

THÈSE

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Claude COULON

LABORATOIRE AIMÉ COTTON

C. N. R. S.

POUR OBTENIR

le titre de DOCTEUR de troisième cycle

SPECIALITE

SPECTRONOMIE

Sujet : Etude spectroscopique d'ions Nd^{3+} dans une matrice d'aluminate de gadolinium en phase paramagnétique et en phase antiferromagnétique

SOUTENUE LE 22 MARS 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. P. JACQUINOT : Président

Mme. L. COUTURE

M. S. FENEUILLE

M. H. LE GALL

} Examineurs

R E M E R C I E M E N T S

Ce travail a été effectué au Laboratoire Aimé Cotton : je prie Monsieur le Professeur JACQUINOT d'accepter mes remerciements pour l'accueil qu'il m'y a réservé.

Que Madame le Professeur COUTURE, qui m'a constamment conseillée et encouragée au cours de cette étude, trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Monsieur S. FENEUILLE et Monsieur H. LE GALL ont bien voulu s'intéresser à mon travail et faire partie de mon jury. Je suis heureuse de trouver ici l'occasion de les en remercier très vivement.

Je n'oublierai pas l'amicale et efficace collaboration que m'ont offert tous les membres du groupe de Spectroscopie Cristalline. Madame N. PELLETIER-ALLARD voudra bien trouver ici l'expression de ma gratitude pour l'aide et le soutien constants qu'elle a bien voulu m'accorder.

Je remercie également Monsieur L. VUTIEN pour ses excellents cristaux et Madame DEVEAUX MORIN pour la taille de certains échantillons.

Enfin, je prie Madame FONTAINE, Mademoiselle MILET, Messieurs FATTAZ et REY, dont les tâches furent de dactylographier et d'illustrer ce mémoire, d'accepter mes plus vifs remerciements.

INTRODUCTION

CHAPITRE I : ANTIFERROMAGNETISME

CHAPITRE II : LA MATRICE GdAlO_3

- A) Structure cristallographique
- B) Structure magnétique
- I) Etude théorique des différents modes possibles
- II) Détermination du mode magnétique de GdAlO_3 par effet magnétoélectrique
 - 1°) Nature de l'effet magnétoélectrique
 - 2°) Symétrie du tenseur de susceptibilité magnétoélectrique α
 - 3°) Etude expérimentale de l'effet magnétoélectrique dans GdAlO_3
- III) Conclusion .

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- A) Dispositif expérimental
 - I) Montage optique
 - II) Champ magnétique
 - III) Basses températures.
- B) Echantillons cristallins
 - I) Origine
 - II) Orientation, taille.

- III) Etude du niveau $^2P_{1/2}$
 - a) Fonction d'onde approchée pour $^2P_{1/2}$
 - b) Effet Zeeman du niveau $^2P_{1/2}$
 - E) Conclusion

CHAPITRE VI : ETUDE EN PHASE ANTIFERROMAGNETIQUE

- A) Etude en champ extérieur nul
 - I) Hamiltonien Zeeman
 - II) Approximation des plus proches voisins
 - III) Hamiltonien de spin
 - IV) Détermination expérimentale des champs effectifs
 - 1°) Détermination des champs effectifs à 1,5°K
 - 2°) Variation des champs effectifs en fonction de la température
 - B) Influence d'un champ magnétique extérieur
 - I) Comportement de la matrice
 - 1°) Champ magnétique parallèle à la direction d'antiferromagnétisme
 - 2°) Champ magnétique perpendiculaire à la direction d'antiferromagnétisme
 - 3°) Diagramme de phases dans le plan (H, T)
 - II) Comportement de l'ion dopant
 - 1°) Champ magnétique parallèle à b
 - a) Champ extérieur inférieur à 11kOe
 - b) Champ extérieur compris entre 11 et 18kOe
 - c) Champ extérieur supérieur à 18kOe
 - 2°) Champ magnétique perpendiculaire à b
 - C) Conclusion

CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION

Dans le cadre de l'étude spectroscopique d'ions de terres rares situés dans des matrices cristallines, il paraissait intéressant de rechercher l'influence d'une matrice possédant un état ordonné - l'ordre anti-ferromagnétique - sur un ion dopant.

Les méthodes optiques sont particulièrement bien adaptées à ce genre de problèmes car elles permettent l'observation des effets produits par l'interaction d'échange tant dans les états excités que dans l'état fondamental de l'ion dopant. La comparaison des effets de l'interaction d'échange sur un même ion, dans différents états électroniques, devrait conduire à une meilleure compréhension de la nature de cette interaction.

Pour réaliser cette étude nous avons choisi de travailler sur les spectres d'absorption optique d'ions néodyme Nd^{3+} substitués partiellement aux ions gadolinium Gd^{3+} dans une matrice d'aluminate de gadolinium.

