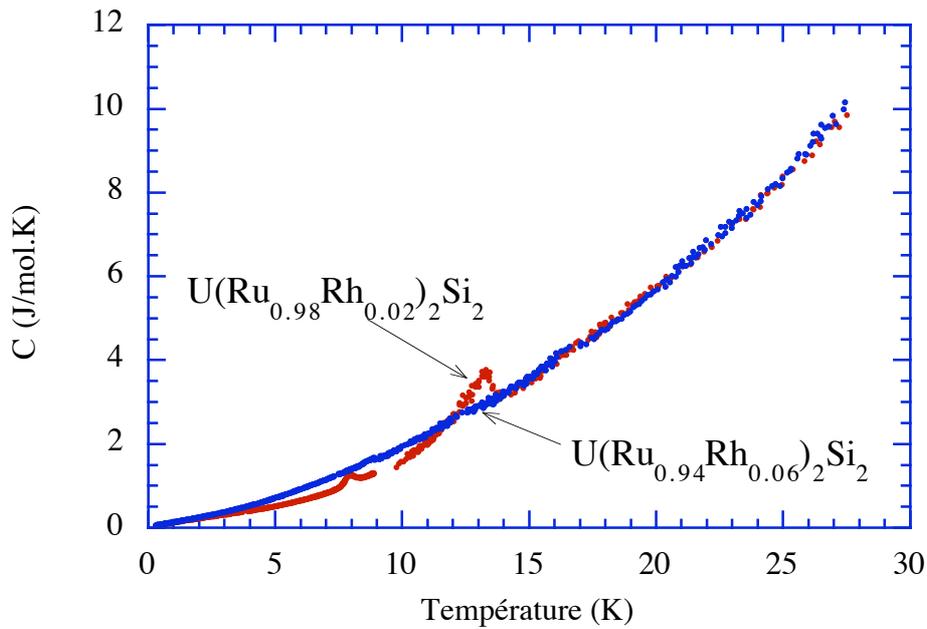


Fig. V.11. : Comparaison des chaleurs spécifiques entre le 6% et le 2% de rhodium.

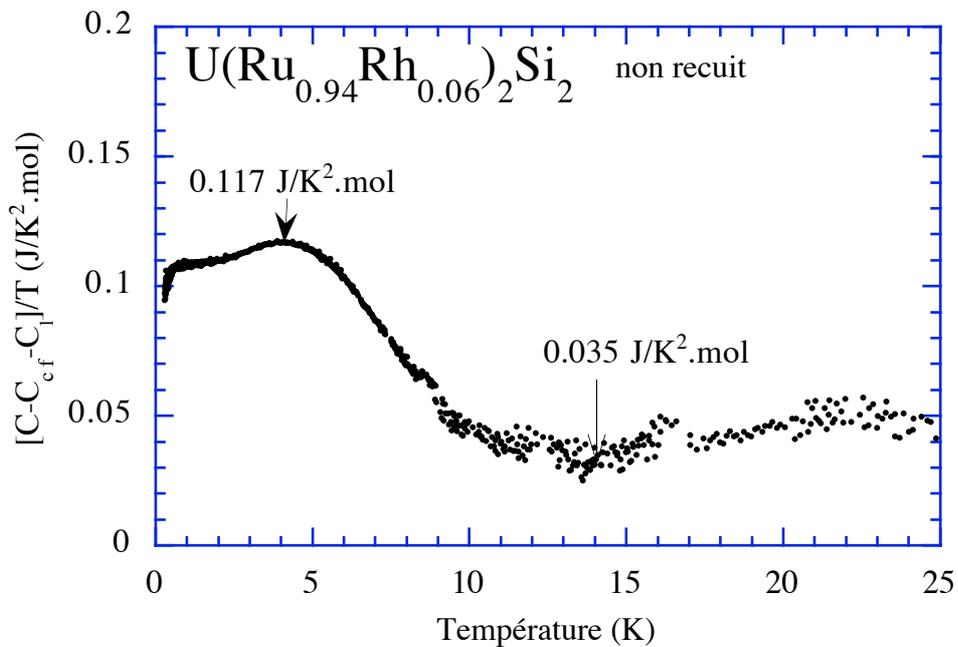


Fig. V.12. : Chaleur spécifique corrigée de la contribution du réseau et de celle du champ cristallin.

V.B.4. Discussion.

Il est intéressant de comparer les différentes chaleurs spécifiques que nous avons mesurées. Au-dessus de 20 K, lorsqu'elles sont corrigées du réseau, elles correspondent à une contribution de champ cristallin et au terme électronique γT . Les termes de champ cristallin des échantillons dopés au rhodium, bien que moins précis, semblent totalement différents à ceux d'un échantillon pur, tandis que la valeur de γ reste à peu près constante au-dessus de T_N pour ces deux types d'échantillons. Il est surprenant de voir dans nos résultats un changement de g_0/g_1 qui semble indiquer que l'on soit passé d'un schéma singulet-singulet ou doublet-doublet à un schéma doublet-singulet. Si c'est le cas, il semblerait logique que le schéma de niveau de URu_2Si_2 soit doublet-doublet ce qui va à l'encontre de toutes les explications présentées jusqu'ici (le schéma singulet-singulet a été établi par l'application d'un champ suivant \vec{c} qui n'a montré aucun "splitting" ou élargissement des excitations magnétiques [Broholm et al. (1991)]).

A plus basse température, l'anomalie λ , en fonction de la concentration, diminue en intensité et en position et une seconde transition est observée pour $x = 0.02$. Pour $x = 0.06$, aucune des deux transitions n'est observée.

En dessous de 10 K, se développe une autre contribution qui croît avec la concentration de rhodium (Fig. V.13). L'origine de cette contribution n'est pas claire.

On peut définir un γ_{\min} qui correspond au minimum en C/T en dessous de 10 K et un $\gamma_{\max T \rightarrow 0}$ qui correspond au maximum de la contribution à basse température. Les valeurs de γ en dessous de T_N déterminées par notre modèle de chaleur spécifique sont généralement très petites. Cela vient peut-être des approximations que l'on a faites.

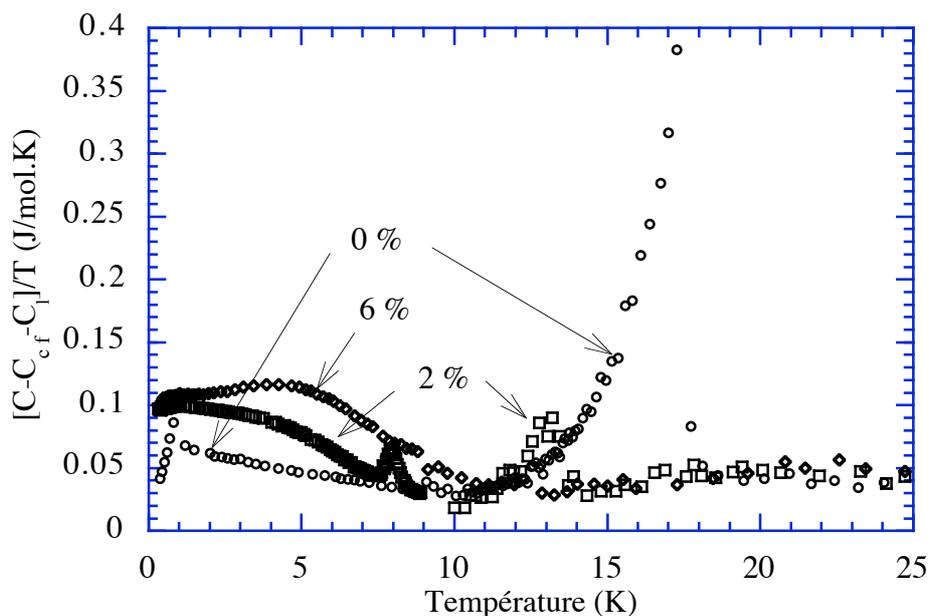


Fig. V.13 : Comparaison de la chaleur spécifique des composés contenant 0, 2%, et 6% de rhodium.

Nous avons rassemblé tous les résultats de nos mesures de chaleur spécifique dans le tableau V.1.

Echantillon U(Ru _{1-x} Rh _x) ₂ Si ₂	δ_{cf} (K)	g_0/g_1	T_N (K)/ T_{N2} (K)	Δ_{gap} (K) neutron	$\langle\alpha\rangle$ KÅ ²	$2\langle\alpha\rangle\Delta$ K ² Å ²	ι	S mJ/Kmol $\gamma_{para.}$ mJ/K ² mo l	$\gamma_{min}/$ $\gamma_{max}\Gamma \rightarrow 0$ mJ/K ² mo l	T_c (K)	
x =0 1 fois recuit	72	1	17.6 / _	29	155	9000	9.1	0.71	49	35 / 59	0.82
x =0 2 fois recuit	75	1	17.6 / _	29	160	9300	9.6	0.69	40	30 / 70	1.05
x = 2 non recuit	42.9	2	13.2 / 6	22	370	16300	7.2	0.11	25 - 40	18 / 101	_
x = 2 1 fois recuit	42.5	2	13.4 / 8.0	22	347	15300	7.6	0.13 /0.008	35 - 50	18 / 99	_
x = 6 non recuit	41	2	_	_					35 - 50	35 / 117	_

Tab. V.1 : Résultats des mesures de chaleur spécifique.

α : courbure de l'excitation magnétique

S : entropie correspondant à l'anomalie

ι : coefficient caractéristique de l'évolution thermique du gap

Les autres données ont été précédemment définies dans le texte

D'après ces résultats, la courbure de la dispersion des excitations magnétique est plus forte pour le composé avec 2% de rhodium. Nous comparerons cette mesure lors de la discussion finale avec les valeurs induites des courbes de dispersion.

En résumé, un dopage de 2% de rhodium diminue l'anomalie λ et T_N , fait apparaître une nouvelle transition magnétique et disparaître la transition supraconductrice. Pour un dopage de 6%, les deux transitions magnétiques ont disparu.

V.C. DIFFRACTION NEUTRONIQUE SUR LES SOLUTIONS SOLIDES $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ ($x=0.02$, $x=0.10$ et $x=0.12$).

V.C.1. Le diagramme de phase de $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$.

Ce diagramme (Fig. V.14) avait déjà été en partie déterminé par S. Quezel et P. Burlet dans la partie riche en rhodium [P. Burlet et al. (1992)]. Les données pour les solutions faiblement dopées en rhodium manquaient, elles ont été l'objet de mon travail. Dans ce diagramme, on distingue trois phases magnétiques. Pour de fortes concentrations en rhodium ($x > 0.4$), on a une phase antiferromagnétique avec un vecteur de propagation $\vec{k} = [0, 0, 1]$, un fort moment (environ $2 \mu_B$) et une température de transition élevée (autour de 150 K) caractéristique d'un comportement magnétique localisé. Pour une concentration d'environ 40 % de rhodium, un changement de l'ordre magnétique vers

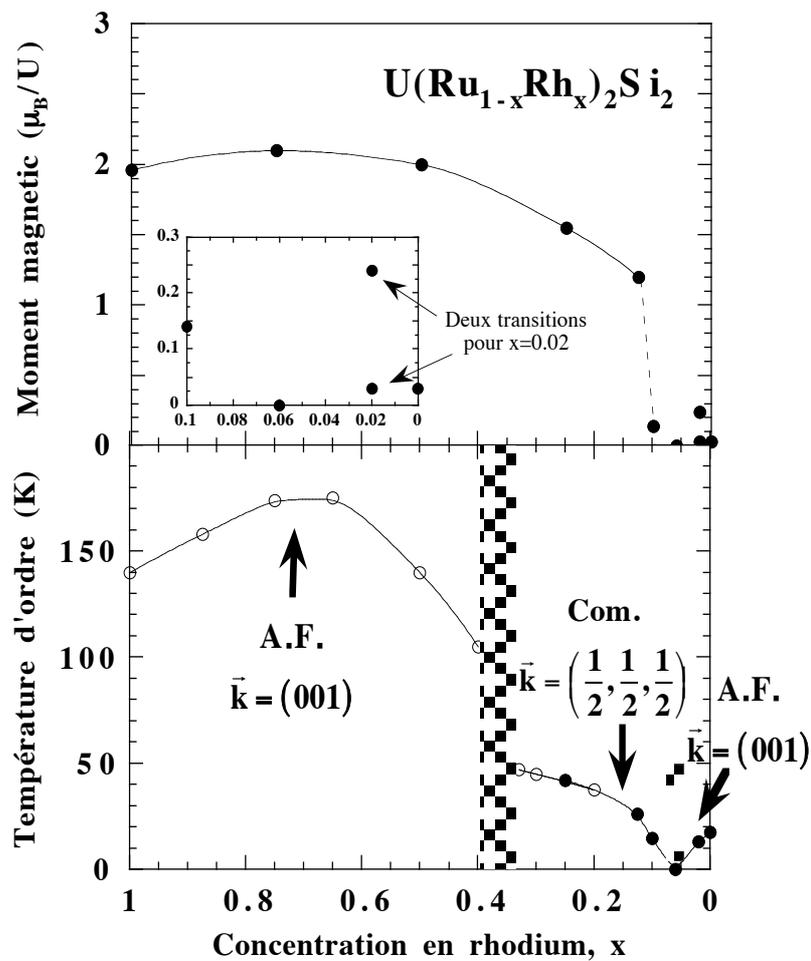


Fig.V.14 : Diagramme de phase de $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$. Les cercles pleins correspondent aux mesures réalisées par diffraction neutronique sur monocristaux tandis que les cercles vides correspondent à des mesures de susceptibilité.

une phase commensurable de vecteur de propagation $\vec{k} = [1/2, 1/2, 1/2]$. intervient. Dans cette phase le moment reste élevé puis diminue très vite pour des concentrations en rhodium de l'ordre de 10%. La température de transition, qui a fortement diminué lors du changement de phase magnétique, se stabilise autour de 50 K puis décroît autour de 10 % de rhodium pour s'annuler pour une concentration de 6 %. Au delà de cette concentration un ordre antiferromagnétique avec un vecteur de propagation $\vec{k} = [0, 0, 1]$ est à nouveau observé.

Dans la partie qui va suivre, nous décrivons les structures magnétiques et leurs évolutions thermiques dans $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ pour des faibles concentrations de rhodium.

V.C.2. Concentration x=0.12.

Le cristal que nous avons étudié a une dimension de $1*3*7.5$ mm³. Il a été collé avec un axe $\langle 110 \rangle$ vertical. Dans les solutions solides $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$, la mosaïque est presque parfaite entraînant une très grande extinction (plus de 50% sur certaines raies ce qui devient impossible à corriger). Nous avons donc été obligés de n'utiliser que les raies de faible intensité où la correction d'extinction est d'environ 5 %. A cause de ces problèmes d'extinction et des grandes différences entre les facteurs de structure, la correction en $\lambda/2$ devient aussi très importante pour la mesure du facteur d'échelle. C'est pourquoi nous allons détailler comment nous avons évalué le moment magnétique.

Facteur de structure de $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$.

$$F_N(h,k,l) = \frac{(1 + e^{i\pi(h+k+l)})}{2} \left\{ \begin{array}{l} b_U + [(1-x)b_{Ru} + x b_{Rh}] e^{i\pi l/2} (e^{i\pi h} + e^{i\pi k}) \\ + b_{Si} (e^{i2\pi lz} + e^{-i2\pi lz}) e^{i\pi(h+k+l)} \end{array} \right\}$$

Si $h+k+l = 2n+1$: $F_N(h,k,l) = 0$

Si $h+k+l = 2n$

$$: F_N(h,k,l) = \left\{ b_U + [(1-x)b_{Ru} + x b_{Rh}] e^{i\pi l/2} (e^{i\pi h} + e^{i\pi k}) + 2 b_{Si} \cos(2\pi lz) \right\}$$

	U (0 0 0)	Ru (1/2 0 1/4)	Rh (1/2 0 1/4)	Si (0 0 z _{Si})
b (10 ⁻¹⁴ m)	0.8417	0.703	0.588	0.41491
		z _{Si}	0.372	

Tab. V.2 : Longueurs de diffusion des atomes.

Facteur d'échelle.

Nous avons cherché un pic nucléaire d'intensité la plus faible possible pour qu'elle soit comparable à celle de l'intensité magnétique. Nous avons vérifié ensuite que l'intensité que nous mesurons n'était pas altérée par une contamination en $\lambda/2$ (les corrections d'absorption sont faibles et compte tenu de la forme de l'échantillon assez isotropes).

Pour estimer la contamination en $\lambda/2$, le pic (1,1,2) de grand facteur de structure a été mesuré ainsi que le pic (1/2,1/2,1) qui correspond à la seule contamination en $\lambda/2$.

On obtient pour (1,1,2) $I/L=361\pm 5$ ($F_N=2.22$) et pour (1/2,1/2,1) $I/L=0.572\pm 0.040$ ($F_N=0$) ce qui conduit à un taux de $\lambda/2$ de $1.58\pm 0.13\cdot 10^{-3}$.

Cette valeur de $C(\lambda/2)$ est surestimée car il y a une plus forte extinction sur le pic (1,1,2) que sur le pic (1/2,1/2,1).

Nous avons alors déterminé le facteur d'échelle à partir de l'intensité des pics (1 2 1) et (0 1 1) qui ont une faible intensité et sont peu contaminés en $\lambda/2$ (I_{2h2k2l} faibles).

Par exemple :

$$F_{121} = 0.2661 \quad F_{242} = -0.60$$

$$I_{\lambda/2}/I_{\lambda} = C(\lambda/2) * F_{242}^2 / F_{121}^2 = 8.1 \pm 0.7 \cdot 10^{-3}$$

La contamination en $\lambda/2$ est inférieure à 1 % de l'intensité I_{hkl} . Donc ces familles de pics vont nous permettre de déterminer un facteur d'échelle (Tab. V.3).

h k l	I/L	F_N^2	Facteur d'échelle
[121]	12.3 ± 0.8	0.0708	174 ± 10
[12 $\bar{1}$]	11.3 ± 0.8	0.0708	160 ± 10
[$\bar{1}$ 21]	14.7 ± 0.8	0.0708	208 ± 12
[$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$]	13.8 ± 0.8	0.0708	195 ± 12
[011]	12.1 ± 0.8	0.0708	171 ± 10
[01 $\bar{1}$]	11.2 ± 0.8	0.0708	159 ± 10
[0 $\bar{1}$ 1]	13.0 ± 0.8	0.0708	184 ± 11

Tab. V.3 : Détermination du facteur d'échelle pour l'échantillon avec 12% de rhodium.

Le facteur d'échelle ainsi déterminé vaut 178 ± 18 .

Détermination des $\bar{m}_{\bar{k}}$:

D'après les mesures de susceptibilité, \bar{m} est parallèle à l'axe c , ce qui impose à $\bar{m}_{\bar{k}}$ d'être aussi parallèle à c (ceci est compatible avec une transition du second ordre au niveau des représentations irréductibles).

On peut alors calculer $\langle \sin^2 \alpha \rangle$:

$$\langle \sin^2 \alpha \rangle = \frac{h^2 + k^2}{h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2}$$

Les pics magnétiques se trouvent en position $\bar{H} = \bar{\tau} + \bar{k}$ avec $\bar{k} = \langle \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2 \rangle$.
Nous avons réalisé les mesures à 4.2 K.

[hkl]	I/L	$\langle I/L \rangle$	$\langle \sin^2 \alpha \rangle$	$\sin \theta/\lambda$	f^2	$m_{\bar{k}}$
$[\frac{1}{2} \frac{21}{2} \frac{1}{2}]$	7.92 ± 0.32	8.04 ± 0.30	0.916	0.090	0.926	0.854 ± 0.016
$[\bar{1}/2 \bar{1}/2 \frac{1}{2}]$	8.58 ± 0.34					
$[\frac{1}{2} \frac{21}{2} \bar{1}/2]$	7.02 ± 0.28					
$[\bar{1}/2 \bar{1}/2 \bar{1}/2]$	8.62 ± 0.34					
$[\frac{1}{2} \frac{23}{2} \frac{1}{2}]$	6.25 ± 0.50	6.62 ± 0.50	0.982	0.194	0.689	0.868 ± 0.033
$[\bar{1}/2 \bar{3}/2 \frac{1}{2}]$	7.27 ± 0.58					
$[\frac{1}{2} \frac{23}{2} \bar{1}/2]$	5.72 ± 0.46					
$[\bar{1}/2 \bar{3}/2 \bar{1}/2]$	7.24 ± 0.58					
$[\bar{1}/2 \bar{5}/2 \frac{1}{2}]$	3.43 ± 0.55	3.53 ± 0.41	0.993	0.310	0.393	0.835 ± 0.049
$[\bar{1}/2 \bar{5}/2 \bar{1}/2]$	3.62 ± 0.58					
$[\frac{3}{2} \frac{23}{2} \frac{21}{2}]$	4.19 ± 0.67	4.17 ± 0.47	0.990	0.259	0.516	0.793 ± 0.045
$[\frac{3}{2} \frac{23}{2} \bar{1}/2]$	4.15 ± 0.66					

Tab. V.4 : Intensités magnétiques de $U(Ru_{0.88}Rh_{0.12})_2Si_2$ à 4.2 K.

f calculé d'après J.P. Desclaux et A.J. Freeman [J.P. Desclaux et A.J. Freeman (1978)]

On en déduit alors une valeur de :

$$m_k = 0.85 \pm 0.04 \mu_B$$

Détermination de la structure magnétique.

L'étoile de \vec{k} est alors formée des deux seuls vecteurs $\vec{k}_1 = [1/2, 1/2, 1/2]$ et $\vec{k}_2 = [-1/2, -1/2, -1/2] = -\vec{k}_1$, (les autres se déduisant par des translations du réseau réciproque).

Les moments étant des quantités réelles ($\vec{m}_{\vec{k}} = \vec{m}_{-\vec{k}}$ et $\varphi_{\vec{k}} = -\varphi_{-\vec{k}}$) on peut écrire :

$$\vec{m}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \vec{m}_{\vec{k}} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} + \varphi_{\vec{k}})} = 2 \vec{m}_{\vec{k}} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} + \varphi_{\vec{k}})$$

De plus, si nous imposons que tous les sites ont le même moment :

$$\cos(\varphi_{\vec{k}}) = \pm \cos\left(\frac{3\pi}{2} + \varphi_{\vec{k}}\right) \quad \text{ce qui donne comme solution : } \varphi_{\vec{k}} = \pm \frac{\pi}{4} (\pi)$$

par exemple pour $\varphi_{\vec{k}} = \frac{\pi}{4}$ (Fig. V.15):

$$\vec{m}(\vec{r}) = \sqrt{2} \vec{m}_0 \cos\left(\vec{k} \cdot \vec{r} + \frac{\pi}{4}\right)$$

On en déduit alors que le module du moment est donné par :

$$m_0 = \sqrt{2} m_{\vec{k}}$$

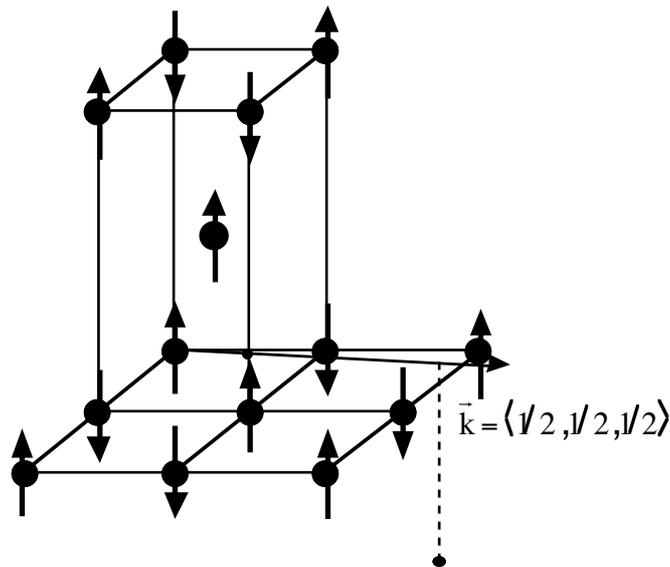


Fig. V.15 : Structure magnétique commensurable $\vec{k} = \langle \pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2 \rangle$.

On en déduit que pour cette concentration :

$$m_0 = 1.20 \pm 0.05 \mu_B$$

Évolution thermique du moment magnétique.

La figure V.16 représente l'évolution thermique du moment . La température de transition T_N est de 23.6 K. Le coefficient β déterminé est de 0.80 ± 0.06 . Cette valeur est loin des 0.3125 attendue dans un modèle Ising à 3 dimensions et de tous modèles physiques connus pour une transition du 2^{ème} ordre.

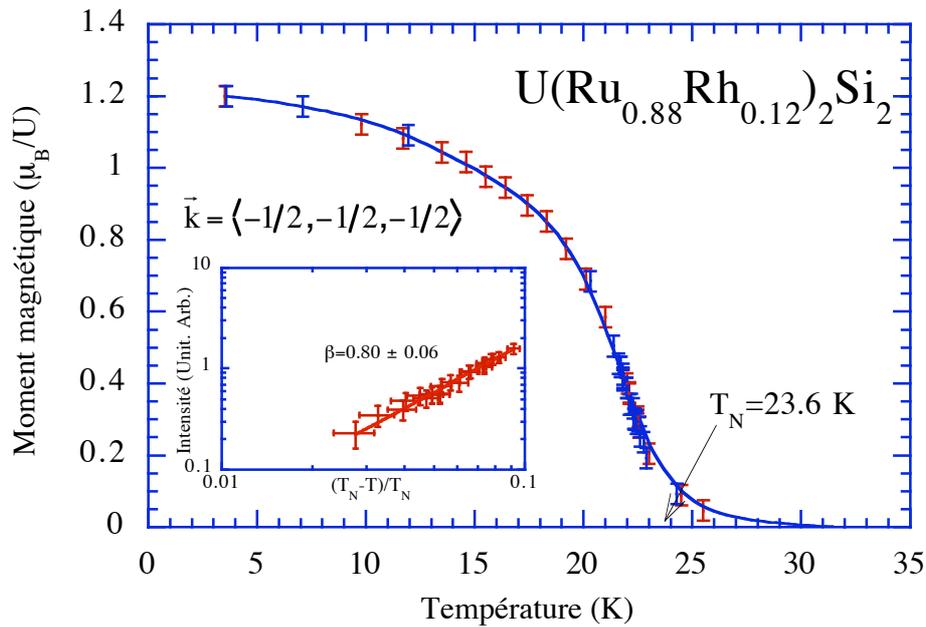


Fig. V.16 : Evolution thermique du moment de $U(Ru_{0.88}Rh_{0.12})_2Si_2$.
La courbe sert seulement de guide pour les yeux.

V.C.3. Concentration $x=0.10$.

L'axe de croissance de ce cristal était à environ 45° entre \vec{a} et \vec{c} . Sa forme est celle d'un barreau de 2 cm de long par environ 3 mm de diamètre. Nous l'avons collé selon l'axe $\langle 001 \rangle$ vertical.

Le vecteur de propagation magnétique étant le même que celui de la concentration à 12 %, la structure magnétique sera la même à la valeur du moment près.

Pour déterminer le moment magnétique de cette solution solide, nous avons fait comme précédemment; nous avons déterminé la contamination en $\lambda/2$:

$$C(\lambda/2) = \frac{I_{T,0,0}/L}{I_{\bar{2},0,0}/L} \approx 4 \cdot 10^{-3}$$

Puis, nous avons mesuré des raies nucléaires de faible intensité (1,1,0) et (1,0,1).

$$F_{110} = 0.2601 \quad F_{220} = 3.0829$$

$$F_{101} = 0.2661 \quad F_{202} = -0.601$$

$$C(\lambda/2) * F_{220}^2 / F_{110}^2 \approx 0.56$$

$$C(\lambda/2) * F_{202}^2 / F_{101}^2 \approx 0.02$$

h k l	I/L	I/L corrigé de $\lambda/2$	Facteur d'échelle
$[\bar{1}0\bar{1}]$	129 ± 2	129 ± 2	1822 ± 28
$[\bar{1}01]$	124 ± 2	124 ± 2	1751 ± 28
$[\bar{1}\bar{1}0]$	192 ± 8	123 ± 16	$1818 \pm 237^*$
$[\bar{1}10]$	209 ± 5	134 ± 10	$1981 \pm 148^*$

Tab. V.5 : Facteur d'échelle pour $U(\text{Ru}_{0.90}\text{Rh}_{0.10})_2\text{Si}_2$.

* : nous n'avons pas tenu compte de ces valeurs du fait de la forte correction de $\lambda/2$.

Le facteur d'échelle est donc de 1786 ± 35 .

Mesure des intensités magnétiques :

Nous avons réalisé ces mesures à 4.2 K.