Le choix de la matrice d'aluminate de gadolinium repose sur plusieurs considérations :

- il est possible d'en obtenir des monocristaux permettant de travailler en lumière polarisée donc d'identifier la nature et le type

Dans un premier temps, nous avons déterminé la position des niveaux d'énergie de l'ion Nd^{3+} dans la matrice GdAlO_3 à partir du spectre d'absorption dans le visible. Nous avons ensuite étudié l'effet ZEEEMAN de quelques raies fines du spectre dans la phase paramagnétique de la matrice. Enfin, nous avons entrepris l'étude, dans la phase antiferromagnétique de la matrice, de ces mêmes raies en l'absence et en présence d'un champ magnétique externe.

CHAPITRE I

ANTIFERROMAGNETISME

Nous nous proposons, dans ce chapitre, de rappeler brièvement quelques étapes importantes de l'étude du phénomène nommé "antiferromagnétisme" dans le cas particulier des matériaux isolants.

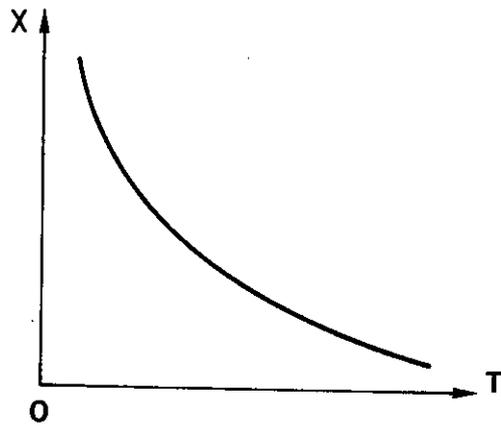
- Au début du siècle, P. WEISS (1907) introduit le concept de champ moléculaire qui permet d'établir une théorie simple rendant compte de l'arrangement des moments magnétiques des ions dans les substances ferromagnétiques. Selon ce modèle, chaque ion est soumis au champ magnétique extérieur \vec{H}_0 auquel s'ajoute un champ moléculaire \vec{H}_m représentant l'influence des autres ions. Ce champ moléculaire est proportionnel à l'aimantation \vec{M} du milieu donnée par la loi de Langevin.

$$\vec{H}_m = \lambda \vec{M} \quad (\lambda \text{ constante de WEISS}) \quad (1)$$

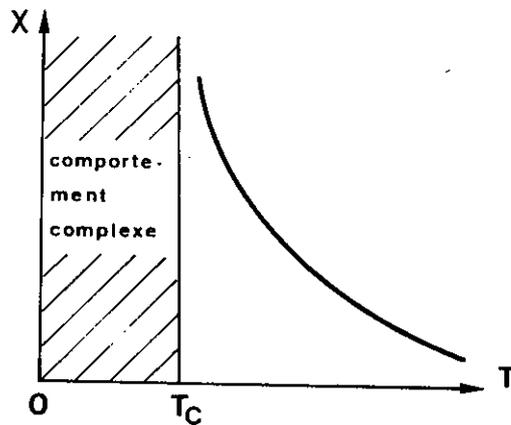
- En 1926, W. HEISENBERG et P. DIRAC jettent les bases d'un modèle (décrit en particulier par J. H. VAN VLECK, 1932) dans lequel le ferromagnétisme des matériaux isolants est interprété au moyen d'une énergie d'interaction pouvant s'écrire, en fonction des spins, sous la forme :

$$W_{ij} = - J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2)$$

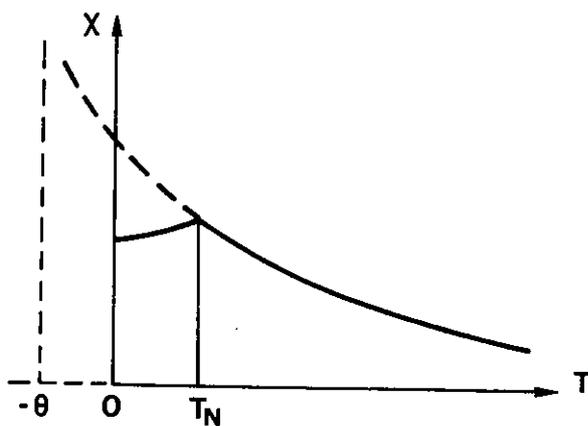
L'intégrale d'échange J_{ij} est liée au recouvrement des nuages électroniques des atomes porteurs des spins \vec{S}_i et \vec{S}_j .



Paramagnétisme : Loi de Curie $X = \frac{C}{T}$



Ferromagnétisme : Loi de Curie-Weiss $X = \frac{C}{T - T_C}$ $T > T_C$



Antiferromagnétisme $X = \frac{C}{T + \theta}$ $T > T_N$

Fig. 1 - Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour des substances para -, ferro - et antiferromagnétiques.

(d'après C. KITTEL, Introduction to Solid State Physics, J.Wiley and Sons 1957)

réseau A appartiennent au sous-réseau B et réciproquement. Cette hypothèse conduit à une loi de variation de la susceptibilité magnétique de la forme $\chi = \frac{C}{T+\theta}$ conforme à l'expérience (fig. 1).

- Dans le cadre de la théorie générale des changements de phase, L. LANDAU mettant en évidence la similitude phénoménologique entre ferromagnétisme et antiferromagnétisme interprète la température de transition T_N (température de NEEL) des substances antiferromagnétiques comme l'analogue du point de Curie T_C des ferromagnétiques.

- H. A. KRAMERS (1934) introduit la notion de superéchange pour expliquer la possibilité d'un ordre antiferromagnétique dans les oxydes et autres composés pour lesquels les distances entre les ions magnétiques sont grandes alors que les fonctions d'onde (3d pour les ions de transition, 4f pour les ions de terres rares) sont très localisées. Le recouvrement des nuages électroniques est alors extrêmement faible et on doit admettre que le processus d'échange est indirect et est transmis par un anion intermédiaire (anion O^{2-} dans les oxydes).

- Dans les années suivantes, l'étude des milieux antiferromagnétiques a continué à progresser tant du point de vue expérimental que théorique : les théoriciens s'emploient à perfectionner les modèles existants ou à introduire de nouveaux concepts tenant compte des données de plus en plus précises fournies par les nouvelles techniques expérimentales : spectroscopie optique à haute résolution, résonance antiferromagnétique, diffraction neutronique

CHAPITRE II

LA MATRICE $GdAlO_3$ A) Structure cristallographique

L'aluminate de gadolinium appartient à la famille des composés de terres rares ABO_3 où A est un ion terre rare TR^{3+} et B un ion de transition trivalent de la série du fer. Il cristallise dans une structure de symétrie cubique approchée et appartient au groupe spatial orthorhombique $D_{2h}^{16} - Pbnm$. [S. GELLER, V. B. BALA (1956)] .

La structure pérovskite ABO_3 est cubique et représentée sur la figure 2 : l'ion B est entouré de 6 ions O formant un octaèdre régulier et de 8 ions A formant un cube. L'ion A est entouré de 12 ions O formant un dodécaèdre régulier (figure 3). La figure 4 constitue la synthèse des figures 2 et 3.

La figure 5 montre la relation existant entre la maille orthorhombique de $GdAlO_3$ et la maille pseudo-cubique : la maille orthorhombique contient 4 mailles pseudo-cubiques.

Les dimensions de la maille orthorhombique sont :

$$a = 5,247 \text{ \AA}$$

$$b = 5,304 \text{ \AA}$$

$$c = 7,447 \text{ \AA}$$

Les axes a' et c' de la pseudo maille pérovskite sont à 45° des axes a et b, son axe b' étant parallèle à l'axe c .

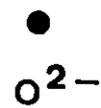
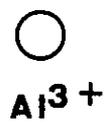
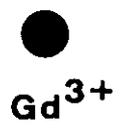
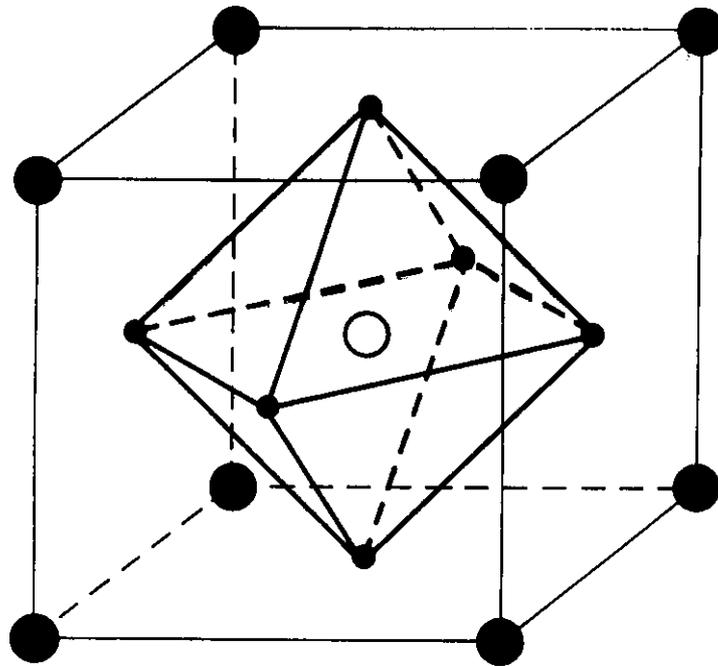
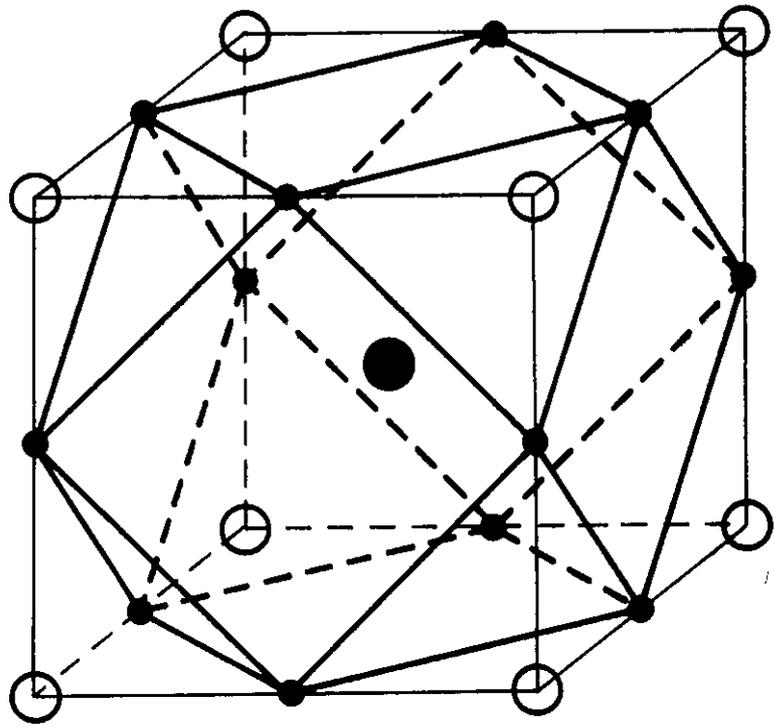