$\langle hkl \rangle$	I/L	$\langle I/L \rangle$	$\langle \sin^2 \alpha \rangle$	$\sin \theta/\lambda$	f^2	$m_{\vec{k}}$
$[\bar{1}/2\ 1/2\ \bar{1}/2]$	11.4 ± 1.0	11.0 ± 0.5	0.916	0.090	0.926	0.100 ± 0.005
$[1/2\ \bar{1}/2\ \bar{1}/2]$	11.1 ± 1.0					
$[\bar{1}/2\ 1/2\ 1/2]$	10.6 ± 1.0					
$[1/2\ \bar{1}/2\ 1/2]$	11.0 ± 1.0					
$[\bar{1}/2\ 1/2\ 3/2]$	5.2 ± 0.8	5.3 ± 0.5	0.547	0.116	0.877	0.085 ± 0.008
$[1/2\ \bar{1}/2\ 3/2]$	5.7 ± 0.9					
$[\bar{1}/2\ \bar{1}/2\ 3/2]$	5.0 ± 0.8					
$[1/2\ \bar{1}/2\ 5/2]$	3.6 ± 0.9	3.6 ± 0.9	0.303	0.156	0.784	0.117 ± 0.029
$[3/2\ 3/2\ 1/2]$	8.2 ± 1.9	8.2 ± 1.9	0.990	0.259	0.516	0.123 ± 0.029

Tab. V.6 : Intensités magnétiques de $U(\text{Ru}_{0.90}\text{Rh}_{0.10})_2\text{Si}_2$ à 4.2 K.

On en déduit que $m_{\vec{k}} = 0.100 \pm 0.010$ d'où

$$m_0 = 0.141 \pm 0.014 \mu_B.$$

Remarque : entre $x = 0.12$ et $x = 0.10$, le moment de l'ion U passe de $1.2 \mu_B$ à $0.14 \mu_B$.

Évolution thermique du moment magnétique.

La figure V.17 représente l'évolution thermique du moment . La température de transition T_N est de 14.6 K. Nous n'avons pas donné β car la statistique des mesures n'était pas suffisamment bonne.

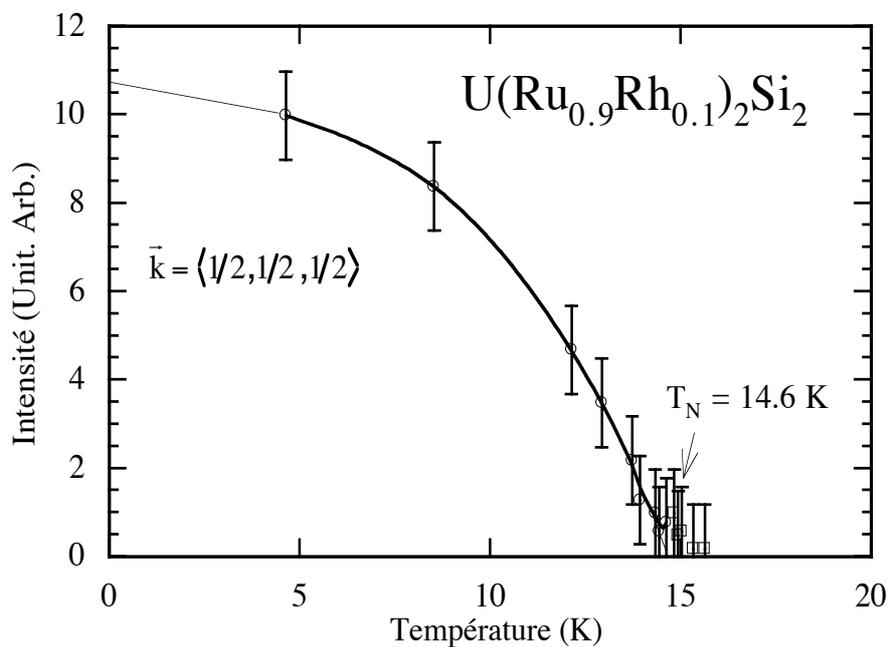


Fig. V.17 : Evolution thermique du moment $U(Ru_{0.90}Rh_{0.10})_2Si_2$.

La courbe sert de guide pour les yeux.

V.C.4. Concentration $x=0.02$ non recuit.

Le cristal est un cylindre de 5 mm de diamètre et long de 2.5 cm, parallèle à un axe $\langle 110 \rangle$ et a été collé avec cet axe vertical.

Comme précédemment, nous avons cherché la contamination en $\lambda/2$ avant de déterminer le facteur d'échelle.

$$C(\lambda/2) = \frac{I_{0,0,1}/L}{I_{0,0,2}/L} \approx 1.0 \cdot 10^{-3}$$

(L'intensité due à (004) en $\lambda/2$ ne modifie pas cette mesure)

Nous avons déterminé le facteur d'échelle sur les pics (1,0,1) et (2,1,1).

h k l	I/L	Facteur d'échelle
$[0\bar{1}1]$	278	3926
$[101]$	275	3884
$[10\bar{1}]$	288	4067
$[211]$	297	4194
$[21\bar{1}]$	308	4350
$[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$	302	4266

Tab. V.7 : Facteur d'échelle $U(\text{Ru}_{0.98}\text{Rh}_{0.02})_2\text{Si}_2$.

Nous trouvons alors un facteur d'échelle de 4114 ± 188 .

Détermination du vecteur d'onde.

Des pics magnétiques sont observés aux vecteurs $\vec{H} = \vec{\tau} + \vec{k}$ avec $\vec{k} = [001]$. L'intensité sur $[001]$ reste faible et constante avec la température ($I/L=0.4$) et correspond à une contribution en $\lambda/2$; on en déduit que $\vec{m}_{\vec{k}} // \vec{k} // \vec{c}$. Dans ce cas $\vec{m}(\vec{r})$ s'écrit :

$$\vec{m}(\vec{r}) = \vec{A}_{\vec{k}} \cos(2\pi \vec{k} \cdot \vec{r})$$

Comme le vecteur de propagation est tel que $\vec{k} = \vec{\tau}/2$, nous mesurons directement $\vec{A}_{\vec{k}} = 2 \vec{m}_{\vec{k}}$.

Mesure des intensités magnétiques à $T = 2.2 \text{ K}$:

$\langle hkl \rangle$	I/L	$\langle I/L \rangle_{\lambda/2}$	$\langle \sin^2 \alpha \rangle$	$\sin \theta/\lambda$	f^2	$\vec{A}_{\vec{k}}$
$[001]$ $[00\bar{1}]$	0.40 ± 0.01 0.38 ± 0.01	0	0	0.052	0.975	-
$[111]$ $[11\bar{1}]$ $[\bar{1}\bar{1}1]$ $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	13.7 ± 0.1 14.0 ± 0.1 12.1 ± 0.1 11.7 ± 0.1	12.5 ± 1.5	0.916	0.179	0.730	0.25 ± 0.02
$[100]$ $[0\bar{1}0]$	19.9 ± 0.1 16.0 ± 0.1	15.6 ± 2.2	1	0.121	0.869	0.26 ± 0.02

Tab. V.8 : Intensités magnétiques de $U(\text{Ru}_{0.98}\text{Rh}_{0.02})_2\text{Si}_2$ à 2.2 K.

On en déduit que :

$$|\bar{A}_{\vec{k}}| = m_0 = 0.25 \pm 0.02 \mu_B.$$

Variation thermique.

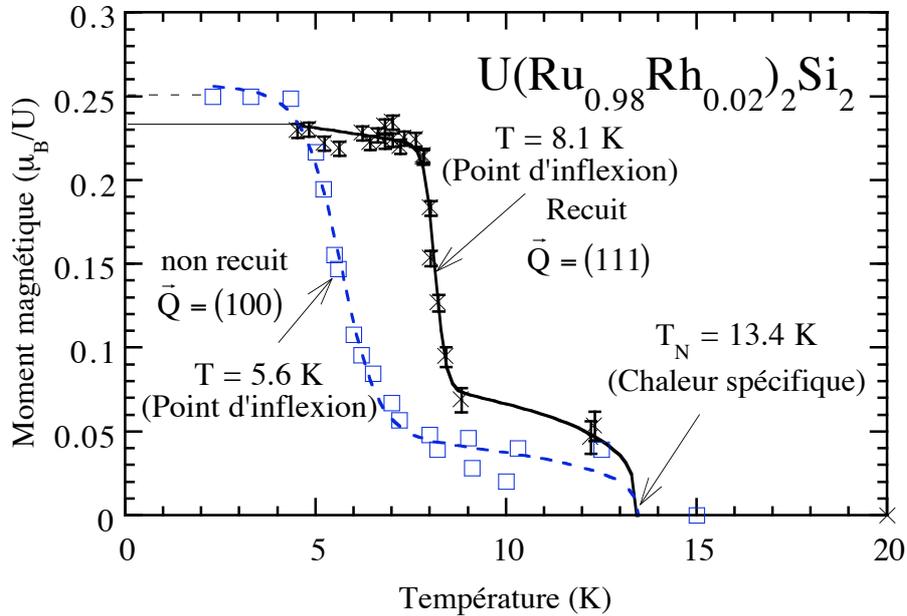


Fig. V.18 : Variation thermique du moment magnétique de l'échantillon $U(Ru_{0.98}Rh_{0.02})_2Si_2$ non recuit et recuit.

La figure V.18 représente l'évolution thermique du moment. A la température de transition T_N de 13.4 K déduite des mesures de chaleur spécifique, un faible moment apparaît qui augmente brutalement autour de 5.6 K et sature en dessous de 4 K. Les mesures de chaleur spécifique dans cet intervalle ne montrent qu'une très faible anomalie. Entre 13 K et 6 K, le moment est de l'ordre de grandeur de celui trouvé dans URu_2Si_2 ($0.03 \mu_B$), alors qu'à basse température, il est d'un ordre de grandeur plus grand.

V.C.5. Concentration x=0.02 recuit.

La même structure basse température est retrouvée dans l'échantillon recuit que dans l'échantillon non recuit $\vec{k} = (0, 0, 1)$ $\vec{m} // \vec{c}$ $m = 0.23 \mu_B / U$.

Sur la figure V.18, on peut voir aussi l'évolution thermique du moment de l'échantillon recuit. On observe un palier correspondant à une faible valeur de moment ordonné de $0.05 \mu_B$ entre T_N et 9 K puis un saut à $0.23 \mu_B$ à 8 K beaucoup plus brutal que dans l'échantillon non recuit.

V.C.6. Conclusion.

Nous avons mis en évidence par mesure de chaleur spécifique et par diffraction neutronique pour une concentration de 2%, deux transitions magnétiques. La première correspond à une anomalie dans la chaleur spécifique ressemblant à celle trouvée dans le composé pur et associée au développement d'un très petit moment. A l'inverse la deuxième transition, qui semble du premier ordre, donne un moment beaucoup plus grand et un saut de chaleur spécifique beaucoup plus petit. La valeur importante du moment à basse température suggère que l'état fondamental n'est pas un singulet.

Pour le composé pur et celui avec 2% de rhodium, à un grand saut de la chaleur spécifique est associé un petit moment dipolaire. Ce petit moment n'est certainement pas le paramètre d'ordre de la transition car il ne correspond pas à l'entropie du saut de la chaleur spécifique. La deuxième transition, pour le composé avec 2% de rhodium donne un moment presque 10 fois plus grand alors que le saut de chaleur spécifique est moins important. On peut penser que dans ce cas là, le paramètre d'ordre est le moment dipolaire.

V.D. DIFFUSION INÉLASTIQUE DE NEUTRONS SUR $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ ($x=0, 0.01, 0.02$ et 0.12).

Nous venons de voir que dans URu_2Si_2 , comme dans la première phase magnétique des solutions solides faiblement dopées en rhodium, le moment ordonné était très faible. Par contre, les mesures précédentes de diffusion inélastique de neutrons de C. Broholm ont montré une contribution magnétique dynamique traduisant de fortes fluctuations de moments. Nous avons entrepris une étude de la dynamique des moments magnétiques pour compléter les résultats de C. Broholm sur le composé pur et étudier l'effet du dopage.

Les expériences, que nous avons réalisées se sont faites sur deux spectromètres trois-axes. Sur DN1, seule une mesure de l'excitation au point antiferromagnétique a été réalisée ; l'appareil, ayant une meilleure résolution, nous a permis de voir la véritable forme de l'excitation à 2 meV (Fig. V.19). Vu le faible flux de DN1, nous n'avons pas continué sur ce spectromètre.

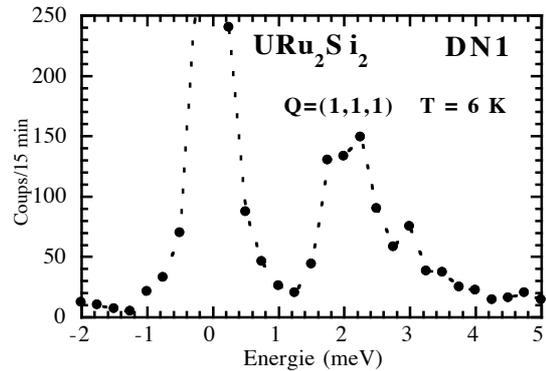


Fig. V.19 : Excitation antiferromagnétique en (1,1,1) sur DN1.

Les autres mesures ont été réalisées sur le spectromètre 2T, en mode k_f constant (énergie finale de 14.7 meV). Nous avons essayé de conserver les mêmes conditions expérimentales, mais la forme allongée suivant l'axe c de nos échantillons et les différentes orientations ($h0l$ et hhl) nous ont obligés à modifier la largeur du diaphragme ce qui changeait la résolution expérimentale (Tab. V.9).

% Rh	orientation	dates	Recuit	$\Delta E_{Bragg.}$	$\Delta E_{incoh.}$
0%	$h0l$	fev. 93	Rec.	0.20*	1.3*
0%	$h0l$	mars 94	Rec.	0.36	0.8
0%	hhl	sept. 93	Rec.	0.68	1.0
1%	hhl	dec. 93	non rec.	0.55	0.9
2%	$h0l$	mars 94	Rec.	0.40	0.9
2%	hhl	sept. 93	non rec.	0.68	1.0
2%	hhl	dec. 93	Rec.	0.55	0.9
12%	hhl	dec. 92	Rec.	0.34	0.9

Tab. V.9 : Largeurs des résolutions expérimentales (en meV).

* collimation de 15' en pile au lieu de 45'.

Ces mesures ont consisté en la détermination des courbes de dispersion $\omega(\vec{q})$ pour \vec{q} selon les directions $(0\ 0\ \xi)$, $(\xi\ 0\ 0)$ et $(1.4+\xi, 0, 5\xi)$, accessibles si le cristal est orienté avec la direction $[010]$ verticale et $(\xi\ \xi\ 0)$, $(1.4+\xi, 1.4+\xi, 1-5\xi)$ et $(1.5, 1.5, \xi)$, accessibles si l'axe $[1\bar{1}0]$ est l'axe vertical. Ces directions correspondent à des directions simples à la surface de Brillouin (Fig. V.20, 21 et 23). Elles contiennent les points (001) antiferromagnétique et $(1/2, 1/2, 1/2)$ qui correspond à l'ordre magnétique pour les solutions dont le dopage est supérieur à 10%.

Pour décrire la forme de raies des excitations, nous avons utilisé les deux formules développées dans le chapitre II, c'est-à-dire pour les excitations bien définies un oscillateur et pour les excitations larges ou suramorties une lorentzienne centrée à énergie nulle. Lors de ces ajustements, nous avons toujours utilisé les excitations magnétiques corrigées du facteur de Bose, bien que cela n'apparaisse de façon explicite sur les courbes.

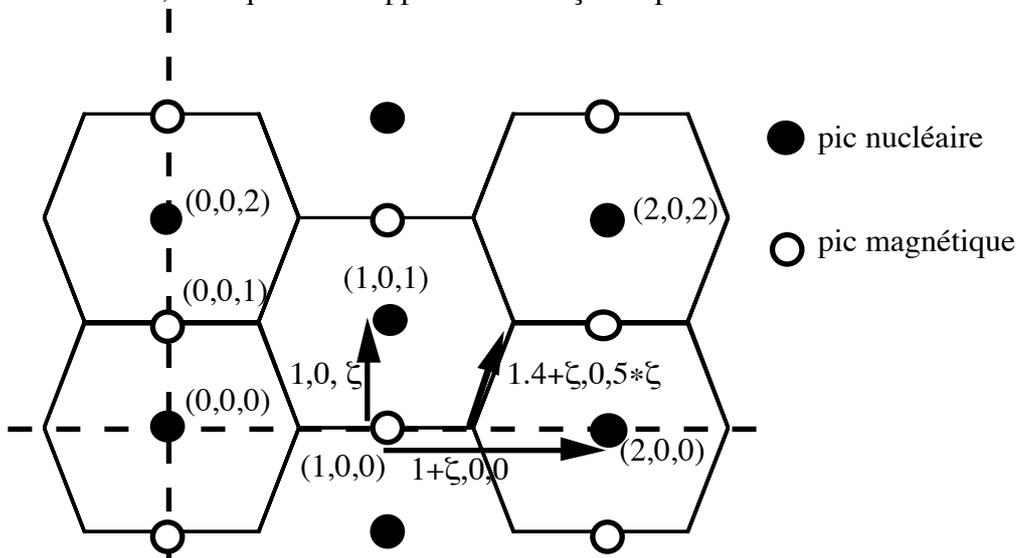


Fig. V.20 : Zone de Brillouin explorée lorsque l'axe vertical est $[001]$.

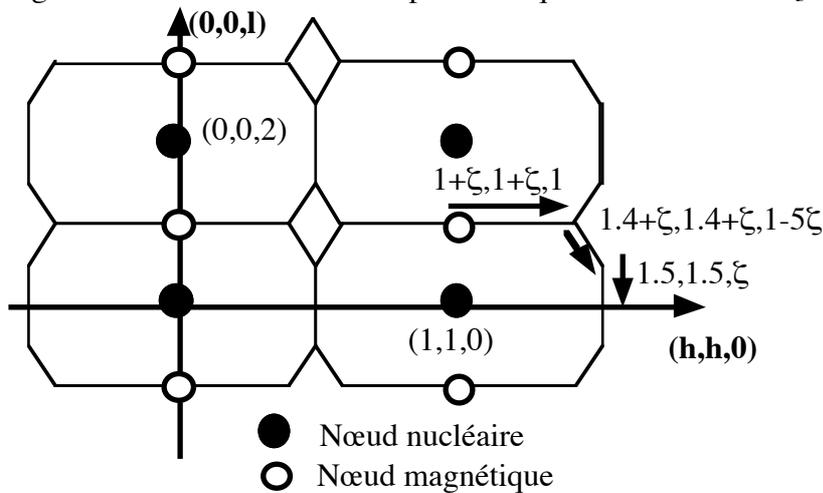
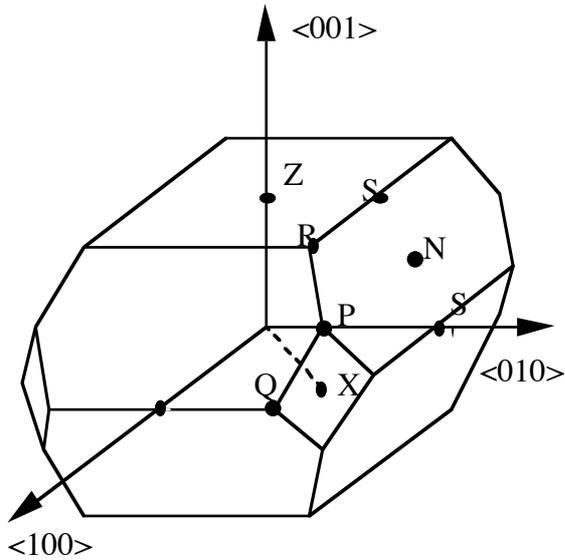


Fig. V.21 : Zone de Brillouin explorée lorsque l'axe vertical est $[1\bar{1}0]$.



$$\begin{aligned}
 Z &= [001], & P &= [1/2, 1/2, 1/2], \\
 X &= [1/2, 1/2, 0], & N &= [1/2, 0, 1/2], \\
 S &= [1/2(1 + a^2/c^2), 0, 0], \\
 R &= [1/2(1 - a^2/c^2), 1/2(1 - a^2/c^2), 1], \\
 Q &= [1/2(1 + a^2/c^2), 1/2(1 - a^2/c^2), 0]
 \end{aligned}$$

Fig. V.22 : Zone de Brillouin de URu₂Si₂.

V.D.1. Concentration x=0.

Plan h0l.

Cette mesure avait déjà été effectuée par C. Broholm et al. [C. Broholm et al. (1991)]: nous en confirmons en partie les résultats.

Comme illustré dans la figure V.23, seules des excitations magnétiques longitudinales, c'est à dire qui correspondent à des fluctuations magnétiques dans la direction du moment statique (axe *c*) sont observées. Ceci prouve que ces excitations magnétiques ne sont pas des magnons classiques (excitations transversales). D'autre part, on distingue deux contributions, l'une à basse énergie et relativement bien définie et l'autre à plus haute énergie et plus larges.

Les excitations bien définies.

Nous avons réalisé des scans en énergie de ces excitations à basse température à différentes valeurs en \vec{Q} . Les courbes de dispersion associées sont reproduites sur la figure V.24. Nous constatons que le point (1,0,0) qui est le point antiferromagnétique de la deuxième zone de Brillouin correspond bien à un minimum en énergie de ces excitations.

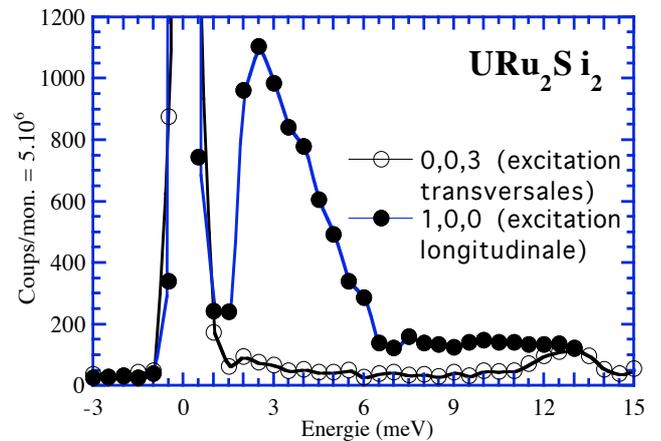
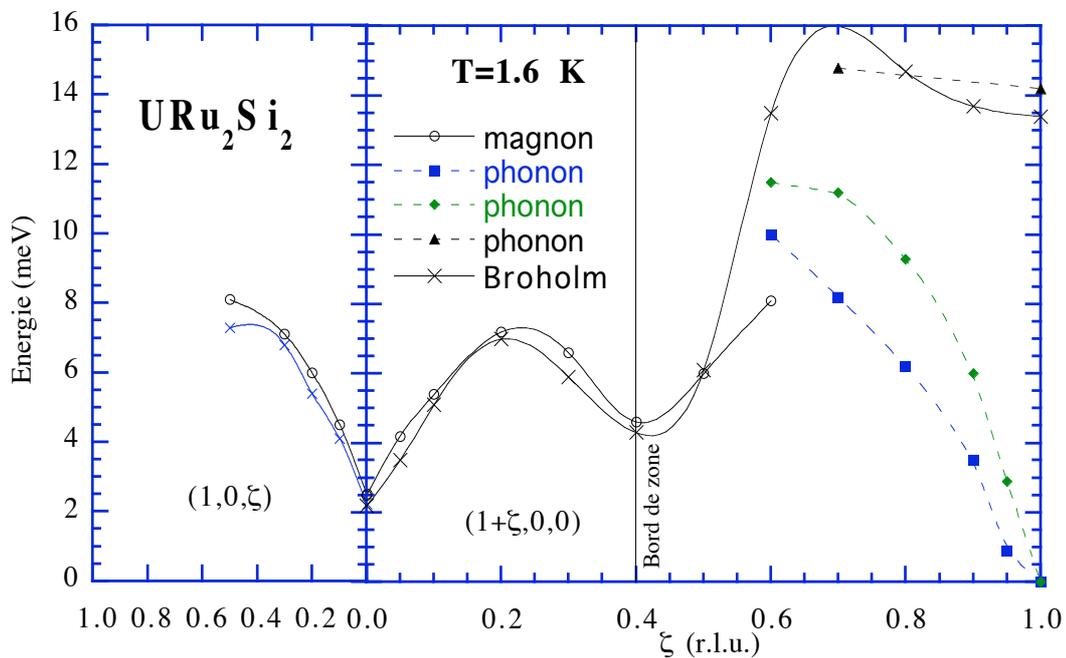


Fig. V.21. Comparaison des balayages transverses et longitudinaux. En (0,0,3) on ne peut observer que les modes transversaux, et en (1,1,1), un mode transversal et d'un mode longitudinal.

Il y a un second minimum en $(1.4,0,0)$ sur une arête de la zone de Brillouin (voir Fig. V.20 et 24.a). Nos résultats ne diffèrent de ceux de C. Broholm qu'au-delà de $(1.6,0,0)$. Nous n'arrivons plus à définir une excitation magnétique plus loin que cette limite, tandis que C. Broholm la suit jusqu'au pic nucléaire. Pour ces vecteurs d'ondes et ces énergies les branches acoustiques puis optiques des phonons apparaissent (ces mesures ont été confirmées sur le composé dopé à 2% de rhodium en réalisant des expériences à plus grand vecteur \vec{Q}). Sur la figure V.24.a, on voit 2 branches de phonons acoustiques, l'une est longitudinale et l'autre correspond à un mode transverse observé du fait de la faible résolution de l'expérience.

a)



b)

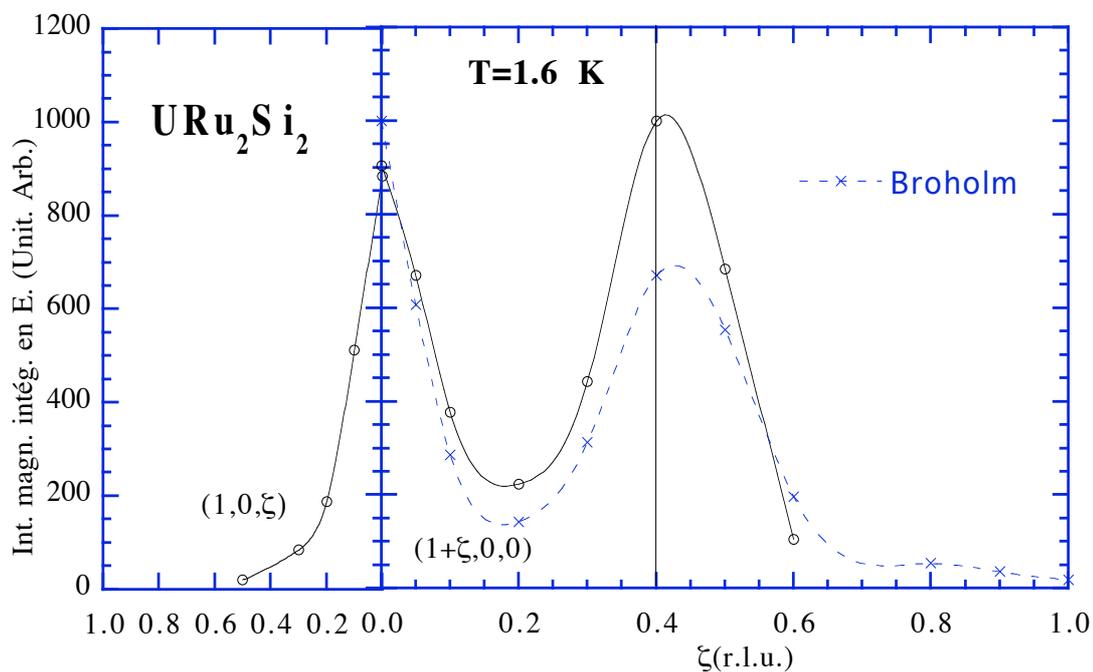


Fig. V.24 : a) courbe de dispersion et b) intensité intégrée pour URu_2Si_2 .

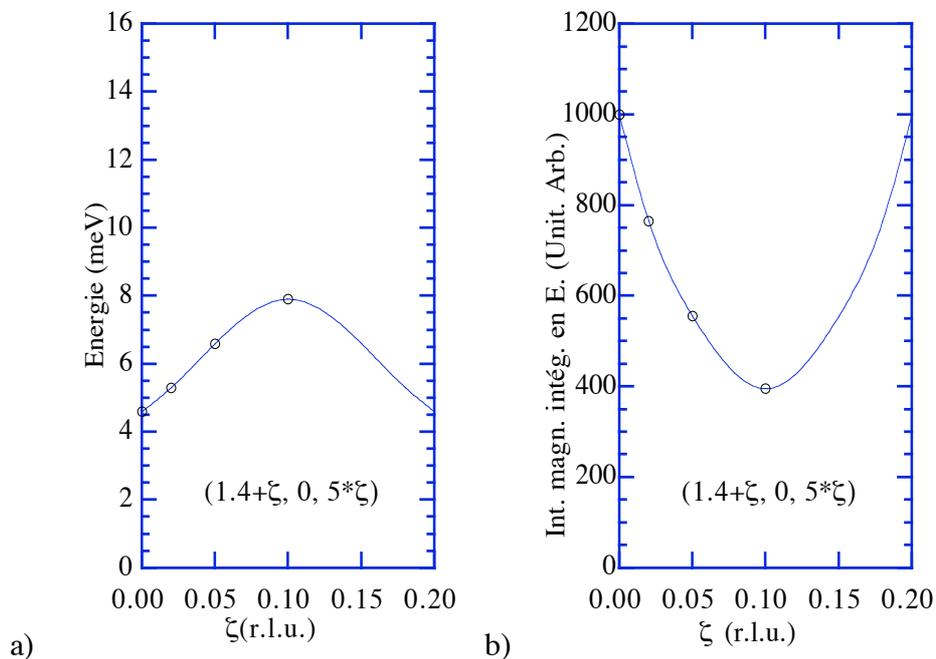


Fig. V.25 : a) courbe de dispersion et b) intensité intégrée pour URu_2Si_2 .