Fig. 2 - Arrangement des ions de la matrice GdAlO₃
idéalisé selon la structure de la pérovskite.



●
Gd³⁺

○
Al³⁺

●
O²⁻

Fig. 3 - Entourage des ions Gd³⁺ dans la matrice GdAlO₃

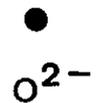
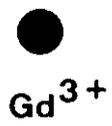
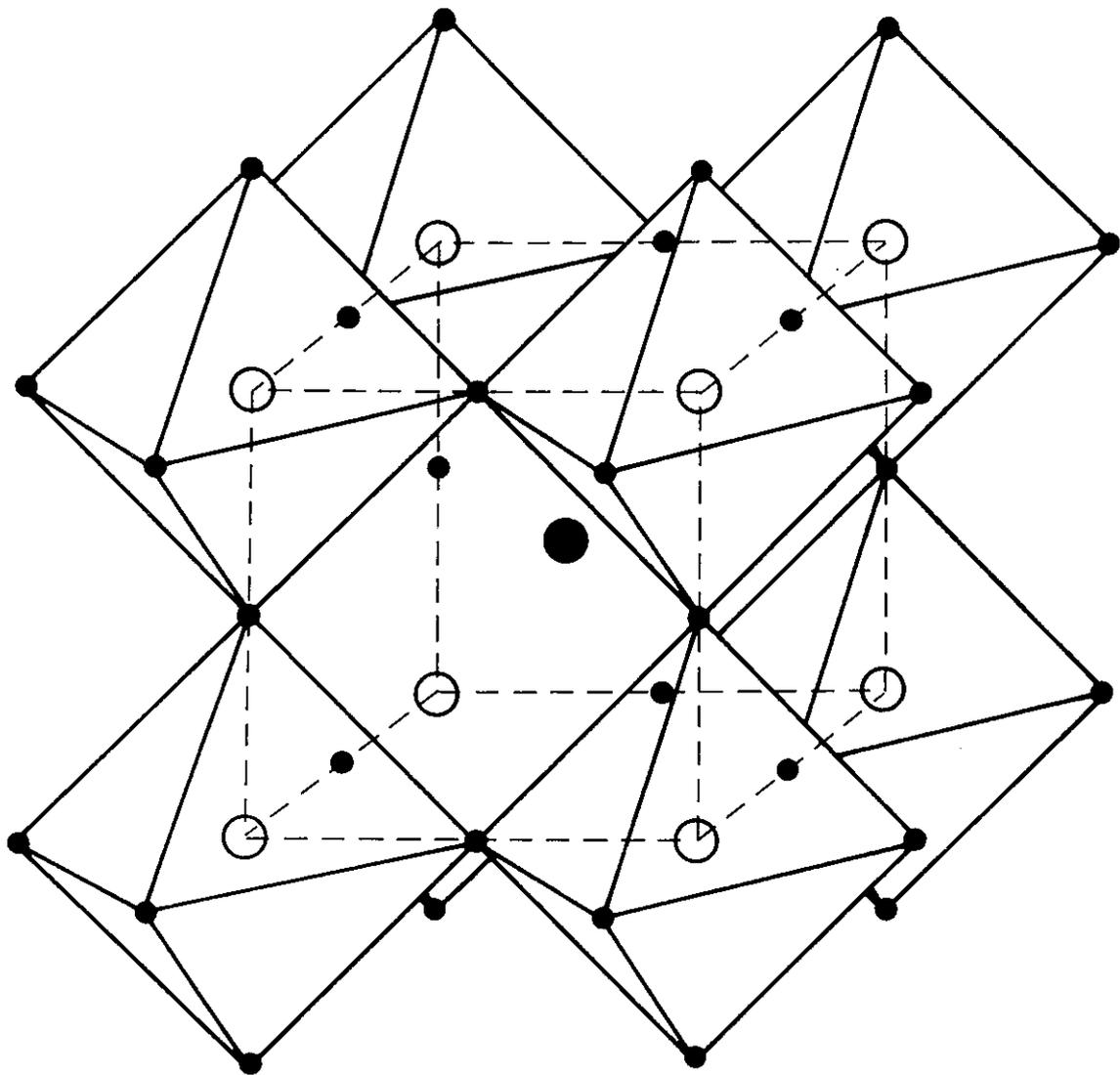