Pour la direction $(1.4+\zeta, 0, 5*\zeta)$ (Fig. V.20 & V.25.a), qui est en bordure de zone de Brillouin, le point $(1.4, 0, 0)$ est aussi un minimum.

Nous avons calculé les intensités intégrées des pics que nous avons mesurés sur les scans en énergie (Fig. V. 24.b et 25.b). Cette intensité n'a pas une grande précision : en effet pour la calculer exactement il faut connaître parfaitement l'ellipsoïde de résolution et faire une convolution à 4 dimensions. Par contre, nous avons corrigé les intensités par le facteur $1 - \tilde{Q}_z^2$, coefficient défini dans le chapitre 2.

Nous voyons que les intensités des excitations sont du même ordre de grandeur aux deux minima $Q=(100)$ et $Q=(1.4,0,0)$ de la courbe de dispersion. A partir de ces points, l'intensité intégrée diminue vite.

Evolution thermique de ces 2 pics.

Le pic inélastique en $(1,0,0)$ ne varie pas en dessous de T_N : son énergie et sa largeur restent constants (Fig. V.26 et 27). Son intensité diminue vite à T_N . Au-dessus de T_N , le pic devient totalement quasi-élastique puis disparaît vers 20-25 K. Ce comportement est différent de celui du pic en $(1.4,0,0)$.

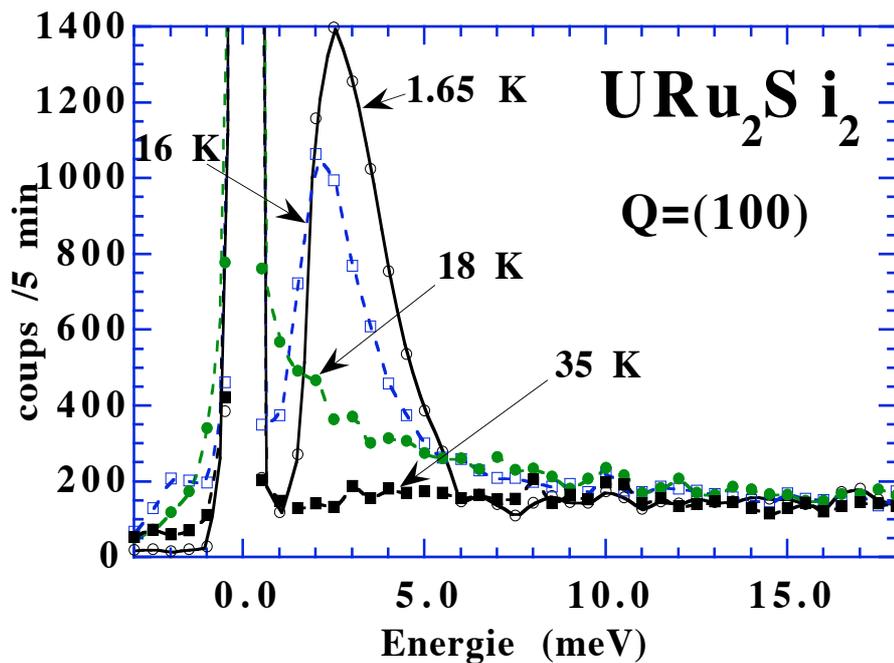


Fig. V.26 : Evolution des scan en $(1,0,0)$ avec la température.

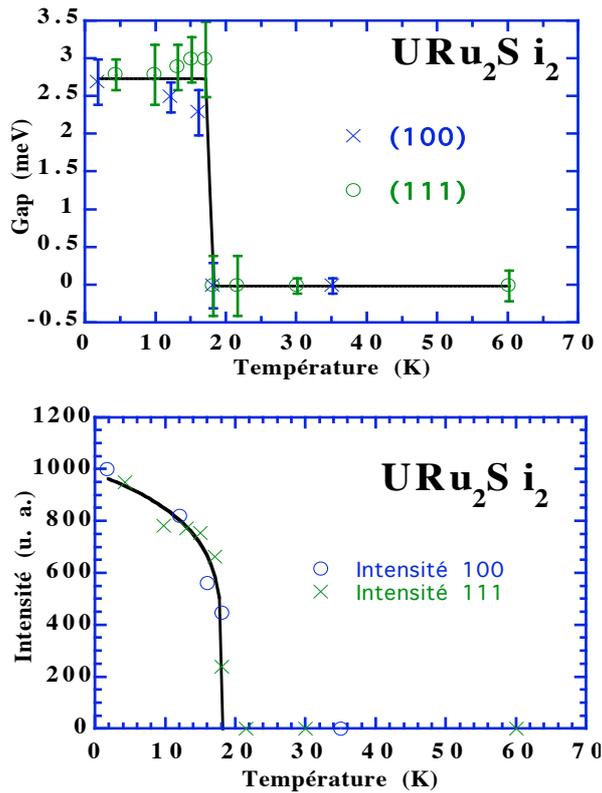


Fig. V.27 : Evolution du gap et de l'intensité en fonction de la température.

Le pic en (1.4,0,0) comme celui en (100) est indépendant de la température en dessous de T_N (Fig. V.28). Au-dessus de T_N , l'excitation reste inélastique bien que fortement élargie. A 35 K, il reste encore un signal, mais il est tellement large qu'il est difficile de dire s'il est inélastique ou quasi-élastique. Ce comportement au-dessus de T_N est à comparer avec les résultats de U. Walter [U. Walter (1986)]. Par la technique de temps de vol sur un échantillon polycristallin, ils avaient conclu à la coexistence d'excitations inélastiques et quasi-élastiques au-dessus de T_N . A 50 K, un signal magnétique totalement quasi-élastique était toujours présent.

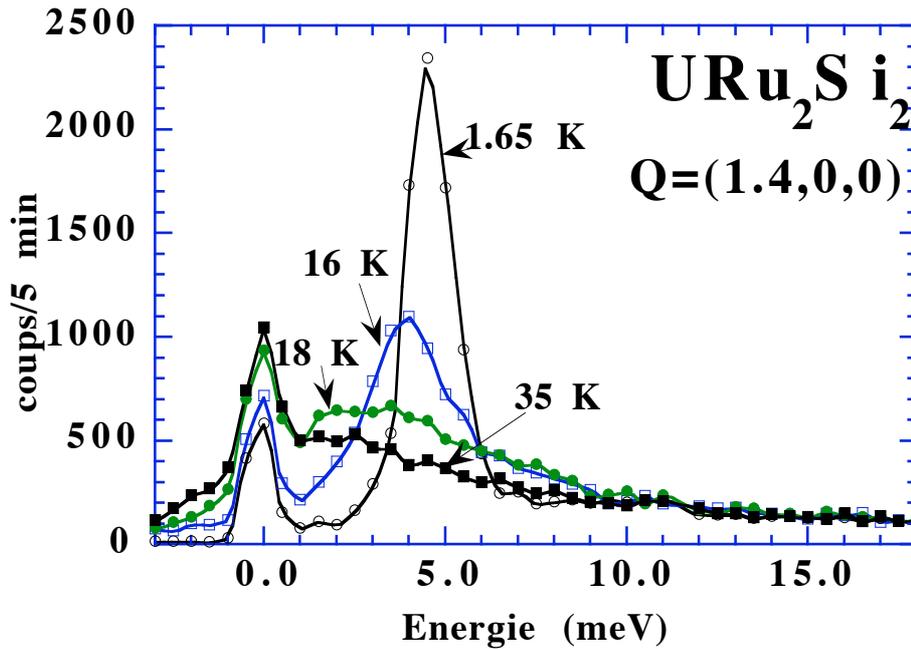


Fig. V.28 : Evolution avec la température des scans au pic (1.4,0,0).

Les excitations de hautes énergies

La figure V.28 montre une carte d'intensité dans le plan (E,q) établi par la juxtaposition de 11 scans $(1+\zeta,0,0)$, ζ allant de 1 à 2, pour des énergies de -3 à 13 meV. Pour ζ entre 0 et 0.4, on voit très nettement les excitations bien définies ainsi que leur dispersion et le gap pour les petites valeurs de ζ . Pour ζ autour de 1, les branches de phonons donnent une forte intensité alors que l'on ne voit plus aucun signal magnétique. Si on compare les excitations au-dessus et en dessous des excitations bien définies ($0 < \zeta < 0.4$), on voit que l'intensité est pratiquement nulle en dessous, cela correspond au gap, et qu'il existe un signal très large au-dessus. Un scan en \bar{Q} réalisé à une énergie de 13 meV suivant $(1+\zeta,0,0)$ (Fig.V.29) montre que L'intensité décroît quand ξ augmente de façon similaire au carré du facteur de forme, avec une perte de signal en centre de zone, ce qui semble prouver que le signal est magnétique. Par contre ce signal apparaît indépendant en fonction de la température (Fig. V.26 et 27) ce qui semble contredire cette hypothèse sauf si l'on suppose qu'il peut y avoir compensation de l'excitation magnétique, qui doit diminuer avec la température, par un autre processus (multi-phonon par exemple) qui doit augmenter avec la température. Seule une expérience de diffusion inélastique par des neutrons polarisés pourrait le vérifier.

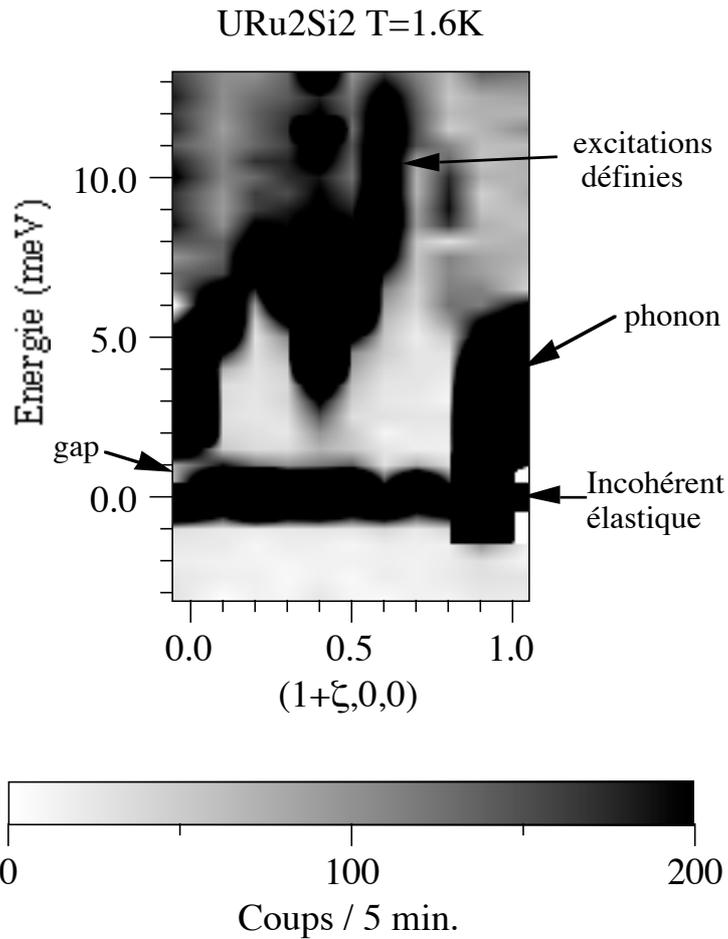


Fig. V.29 : Carte d'intensité dans le plan (E, q) suivant la direction $(1+\zeta, 0, 0)$.

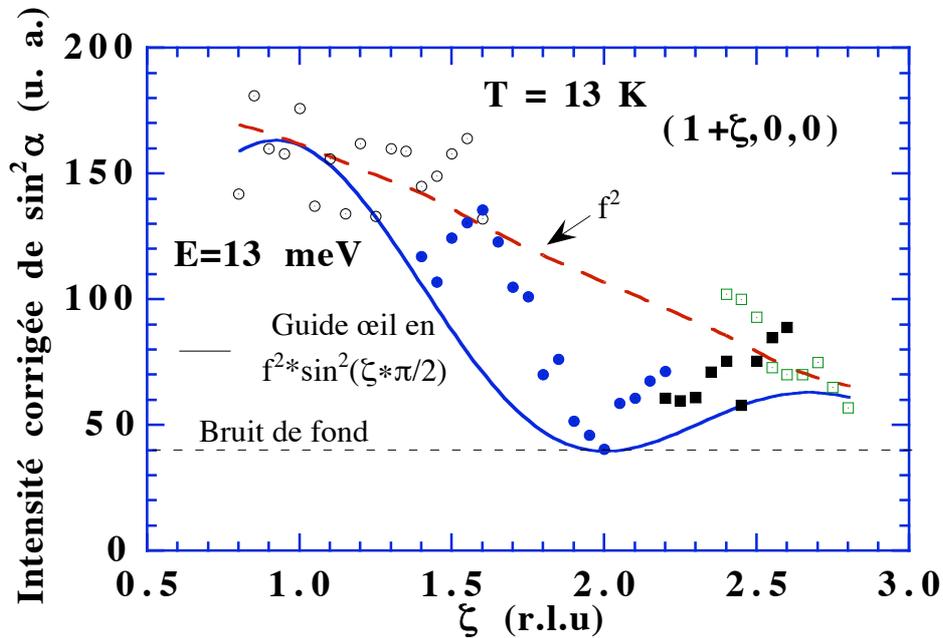


Fig. V.30 : Dépendance en Q de l'intensité observée à $E_n = 13 \text{ meV}$ comparée au carré de l'intensité de facteur de forme $f(U^{3+})$ (ligne pointillée). Les symboles différents correspondent à différentes configurations expérimentales.

Plan *hhl*.

Les excitations définies.

Comme précédemment, nous avons étudié l'évolution en fonction de \bar{Q} des excitations à basse température. La figure V.31.a représente les courbes de dispersion et la figure 31.b l'intensité intégrée du pic de diffusion.

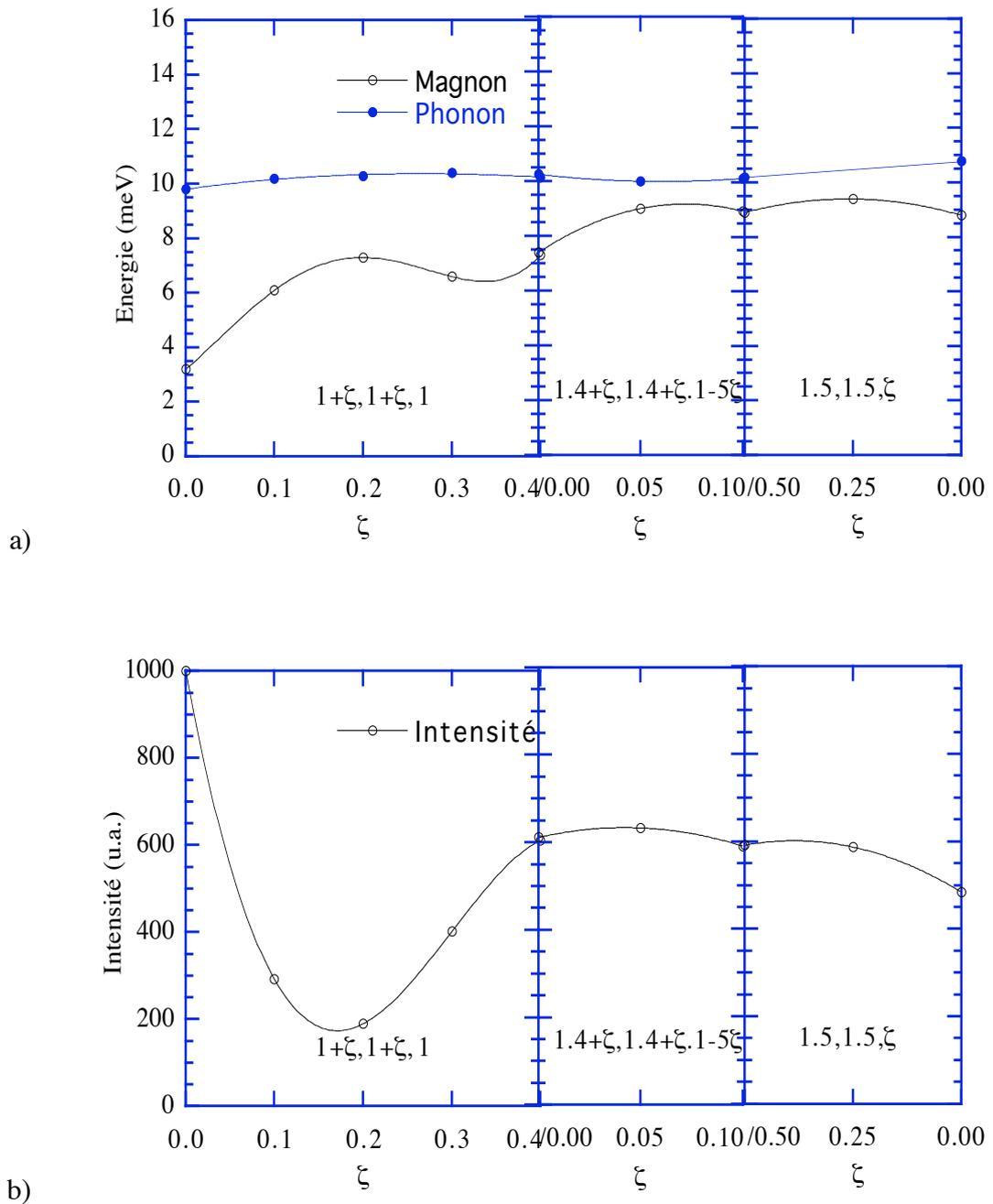


Fig. V.31 : a) dispersion, b) intensité magnétique intégrée de URu_2Si_2 .

On remarque un deuxième minimum de la courbe de dispersion en $\vec{Q} = (1.3, 1.3, 1)$. Ce point est à la même distance du point antiferromagnétique $(1, 0, 0)$ que le point $(1.4, 0, 0)$, ce qui semble indiquer que ces minima se trouvent sur un anneau centré autour du point $(1, 0, 0)$. Par contre l'intensité en $\vec{Q} = (1.3, 1.3, 1)$ ne correspond plus à un maximum comme pour le point $\vec{Q} = (1.4, 0, 0)$: elle augmente jusqu'au point $(1.4, 1.4, 1)$ puis reste pratiquement constante entre $(1.4, 1.4, 1)$ et $(1.5, 1.5, 0.5)$. Nous avons aussi tracé la première courbe de dispersion de phonons ; celle-ci est très proche des excitations magnétiques et reste autour d'une position de 10 meV.

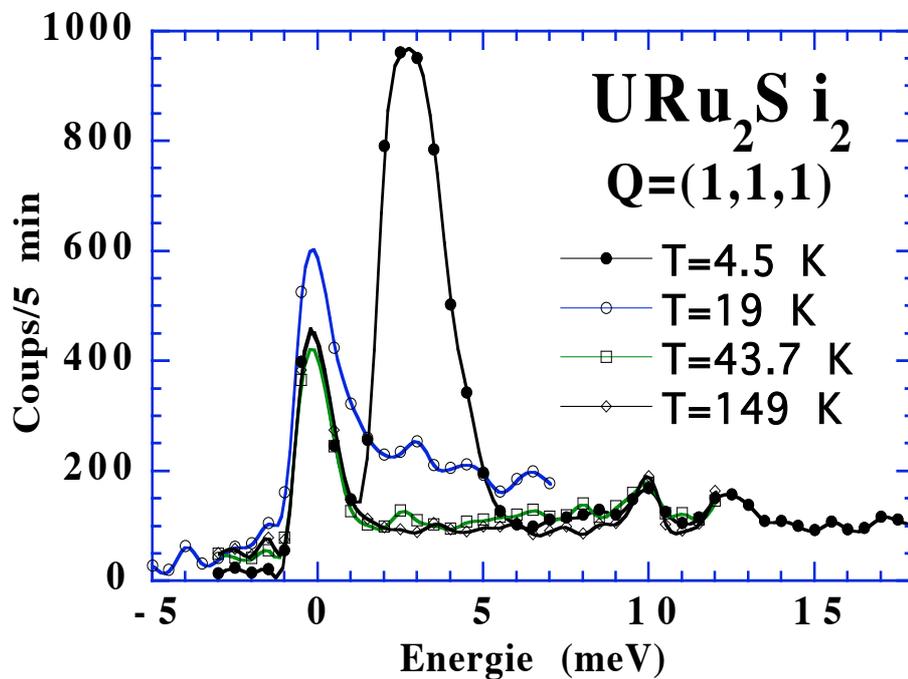


Fig. V.32 : Evolution thermique des scans en énergie au point $(1,1,1)$.

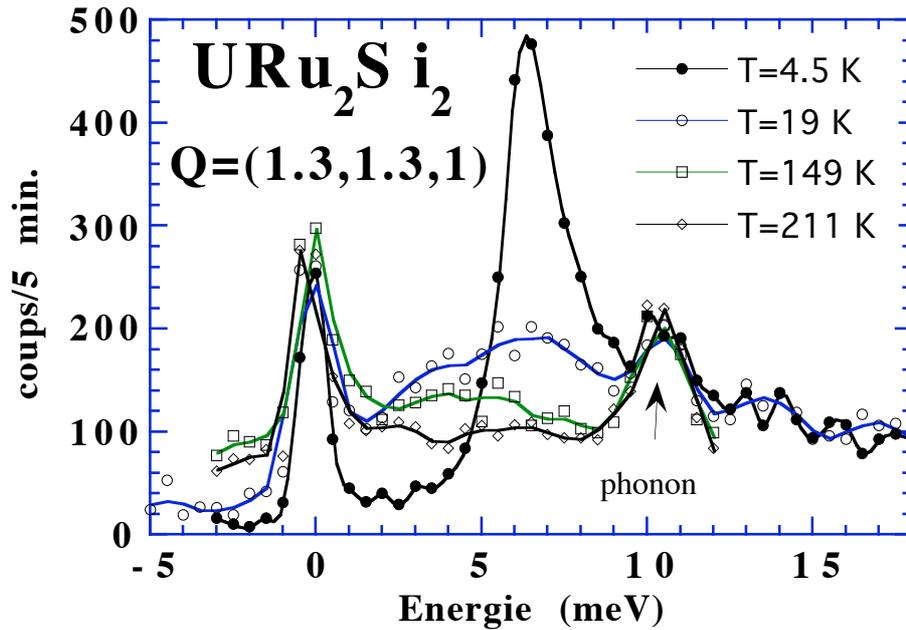


Fig. V.33 : Evolution thermique des scans en énergie au point (1.3,1.3,1).

Nous avons ensuite étudié en fonction de la température la diffusion au point (1,1,1) qui est l'équivalent de (1,0,0), ainsi qu'aux points (1.3,1.3,1) et (1.5,1.5,0.5). Les mesures en (1,1,1) ont confirmé celles en (1,0,0), c'est-à-dire la disparition du gap à T_N et de tout signal magnétique au-dessus de 35 K (Fig. V.32).

Les deux séries de scans en (1.3,1.3,1) et (1.5,1.5,0.5) ressemblent fortement à celle en (1.4,0,0) : intensités des excitations bien définies en dessous de T_N , tandis qu'au-dessus de T_N , le signal s'amortit peu à peu (Fig. V.33 et V.34). A 150 K, il semble qu'il y ait encore un signal magnétique, certainement le signal quasi-élastique que voyait Walter [Walter et al. (1986)] à 50 K.

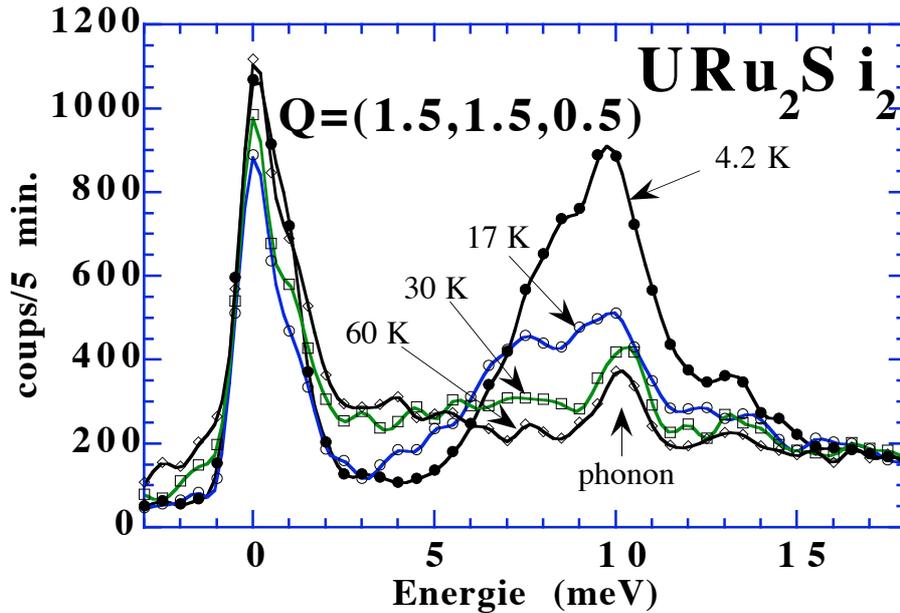
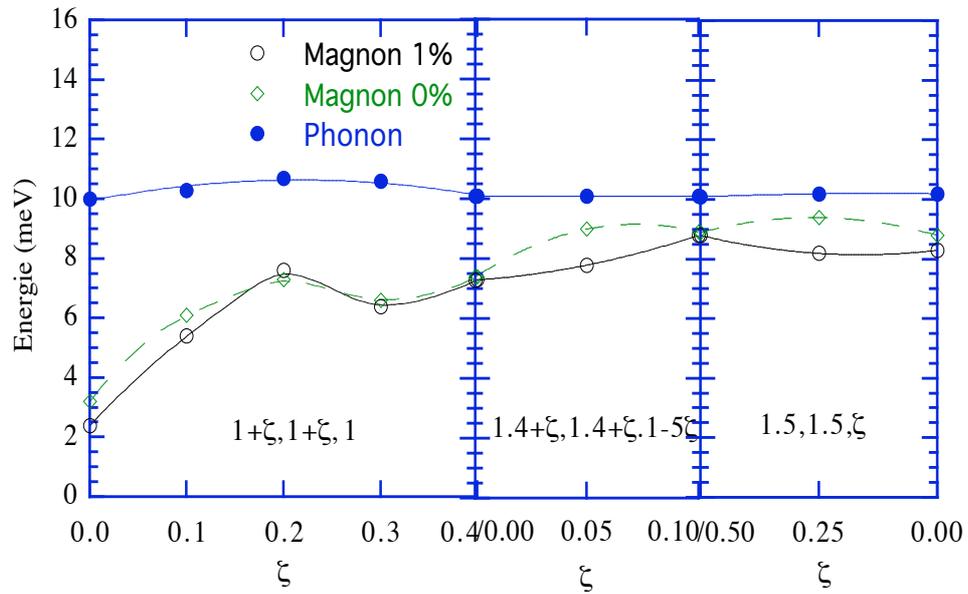


Fig. V.34 : Evolution thermique des scans en énergie au point (1.5,1.5,0.5)

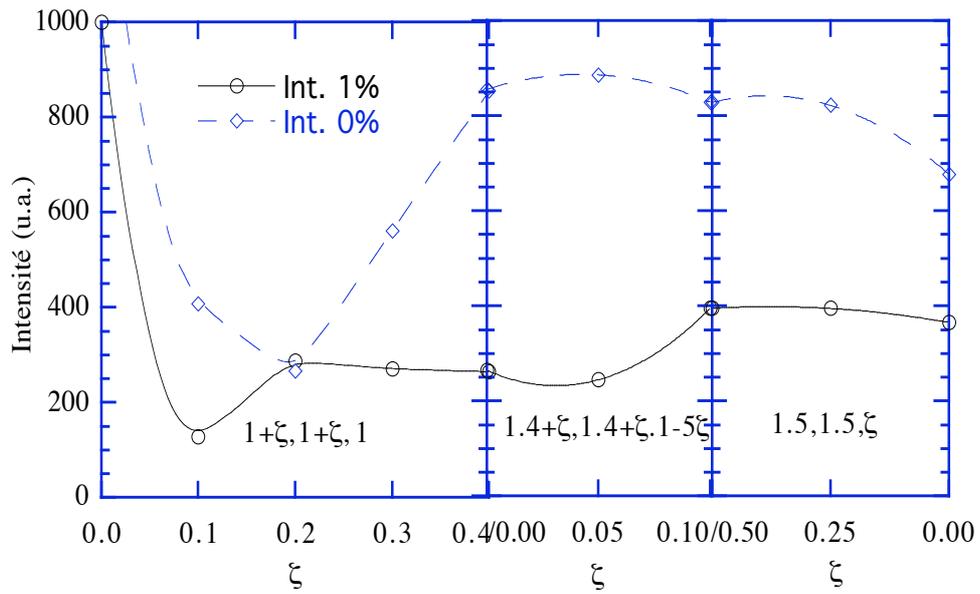
V.D.2. Concentration $x=0.01$.

Cette mesure s'est faite uniquement selon la direction hhl .

La courbe de dispersion magnétique est similaire à celle du composé pur (Fig. V.35). Les intensités des excitations magnétiques aux points (1.4,1.4,1) et (3/2,3/2,1/2) sont deux fois plus faibles dans le composé dopé que dans le composé pur (Fig. V.35). L'évolution des pics (1,1,1) et (1.3,1.3,1) avec la température (Fig. V.36 & V.37) est sensiblement la même que dans le composé pur, au changement de T_N près. En (1,1,1) l'excitation bien définie en dessous de T_N devient quasi-élastique au-dessus et disparaît très vite à haute température. En (1.3,1.3,1), le signal inélastique bien défini en dessous de T_N s'amortit fortement au-dessus et persiste jusqu'à des températures assez élevées. La comparaison des scans en énergie du composé pur et du composé dopé à 1% ne montre qu'un léger amollissement et une faible perte d'intensité (Fig. V.38).



a)



b)

Fig. V.35 : Comparaison de la dispersion (a) et de l'intensité magnétique (b) du composé pur et du composé dopé à 1% de rhodium. Les intensités ont été normalisées par comparaison avec celle d'un phonon pour être comparées.

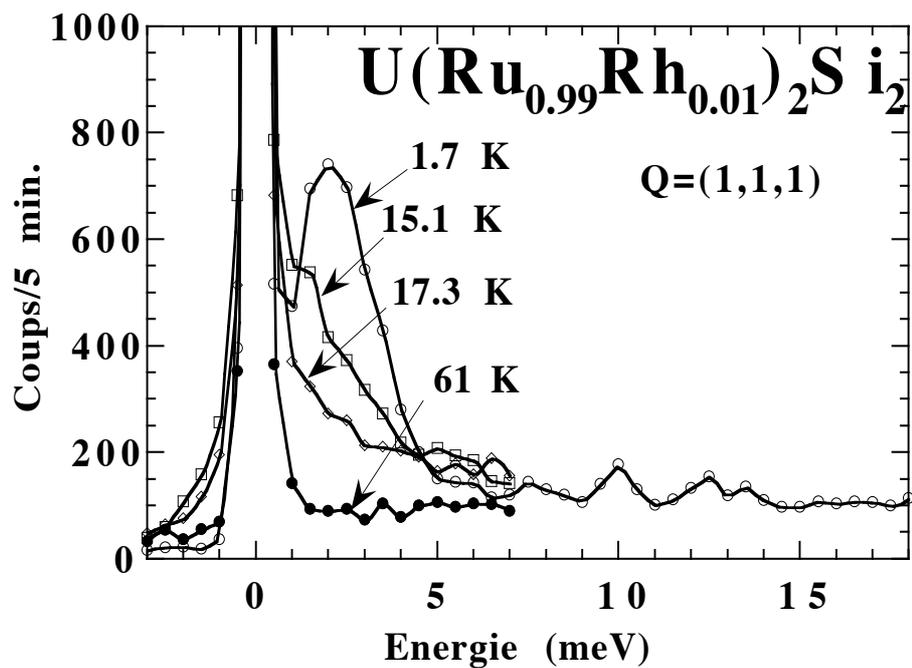


Fig. V.36 : Evolution thermique des scans en énergie au point (1,1,1).

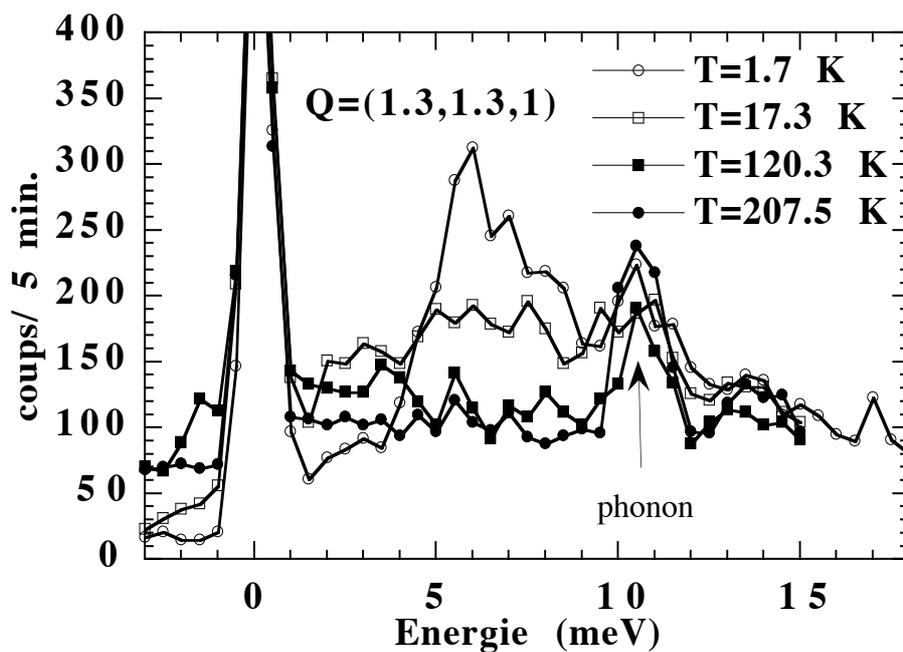


Fig. V.37 : Evolution thermique des scans en énergie au point (1.3,1.3,1).

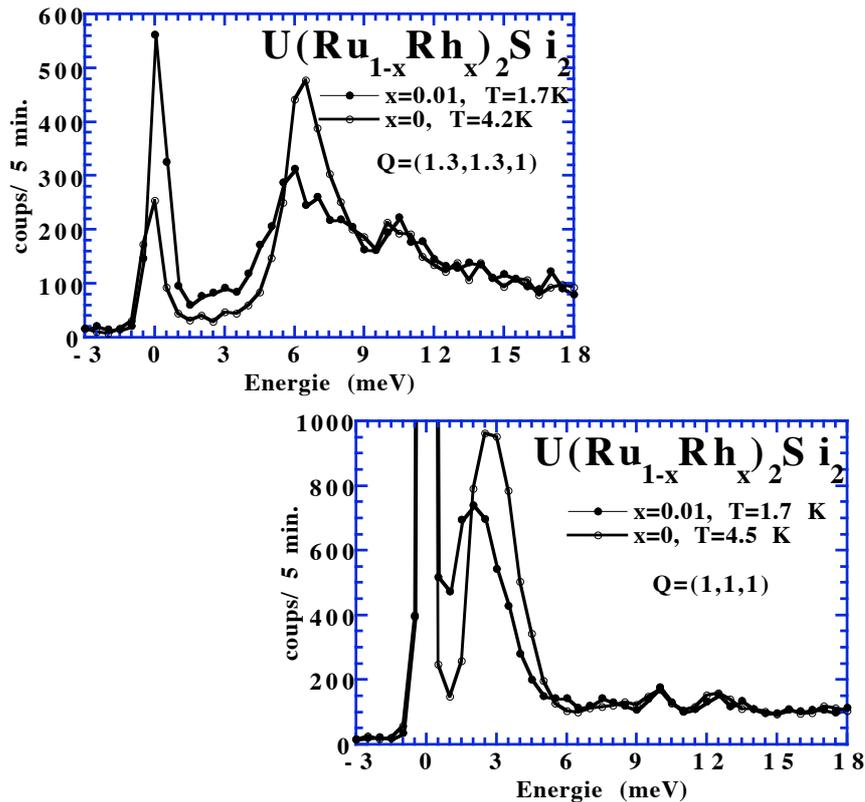


Fig. V.38 : Comparaison des intensités des deux minima dans le composé pur et le composé dopé à 1% de rhodium. La différence de température n'est pas significative.

V.D.3. Concentration $x=0.02$.

Plan *hhl*.

Nous avons réalisé deux expériences, la première sur l'échantillon non-recuit, la seconde sur l'échantillon après recuit, en effet pour cette composition de 2% le recuit comme nous l'avons vu précédemment, influe fortement sur le comportement de ce composé.

Comme pour le composé pur, les excitations magnétiques sont uniquement longitudinales car elles n'existent pas en (003) (Fig. V.39). Nous avons déterminé la dispersion des excitations magnétiques (Fig. V.40). Cette mesure s'est avérée plus difficile que pour les concentrations précédentes, les excitations s'étant beaucoup amorties et leurs intensités ayant fortement diminué. Si on compare la dispersion à celle du composé pur, on voit de nettes différences à basse température au point antiferromagnétique (1,1,1) où les excitations ont une énergie plus grande (elle passe de 3 meV pour le composé pur à 4.5 meV pour le composé avec 2% de rhodium), tandis qu'au point (1.5,1.5,0.5) l'énergie de l'excitation a diminué de 9 à 7 meV. Ceci montre que la phase de vecteur d'onde ($k=1/2, 1/2, 1/2$), qui devient stable pour $x > 0.1$, tend à être favorisée lorsque l'on augmente la concentration en rhodium.

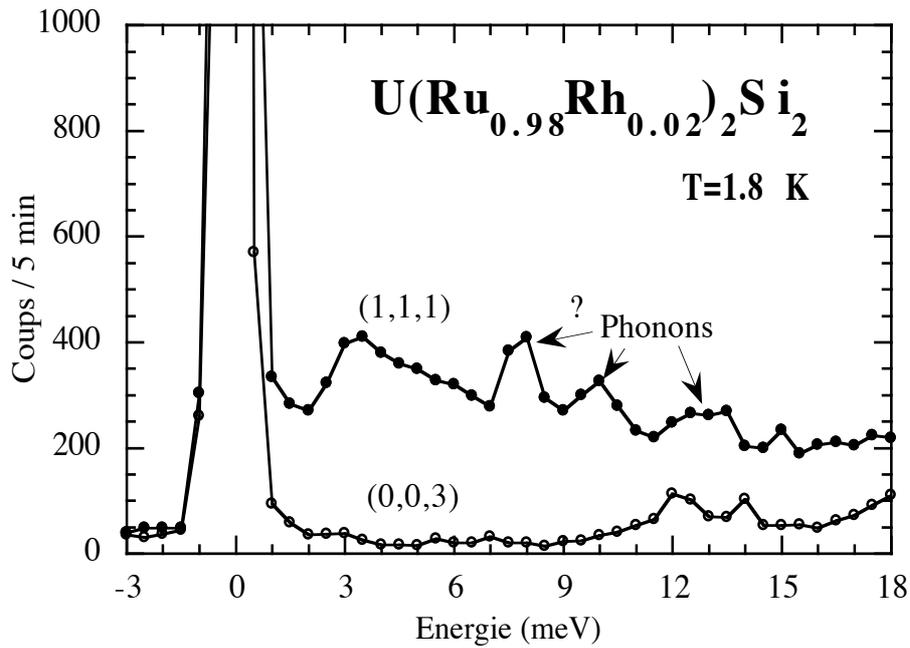


Fig. V.39 : Comparaison des excitations transversales et longitudinales. En (0,0,3) on ne peut observer que les modes transversaux, en (1,1,1) un mode transversal et d'un mode longitudinal.

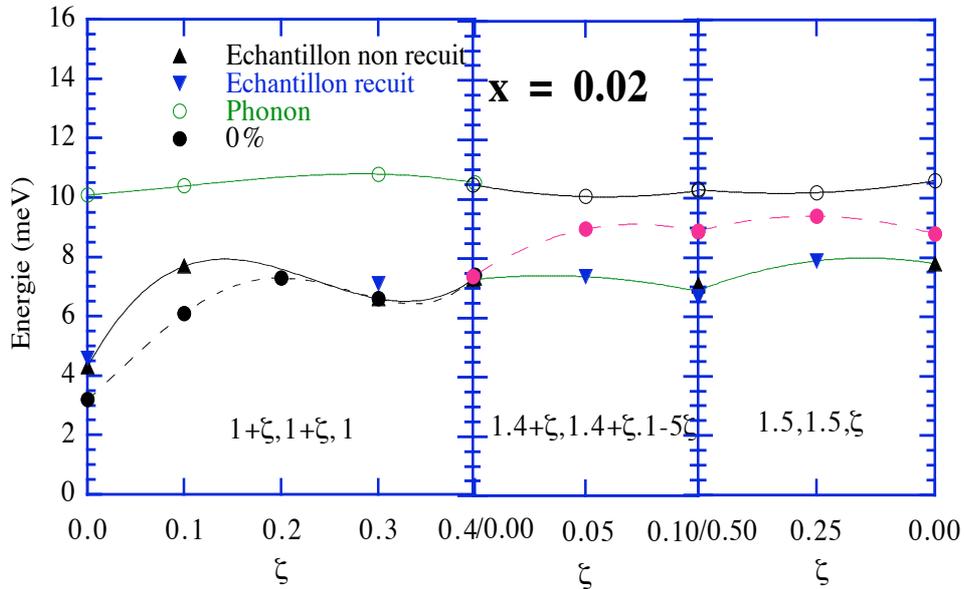


Fig. V.40 : Comparaison des courbes de dispersion entre le composé dopé de 2 % de rhodium avant (\blacktriangle) et après recuit (\blacktriangledown) et le composé pur (\bullet). La première branche de phonons est aussi indiquée (\circ).

L'évolution avec la température des pics en (1,1,1) et (1.3,1.3,1).

A basse température, bien que ces pics soient les plus intenses, il est très difficile de définir les excitations tellement elles sont amorties (Fig V.41 & 42). Ces deux pics montrent nettement une augmentation de leur intensité et un déplacement vers les basses énergies lorsque la température croît et que l'on dépasse 8 K (température correspondant

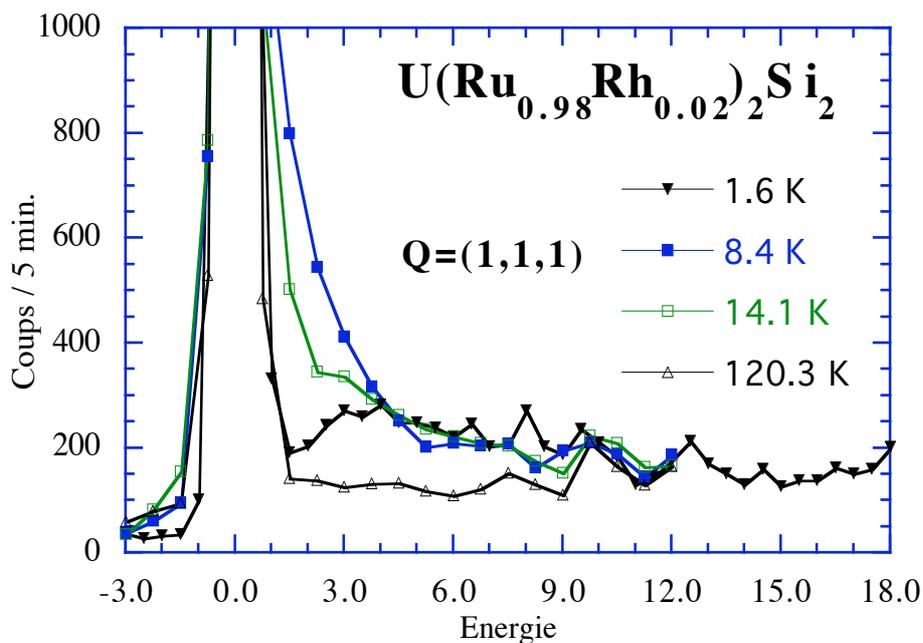


Fig. V.41 : Evolution thermique des scans en énergie au point (1,1,1).

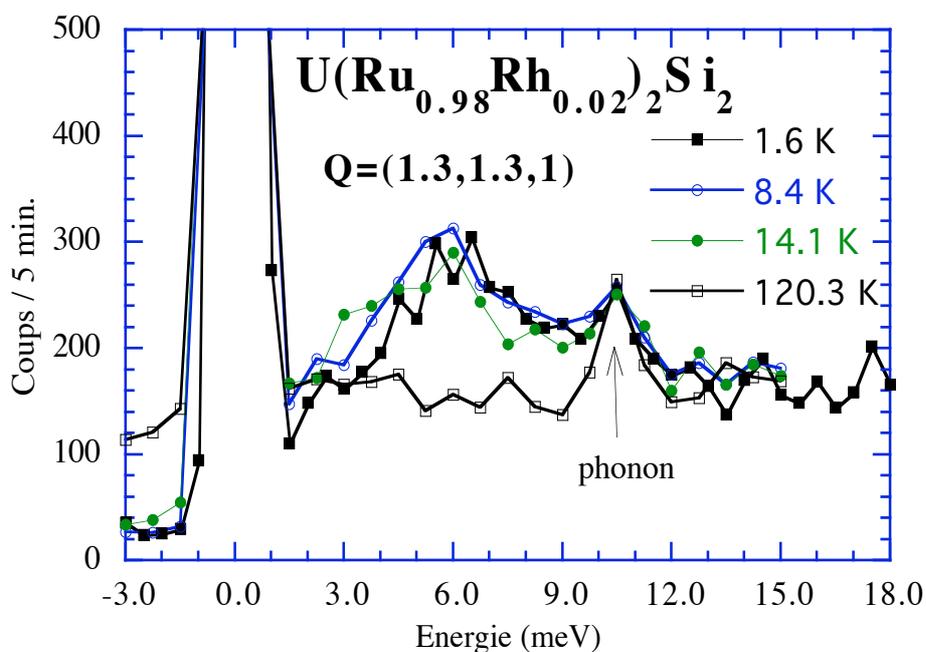


Fig. V.42 : Evolution thermique des scans en énergie au point (1.3,1.3,1).

à la croissance du moment magnétique ordonné). Cette augmentation est plus marquée au point (1,1,1) où l'excitation est très proche du pic élastique. On pourrait expliquer cette augmentation d'intensité par un transfert du moment ordonné dans les excitations magnétiques. Au-dessus de $T_N = 13.4$ K, le signal devient quasi-élastique et disparaît totalement à 120 K. Pour le pic en (1.3,1.3,1), le signal est bien inélastique mais très élargi et l'on ne constate des faibles changements qu'en dessous de 5 meV à la transition magnétique T_N . Il semble aussi que le signal magnétique inélastique à haute température disparaissent plus vite que dans le composé pur (à 120 K on ne détecte plus de signal, mais le bruit de fond est toujours très fort et peut contenir une contribution magnétique très large).

Nous avons suivi le gap en fonction de la température pour les composés non recuit et recuit au point antiferromagnétique (Fig. V.43). Son évolution est plus compliquée que dans le composé pur. A basse température, il se situe autour de 4 meV, lorsque l'on chauffe et que l'on passe la seconde transition magnétique (6 K pour l'échantillon non recuit et 8 K pour le recuit), il diminue pour atteindre à une valeur d'environ 2 meV. Si l'on continue à chauffer, le gap disparaît à T_N comme pour l'échantillon pur. La diminution de la valeur du gap antiferromagnétique à 8 K semble corrélée à une augmentation de l'intensité des fluctuations.

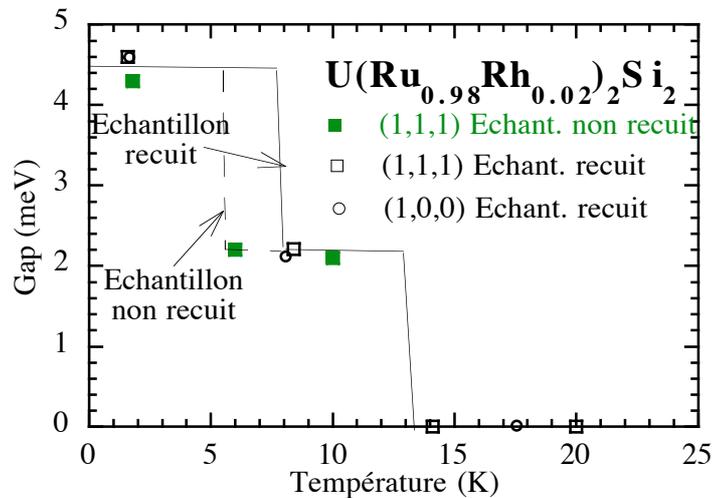


Fig. V.43 : Evolution du gap antiferromagnétique avec la température.

Plan $h0l$.

Nous n'avons réalisé cette expérience qu'avec l'échantillon recuit. A basse température, les excitations magnétiques ne sont observées qu'autour du point antiferromagnétique et du point $Q = (1.4,0,0)$. Ces excitations ont une énergie supérieure à celles du composé pur et elles sont donc plus proches des bandes acoustiques de phonon. La non observation d'une partie de la courbe de dispersion peut être due soit à une trop faible intensité du signal soit

à un déplacement vers les plus hautes énergies et l'impossibilité de dissocier ces excitations de celles des phonons (Fig. V.44).

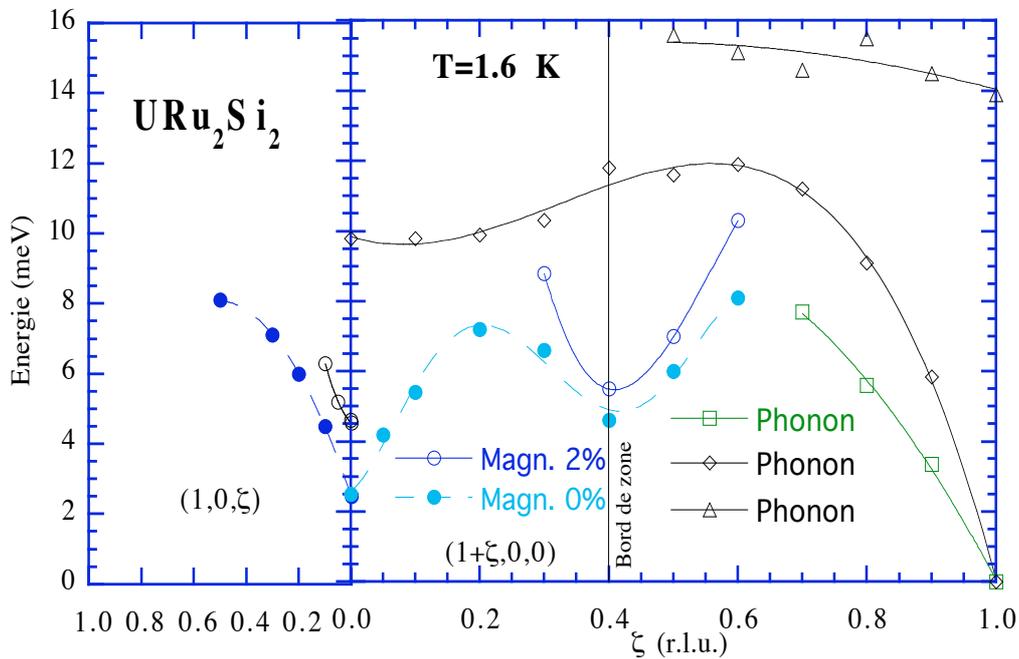


Fig. V.44 : Comparaison de la courbe de dispersion du composé avec 2% de rhodium et du composé pur.

Pour déterminer les branches de phonons, nous les avons étudiées à des plus grands vecteurs de diffusion. En effet, leur intensité étant proportionnelle à Q^2 (multipliée par le facteur de structure du phonon), il a été possible de multiplier par un facteur 9 l'intensité en travaillant autour du point (3,0,0). Les courbes de dispersion ainsi obtenues ont été rapportées dans la zone de Brillouin de la figure V.44. Ces branches de phonons gênent la mesure du signal magnétique de faible intensité pour Q supérieur à (1.6,0,0). Ceci est certainement valable aussi pour le composé pur.

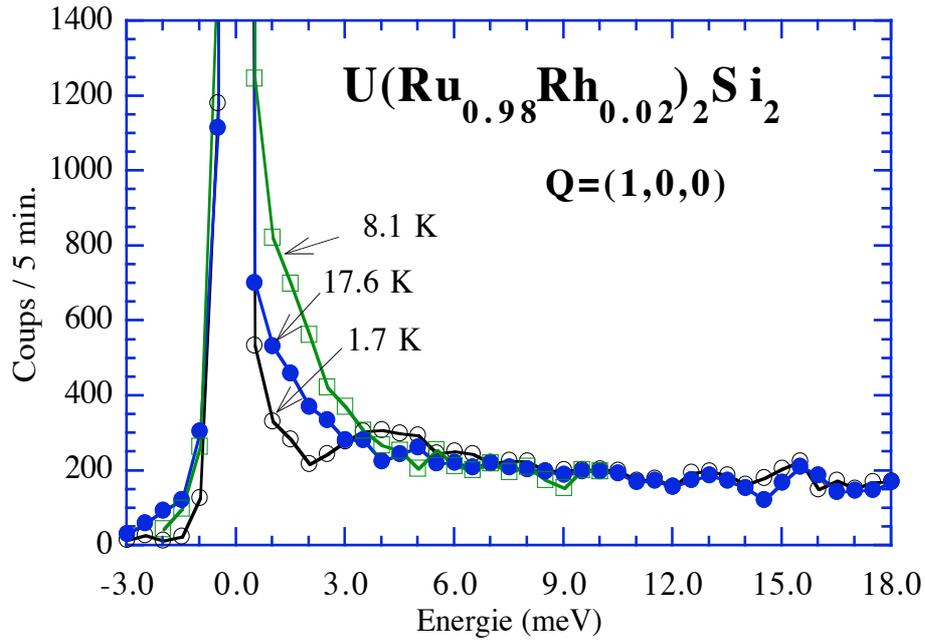


Fig. V.45 : Evolution thermique des scans en énergie au point (1,0,0)

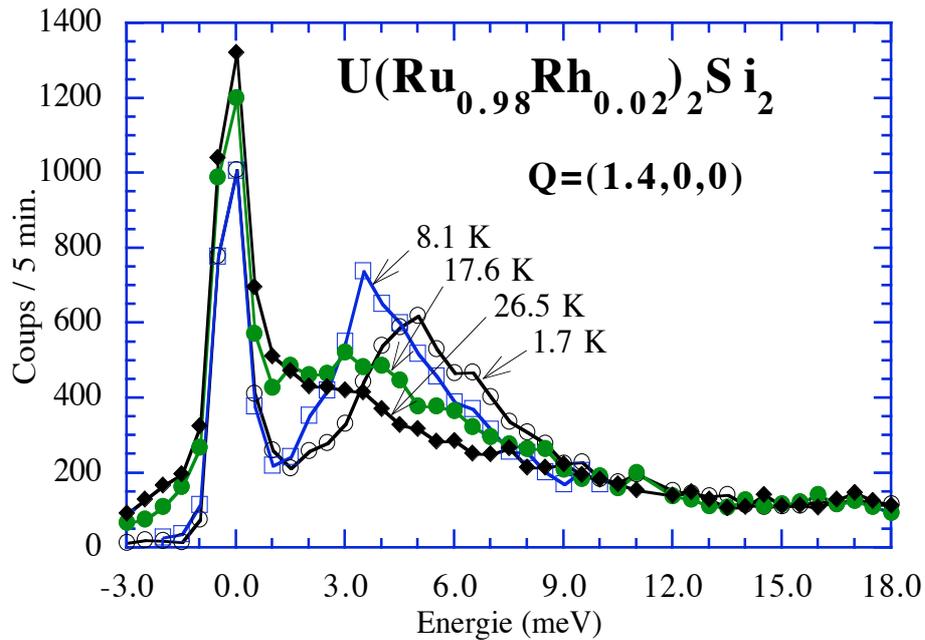


Fig. V.46 : Evolution thermique des scans en énergie au point (1.4,0,0)

Nous avons suivi l'évolution thermique des excitations aux deux minima en (1,0,0) et (1.4,0,0) (Fig. V.45 & V.46). Ces mesures confirment les précédentes. Le pic en (1.4,0,0) étant plus intense que celui en (1.3,1.3,1), il permet de faire une meilleure description de son évolution avec la température. On voit très nettement qu'entre 1.7 K et 8.1 K, lorsque l'on chauffe l'intensité croît et le gap chute d'environ 1.5 meV, passant de 5 à 3.5 meV. Puis, lorsque l'on dépasse T_N , le signal reste inélastique et s'élargit fortement.

La figure V.47 compare les excitations antiferromagnétiques du composé pur et du composé avec 2% de rhodium. Pour 2%, nous avons tracé les scans en énergie dans les deux régimes magnétiques, le premier se situant à $T < 8$ K, le second entre 8 K et 13.4 K (T_N). Par rapport à l'excitation du composé pur, il n'y a presque plus de signal dans le régime basse température. Dans le second régime, le signal réapparaît, mais à plus basse énergie, ce qui a tendance à lui donner une forme quasi-élastique à cause de la résolution instrumentale. Cependant le signal est probablement inélastique car les ajustements sont meilleurs dans cette hypothèse.

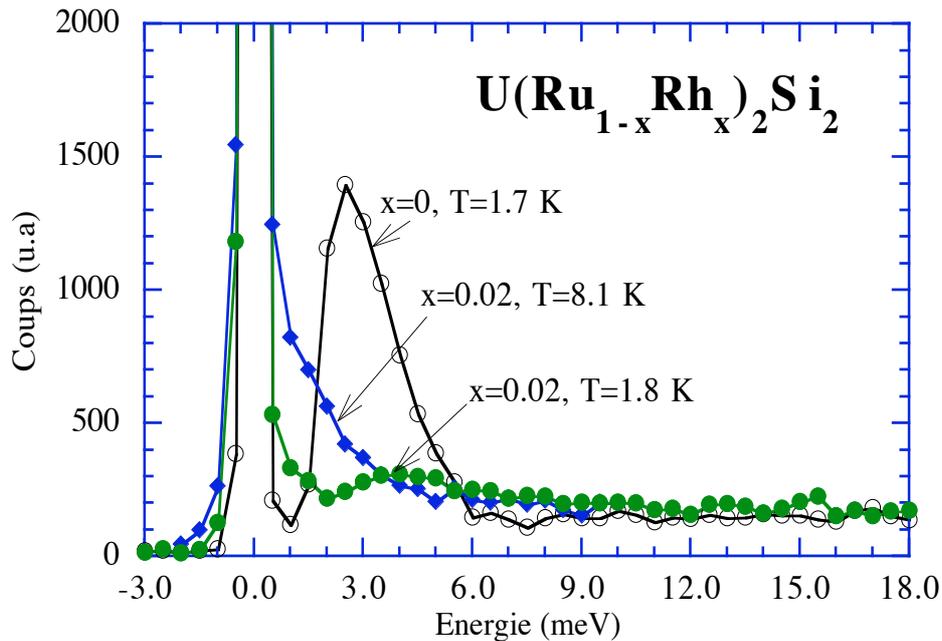


Fig. V.47 : Comparaison des excitations antiferromagnétiques du composé pur et du composé avec 2 % de rhodium en $Q=(1,0,0)$.