Fig. 4 - Synthèse des figures 2 et 3 montrant sur le même schéma l'entourage des ions Gd³⁺ et Al³⁺

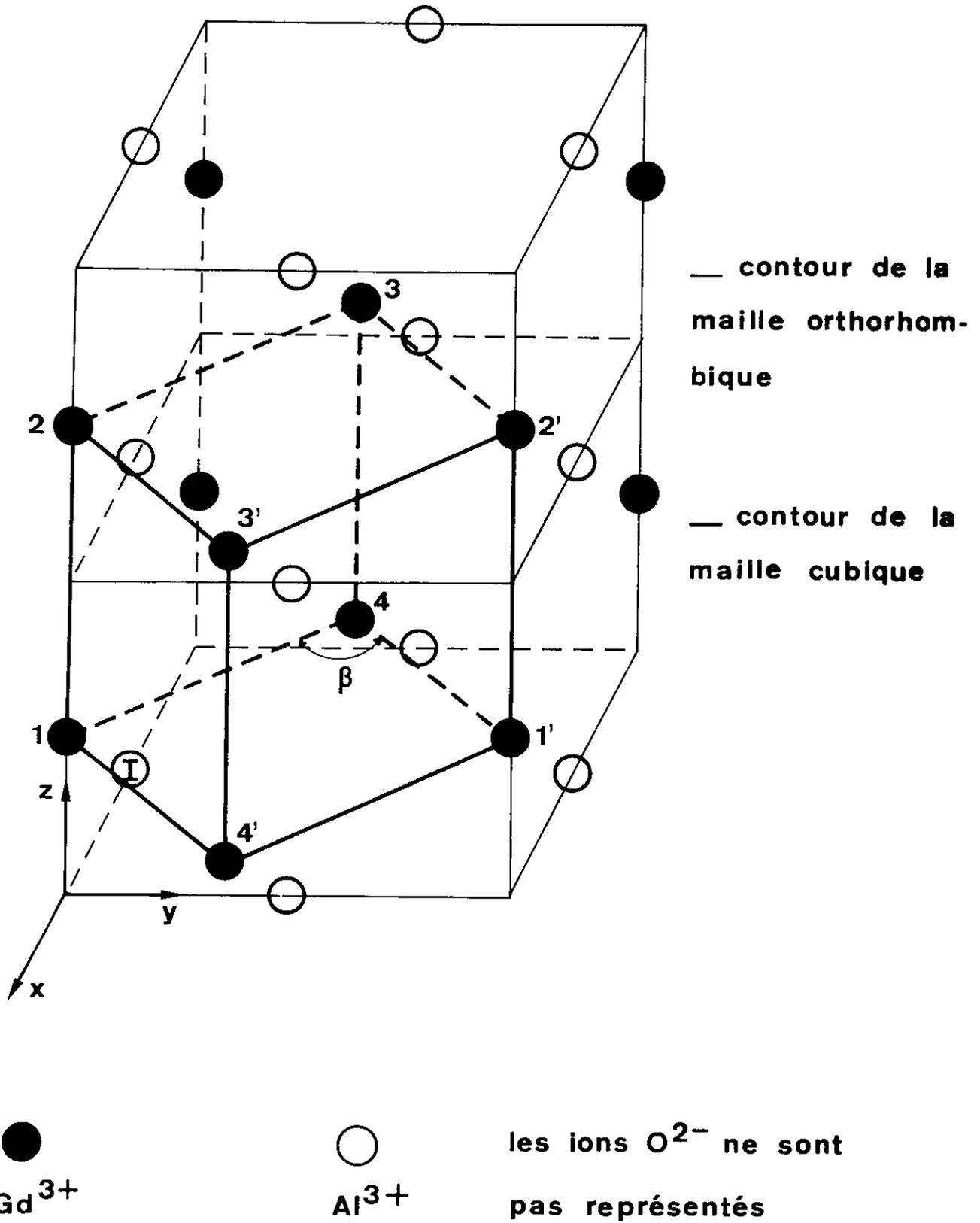


Fig. 5 - Structure idéalisée de l'aluminate de gadolinium

B) Structure magnétique

L'étude de la variation de la capacité calorifique de l'aluminate de gadolinium en fonction de la température montre vers 4°K une discontinuité en λ (fig. 6) caractéristique d'une transformation ordre-désordre. La structure de la phase ordonnée ne peut pas être déterminée par la méthode classique de diffraction des neutrons du fait de la grande section efficace d'absorption des ions Gd^{3+} . Néanmoins, l'étude des propriétés magnétiques macroscopiques (susceptibilité (Fig. 7), aimantation (fig. 8)) prouve l'existence au-dessous de 3,87°K d'une phase antiferromagnétique, la direction principale d'antiferromagnétisme étant colinéaire à l'axe cristallographique b .