V.D.4. Concentration $x=0.12$.

Le but de cette étude était d'avoir une référence du spectre d'excitation dans une solution solide à fort magnétisme ($T_N = 23.6$ et $m_0 = 1.2 \mu_B$) avant d'aborder l'étude des compositions faiblement magnétiques. Des scans en énergie au point antiferromagnétique $Q = (3/2, 1/2, 1/2)$ correspondant à l'ordre à basse température ne montre aucune excitation définie de type onde de spin, mais seulement un signal très large en Q et en énergie et seulement longitudinal. Ce signal très faible à basse température croît et passe par un maximum aux alentours de $T = 45$ K. Cela signifie qu'il y a une augmentation de la susceptibilité pour cette valeur de \vec{Q} avec la température, au moins entre 1.6 K et 44 K.

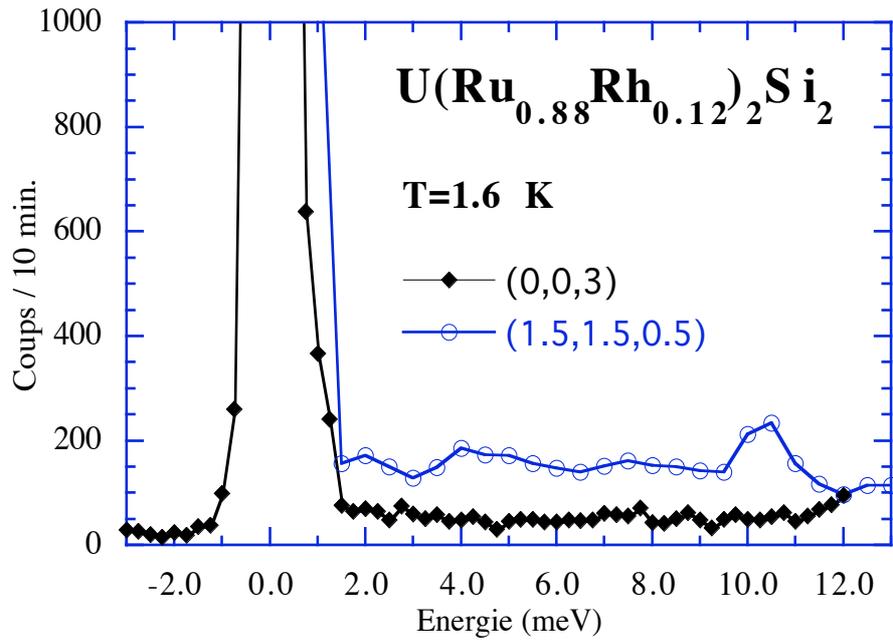


Fig. V.48 : Comparaison des excitations transversales et longitudinales.

En $(0,0,3)$ on ne voit que les modes transversaux.

En $(1.5,1.5,0.5)$ on devrait avoir la contribution d'un mode transversal et d'un mode longitudinal.

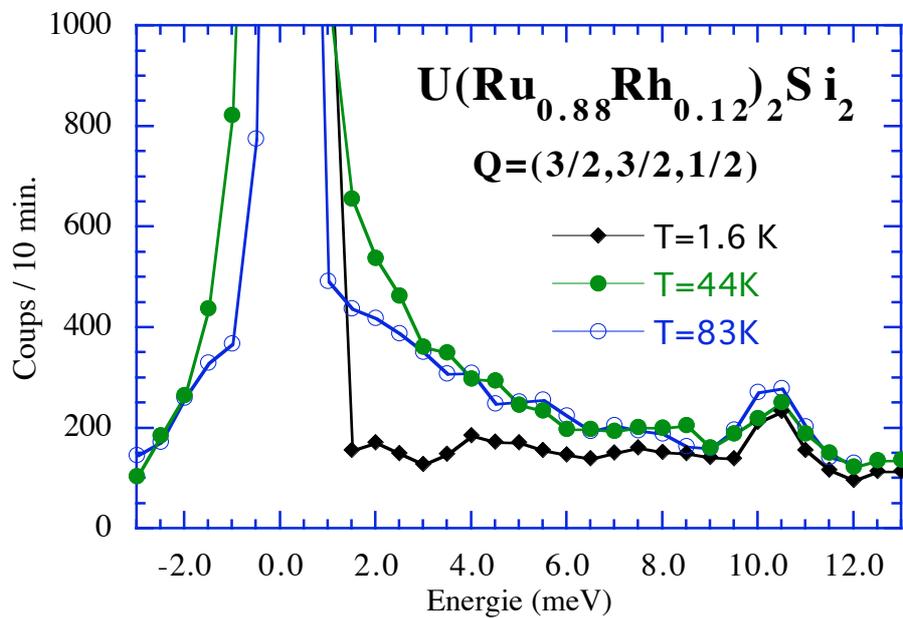


Fig. V.49 : Evolution thermique des excitations magnétiques au point d'ordre $(3/2, 3/2, 1/2)$.

V.D.5. Calcul de la courbe de dispersion dans URu_2Si_2 .

Notre but est de trouver un modèle pour décrire la courbe de dispersion des excitations magnétiques.

L'hamiltonien du système peut s'écrire comme :

$$H = \sum_i h(i) - \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} J_{\alpha\beta}(\vec{r}_{ij}) \vec{S}_\alpha(i) \vec{S}_\beta(j)$$

i et j repère de l'ion, α et β élément de (x,y,z)

$h(i)$: hamiltonien regroupant tous les termes à un ion (champ cristallin, interaction spin-orbite, effet Zeeman et interaction magnétoélastique)

Le deuxième terme correspond aux interactions magnétiques entre les sites.

Dans l'approximation de champ moyen, en nous limitant à la susceptibilité à un ion [J.M. Effantin (1985)] et en considérant qu'il n'existe que des excitations magnétiques longitudinales (c'est à dire que seul $\chi_{zz} \neq 0$) on arrive à :

$$\chi_{zz}(\vec{q}, \omega) = \frac{\chi_{zz}^0(\omega)}{1 - 2 J(\vec{q}) \chi_{zz}^0(\omega)}$$

où

$$\chi_{zz}^0(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \omega) = \sum_{n,m \neq n} \frac{S_\alpha^{mn}(i) S_\beta^{nm}(j)}{\omega - (\omega_n - \omega_m)} (f_n - f_m) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

ω_n : énergie dans l'état n .

$$f_n(i) = \frac{e^{-\hbar\omega_n(i)/k_B T}}{\sum_m e^{-\hbar\omega_m(i)/k_B T}} \quad \text{et} \quad J(\vec{q}) = \sum_i J_i \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_i)$$

En nous limitant à un système à deux niveaux, l'équation χ_{zz} s'écrit alors :

$$\chi_{zz}(\vec{q}, \omega) = \frac{-2 \Delta M^2 \text{th}(\hbar\Delta/2k_B T)}{\omega^2 - \Delta^2 + 4 J(\vec{q}) \Delta M^2 \text{th}(\hbar\Delta/2k_B T)}$$

Avec :

$M = \langle 0 | J_z | 1 \rangle$ et Δ la différence en énergie entre les deux niveaux.

On trouve alors que la courbe de dispersion s'écrit :

$$\omega(\vec{q}) = \Delta \left(1 - \frac{4 J(\vec{q}) M^2 \text{th}(\hbar\Delta/2k_B T)}{\Delta} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Cette expression, valable pour un système ferromagnétique ainsi qu'antiferromagnétique est exactement la même que celle trouvée par Y. Wang et B. Cooper pour un système ferromagnétique [Y. Wang and B. Cooper (1969)]; nous reviendrons plus loin sur leur modèle.

Il ne nous reste plus qu'à calculer les intégrales d'échange. Nous supposons qu'elles sont du type RKKY. Normalement cette interaction décroît en $1/r^3$ et dépend de k_F . On peut, vu l'anisotropie de URu_2Si_2 , la décrire avec deux vecteurs de Fermi caractéristiques : un dans le plan (k_F^\perp) et l'autre suivant l'axe z (k_F^{\parallel}). L'interaction RKKY isotrope s'écrivant :

$$J(\vec{r}) = A[\cos \varepsilon - \sin \varepsilon / \varepsilon] / \varepsilon^3 \quad (\varepsilon = 2k_F|\vec{r}|) \quad (2)$$

se modifie par la transformation : $\varepsilon = 2\sqrt{k_F^{\perp 2}(x^2 + y^2) + k_F^{\parallel 2} z^2}$.

On peut alors définir une autre distance que j'ai appelée distance effective :

$$\varepsilon = 2 k_F^{\parallel} \sqrt{\frac{(x^2 + y^2)}{R^2} + z^2} = 2 k_F^{\parallel} d_{\text{eff}} \quad \text{avec} \quad R = k_F^{\parallel} / k_F^\perp$$

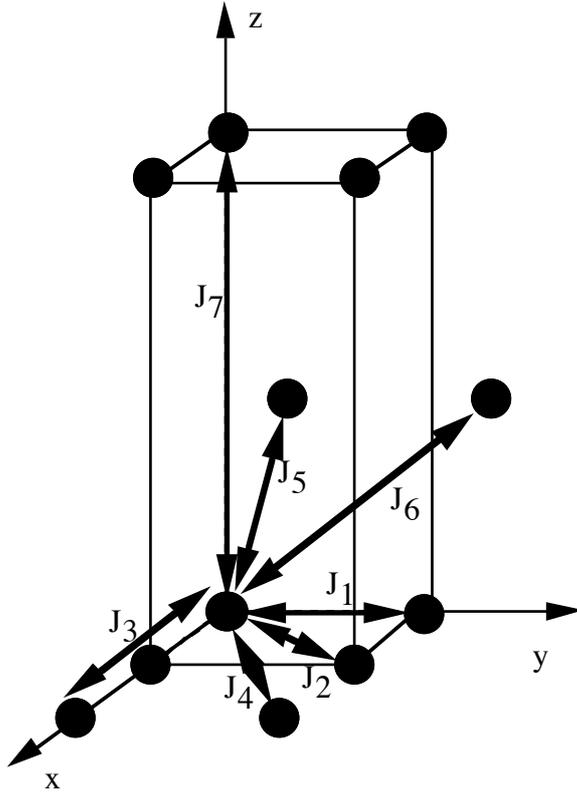
$$\text{donc } d_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{(x^2 + y^2)}{R^2} + z^2}$$

En supposant que les intégrales d'échange seront toutes de cette forme (2), on voit que la somme $J(\vec{q}) = \sum_i J(\vec{r}_i) \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_i)$ ne dépendra que des paramètres A , k_F^\perp , k_F^{\parallel} et \vec{k}

quelque soit le nombre de termes considérés.

Dans notre étude de URu_2Si_2 , nous nous sommes limités aux 7 premières interactions, comme indiqué dans la figure V.50, ce qui semble suffisant pour décrire le spectre d'excitation. L'intégrale d'échange $J(\vec{q})$ pour un vecteur \vec{q} est donnée par :

$$\begin{aligned} J(\vec{q}) = & 2 J_1 [\cos(2\pi q_x) + \cos(2\pi q_y)] + 4 J_2 \cos(2\pi q_x) \cos(2\pi q_y) + 2 J_3 [\cos(4\pi q_x) + \cos(4\pi q_y)] + \\ & 4 J_4 [\cos(4\pi q_x) \cos(2\pi q_y) + \cos(2\pi q_x) \cos(4\pi q_y)] + 8 J_5 \cos(\pi q_x) \cos(\pi q_y) \cos(\pi q_z) + \\ & 8 J_6 \cos(\pi q_z) [\cos(3\pi q_x) \cos(\pi q_y) + \cos(\pi q_x) \cos(3\pi q_y)] + 2 J_7 \cos(2\pi q_z) \quad (3) \end{aligned}$$



J _i	r _{ij}	d _⊥ ²	d _{//} ²	d	d _{eff}
J ₁	1 0 0	17	0	4.13	2.95
J ₂	1 1 0	34	0	5.83	4.16
J ₃	2 0 0	68	0	8.25	5.89
J ₄	2 1 0	84	0	9.22	6.59
	2 2 0	136	0	11.7	8.36
J ₅	1/2 1/2 1/2	8.5	23.1	5.63	5.24
J ₆	3/2 1/2 1/2	42.5	23.1	8.09	6.69
J ₇	0 0 1	0	92.5	9.62	9.62
	3/2 3/2 1/2	76.6	23.1	9.99	7.89

Fig. V.50 : Interactions et distances pour le calcul des intégrales d'échange.

Il est intéressant de remarquer que si l'on dérive $\omega(\vec{q})$ par rapport à \vec{q} on trouve :

$$\frac{\partial \omega(\vec{q})}{\partial \vec{q}} = 2 \frac{\partial J(\vec{q})}{\partial \vec{q}} M^2 \text{th}(\hbar\Delta/2k_B T) \left(1 - \frac{4 J(\vec{q}) M^2 \text{th}(\hbar\Delta/2k_B T)}{\Delta} \right)^{-1/2}$$

donc les extrema seront donnés par :

$$\frac{\partial J(\vec{q})}{\partial \vec{q}} = 0$$

D'après ce résultat, il est évident que pour avoir trois extrema il est nécessaire d'avoir plus de trois interactions.

Nous avons tenté de rendre compte des courbes de dispersion suivant les directions $(h,0,0)$, $(h,h,1)$ et $(1,0,1)$.

L'ajustement des courbes de dispersion expérimentales est donné dans les figures V.51 et V.52 (utilisant les équations (1), (2) et (3)). Notre ajustement est moins bon que celui réalisé par C. Broholm, mais nous n'avons que 4 paramètres indépendants alors qu'il en utilisait 8. Lors de nos ajustements, nous avons essayé d'obtenir un accord satisfaisant pour les trois courbes à la fois. Nous nous sommes alors rendu compte qu'il était très difficile d'ajuster la courbe suivant la direction z. Cela vient sûrement du fait que dans cette direction nous ne considérons que les interactions jusqu'au deuxième plan. Par contre, nous ajustons assez bien les courbes suivant les deux autres directions. Aux vues des résultats, il semble qu'il faille tenir compte de plus d'interactions et d'aller au moins jusqu'à

une distance effective 14.4 Å, ce qui correspond à la distance du plan troisième voisin suivant z. Il est intéressant de tracer la variation des interactions de type RKKY : celles interplans sont d'abord très fortement ferromagnétiques (leur distance effective étant plus faible que la distance réelle) tandis que celles du plan premier voisin sont antiferromagnétiques et celles du plan second voisin de nouveaux ferromagnétiques (Fig. V.53). Notre approche est certainement très "grossière" car il faudrait considérer beaucoup plus d'interactions dans chaque plan. Pour nos applications numériques, nous avons supposé que $M = 1\mu_B$.

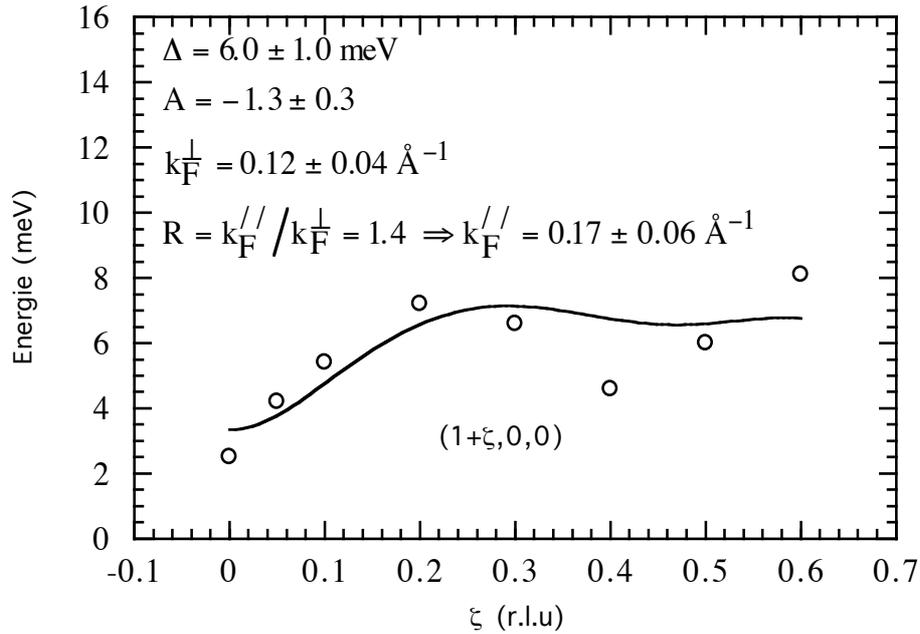


Fig. V.51 : Ajustement de la courbe de dispersion suivant $(1+\xi, 0, 0)$.

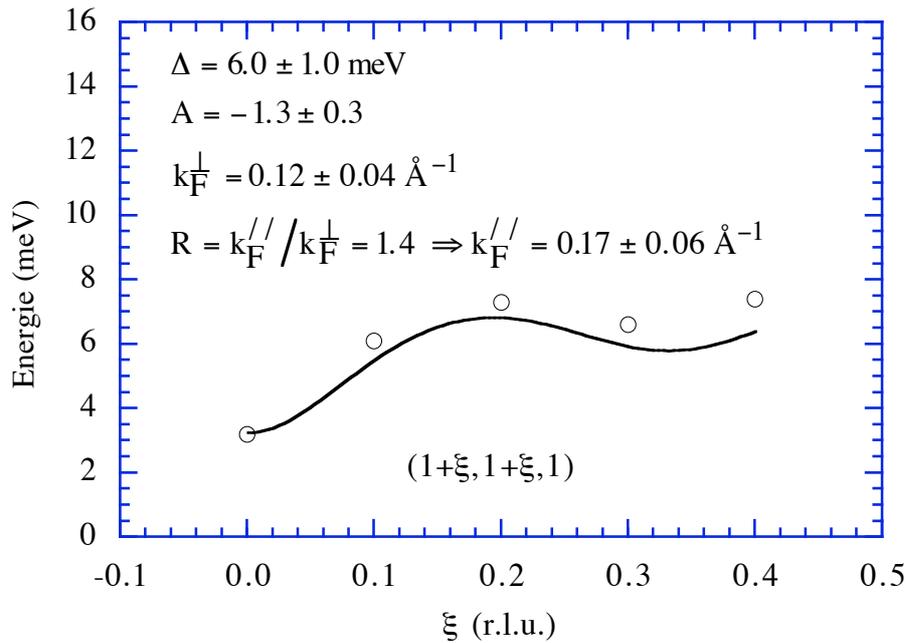


Fig. V.52 : Ajustement de la courbe de dispersion suivant $(1+\xi, 1+\xi, 1)$.

De nos ajustements nous avons déduit les valeurs moyennes :

$\Delta = 6.0 \pm 1.0 \text{ meV}$
$A = -1.3 \pm 0.3$
$k_F^\perp = 0.12 \pm 0.04 \text{ \AA}^{-1}$
$k_F^{\parallel} = 0.17 \pm 0.06 \text{ \AA}^{-1}$

La forme de la surface de Fermi sera donc celle d'un ellipsoïde légèrement allongé selon c .

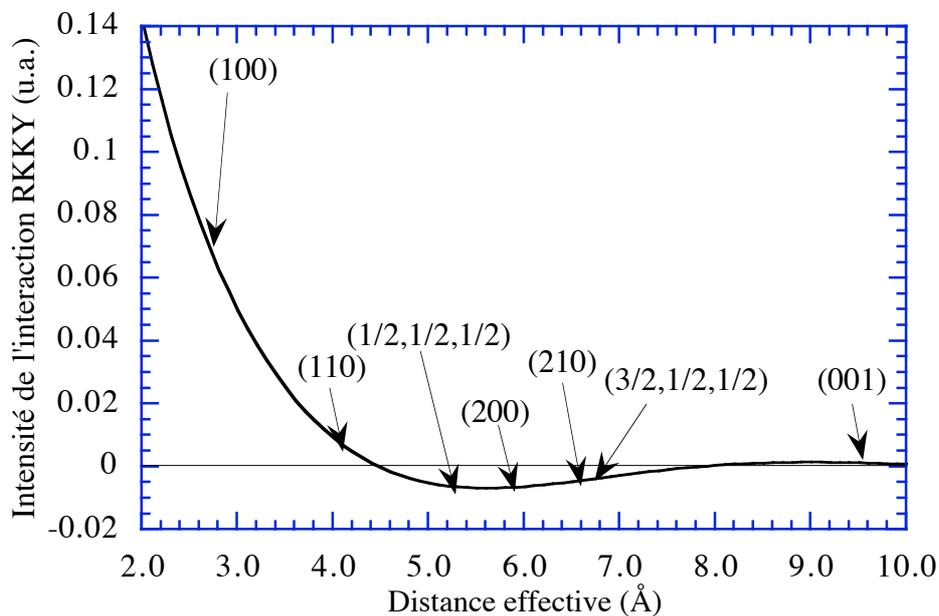


Fig. V.53 : Evolution des intensités des interactions RKKY (les chiffres entre parenthèse repèrent la position des atomes voisins par rapport à l'atome en 0,0,0)

En conclusion, ce modèle très simple d'interaction RKKY permet de bien ajuster la courbe de dispersion. Avec beaucoup moins de variables, c'est à dire k_F^\perp , k_F^{\parallel} et A , nous arrivons à "approximer" toutes nos intégrales d'échange alors que C. Broholm devait affiner chaque intégrale d'échange et avait besoin de 7 intégrales (donc de 8 variables) pour ajuster sa courbe de dispersion. Notre modèle nous donne, en plus, des images de k_F^\perp et k_F^{\parallel} , qui peuvent être comparées à d'autres mesures. Il aurait pu aussi donner de meilleurs résultats si nous avions considéré plus d'interactions. Des expériences de Haas-van Alphen seraient donc bien venues pour avoir plus d'informations sur la surface de Fermi.

V.E. DISCUSSION.

V.E.1 Résumé des résultats expérimentaux.

Nous allons présenter un résumé des expériences réalisées au cours de ce travail et discuter sur les différentes interprétations possibles.

Ordre magnétique.

La diffraction par les neutrons a montré que pour les concentrations supérieures à 10 % de rhodium nous avons un ordre commensurable avec un vecteur de propagation $\vec{k} = (1/2, 1/2, 1/2)$. Le moment ordonné décroît très rapidement autour de 10 % (de 1.2 μ_B pour 12 %, on passe à 0.14 μ_B pour 10 %) et l'ordre à grande distance disparaît pour $x = 0.06$. Un ordre antiferromagnétique de vecteur d'onde [001] est observé pour $0 \leq x \leq 2\%$.

De nombreuses études ont été réalisées sur l'ordre magnétique de URu₂Si₂ pur. Ce composé a un moment magnétique très faible, de l'ordre de 0.02 μ_B , dans une structure antiferromagnétique de vecteur de propagation $\vec{k} = (0, 0, 1)$. Il a été démontré que ce moment correspond au dipôle M_z [M.B. Walker (1994)] [M.B. Walker (1993)]. Il n'y a apparemment aucune incidence de la supraconductivité sur l'ordre magnétique [E.D. Isaacs (1990)]. Par contre B. Fåk [B. Fåk (1994)] a montré qu'un recuit influence l'évolution du moment ordonné ; le moment de l'échantillon non recuit apparaît vers 15 K et augmente brutalement vers 2 K, alors que pour l'échantillon recuit le moment présente un accroissement à peu près normal au dessous de T_N .

Pour un composé avec 2 % de rhodium recuit et non recuit, le moment ordonné à basse température est de 0.23 μ_B dans les deux cas. Par contre son évolution avec la température est différente : l'échantillon non recuit montre une transition large vers 6 K (de 4 à 7 K), le moment au dessus de 7 K n'étant pas nul mais d'environ 0.05 μ_B . Pour l'échantillon recuit, nous avons une transition vers le même état, mais à 8 K et d'une façon très abrupte suggérant qu'elle est bien du premier ordre. Ces transitions ont été confirmées par les mesures de chaleur spécifique qui voient des anomalies à ces températures. Pour les deux composés, nous voyons disparaître le moment ordonné entre 12 et 15 K. Cette température $T_N = 13.4$ K, est bien établie par la chaleur spécifique.

Chaleur spécifique.

Les mesures de chaleurs spécifiques ont apporté des renseignements complémentaires sur les propriétés magnétiques. Pour le composé pur, nous voyons deux anomalies, le premier (qui a la forme d'une anomalie λ) à 17.6 K correspondant à la transition magnétique, le second à 1.05 K correspondant à la transition supraconductrice. Nous avons montré qu'il était nécessaire de corriger des contributions de champ cristallin ($\delta = 75$ K) entre deux

niveaux de même dégénérescence pour bien interpréter les résultats. Il est par ailleurs difficile d'associer le saut de la chaleur spécifique à 17.6 K à la valeur du moment ordonné de $0.03 \mu_B$. En effet, si l'on considère la formule reliant la valeur de moment à la chaleur spécifique dans une théorie de champ moléculaire [J. Peyrard (1980)]:

$$m_0^2 = 2\chi(T_N) \int_0^{T_N} C_M(T) dT$$

on devrait trouver pour $m = 0.03 \mu_B$ une intégrale de la chaleur spécifique magnétique de $4.2 \cdot 10^{-2}$ J/mol. Or expérimentalement, l'intégrale est de 11.25 J/mol, c'est à dire 250 fois plus importante.

A partir de l'expression donnée en annexe E pour des excitations antiferromagnétiques avec gap, nous avons réussi à décrire l'anomalie λ de la chaleur spécifique, en utilisant la valeur du gap donnée par les neutrons au point antiferromagnétique. Pour cela nous avons modélisé que l'évolution expérimentale du gap près de la transition par $\Delta(T) = \Delta_0 \left(1 - (T/T_N)^\nu\right)$ pour $T < T_N$. Les ajustements des courbes de chaleurs spécifiques nous ont donnés alors les pentes des excitations ainsi que l'exposant ν caractérisant l'évolution du gap en fonction de la température. D'après les courbes de dispersions les courbures valent, près du point antiferromagnétique environ $2400 \text{ K}\text{\AA}^2$ dans le plan et $5400 \text{ K}\text{\AA}^2$ suivant l'axe c , ce qui semble éloigné de la valeur de $160 \text{ K}\text{\AA}^2$ que donne la chaleur spécifique. Mais si l'on trace la courbe de dispersion ainsi déduite, nous voyons qu'elle moyenne assez bien la courbe de dispersion réelle (Fig V.54).

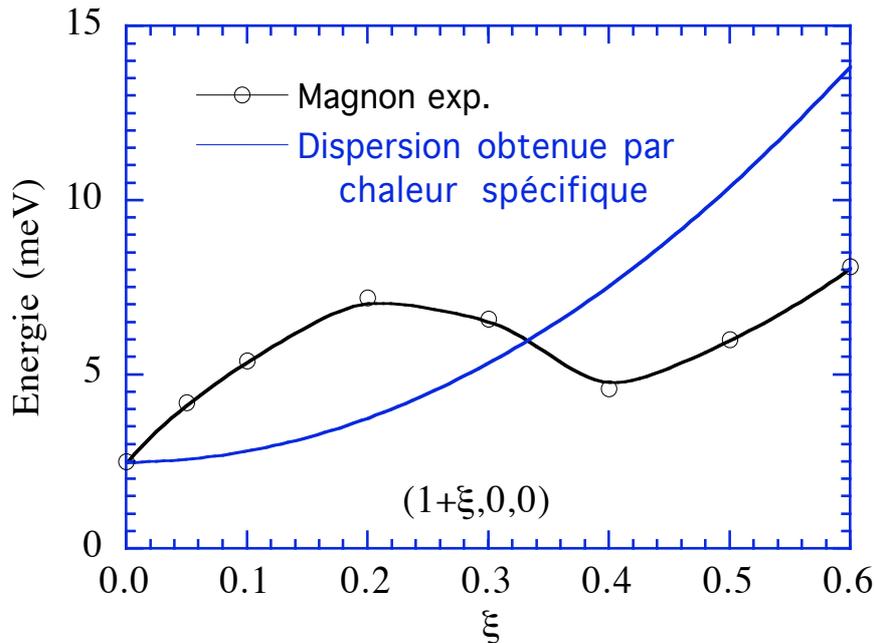


Fig V.54 : Comparaison de la courbe de dispersion expérimentale et de celle déduite de la chaleur spécifique.

En ce qui concerne l'évolution du gap avec la température (Fig. V.55), nous voyons que le coefficient ι déduit de la chaleur spécifique décrit bien l'expérience.

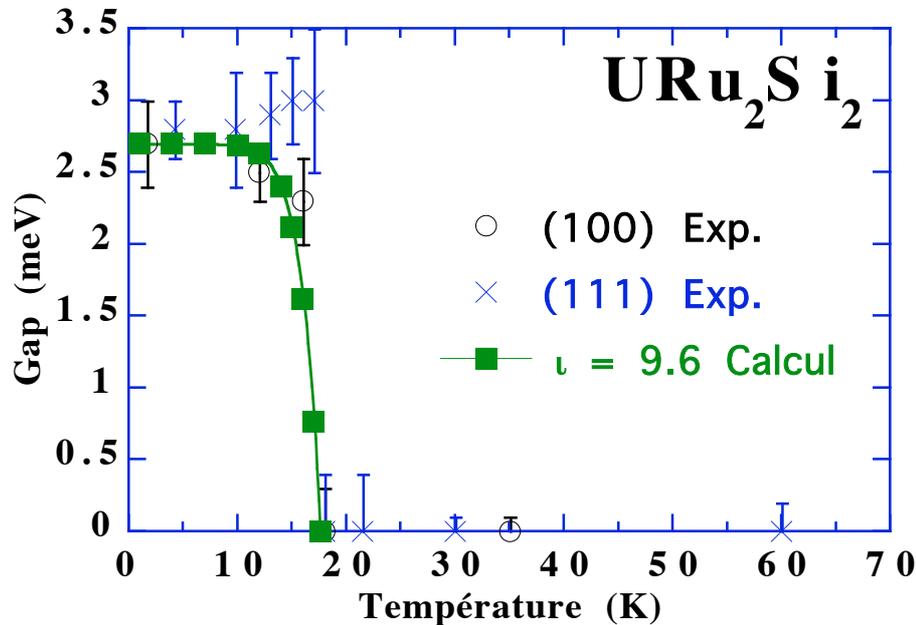


Fig V.55 : Comparaison du gap calculé et mesuré en fonction de la température.

Si nous soustrayons les contributions dues au réseau, au champ cristallin et aux excitations magnétiques, le terme linéaire n'est pas très important. Au-dessus de T_N , il est de l'ordre de 40 à 50 mJ/K²mol, et pratiquement nul en dessous de T_N . Compte tenu de l'incertitude sur la correction de la chaleur spécifique dans cette gamme de température, nous pouvons dire que le terme linéaire est inférieur à 30-35 mJ/K²mol, ce qui ne place pas vraiment URu₂Si₂ parmi les fermions lourds. Notre modèle jouant fortement sur le terme linéaire de la chaleur spécifique, nous ne pouvons conclure sur un changement de la surface de Fermi avec certitude. Mais il paraît évident que le rapport $\frac{\gamma_{\min}}{\gamma_{\text{para}}}$ diminue.

La chaleur spécifique du composé dopé avec 2 % de rhodium est plus difficile à comprendre que celle du composé pur. En commençant par les hautes températures, vu le manque de mesures dans cette zone, nous ne connaissons pas parfaitement le champ cristallin. Il semble, si l'on suppose que la contribution du réseau reste à peu près identique à celle du composé pur, que la contribution du champ cristallin soit inférieure à celle du pur. Le meilleur ajustement de champ cristallin que nous ayons trouvé pour la chaleur spécifique est obtenu avec un état fondamental doublet et un premier niveau excité singulet. D'autres explications ne sont pas exclues comme par exemple un élargissement des niveaux. A 13.4 K, nous trouvons une transition λ semblable à celle du composé pur,

mais beaucoup moins intense. En réalisant le même ajustement que pour le pur, nous trouvons un coefficient ι d'environ de 7.5 et une courbure aux alentours de 350 kÅ^2 . Cette courbure ainsi que le coefficient du terme quadratique associé semblent un peu forte par rapport à celle trouvée dans le composé pur où on a à peu près la même courbe de dispersion. Cependant sa détermination par la chaleur spécifique est moins précise car l'anomalie λ est moins grande. Le coefficient ι donne une évolution de gap pratiquement semblable au composé pur. Nous ne pouvons vérifier si elle est exacte car nous n'avons pas réalisé assez de mesures. Nous pouvons quand même dire que d'après notre modèle, le saut du gap de 2 meV à 4 meV à 8 K va faire chuter la chaleur spécifique. Mais dans cette région, elle n'est déjà plus tellement importante.

Pour le 2% , il est difficile de relier la valeur du moment à basse température et le saut de chaleur spécifique car nous n'avons pas de mesures de susceptibilité. Nous avons quand même comparé ces deux grandeurs à 8 K en supposant que la susceptibilité est à peu près identique à celle du composé pur, ce qui est certainement faux vu que le comportement magnétique n'est pas le même. Le résultat est inverse de celui trouvé dans le pur, le moment mesuré par neutrons de $0.2 \mu_B$ est plus grand que celui déterminé par chaleur spécifique, correspondant à environ $0.02 \mu_B$. Soit la susceptibilité est 100 fois plus importante, soit on intègre mal la chaleur spécifique (une partie se trouvant encore de part et d'autre de 8 K, ceci est fort possible car pour l'échantillon non recuit il n'apparaissait presque aucun saut).

Comme dans le cas du composé pur, il est difficile de déterminer un rapport $\frac{\gamma_{\min}}{\gamma_{\text{para}}}$.

En tout cas, il paraît évident que γ_{para} est plus grand que γ_{\min} , comme dans le composé pur.

Le composé à 6 % de rhodium présente la même chaleur spécifique à haute température que le composé avec 2 % de rhodium. Donc nous avons le même problème d'interprétation du champ cristallin. Par contre, aucune anomalie de chaleur spécifique n'a été observée jusqu'à 0.3 K, ce qui confirme les résultats neutrons, qui n'avaient vu aucun ordre magnétique. La contribution à basse température a encore augmenté et s'est déplacée vers des températures plus élevées. Il est alors peu probable qu'elle soit liée à des fluctuations supraconductrices.

Fluctuations magnétiques.

Les mesures d'excitations ont permis de voir qu'elles avaient toutes un caractère seulement longitudinal, que ce soit pour le composé pur, ou avec 1 %, 12 % ou 12 % de rhodium. Nous avons vu aussi que la courbe de dispersion change peu pour 0, 1 et 2 % de rhodium bien qu'il y ait une tendance à diminuer l'énergie du point $(1/2, 1/2, 1/2)$ quand on augmente la concentration en rhodium. Par contre, l'intensité diminue beaucoup avec la concentration. On a remarqué aussi, qu'il existe deux types d'excitations à deux positions

différentes. En dessous de T_N , ces deux positions ont les plus fortes intensités, la première correspondant au pic antiferromagnétique (0,0,1), la seconde formant un anneau autour du point antiferromagnétique dans le plan ab et passant par les points (0.4,0,1) et (0.3,0.3,1) (positions ramenées dans la première zone de Brillouin). Au-dessus de T_N , l'excitation au point antiferromagnétique devient d'abord quasi-élastique puis disparaît très vite. Tandis que sur l'anneau, elle reste inélastique et persiste jusqu'à très haute température en s'élargissant. Le comportement du composé avec 2% de rhodium est un peu particulier : entre T_N et 8 K, il a un comportement identique au pur, mais à l'apparition du fort moment, en dessous de 8 K (transition certainement du premier ordre), il y a une diminution de l'intensité des excitations avec une brusque montée du gap.

En supposant que les interactions entre moments sont du type RKKY, mais avec une anisotropie entre l'axe c et le plan ab , nous avons réussi à ajuster la courbe de dispersion avec un vecteur de Fermi k_f de $0.17 \pm 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ suivant l'axe c et de $0.12 \pm 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ dans le plan ab , ce qui conduit à favoriser des interactions ferromagnétiques pour les premiers voisins. Par ces ajustements, nous avons trouvé un gap entre les deux niveaux d'environ $6.0 \pm 1 \text{ meV}$ ou 70 K, ce qui est à peu près la valeur entre les deux niveaux donnée par le champ cristallin.

V.E.2. Interprétations.

V.E.2.a. Le composé pur :

la chaleur spécifique à haute température.

- Les mesures de chaleurs spécifiques de Renker [Renker (1987)], mettent en évidence une anomalie Schottky vers 40 K (Fig. V.56) qui s'interprète bien par deux états de champ cristallin de même dégénérescence séparés de 75 K (doublet ou singulet). Santini a assez bien ajusté cette anomalie par trois singulets séparés de l'état fondamental de 44 K et 111 K [Santini (1994)]. Mais il existe certainement d'autres solutions pour ajuster cette chaleur spécifique. Il faut dire qu'au dessus de 20 K, la contribution du réseau est telle que l'anomalie Schottky devient très imprécise à déterminer. Cependant, d'après ces mesures, il semble que nous ayons un magnétisme de champ cristallin, donc localisé.

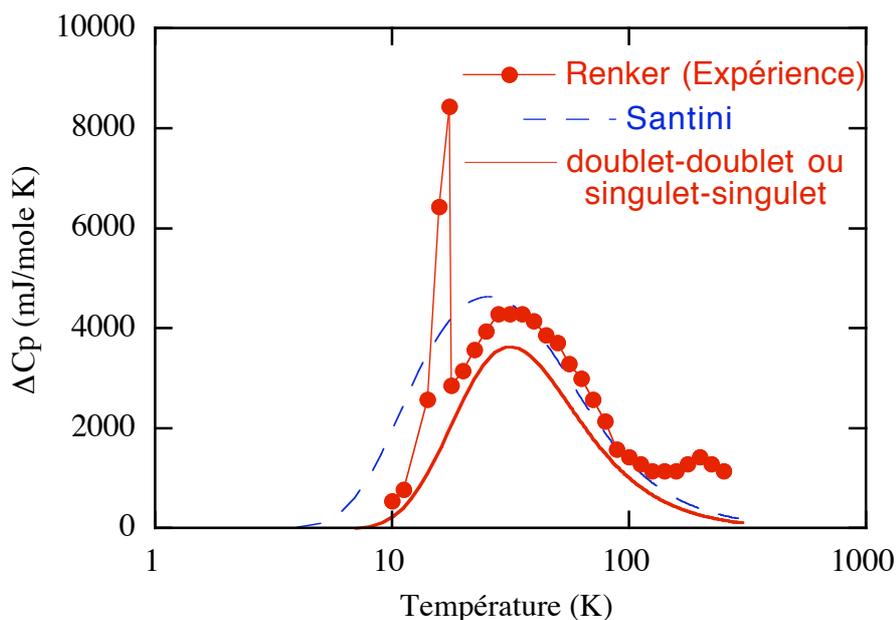


Fig. V.56 : Contribution du champ cristallin à la chaleur spécifique.

ΔC_p représente la chaleur spécifique de URu_2Si_2 à laquelle on a soustrait la chaleur spécifique de $ThRu_2Si_2$.

La chaleur spécifique de basse température.

- par notre modèle basé sur l'observation expérimentale des spectres des excitations magnétiques (gap $\Delta \neq 0$ pour $T < T_N$ et $\Delta = 0$ pour $T > T_N$), nous rendons bien compte de l'anomalie λ . Ce modèle permet de passer de la courbe expérimentale de

l'évolution thermique du gap et des excitations magnétiques à l'anomalie λ de la chaleur spécifique sans cependant en expliquer la cause.

- une autre possibilité est que la transition dipolaire soit accompagnée d'une autre transition responsable de l'anomalie λ . D'après les mesures de Ramirez [A. P. Ramirez (1992)], il semblerait qu'il y ait aussi un ordre quadrupolaire suivant l'axe z (opérateur quadrupolaire O_2^0); il faudrait alors rajouter sa contribution à la chaleur spécifique. C'est ce qu'à fait Santini dans son modèle, il a alors trouvé une divergence à T_N de la chaleur spécifique. Par contre les mesures de constantes élastiques qui sont la véritable "empreinte" d'un ordre quadrupolaire n'ont pas montré un effet aussi flagrant que la mesure de la susceptibilité non linéaire [B. Lüthi (1993)].

Les excitations magnétiques.

- elles sont uniquement longitudinales. Dans un modèle avec un champ cristallin, elles doivent correspondre à des transitions entre les différents niveaux (Tab. V.10). Des excitations longitudinales n'existent qu'entre singulets ou doublets. Dans le cas où l'on considère en plus une transition quadrupolaire, on doit pour le schéma avec deux singulets en rajouter un troisième ; deux doublets permettant déjà ce type de transition.

	$\Gamma_{t_1}^{1,2}$	Γ_{t_2}	Γ_{t_3}	Γ_{t_4}	$\Gamma_{t_5}^{1,2}$
$\Gamma_{t_1}^{1,2}$	O_2^0	M_z	O_2^2	P_{xy}	$M_{x,y}, P_{xz}$
Γ_{t_2}	M_z	O_2^0	P_{xy}	O_2^2	$M_{x,y}, P_{xz}$
Γ_{t_3}	O_2^2	P_{xy}	O_2^0	M_z	$M_{x,y}, P_{xz}$
Γ_{t_4}	P_{xy}	O_2^2	M_z	O_2^0	$M_{x,y}, P_{xz}$
$\Gamma_{t_5}^{1,2}$	$M_{x,y}, P_{xz}$	$M_{x,y}, P_{xz}$	$M_{x,y}, P_{xz}$	$M_{x,y}, P_{xz}$	$M_z, O_2^2, O_2^0, P_{xy}$

Tab V.10 : Opérateurs dipolaires et quadrupolaires correspondant aux transitions entre niveaux de champ cristallin dans U^{4+} .

$$O_2^0 = J_z^2 - J^2/3$$

$$O_2^2 = J_x^2 - J_y^2$$

$$P_{xy} = J_x J_y + J_y J_x$$

$$P_{xz} = P_{yz} = J_z J_x + J_x J_z$$

En grisé correspondent les opérateurs dipolaires.

Plusieurs schémas de champ cristallin, d'après le tableau ci-dessus, sont susceptibles de décrire le comportement de URu_2Si_2 .

les schémas de champ cristallin.

Nous allons présenter trois schémas de champ cristallin :

Modèle à trois singulets [Santini (1994)] :

Santini considère le champ cristallin et un paramètre d'ordre quadrupolaire. L'hamiltonien s'écrit alors :

$$H = \sum_{k,q} B_k^q O_k^q + \lambda Q \langle Q \rangle$$

où $O_k^q[(k, q) = (2, 0), (4, 0), (4, 4), (6, 0) \text{ et } (6, 4)]$ sont les opérateurs de Stevens,

Q : paramètre d'ordre multipolaire

λ : constante de champ moyen

Sur la base de chaleur spécifique expérimental, Santini a conclu à trois singulets de champ cristallin. Le petit moment dipolaire est un effet secondaire associé à la brisure de symétrie due à l'ordre quadrupolaire. Il explique alors les propriétés magnétiques par un changement du schéma cristallin à T_N (Fig V.57).

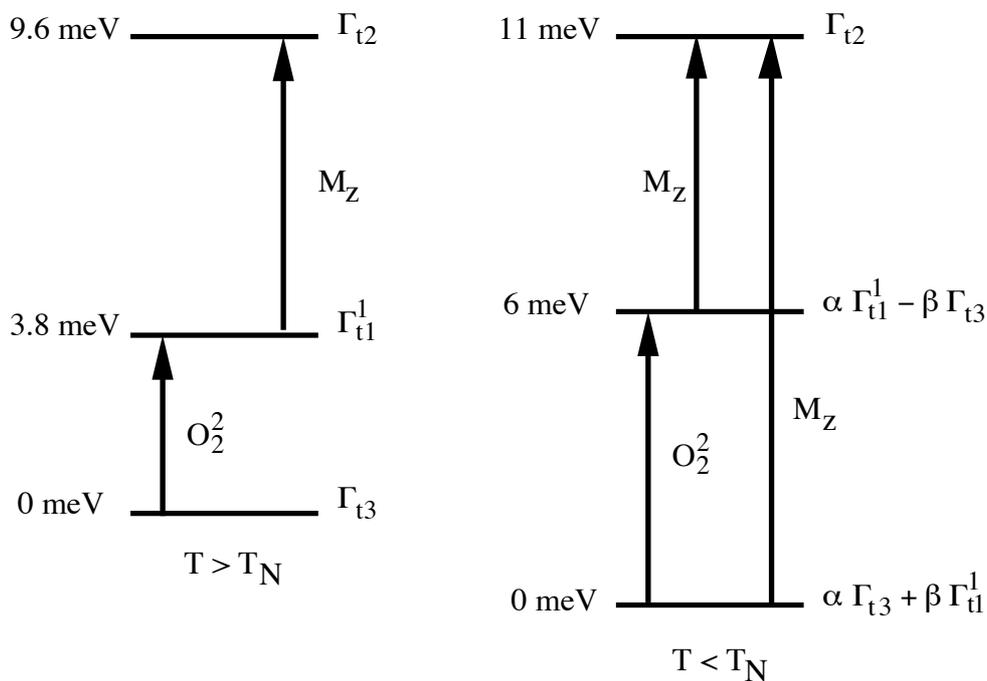


Fig. V.57 : Schéma cristallin selon Santini. A gauche, pour $T > T_N$, on a simplement trois singulets, pour $T < T_N$, il y a mélange des deux premiers niveaux permettant une transition dipolaire entre le niveau fondamental et le deuxième niveau excité.

A basse température, en dessous de T_N , le premier niveau excité est dépeuplé, ce qui exclue la transition M_z entre le premier niveau excité et le second. Le moment dipolaire provient seulement de la transition entre le fondamental et le second niveau excité.

Le gap avec ce modèle est une fois et demie plus grand que celui que nous avons trouvé expérimentalement ; il faut peut-être revoir ce modèle.

Le modèle doublet-doublet :

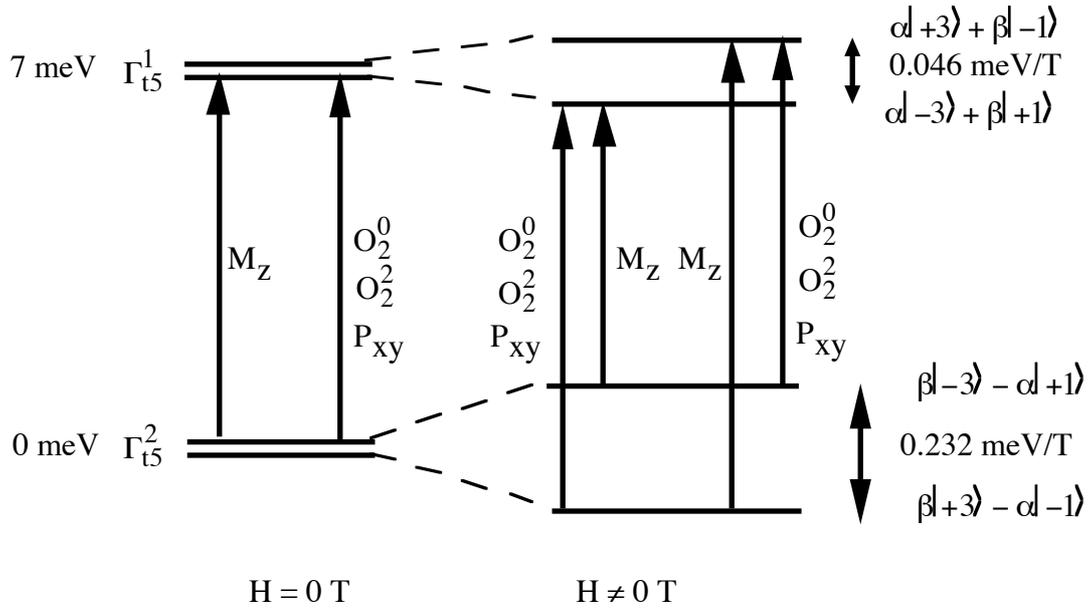


Fig. V.58 : Schéma cristallin de deux doublets.

Ce modèle permet aussi d'avoir les deux types contributions (dipolaire et quadrupolaire) entre les deux niveaux (Fig. V.58). Il avait été rejeté par Broholm car aucune modifications de spectre d'excitation n'était induite par un champ de 3 T à basse température. Or cette conclusion est peut-être un peu hâtive. Si on considère les doublets dans leurs états propres, ils s'écrivent :

$$\Gamma_{t5}^1 \begin{cases} \Gamma_{t5}^{1+} = \alpha|+3\rangle + \beta|-1\rangle & \langle \Gamma_{t5}^{1+} | J_z | \Gamma_{t5}^{1+} \rangle = -1/2 & \mu_z = -2/5 \mu_B \\ \Gamma_{t5}^{1-} = \alpha|-3\rangle + \beta|+1\rangle & \langle \Gamma_{t5}^{1-} | J_z | \Gamma_{t5}^{1-} \rangle = 1/2 & \mu_z = 2/5 \mu_B \end{cases}$$

$$\Gamma_{t5}^2 \begin{cases} \Gamma_{t5}^{2+} = \beta|+3\rangle - \alpha|-1\rangle & \langle \Gamma_{t5}^{2+} | J_z | \Gamma_{t5}^{2+} \rangle = 5/2 & \mu_z = 2 \mu_B \\ \Gamma_{t5}^{2-} = \beta|-3\rangle - \alpha|+1\rangle & \langle \Gamma_{t5}^{2-} | J_z | \Gamma_{t5}^{2-} \rangle = -5/2 & \mu_z = -2 \mu_B \end{cases}$$

$$\alpha = 0.3536 \text{ et } \beta = 0.9354$$

$$\langle \Gamma_{t5}^1 | J_z | \Gamma_{t5}^2 \rangle = 4/3 \quad \mu'_z = 1.07 \mu_B$$

- si le niveau fondamental est Γ_{t5}^1 et avec un champ de 3 Tesla à une température de 4.2 K, le rapport de population entre Γ_{t5}^{1+} et Γ_{t5}^{1-} est de 70 %, et les deux transitions sont alors écartées de 0.83 meV, c'est à dire un décalage de 0.42 meV de part et d'autre de la position initiale du pic. La résolution du pic était de 1.5 meV, l'élargissement serait à peine visible.

- si le niveau fondamental est le Γ_{t5}^2 , sous les mêmes conditions, le second niveau de Γ_{t5}^2 a un rapport de population comparé au premier de 15 %, donc on ne voit plus qu'une transition décalée de 0.42 meV ce qui est difficilement visible. Pour apprécier véritablement un décalage, il aurait fallu faire des mesures avec une meilleure résolution et un champ d'au moins 5 ou 6 Tesla.

Si l'on en revient au modèle doublet-doublet, il y a alors concordance entre l'énergie de l'anomalie Schottky de la chaleur spécifique entre les doublets et celle trouvée par la courbe de dispersion des neutrons (6.5 meV ou 75 K), l'anomalie λ pouvant être, elle, expliquée par l'évolution thermique du gap.

Le petit moment dipolaire serait expliqué par un écrantage de type Kondo ou par des hybridations de type $f-d$ qui diminueraient fortement sa valeur. Il faut savoir que l'effet Kondo est un phénomène de basse fréquence qui n'écrantera pas l'excitation magnétique.

Le modèle singulet-singulet (modèle de Wang et Cooper [Y. Wang (1969)]) :

Ce modèle est le plus simple (Fig. V.59). Il a été utilisé par Broholm et donne des résultats très proches du schéma doublet-doublet. Il peut permettre d'expliquer la courbe de dispersion et le moment est induit par l'élément de matrice M_z . Cependant, la valeur du moment calculée dans ce cas est aussi supérieure à celle mesurée. Les mêmes arguments que précédemment peuvent être invoqués

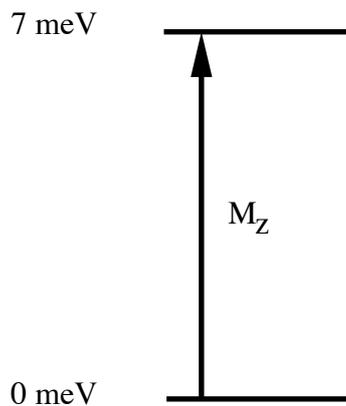


Fig. V.59 : Schéma cristallin de deux singulets.

Aucun des trois modèles n'étant complètement satisfaisant, une autre alternative est que nous soyons très proche de l'instabilité magnétique (critère de Stoner). D'après des calculs réalisés par Sandratskii [L.M. Sandratskii (1994)] sur des expériences de photo-émission infrarouge, URu₂Si₂ aurait 2.9 états 5f occupés et un produit $I \cdot N(E_F) = 0.97$ (voir chap. I), c'est à dire un ion U³⁺ juste en dessous de l'instabilité magnétique. Dans ce cas nous serions dans un schéma de magnétisme itinérant.

Les deux dernières hypothèses n'ont jamais permis de calculer, donc de prouver, l'existence de ce moment.

En conclusion, les deux schémas doublet-doublet et singulet-singulet peuvent très bien représenter les propriétés de notre système. L'énergie caractéristique des excitations magnétiques (70 K) et celle de l'anomalie Schottky (75 K) sont en concordance et l'anomalie λ peut être elle aussi expliquée par la courbe de dispersion des excitations magnétiques trouvées par les neutrons.

Il reste cependant quelques ombres à notre problème. Que devient le champ cristallin au-dessus de T_N? Il existe bien des excitations fortement amorties autour de certains points à 6 meV (70 K), mais pourquoi passe-t-on d'excitations expliquées par un champ cristallin bien défini à des excitations extrêmement larges? Le second problème est d'expliquer l'évolution du gap avec la température. On peut supposer qu'il y a un changement des interactions RKKY pouvant être dû à une modification de la surface de Fermi.

V.E.2.b. Le composé avec 2% de rhodium.

Nos mesures indiquent qu'entre T_N = 13.4 K et 8 K, nous avons des propriétés assez semblables à celles du composé pur. Par contre, en dessous de 8 K, nous avons un changement de régime qui peut indiquer que l'on était proche de l'instabilité magnétique ou que l'écrantage Kondo n'est plus complet. A haute température au-dessus de T_N, la différence de la chaleur spécifique entre le composé pur et le composé dopé avec 2% de rhodium peut avoir plusieurs origines comme un changement de la contribution du champ cristallin ou un élargissement de ses niveaux.

V.E.3. Conclusion.

L'étude que nous avons réalisée nous a permis de proposer un modèle assez cohérent pour expliquer certaines des propriétés de URu₂Si₂, mais il nous manque encore quelques clés pour en avoir une compréhension globale. Il semble que certaines des propriétés dans ces composés soient gouvernées les excitations magnétiques. Par elles, nous avons pu interpréter l'anomalie λ de la chaleur spécifique. Ces excitations uniquement longitudinales semblent correspondre aux transitions d'un schéma de champ cristallin,

mais cette hypothèse n'est pas certaine et d'autres modèles comme des modes d'excitations collectives peuvent donner le même résultat. Nous sommes parvenus, en partant d'un schéma de champ cristallin à ajuster la courbe de dispersion en considérant des interactions de type RKKY anisotropes.

La faible valeur du moment ordonné peut provenir d'un effet Kondo ou d'une hybridation, si le système est localisé. Par contre, si le système est plutôt itinérant, elle peut s'expliquer par la proximité de l'instabilité magnétique.

Il reste d'autres expériences à réaliser, comme suivre l'évolution du gap avec la température sur un triple-axe à haute résolution et voir l'effet d'un champ d'au moins 6 Tesla sur les excitations magnétiques. Il reste en outre sur le composé avec 2% de rhodium beaucoup à faire comme mesurer la résistivité, la susceptibilité et comparer les chaleurs spécifiques à plus hautes températures entre le composé pur et le 2%. Ces résultats peuvent être cruciaux pour connaître le type de magnétisme du composé pur.

ANNEXE A. : *Modèles théoriques* :

Théorie de Kasuya [Takahashi (1985)]

Cette théorie a initialement été développée dans le cadre des monopnictures de cérium pour expliquer leurs propriétés particulières.

Pour CeP et CeAs, le niveau fondamental dans l'état paramagnétique est le doublet Γ_7 comme le prédit le modèle de charge ponctuel d'un cérium dans son état trivalent. Cependant, l'écart entre le niveau fondamental et le premier niveau excité Γ_8 est deux fois plus faible que la valeur attendue par comparaison avec les autres monopnictures de terres rares.

CeSb et CeBi possèdent des propriétés magnétiques anormales; l'écart avec le premier niveau excité est très faible (8 meV pour CeBi), les températures de transitions ne sont pas si grandes qu'attendues (16 et 25 K respectivement), l'anisotropie dans la phase ordonnée est extraordinairement grand suivant l'axe $[001]$ et l'aimantation possède de nombreux paliers. De plus, comme nous l'avons déjà dit, ces composés présentent un diagramme de phase magnétique très complexe avec de nombreuses phases magnétiques.