I) Etude théorique des différents modes possibles.

Les diverses associations des moments magnétiques constituent les modes magnétiques. La maille orthorhombique d'aluminate de gadolinium contient quatre ions Gd^{3+} numérotés 1, 2, 3, 4 sur la figure 5. En supposant la maille magnétique identique à la maille cristallographique, on peut construire quatre combinaisons linéaires indépendantes donc prévoir 4 modes magnétiques

$$\vec{F} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3 + \vec{S}_4$$

$$\vec{G} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2 + \vec{S}_3 - \vec{S}_4$$

$$\vec{C} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 - \vec{S}_3 - \vec{S}_4$$

$$\vec{A} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2 - \vec{S}_3 + \vec{S}_4$$

représentés sur la figure 9.

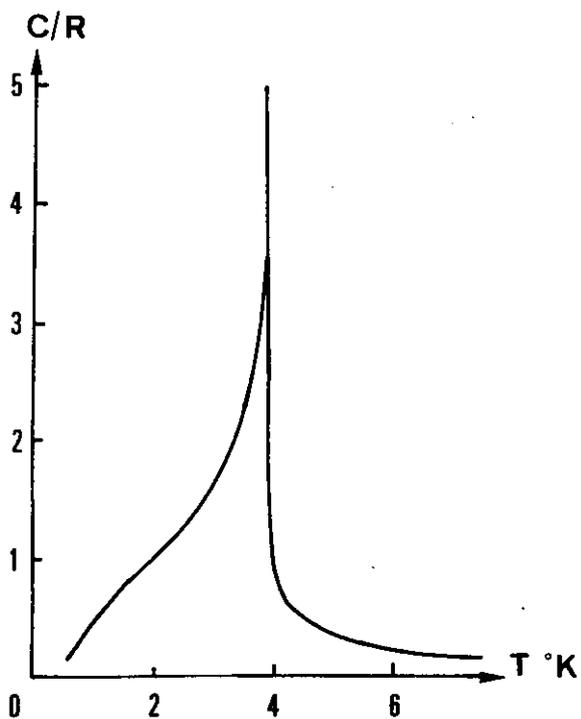


Fig. 6 - Variation de la capacité calorifique de $GdAlO_3$ en fonction de la température [CASHION, 1967]

Fig. 7 - Variation de la susceptibilité magnétique de $GdAlO_3$ en fonction de la température. [CASHION, 1968]

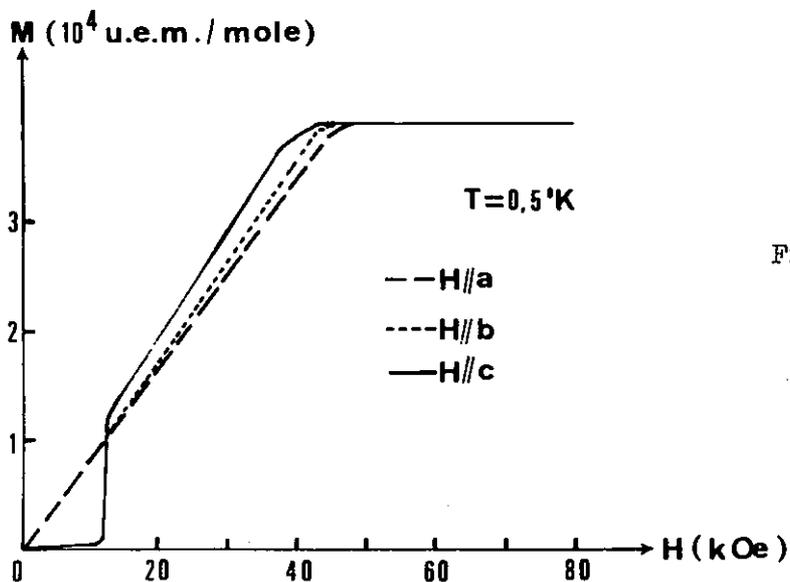
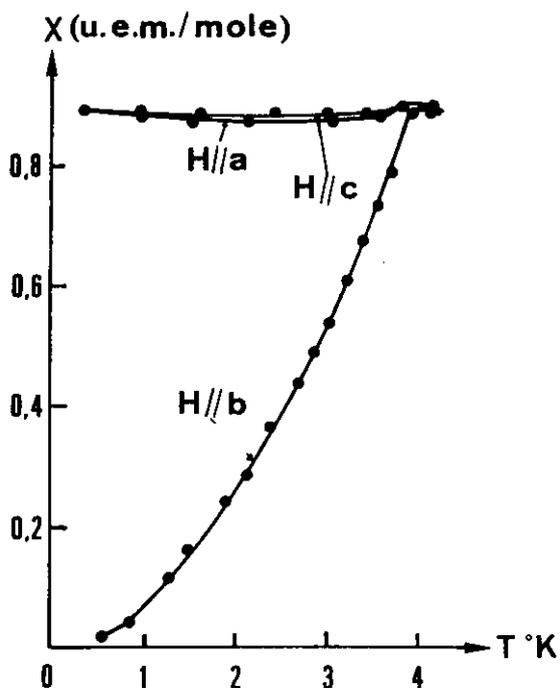


Fig. 8 - Variation de l'aimantation de $GdAlO_3$ en fonction de la direction du champ magnétique. [CASHION, 1968]

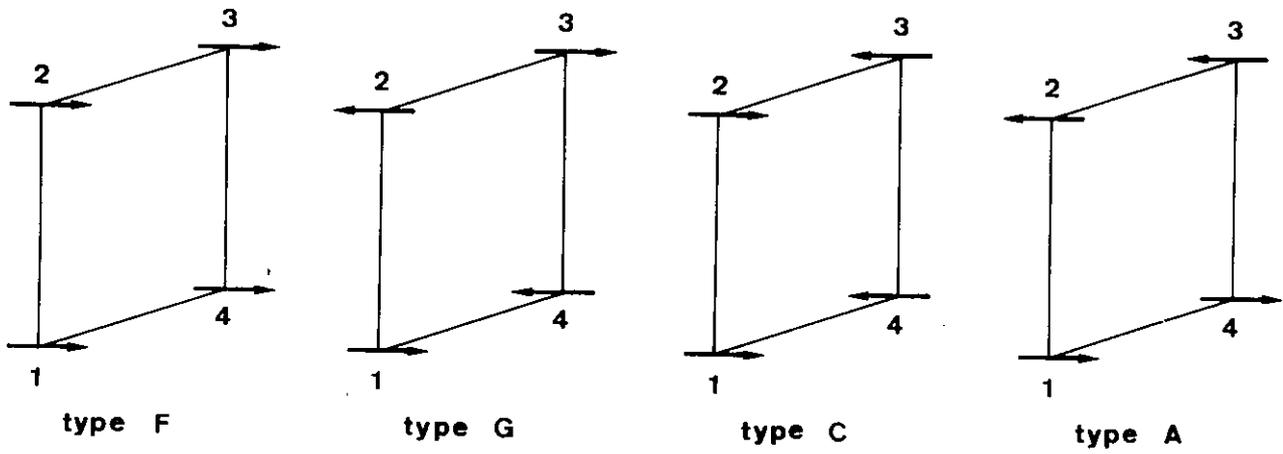


Fig. 9 - Différents modes magnétiques

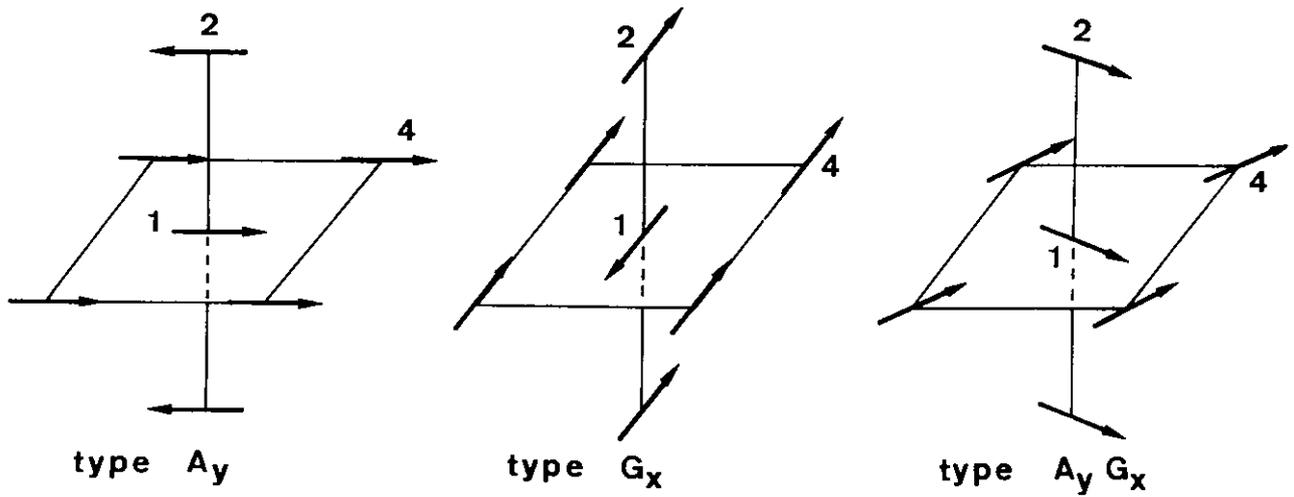


Fig. 11 - Entourage des ions Nd^{3+} dans les modes A_y , G_x et $A_y G_x$

L'examen des figures (7) et (8), compte tenu du fait que les directions O_x, O_y, O_z sont parallèles aux arêtes a, b, c de la maille orthorhombique, montre que le mode principal de $GdAlO_3$ peut être G_y, C_y ou A_y . Par l'intermédiaire des forces d'anisotropie, le mode C_y est couplé au mode F_x . Aucun ferromagnétisme faible n'ayant été mis en évidence expérimentalement [J. D. CASHION et Coll. 1963], la présence du mode C_y est peu probable.