Pour expliquer ces différentes propriétés, H. Takahashi et T. Kasuya [H. Takahashi and T. Kasuya (1985)] ont considéré l'hybridation des électrons $4f$ du cérium avec les électrons p du pnictogène, l'hybridation $f-d$ étant supposée beaucoup plus faible. Les monopnictures de terres rares trivalentes sont des semi-conducteurs avec un gap indirect étroit (maximum de la bande de valence et minimum de la bande de conduction n'étant pas au même vecteur \vec{q}) entre la bande de valence et la bande de conduction. Pour les composé de cérium, le gap est extrêmement faible et s'annule même à partir de CeAs. CeSb et CeBi sont des semi-métaux. L'hybridation $f-p$ pour CeP s'annule à cause de l'effet opposé des états occupés et non occupés de la bande f qui vont se compenser. Pour les autres composés, cette hybridation a tendance à monter la bande de valence et descendre la bande de conduction, donc à augmenter le nombre de porteurs que ce soit des électrons de conduction ou des trous de valence. L'autre effet de cette hybridation est de favoriser l'état Γ_8 au détriment de l'état Γ_7 . Comme indiqué dans la figure AA, dans l'état Γ_7 l'extension spatiale de la fonction d'onde est entre les pnictogènes suivant la direction $\langle 111 \rangle$, tandis que dans l'état Γ_8 , il y a recouvrement des fonctions d'onde p du pnictogène et f du neptunium qui sont alors suivant la direction $\langle 100 \rangle$. L'interaction d'échange entre les ions cérium due à l'hybridation $f-p$ est fortement anisotrope. Elle dépend de l'orientation relative du moment et du vecteur \vec{r}_{ij} liant ces ions. Si \vec{m} est perpendiculaire à \vec{r}_{ij} , l'interaction est fortement ferromagnétique tandis que si \vec{r}_{ij} et \vec{m} sont parallèles, elle est beaucoup plus faible et est en compétition avec d'autres types d'interactions (RKKY ...). Dans un modèle de structure colinéaire ceci donne un ensemble de plans ferromagnétiques selon $\langle 001 \rangle$ dont l'empilement dépend des interactions perpendiculairement à ces plans.

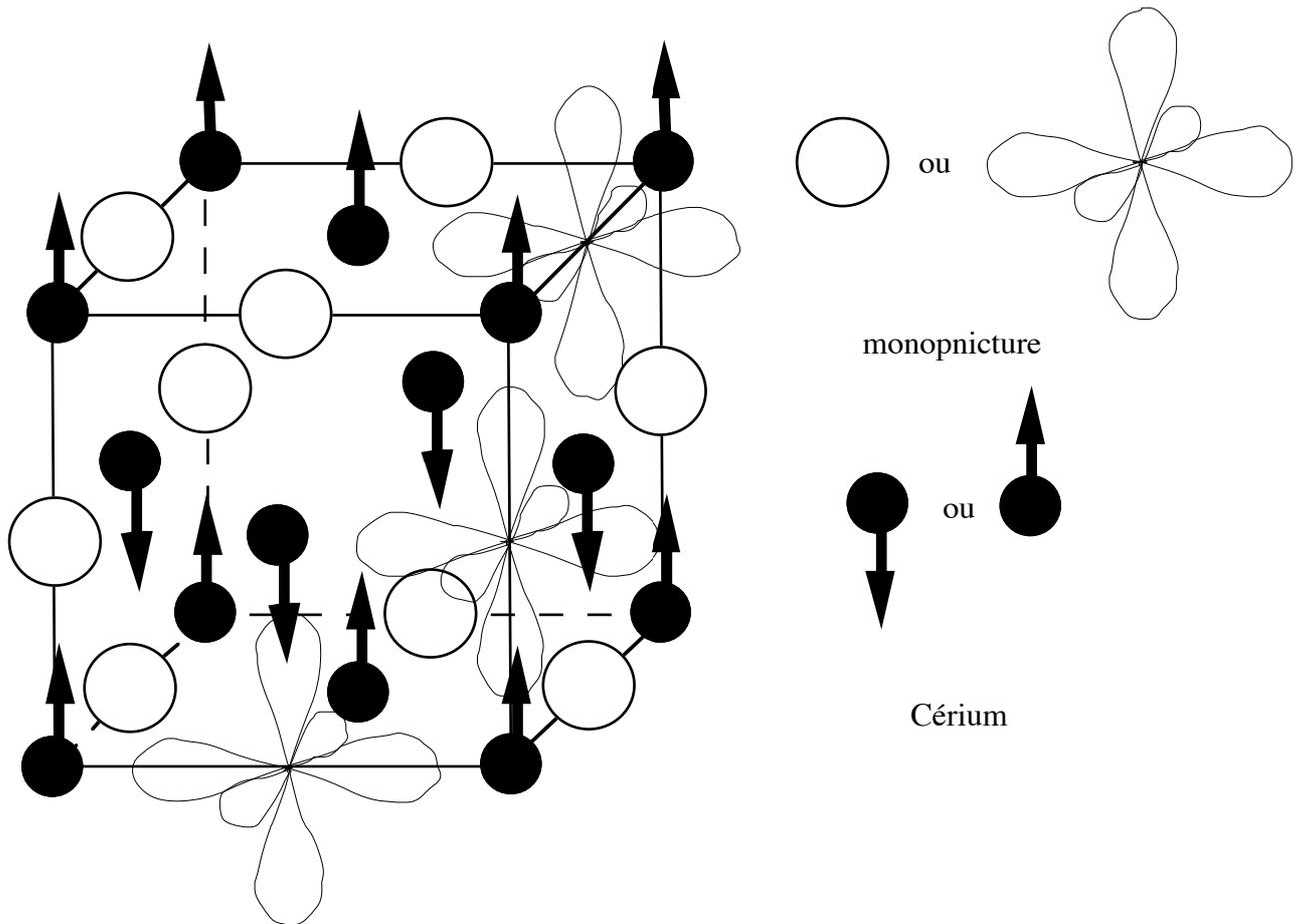


Fig.A.A : État Γ_8 par effet de l'hybridation $f-p$.

Modèle de Cooper.

Le premier développement de ce modèle a été réalisé par Siemann et Cooper [R. Siemann (1980)]. Ils ont considéré une interaction anisotrope à deux ions dans le formalisme Coqblin-Schrieffer (CS) entre le spin des électrons et l'orbitale des moments localisés f . L'hybridation CS produisant un fort couplage dans les plans et un beaucoup plus faible couplage entre les plans perpendiculaires au moment magnétique. Cette interaction à deux ions se faisant entre les deux plus proches voisins d'un ion de cérium ou d'actinide léger. Kioussis et Cooper [N. Kioussis (1986)] ont ensuite amélioré le modèle en introduisant les effets du champ cristallin, en considérant l'interaction à deux ions sur les trois plus proches voisins et en prenant un couplage spin-orbite allant du couplage Russell-Saunders (L-S) au couplage j-j en passant par le couplage intermédiaire. Le paramètre alors étudié a été l'inverse de la longueur de corrélation proche de la température de transition $\kappa_{//}/\kappa_{\perp}$ (paramètre critique). Ce rapport donne la forme de l'ellipsoïde de l'ion dans l'espace réciproque : un cigare s'il est supérieur à 1; une lentille s'il est inférieur à 1. Ce modèle a été appliqué aux systèmes de cérium, d'uranium et de plutonium et il a été montré que l'interaction à deux ions favorisée l'axe $\langle 100 \rangle$ et $\kappa_{//}/\kappa_{\perp} > 1$, tandis que le champ

cristallin favorise l'axe $\langle 111 \rangle$. et $\kappa_{//}/\kappa_{\perp} < 1$. Ce modèle semble en accord satisfaisant aux résultats expérimentaux trouvés pour les monopnictures de cérium ou d'actinide.

Modèle ANNNI.

L'abréviation ANNNI signifie "Axial Next Nearest Neighbour Ising". Ce modèle essaye de décrire les différentes phases magnétiques en considérant les interactions entre plus proches voisins. Il a été étudié par de nombreux théoriciens comme Mukamel (1975), Garel et Pfeuty (1976), Redner et Stanley (1977), Hornreich et al. (1979), Von Boehm et Bak (1979), Selke et Ficher (1980,1981), Pokrovsky et Uimin (1982), Villain et Gordon et Monachesi et Weling [P. Monachesi (1983)], les deux derniers modèles étant les plus développés.

Le modèle développé par Villain considère les interactions magnétiques de la figure A.B. On suppose que l'on a un magnétisme de type Ising avec des spins pouvant avoir la valeur $\pm s$ suivant l'axe z et que ces interactions sont fortement anisotropes :

$$J_0 \gg |J_1|, |J_2| \quad J_0 \text{ ferromagnétique.}$$

Nota : J_0 représente en fait la somme de toutes les interactions du plan.

Dans l'approximation de champ moyen à basse température, il a été montré l'existence de nombreuses phases modulées à longues périodes dont toutes les transitions en fonction de la température sont du premier ordre. Ils ont ensuite appliqué leur modèle au CeSb, pour expliquer le diagramme de phase magnétique. Pour cela, ils ont en plus de leurs hypothèses de départ considéré l'existence de plans non magnétiques. Bien qu'il y ait quelques échecs pour la description de CeSb, ce modèle a donné la meilleure reproduction du diagramme de phase magnétique.

P. Monachesi a introduit dans son modèle en plus des interactions d'échange (Fig. A.C), le champ cristallin et a appliqué ce modèle aux monopnictures d'uranium, en décrivant les interactions d'un système antiferromagnétique de type I pour une structure simple ou multi- \vec{k} avec des moments colinéaires ou transversaux. Par contre, en considérant le champ cristallin (champ cristallin de la forme $H_{CF} = B_4(O_4^0 + O_4^4) + B_6(O_6^0 + O_6^4)$), P. Monachesi a supposé qu'il était assez grand pour que seul les directions de hautes symétries soient les directions de facile aimantation (c'est à dire $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$).

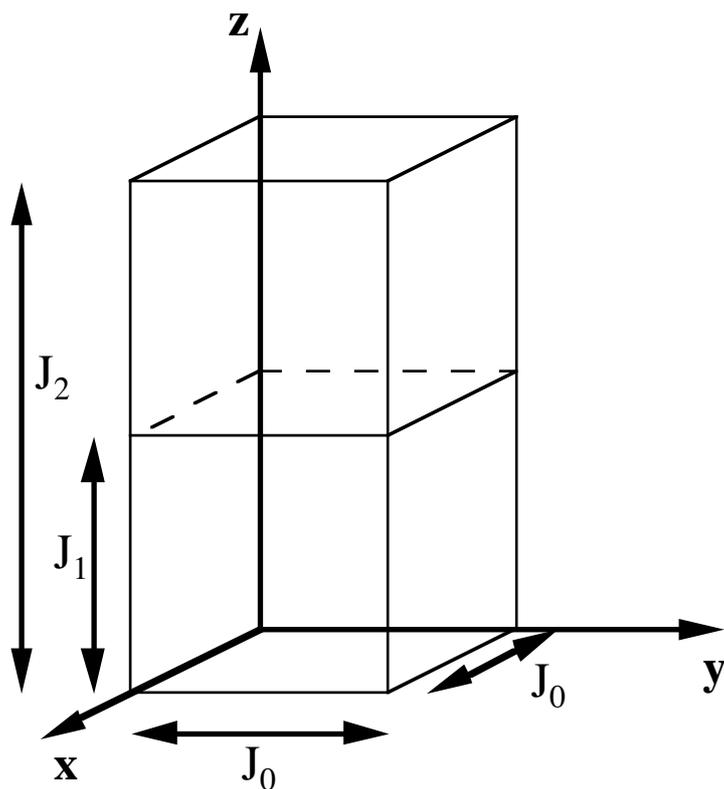


Fig. A.B : Réseau et interactions du modèle ANNNI de Villain.

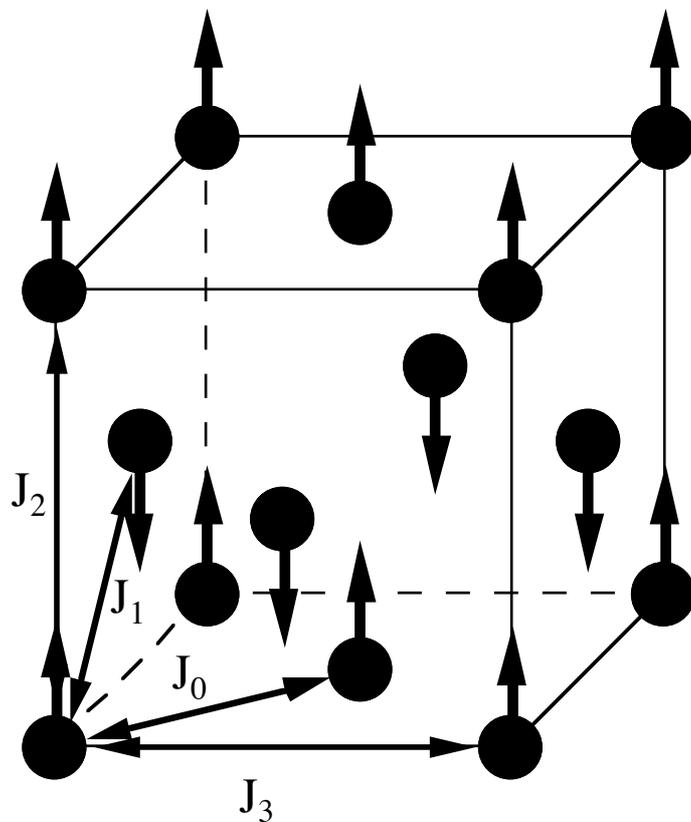


Fig. A.C : Réseau et interactions du modèle ANNNI de Monachesi.

Ces deux descriptions sont équivalentes.

$$J_0 \text{ Villain} = J_0 + J_3 \text{ Monachesi}$$

$$J_{1/2} \text{ Villain} = J_{1/2} \text{ Monachesi}$$

Ses conclusions, résumées sur les figures A.D, semblent applicables aux monopnicture de neptunium. Par contre, ses calculs pour les systèmes antiferromagnétique de type II ne semblent pas valables. En fait si l'on compare bien toutes ces théories et modèles, on se rend compte qu'ils ne sont pas en contradictions les uns avec les autres; certains sont des développements d'autres, certains recherchant les effets d'autres les conséquences.

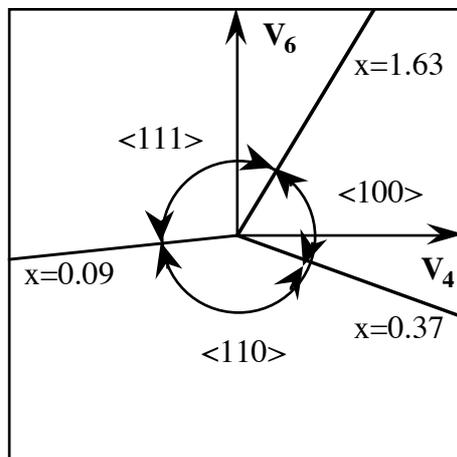
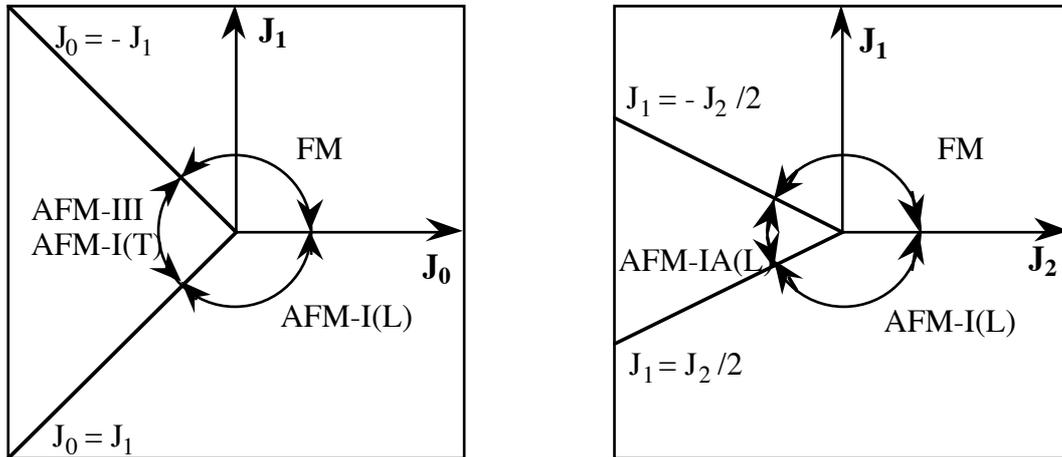


Fig. A.D a : Stabilité des structures magnétiques lorsque $J_2=J_3=0$

b : Stabilité des structures magnétiques lorsque $J_0-J_1>0, J_0>0$ et $J_3=0$

c : Direction des moments pour minimiser le champ cristallin en fonction des paramètres V_4 et V_6 pour un système antiferromagnétique de type I longitudinal.

H. Takahashi and T. Kasuya, J. Phys. C 18 (1985) 2697, 2709, 2721, 2731, 2745 et 2755

R. Siemann and B. R. Cooper Physical Review Letters Vol. 44 (1980) 1015

N. Kioussis and B. R. Cooper Physical Review B 34 (1986) 3261

P. Monachesi and F. Weling, Physical Review B 28 (1983) 270

ANNEXE B. : Symétrie pour déterminer les structures magnétiques.

Le comportement des systèmes cubiques à faces centrées antiferromagnétiques de type II dépend d'un nombre restreint de paramètres tel que la dimensionnalité du paramètre d'ordre et la symétrie de l'hamiltonien. Par des considérations de symétries, nous allons essayer de dresser une liste exhaustive de structures magnétiques physiquement acceptables en faisant certain nombre d'hypothèses. Ces hypothèses ont en générale un fondement physique, mais parfois elles n'ont qu'une base simplificatrice et ne sauraient être démontrées physiquement.

La multiplicité de l'ordre est reliée à des termes d'ordre quatre, six ou plus dans l'expression de l'énergie libre magnétique. Pour un antiferromagnétique de type II, l'étoile de $\{\vec{k}\}$ est formée des quatre vecteurs $\vec{k}_1 = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$, $\vec{k}_2 = [1/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$, $\vec{k}_3 = [1/2 \ \bar{1}/2 \ 1/2]$ et $\vec{k}_4 = [\bar{1}/2 \ 1/2 \ 1/2]$. La structure peut être simple, double, triple ou quadruple- \vec{k} et l'on définit dans chacun de ces cas le groupe $G_{\vec{k}}$, ensemble de tous les opérateurs de symétrie du groupe paramagnétique G_0 qui laisse invariant l'ensemble des vecteurs $\{\vec{k}_i\}$ considéré (ensemble de 2 vecteurs \vec{k} si la structure est double- \vec{k}). Le groupe d'espace (paramagnétique) des cubiques à faces centrées de type NaCl est $Fm\bar{3}m$. Ce groupe étant symorphique, c'est à dire qu'il ne possède pas de translation non entière dans son groupe de symétrie; il est plus commode d'utiliser seulement le groupe d'espace ponctuel.

Rappelons avant de commencer que le moment magnétique s'écrit comme :

$$\vec{m}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}_i \in \{\vec{k}_i\}} \vec{m}_{\vec{k}_i} e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} + \varphi_i)} = \sum_{\vec{k}_i \in \{\vec{k}_i\}} 2 \vec{m}_{\vec{k}_i} \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} + \varphi_i)$$

Dans notre cas, lorsque nous sommes en bord de zone de Brillouin, nous mesurons directement $2 \vec{m}_{\vec{k}_i}$. Nous noterons alors :

$$2 \vec{m}_{\vec{k}_i} = \vec{A}_{\vec{k}_i}$$

Dans le cas d'une structure simple- \vec{k} , $G_{\vec{k}}$ possède les éléments de symétrie de $\bar{3}m$. Pour un jeu de plusieurs vecteurs \vec{k} , nous avons défini les sous-groupes dans le tableau B.A.

Nombre d'élément dans l'ensemble $\{\vec{k}_i\}$	$G_{\vec{k}}$	Nombre de domaines-K	G_{k_s}		
			$\vec{m}_{\vec{k}_i} / / \vec{k}_i$	$\vec{m}_{\vec{k}_i} / / \text{axe} - 2$ ou $\vec{m}_{\vec{k}_i} \in \text{miroir}$	$\vec{m}_{\vec{k}_i}$ quelconque
4 sans phase sur $\vec{m}_{\vec{k}_i}$	$m\bar{3}m$	1	$m\bar{3}m$	$4/mmm^*$	$4/m^*$
4 avec phase sur $\vec{m}_{\vec{k}_i}$	$m\bar{3}m$	1	$\bar{3}m$	$2/m$	$\bar{1}$
3	$\bar{3}m$	4	$\bar{3}m^*$	$\bar{3}m$	$\bar{3}$
2	mmm	6	mmm^*	mmm	$2/m$
1	$\bar{3}m$	4	$\bar{3}m$	$2/m$	$\bar{1}$

Tab.B.A : Sous groupe des structures magnétiques.

* : les structures correspondantes ne peuvent donner des moments égaux sur tous les sites magnétiques.

$G_{\vec{k}}$ étant déterminé, les autres éléments de symétries appartenant à G_0 mais pas à $G_{\vec{k}}$ permettent de passer d'un domaine-K à un autre. Le nombre de domaine-K est alors égal aux nombres de choix distinct de prendre n vecteurs parmi tous les vecteurs de l'étoile de $\{\vec{k}_i\}$, n étant la multiplicité de la structure; le nombre de domaine-K est donné dans le tableau.

Maintenant, nous allons considérer la direction des composantes de Fourier pour déterminer la symétrie du groupe G_{k_s} dans la phase ordonnée et essayer de définir la structure magnétique. L'ensemble $\{\vec{m}_{\vec{k}_i}\}$ n'est en général pas invariant par les éléments de symétrie de $G_{\vec{k}}$, mais nous allons faire l'hypothèse (arbitraire) que les éléments de $\{\vec{m}_{\vec{k}_i}\}$ sont générés par un opérateur de symétrie de $G_{\vec{k}}$, cet opérateur générant tous les \vec{k}_i qui décrivent la structure à partir de l'un d'entre eux (le groupe G_{k_s} est donc un sous groupe de $G_{\vec{k}}$); cela nous permettant d'avoir des structure de symétrie plus élevé, d'avoir une invariance de l'énergie libre dans le groupe G_0 , mais aussi d'avoir les $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ et les \vec{k}_i correspondant faisant toujours le même angle quelque soit i .

Pour énumérer nos structures nous allons faire l'hypothèse, dans un premier temps que les atomes magnétiques, qui sont normalement sur les sites équivalents, ont toujours le même module de moment.

Pour une transition du second ordre, la théorie des groupes impose que pour un cubique à faces centrées, les composantes de Fourier appartiennent à l'une des deux représentations irréductibles qui sont soit parallèles au vecteur de propagation

(dimension 1 : Γ^1), soit perpendiculaires (dimension 2 : Γ^2). Si la transition est du premier ordre, la composante de Fourier est une combinaison linéaire des deux représentations.

Structure magnétique antiferromagnétique type II.

Lorsque la composante de Fourier $\vec{m}_{\vec{k}_i} / |\vec{k}_i|$, la structure magnétique aura la même symétrie que le groupe $G_{\vec{k}}$. Par contre si $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ est quelconque, il y a abaissement de la symétrie en générale.

Structure simple- \vec{k} :

Si $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ est suivant les axes-2 ou dans les miroirs de $G_{\vec{k}}$, $G_{ks}=2/m$ et $G_{ks} = \bar{1}$ si $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ est hors de tout élément de symétrie. L'abaissement de symétrie crée, comme nous le savons des domaines-S. Ils seront aux nombres de 1 si $\vec{m}_{\vec{k}_i} / |\vec{k}_i|$, de 3 si $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ est selon un axe-2 ou miroir et de 6 si $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ ne possède aucun axe de symétrie. En prenant comme élément de symétrie un axe-2 ou un miroir avec $\vec{k} = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$ alors \vec{m} est suivant $[1 \ \bar{1} \ 0]$ ou $[1 \ 1 \ \bar{2}]$ (+ permutations circulaires).

Structure double- \vec{k} :

Prenons $\vec{k}_1 = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$ et $\vec{k}_2 = [1/2 \ 1/2 \ \bar{1}/2]$, ils se déduisent l'un l'autre par un miroir xy par exemple qui est bien l'un des éléments du groupe de symétrie mmm. Calculons maintenant la valeur du moment des atomes aux positions $(0,0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$ et $(1/2,1/2,0)$ que nous noterons (1), (2), (3) et (4). D'après la formule :

$$\begin{aligned} \vec{m}_1 &= \vec{A}_{\vec{k}_1} \cos\varphi_1 + \vec{A}_{\vec{k}_2} \cos\varphi_2 \\ \vec{m}_2 &= -\vec{A}_{\vec{k}_1} \cos\varphi_1 + \vec{A}_{\vec{k}_2} \cos\varphi_2 \\ \vec{m}_3 &= -\vec{A}_{\vec{k}_1} \cos\varphi_1 + \vec{A}_{\vec{k}_2} \cos\varphi_2 \\ \vec{m}_4 &= -\vec{A}_{\vec{k}_1} \cos\varphi_1 - \vec{A}_{\vec{k}_2} \cos\varphi_2 \end{aligned}$$

Calculons maintenant le module du moment de chaque atome :

$$\begin{aligned} m_1^2 &= A_{\vec{k}_1}^2 \cos^2\varphi_1 + A_{\vec{k}_2}^2 \cos^2\varphi_2 + 2\vec{A}_{\vec{k}_1} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_2} \cos\varphi_1 \cos\varphi_2 \\ m_2^2 &= A_{\vec{k}_1}^2 \cos^2\varphi_1 + A_{\vec{k}_2}^2 \cos^2\varphi_2 - 2\vec{A}_{\vec{k}_1} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_2} \cos\varphi_1 \cos\varphi_2 \\ m_3^2 &= A_{\vec{k}_1}^2 \cos^2\varphi_1 + A_{\vec{k}_2}^2 \cos^2\varphi_2 - 2\vec{A}_{\vec{k}_1} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_2} \cos\varphi_1 \cos\varphi_2 \\ m_4^2 &= A_{\vec{k}_1}^2 \cos^2\varphi_1 + A_{\vec{k}_2}^2 \cos^2\varphi_2 + 2\vec{A}_{\vec{k}_1} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_2} \cos\varphi_1 \cos\varphi_2 \end{aligned}$$

Pour que le module soit constant, il faut que :

-soit $\cos\phi_1$ ou $\cos\phi_2$ soit nul, ce qui n'a pas de sens physique car le moment d'une des composantes de Fourier serait nul.

-soit $\vec{A}_{\vec{k}_1} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_2} = 0$, ce qui est équivalent à $\vec{m}_{\vec{k}_1} \perp \vec{m}_{\vec{k}_2}$.

On voit alors qu'il est impossible que le module soit constant si $\vec{m}_{\vec{k}_i} / |\vec{k}_i|$. Par contre, il existe une infinité de solutions qui conservent le module du moment parmi elles le couple $\vec{m}_{\vec{k}_1} = [1 \ 1 \ 0]$ et $\vec{m}_{\vec{k}_2} = [1 \ 1 \ 0]$.

Structure triple- \vec{k} :

Prenons par exemple $\vec{k}_2 = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$, $\vec{k}_3 = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$ et $\vec{k}_4 = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$, ils se déduisent l'un l'autre par une rotation autour de $\vec{k}_1 = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$. Nous déduisons les composantes de Fourier de la même façon. Donc $\vec{m}_{\vec{k}_2}$, $\vec{m}_{\vec{k}_3}$ et $\vec{m}_{\vec{k}_4}$ auront comme composantes respectives : (α, β, γ) (β, γ, α) et (γ, α, β) . Calculons maintenant la valeur du moment des atomes aux positions $(0,0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$ et $(1/2,1/2,0)$ que nous noterons (1), (2), (3) et (4). D'après la formule :

$$\begin{aligned}\vec{m}_1 &= \vec{A}_{\vec{k}_2} \cos\phi_2 + \vec{A}_{\vec{k}_3} \cos\phi_3 + \vec{A}_{\vec{k}_4} \cos\phi_4 \\ \vec{m}_2 &= \vec{A}_{\vec{k}_2} \cos\phi_2 + \vec{A}_{\vec{k}_3} \cos\phi_3 - \vec{A}_{\vec{k}_4} \cos\phi_4 \\ \vec{m}_3 &= \vec{A}_{\vec{k}_2} \cos\phi_2 - \vec{A}_{\vec{k}_3} \cos\phi_3 + \vec{A}_{\vec{k}_4} \cos\phi_4 \\ \vec{m}_4 &= -\vec{A}_{\vec{k}_2} \cos\phi_2 + \vec{A}_{\vec{k}_3} \cos\phi_3 + \vec{A}_{\vec{k}_4} \cos\phi_4\end{aligned}$$

Calculons maintenant le module de chaque atome :

$$\begin{aligned}m_1^2 &= \sum_{i=2}^4 A_{\vec{k}_i}^2 \cos^2\phi_i + 2\left(\vec{A}_{\vec{k}_2} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_3} \cos\phi_2 \cos\phi_3 + \vec{A}_{\vec{k}_2} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_4} \cos\phi_2 \cos\phi_4 + \vec{A}_{\vec{k}_3} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_4} \cos\phi_3 \cos\phi_4\right) \\ m_2^2 &= \sum_{i=2}^4 A_{\vec{k}_i}^2 \cos^2\phi_i + 2\left(\vec{A}_{\vec{k}_2} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_3} \cos\phi_2 \cos\phi_3 - \vec{A}_{\vec{k}_2} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_4} \cos\phi_2 \cos\phi_4 - \vec{A}_{\vec{k}_3} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_4} \cos\phi_3 \cos\phi_4\right) \\ m_3^2 &= \sum_{i=2}^4 A_{\vec{k}_i}^2 \cos^2\phi_i + 2\left(-\vec{A}_{\vec{k}_2} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_3} \cos\phi_2 \cos\phi_3 + \vec{A}_{\vec{k}_2} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_4} \cos\phi_2 \cos\phi_4 - \vec{A}_{\vec{k}_3} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_4} \cos\phi_3 \cos\phi_4\right) \\ m_4^2 &= \sum_{i=2}^4 A_{\vec{k}_i}^2 \cos^2\phi_i + 2\left(-\vec{A}_{\vec{k}_2} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_3} \cos\phi_2 \cos\phi_3 - \vec{A}_{\vec{k}_2} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_4} \cos\phi_2 \cos\phi_4 + \vec{A}_{\vec{k}_3} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_4} \cos\phi_3 \cos\phi_4\right)\end{aligned}$$

$$\text{Or } \vec{A}_{\vec{k}_i} \cdot \vec{A}_{\vec{k}_j} = \alpha\beta + \beta\gamma + \gamma\alpha = B, \quad \forall i \neq j$$

$$m_1^2 = \sum_{i=2}^4 A_{\vec{k}_i}^2 \cos^2 \varphi_i + 2B(\cos \varphi_2 \cos \varphi_3 + \cos \varphi_2 \cos \varphi_4 + \cos \varphi_3 \cos \varphi_4)$$

$$m_2^2 = \sum_{i=2}^4 A_{\vec{k}_i}^2 \cos^2 \varphi_i + 2B(\cos \varphi_2 \cos \varphi_3 - \cos \varphi_2 \cos \varphi_4 - \cos \varphi_3 \cos \varphi_4)$$

Donc :

$$m_3^2 = \sum_{i=2}^4 A_{\vec{k}_i}^2 \cos^2 \varphi_i + 2B(-\cos \varphi_2 \cos \varphi_3 + \cos \varphi_2 \cos \varphi_4 - \cos \varphi_3 \cos \varphi_4)$$

$$m_4^2 = \sum_{i=2}^4 A_{\vec{k}_i}^2 \cos^2 \varphi_i + 2B(-\cos \varphi_2 \cos \varphi_3 - \cos \varphi_2 \cos \varphi_4 + \cos \varphi_3 \cos \varphi_4)$$

Sachant que $\varphi = \pm\pi/2$ n'a pas de sens physique car le moment d'une des composantes de Fourier serait nul, il ne reste plus qu'à annuler B, c'est à dire $\alpha\beta + \beta\gamma + \gamma\alpha = 0$. Les solutions possibles doivent être sur un cône autour de \vec{k}_1 et faire un angle de 90° entre elles. En supposant aussi qu'elles sont suivant les axes-2 ou les miroirs, on trouve deux triplets de solutions $[100]$, $[010]$ et $[001]$ ou $[\bar{1}22]$, $[2\bar{1}2]$ et $[22\bar{1}]$.

On voit dans ce cas aussi qu'il est impossible que le module soit constant si $\vec{m}_{\vec{k}_i} / |\vec{k}_i$ de même si $\vec{m}_{\vec{k}_i} \perp \vec{k}_i$.

Structure quadruple- \vec{k} :

On suppose encore dans ce cas que les $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ se transforment comme les \vec{k}_i suivant un axe 4 (par exemple 4_z) alors les $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ auront respectivement les coordonnées (α, β, γ) , $(\beta, -\alpha, \gamma)$, $(-\alpha, -\beta, \gamma)$ et $(-\beta, \alpha, \gamma)$.

Dans ce cas on a :

$$\vec{m}_1 = \vec{A}_{\vec{k}_1} \cos \varphi_1 + \vec{A}_{\vec{k}_2} \cos \varphi_2 + \vec{A}_{\vec{k}_3} \cos \varphi_3 + \vec{A}_{\vec{k}_4} \cos \varphi_4$$

$$\vec{m}_2 = -\vec{A}_{\vec{k}_1} \cos \varphi_1 + \vec{A}_{\vec{k}_2} \cos \varphi_2 + \vec{A}_{\vec{k}_3} \cos \varphi_3 - \vec{A}_{\vec{k}_4} \cos \varphi_4$$

$$\vec{m}_3 = -\vec{A}_{\vec{k}_1} \cos \varphi_1 + \vec{A}_{\vec{k}_2} \cos \varphi_2 - \vec{A}_{\vec{k}_3} \cos \varphi_3 + \vec{A}_{\vec{k}_4} \cos \varphi_4$$

$$\vec{m}_4 = -\vec{A}_{\vec{k}_1} \cos \varphi_1 - \vec{A}_{\vec{k}_2} \cos \varphi_2 + \vec{A}_{\vec{k}_3} \cos \varphi_3 + \vec{A}_{\vec{k}_4} \cos \varphi_4$$

Calculons maintenant le module de chaque atome :

$$\begin{aligned}
m_1^2 &= \sum_{i=1}^4 A_{k_i}^2 \cos^2 \varphi_i + 2 \left(\begin{array}{l} \vec{A}_{k_1} \cdot \vec{A}_{k_2} \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 + \vec{A}_{k_1} \cdot \vec{A}_{k_3} \cos \varphi_1 \cos \varphi_3 + \vec{A}_{k_1} \cdot \vec{A}_{k_4} \cos \varphi_1 \cos \varphi_4 \\ + \vec{A}_{k_2} \cdot \vec{A}_{k_3} \cos \varphi_2 \cos \varphi_3 + \vec{A}_{k_2} \cdot \vec{A}_{k_4} \cos \varphi_2 \cos \varphi_4 + \vec{A}_{k_3} \cdot \vec{A}_{k_4} \cos \varphi_3 \cos \varphi_4 \end{array} \right) \\
m_2^2 &= \sum_{i=2}^4 A_{k_i}^2 \cos^2 \varphi_i + 2 \left(\begin{array}{l} -\vec{A}_{k_1} \cdot \vec{A}_{k_2} \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \vec{A}_{k_1} \cdot \vec{A}_{k_3} \cos \varphi_1 \cos \varphi_3 + \vec{A}_{k_1} \cdot \vec{A}_{k_4} \cos \varphi_1 \cos \varphi_4 \\ + \vec{A}_{k_2} \cdot \vec{A}_{k_3} \cos \varphi_2 \cos \varphi_3 - \vec{A}_{k_2} \cdot \vec{A}_{k_4} \cos \varphi_2 \cos \varphi_4 - \vec{A}_{k_3} \cdot \vec{A}_{k_4} \cos \varphi_3 \cos \varphi_4 \end{array} \right) \\
m_3^2 &= \sum_{i=2}^4 A_{k_i}^2 \cos^2 \varphi_i + 2 \left(\begin{array}{l} -\vec{A}_{k_1} \cdot \vec{A}_{k_2} \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 + \vec{A}_{k_1} \cdot \vec{A}_{k_3} \cos \varphi_1 \cos \varphi_3 - \vec{A}_{k_1} \cdot \vec{A}_{k_4} \cos \varphi_1 \cos \varphi_4 \\ - \vec{A}_{k_2} \cdot \vec{A}_{k_3} \cos \varphi_2 \cos \varphi_3 + \vec{A}_{k_2} \cdot \vec{A}_{k_4} \cos \varphi_2 \cos \varphi_4 - \vec{A}_{k_3} \cdot \vec{A}_{k_4} \cos \varphi_3 \cos \varphi_4 \end{array} \right) \\
m_4^2 &= \sum_{i=2}^4 A_{k_i}^2 \cos^2 \varphi_i + 2 \left(\begin{array}{l} \vec{A}_{k_1} \cdot \vec{A}_{k_2} \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \vec{A}_{k_1} \cdot \vec{A}_{k_3} \cos \varphi_1 \cos \varphi_3 - \vec{A}_{k_1} \cdot \vec{A}_{k_4} \cos \varphi_1 \cos \varphi_4 \\ - \vec{A}_{k_2} \cdot \vec{A}_{k_3} \cos \varphi_2 \cos \varphi_3 - \vec{A}_{k_2} \cdot \vec{A}_{k_4} \cos \varphi_2 \cos \varphi_4 + \vec{A}_{k_3} \cdot \vec{A}_{k_4} \cos \varphi_3 \cos \varphi_4 \end{array} \right)
\end{aligned}$$

Cela nous donne en considérant la direction des moments :

$$\text{Avec } B_1 = \gamma^2 \text{ et } B_2 = -\alpha^2 - \beta^2 + \gamma^2$$

On voit déjà qu'il était impossible d'avoir $\vec{A}_{k_i} \cdot \vec{A}_{k_j} = 0 \forall i \neq j$ car on aurait eu 4 vecteurs 2 à 2 perpendiculaires dans un espace de dimension 3. Pour que les termes entre parenthèses soient tous égaux, il faut que :

$$\cos \varphi_i \cos \varphi_j = -\cos \varphi_i' \cos \varphi_j'$$

Cela nous donne comme solution que l'une des composantes de Fourier est en opposition de phase par rapport aux autres. Donc une solution est $\varphi_1 = 0$, $\varphi_2 = 0$, $\varphi_3 = 0$ et $\varphi_4 = \pi$

Annexe C : Passage d'un domaine-K à un autre.

Pour les domaines double-K :

$$1-2 \rightarrow 1-3 \begin{pmatrix} (010) \\ (001) \\ (100) \end{pmatrix} \quad 1-2 \rightarrow 1-4 \begin{pmatrix} (001) \\ (100) \\ (010) \end{pmatrix} \quad 1-2 \rightarrow 2-3 \begin{pmatrix} (00\bar{1}) \\ (100) \\ (0\bar{1}0) \end{pmatrix}$$

$$1-2 \rightarrow 2-4 \begin{pmatrix} (010) \\ (00\bar{1}) \\ (\bar{1}00) \end{pmatrix} \quad 1-2 \rightarrow 3-4 \begin{pmatrix} (100) \\ (0\bar{1}0) \\ (001) \end{pmatrix}$$

Pour les domaines triple-K :

$$2-3-4 \rightarrow 1-2-3 \begin{pmatrix} (\bar{1}00) \\ (010) \\ (001) \end{pmatrix} \quad 2-3-4 \rightarrow 1-2-4 \begin{pmatrix} (100) \\ (0\bar{1}0) \\ (001) \end{pmatrix} \quad 2-3-4 \rightarrow 1-3-4 \begin{pmatrix} (100) \\ (010) \\ (00\bar{1}) \end{pmatrix}$$

Annexe D : Données des neutrons polarisés.

h	k	l	R	ΔR
2	0	0	0.991010	0.000570
0	2	0	0.991830	0.000510
2	2	0	0.983213	0.000442
4	2	0	0.988502	0.000465
2	4	0	0.989957	0.001332
4	4	0	0.991042	0.000652
6	4	0	0.994850	0.001474
4	6	0	0.993999	0.001089
-5	-5	1	0.973584	0.005498
-3	-5	1	0.963128	0.002610
-5	-3	1	0.963997	0.004791
-3	-3	1	0.947618	0.002768
-1	-3	1	0.942540	0.002740
-3	-1	1	0.939403	0.002114
-1	-1	1	0.917337	0.000901
1	-1	1	0.971460	0.002397
-1	1	1	0.976577	0.002471
1	1	1	0.916861	0.000898
3	1	1	0.939604	0.005769
1	3	1	0.946221	0.002029
3	3	1	0.946326	0.002004
5	3	1	0.961980	0.006970
3	5	1	0.965905	0.002880
5	5	1	0.979353	0.002779
-4	-6	2	0.994988	0.002627
-6	-4	2	0.995495	0.001768
-4	-4	2	0.991861	0.000918
-2	-4	2	0.989132	0.001136
-4	-2	2	0.989891	0.000997
-2	-2	2	0.984425	0.000580
0	-2	2	0.986840	0.000800
-2	0	2	0.987880	0.000880
0	0	2	0.983616	0.000444
2	0	2	0.986940	0.000840
0	2	2	0.986275	0.001778
2	2	2	0.984120	0.000583

4	2	2	0.988098	0.001070
2	4	2	0.991541	0.001216
4	4	2	0.993366	0.000789
6	4	2	0.993021	0.002936
4	6	2	0.994246	0.001024
-3	-5	3	0.973240	0.004172
-5	-3	3	0.979266	0.007726
-3	-3	3	0.958919	0.002836
-1	-3	3	0.951300	0.003482
-3	-1	3	0.953267	0.007395
-1	-1	3	0.927962	0.002404
1	-1	3	0.940982	0.002418
-1	1	3	0.947161	0.003947
1	1	3	0.934421	0.002362
3	1	3	0.954669	0.003744
1	3	3	0.952331	0.004935
3	3	3	0.956717	0.002355
5	3	3	0.961283	0.007135
3	5	3	0.980638	0.003908
-4	-4	4	0.993570	0.001151
-2	-4	4	0.992312	0.001230
-4	-2	4	0.994075	0.001382
-2	-2	4	0.988505	0.000772
0	-2	4	0.987730	0.000856
-2	0	4	0.990727	0.002156
0	0	4	0.987599	0.000770
2	0	4	0.987958	0.001015
0	2	4	0.991223	0.001778
2	2	4	0.990410	0.001082
4	2	4	0.990337	0.001297
2	4	4	0.993365	0.000861
4	4	4	0.995083	0.000912
-3	-3	5	0.978233	0.004818
-1	-3	5	0.967486	0.002493
-3	-1	5	0.961256	0.006085
-1	-1	5	0.955399	0.002811
1	-1	5	0.964964	0.005598
-1	1	5	0.962867	0.005814

1	1	5	0.956631	0.003369
3	1	5	0.962736	0.005434
1	3	5	0.965548	0.005272
3	3	5	0.975043	0.004261
-2	-4	6	0.995774	0.001520
-4	-2	6	0.999029	0.001613
-2	-2	6	0.993327	0.001303
0	-2	6	0.994160	0.001691
-2	0	6	0.992804	0.001464
0	0	6	0.990690	0.000842
2	0	6	0.992850	0.000837
2	2	6	0.993118	0.000902
4	2	6	0.994143	0.001430
2	4	6	0.992560	0.003630
-1	-1	7	0.978433	0.003167
1	-1	7	0.977875	0.002384
-1	1	7	0.984927	0.004126
1	1	7	0.978894	0.002667

Annexe E : Calcul de la chaleur spécifique pour des excitations magnétiques dispersives antiferromagnétiques avec un gap.

Supposons pour un modèle isotrope une excitation antiferromagnétique de la forme : $\varepsilon(k) = \sqrt{\Delta^2 + \alpha' k^2}$ où Δ est le gap de la courbe de dispersion et α' le coefficient de terme quadratique. Cette expression peut être approximée à petit k par : $\varepsilon(k) = \Delta + \alpha k^2 = \Delta + (2\alpha'/\Delta)k^2$.

L'énergie du système peut s'écrire :

$$U = \sum_k \varepsilon(k) \langle n(k) \rangle_T = \sum_k \frac{\varepsilon(k)}{\exp\left(\frac{\varepsilon(k)}{k_B T}\right) - 1} = \frac{V}{8\pi^3} \int_0^\infty \frac{4\pi \varepsilon(k) k^2 dk}{\exp\left(\frac{\varepsilon(k)}{k_B T}\right) - 1}$$

En faisant les changements de variable :

$$v = \frac{\alpha k^2}{k_B T} \quad dv = \frac{2\alpha k dk}{k_B T} \quad \text{et} \quad \Delta' = \frac{\Delta}{k_B T}$$

on arrive à l'expression :

$$U = \frac{V}{4\pi^2} \frac{(k_B T)^{5/2}}{\alpha^{3/2}} \int_0^\infty \frac{(\Delta' + v) v^{1/2} dv}{\exp(\Delta' + v) - 1}$$

En utilisant les propriétés mathématiques suivantes:

$$\frac{1}{\exp(\Delta' + v) - 1} = \frac{\exp[-(\Delta' + v)]}{1 - \exp[-(\Delta' + v)]} = \sum_{n=1}^{\infty} \exp[-n(\Delta' + v)] \quad \text{car} \quad \exp[-(\Delta' + v)] < 1.$$

et

$$\int_0^\infty \frac{v^\beta dv}{\exp(\Delta' + v) - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} \exp[-n\Delta'] \int_0^\infty v^\beta \exp[-nv] dv = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-n\Delta']}{n^{\beta+1}} \beta!$$

$$\text{en notant : } \xi(\beta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-n\Delta']}{n^\beta}$$

on arrive à l'expression de l'énergie suivante :

$$U = \frac{V}{8\pi^2} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^{3/2}} \left[\Delta (k_B T)^{3/2} \xi(3/2) + 3/2 (k_B T)^{5/2} \xi(5/2) \right]$$

Pour calculer la chaleur spécifique, il ne reste plus qu'à dériver l'énergie U par rapport à la température T .

Nous n'avons encore fait aucune hypothèse sur la fonction Δ . Expérimentalement, nous avons déterminé que Δ est pratiquement constant pour $T < T_N$ et s'annule à T_N . Ce comportement peut être modélisé par une fonction de Heaviside ou fonction marche $\theta(T_N - T)$, qui par dérivé donne une fonction de Dirac $\delta(T_N - T)$

Mathématiquement, cela représente bien une anomalie de type λ , mais la divergence de cette fonction n'a pas de sens physique. Nous avons modélisé ce comportement par une fonction de la forme :

$$\begin{aligned} \text{-Pour } T < T_N & \quad 1 - \left(\frac{T}{T_N} \right)^\iota \text{ avec } \iota \text{ grand,} \\ \text{-Pour } T \geq T_N & \quad 0, \end{aligned}$$

le gap s'écrivant alors (pour $T < T_N$):

$$\Delta = \Delta_0 \left(1 - \left(\frac{T}{T_N} \right)^\iota \right)$$

$$\text{Alors : } \frac{\partial \xi(\beta)}{\partial T} = \frac{\Delta}{k_B T^2} \xi(\beta - 1) \left(1 + (\iota - 1) \frac{T^\iota}{T_N^\iota} \right) \text{ (pour } T < T_N \text{).}$$

A ce niveau, il est intéressant de remarquer que :

$\exp(-\Delta') < \xi(\beta) < \frac{1}{\exp(\Delta') - 1}$ pour $\beta \geq 0$, or dans la gamme de température et d'énergie qui nous intéresse ($T < T_N = 17.5$ K et $\epsilon > 2.5$ meV = 29 K) on a :

$$\exp(-\Delta') \approx \frac{1}{\exp(\Delta') - 1} \approx \xi(\beta)$$

ce qui nous donne :

$$C \approx \frac{V k_B}{8\pi^{3/2}} \frac{1}{\alpha^{3/2}} \frac{\exp(-\Delta_0(1-\theta^\iota)/k_B T) \left[\Delta_0^2 (1-\theta^\iota) (1 + (\iota-1)\theta^\iota) + 15/4 (k_B T)^2 \right]}{(k_B T)^{1/2} \left[+3 (k_B T) \Delta_0 (1 + (\iota/6 - 1)\theta^\iota) \right]}$$

Avec $\theta = T/T_N$ et pour $\theta < 1$

Lorsque $\Delta \gg k_B T$, notre approximation de la chaleur spécifique est excellente. Par contre quand $\Delta \approx k_B T$ l'approximation de l'exponentielle est moins bonne.

Pour $\Delta \gg k_B T$, la chaleur spécifique peut être approximée par :

$$C \approx B_0 \Delta_0^2 (k_B T)^{-1/2} \exp(-\Delta_0/k_B T). \quad \text{avec} \quad B_0 = \frac{V k_B}{8\pi^{3/2}} \frac{1}{\alpha^{3/2}}$$

Références du chapitre I.

A. Abrikosov, Physics 2 (1965) 5

P.W. Anderson Phys. Rev. 124 (1961) 41

P. Andrei, Phys. Rev. B 45 (1980) 379

M.T. Béal-Monod, Phys. Rev. B11 (1980) 5400

M.S.S. Brooks, D.G. Glötzel, J. Magn. Magn. Mater. 15-18 (1980) 873

N.B. Brandt and V.V. Moshchalkov Adv. Phys. 33 (1984) 373

J.M. Fournier et L. Manes, In Structure and Bonding 59/60, Actinides-Chemistry and Physical Properties, Editor L. Manes (1985) Chap. A, Printer Springer-Verlag

J.M. Fournier, In Structure and Bonding 59/60, Actinides-Chemistry and Physical Properties, Editor L. Manes (1985) Chap. D, Printer Springer-Verlag

Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths Editors K.A. Gschneidner, Jr. L. Eyring, G.H. Lander & G.R. Choppin Vol 1 to 17, Printer North-Holland

Handbook on the physics and chemistry of The Actinides Editors A.J. Freeman & G.H. Lander Vol 1 to 6, Printer North-Holland

H. Hill, "Plutonium 1970 and others actinides" (1970), W.N. Miner Edt, Metal Soc. AIME, New York

M.T. Hutchings Solid State Phys. 16 (1964) 227

J. Kondo, Prog. Theor. Phys. 32 (1964) 37

C. Lacroix, J. Appl. Phys. 53 (1982) 2131

G.H. Lander et al., Phys. Rev. B43 (1991) 13672

M.A. Ruderman and C. Kittel Phys. Rev. 96 (1954) 99

J.R. Schrieffer and P.A. Wolff Phys. Rev. 149 (1966) 491

H. Suhl, Phys. Rev. 138 (1965) A515

A.M. Tselick and P.B. Wiegmann, J. Phys. C 15 (1982) 1707 & Adv. Phys. 32 (1983)
453

K.G. Wilson, Rev. Mod. Phys. 47 (1975) 773

Références du chapitre II.

J. Als-Nielsen, Phase Transition and Critical Phenomena 5A Edt. C. Domb & M.S. Green (1976), Chap. 3 : Neutron Scattering and Spatial Correlation near the Critical Point.

E.F. Bertaut, Magnetism III Spin Arrangements and Crystal Structure, Domains and Micromagnetics, Chap. 4, Spin Configuration of Ionic Structure : Theory and Practice (1963) p. 150, Edt G.T. Rado and H. Suhl, Academic Press.

E.F. Bertaut, J. de Phys., Collouque C1 Tom. 32 (1971) C1-462

C.J. Bradley and A.P. Cracknell, The Mathematical Theory of Symmetry in Solids : Representation Theory for Point Group and Space Groups (1972) Oxford, Clarendon Press.

J. Rossat-Mignod, Neutron Scattering in Condensed Matter Research Edt. K. Sköld and D.L. Price (1986) Chap. 19.

G.L. Squires, Introduction to the theory of thermal neutron scattering (1976) Cambridge University Press.

W.G. Williams, Polarized Neutrons (1988) Oxford, chap. 4 Series on Neutrons Scattering in Condensed Matter Edt S.W. Lovesey E.W.J. Mitchell

Références du chapitre III.

A.T. Aldred, B.D. Dunlap, A.R. Harvey, D.J. Lam, G.H. Lander and M.H. Mueller, Phys. Rev. B 9 (1974) 3766.

M. Amanowicz Thèse UJF (1995) Grenoble, non publiée

P. Bak and J. Von Boehm, Phys. Rev. B 21 (1980) 5297

M.N. Bouillet Thèse UJF (1993) Grenoble

Burlet, S. Quezel, J. Rossat-Mignod, O. Vogt and G.H. Lander, Physica 102B (1980) 271-276

J. A. de Carvalho Paixão, Neutron Scattering Studies of Magnetism in Uranium Intermetallic Compounds, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (1994)

J. Jensen and P. Bak, Phys. Rev. B 23, (1981), 6180

K. Mattenbeger, O. Vogt, Transuranium Elements, Eds L.R. Morss, J. Fuger, Chap. 37 (1992).

V.L. Pokrovsky and G.V. Uimin, J. Phys. C 15 (1982) 353

R. Siemann and B.R. Cooper, Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 1015

H. Takahashi and T. Kasuya, J. Phys. C 18 (1985) 2697, 2709, 2721, 2731, 2745 et 2755

J. Villain and M. Gordon, J. Phys. C 13 (1980) 3117

Références du chapitre IV.

M. Amanowicz Thèse UJF (1995) Grenoble, non publiée

A. Blaise, M.N. Bouillet, F. Bourdarot, P. Burlet, J. Rebizant, J. Rossat-Mignod, J.P. Sanchez, J.C. Spirlet and O. Vogt, J. Magn. Mater. 104-107, (1992), 33

M.S.S. Brooks, J. Magn. Mater. 63-64, (1987) 64

M. Bogé, D. Bonnisseau, L. Asch-Kalvius and G.M. Kalvius, Hyperfine Interactions 40, (1988), 377

D. Bonnisseau, thèse USTMG (1987) Grenoble

M.N. Bouillet, thèse UJF (1993) Grenoble

J. Faber, Jr, G.H. Lander and B.R. Cooper, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1770.

J.M. Fournier, E. Pleska, J. Chapusio, J. Rossat-Mignod, J. Rebizant, J.C. Spirlet and O. Vogt, Physica B163, (1990), 493

Hermann-Ronzaud, P. Burlet and J. Rossat-mignod, J. Phys. C : Vol. 11, (1978), 2123

D.J. Lam, B.D. Dunlap, A.R. Harvey, M.H. Mueller, A.T. Aldred, I. Nowik and G.H. Lander, Proc. Int. Conf. Magnetism, vol IV (Nauka, Moscow) (1973).

D.J. Lam and D.E. Lewis, Physica 130B, (1985), 541.

G.H. Lander and M. Mueller, Phys. Rev. B 10, (1974), 1994

K. Mattenberger and O. Vogt, Transuranium Elements, Eds L.R. Morss, J. Fuger, Chap. 37 (1992).

E. Pleska thèse UJF (1990) Grenoble

J.P. Sanchez, J. Rebizant, J.C. Spirlet and O. Vogt, 17ième Journées des Actinides, (1987), Signal de Chexbres, Suisse

P. Wachter, F. Marabelli and B. Bucher, Phys. Rev. B43, (1991), 136

Références du chapitre V.

G. Aeppli et C. Broholm, Handbook on the Physics and Chemistry on Rare Earths, Vol. 19, Eds. (199X) K. Gschneidner and G.H. Lander

P. Burlet, F. Bourdarot, S. Quezel, J. Rossat-Mignod, P. Lejay, B. Chevalier and H. Hickey. J. Magn. Magn. Mater. 108 (1992), 202-204.

C. Broholm, H. Lin, P.T. Matthews, T.E. Mason, W.J.L. Buyers, M.F. Collins, A.A. Menovsky, J.A. Mydosh and J.K. Kjems, Phys. Rev. B43, (1991), 12809

W.J.L. Buyers, T.M. Holden and A. Perreault, (1975) Phys. Rev. B 11, 266

J.P. Desclaux and A.J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater. 8 (1978), 119

J.M. Effantin, Thèse, Université de Grenoble (1985)

T. Endstra et al. Phys. Rev. B (1993) 9595

B. Fåk et al. International Conference on Strongly Correlated Electron Systems Amsterdam (1994), Physica B in press

R.A. Fisher et al., Physica B163, (1990), 419

N. Hessel Andersen, Crystalline Electric Field and Structural Effects in f Electron Systems; Edt. J.E. Crow et al.(1980) p 373

E. Holland-Moritz, W. Schlabit, M. Loewenhaupt, U. Walter and C.-K. Loong, J. Magn. Magn. Mater. 63&64 (1987), 187

E. Holland-Moritz, E. Holland-Moritz, W. Schlabit, M. Loewenhaupt and Walter, Phys. Rev. B39, (1989), 551

E.D. Isaacs, D.B. McWham, R.N. Kleiman, D.J. Bishop, G. E. Ice, P. Zschach, B.D. Gaulin, T.E. Mason, J.D. Garrett and W.J.L. Buyers, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 3185

B. Lüthi, B. Wolf, P. Thalmeier, M. Günther, W. Sixl and G. Bruls Phys. Lett. A 175 (1993) 237

J.A. Mydosh, *Physica Scripta*. Vol. T19, (1987), 260

T.T.M. Palstra,, A.A. Menovsky, J. van der Berg, A.J. Dirkmaat, P.H. Kes, G.J. Nieuwenhuys and J.A. Mydosh, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 55, (1985), 2727

T.T.M. Palstra, A.A. Menovsky and J.A. Mydosh, *Phys. Rev.* B33 (1986), 6527

J. Peyrard, Thèse d'état, Université de Grenoble (1980)

A.P. Ramirez, P. Coleman, P. Chandra, E. Brück, A.A. Menovsky, Z. Fisk and E. Bucher, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 68, (1992), 2680

B. Renker, F. Gompf, E. Gering, P. Frings, H. Rietschel, R. Felten, F. Steglich and G. Weber, *Physica* 148B, (1987), 41

L.M. Sandratskii and J. Kübler, *Solid State Communications* Vol. 91 (1994) 183

Santini and G. Amoretti, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 1027

W. Schlabitz et al., abstract présenté à Fourth International Conference on Valency Fluctuations, Cologne (1984)

W. Schlabitz, J. Baumann, B. Pollit, U. Rauchschwalbe, H.M. Mayer, U. Ahlheim and C.D. Bredl, *Z. Phys. B - Condensed Matter* 62, (1986), 171

L. Schmidt, thèse 1994, Université Joseph Fourier, GrenobleI

K. Sugiyama, H. Fuke, K. Kindo, K. Shimohata, A.A. Menovsky and J.A. Mydosh, *J. Phys. Soc. Jpn* 59 (1990) 3330

A. de Visser and J.J.M. Franse, *J. M. M. & M.* (1991), 204

U. Walter, C.-K. Loong, M. Loewenhaupt and W. Schlabitz, *Phys. Rev.* B33, (1986), 7875

M.B. Walker, W.J.L. Buyers, Z. Tun, W. Que, A.A. Menovsky and J.D. Garrett, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2630

M.B. Walker et al. *Physica. B* 199&200 (1994) 165

Y. Wang and B. Cooper Phys. Rev. 185 (1969) 185