II) Détermination du mode magnétique de $GdAlO_3$ par effet magnéto-électrique.

TENENBAUM (1969) a mis en évidence l'intérêt de l'étude de l'effet magnéto-électrique (m.e.) pour la détermination du mode principal (G_y ou A_y) de $GdAlO_3$.

1°) Nature de l'effet magnéto-électrique.

En présence d'un champ électrique E et d'un champ magnétique H , l'énergie libre d'un système peut s'écrire sous la forme :

$$(2) \quad F = F_0 - \frac{1}{2} K E^2 - \frac{1}{2} \chi H^2 - \frac{\alpha}{4\pi} E.H - \frac{\beta}{4\pi} E^2 H - \frac{\gamma}{4\pi} E H^2 - \dots$$

Les termes croisés de cette expression n'ont été mis en évidence expérimentalement que récemment du fait de leur petitesse. $K = -\frac{\delta^2 F}{\delta E^2}$ et $\chi = -\frac{\delta^2 F}{\delta H^2}$ sont les coefficients de susceptibilité électrique et magnétique.

Par analogie, on appelle

$$\alpha = -4\pi \frac{\delta^2 F}{\delta E \delta H} \quad \beta = -4\pi \frac{\delta^3 F}{\delta E^2 \delta H} \quad \gamma = -4\pi \frac{\delta^3 F}{\delta E \delta H^2}$$

coefficients de susceptibilité magnéto-électrique.

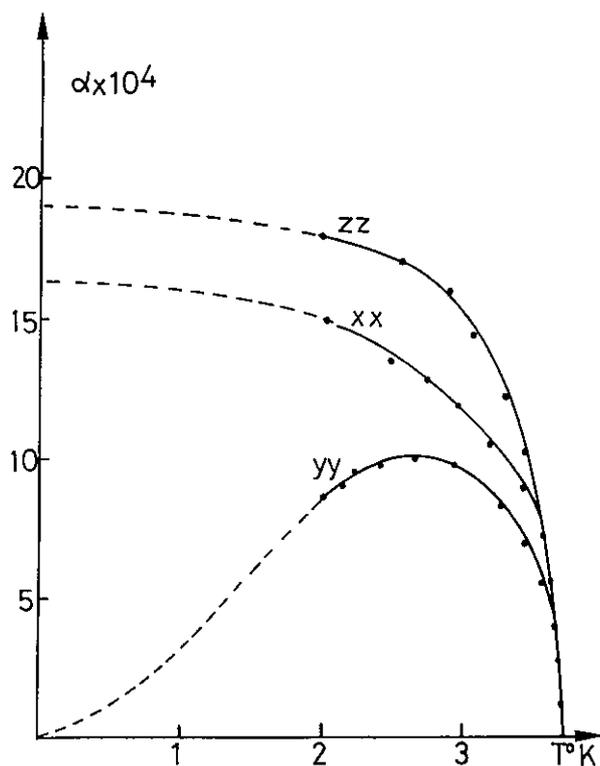
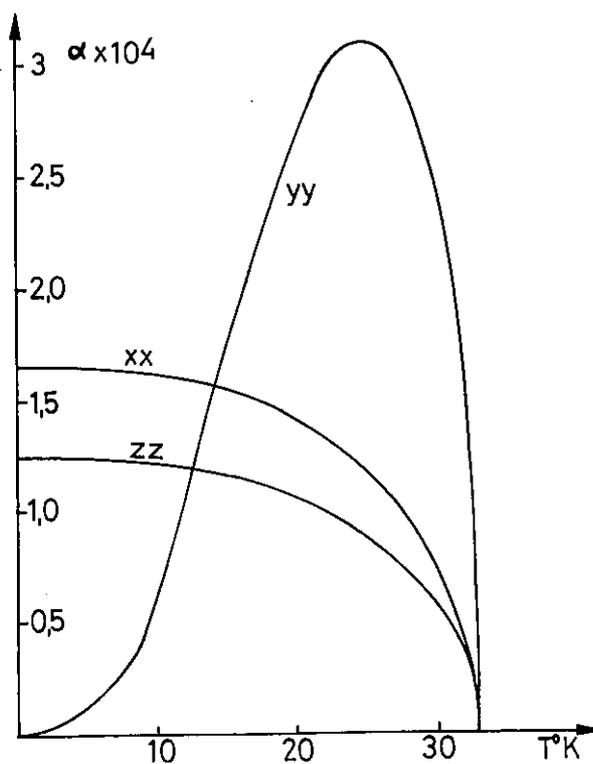


Fig. 10a - Variation du coefficient de susceptibilité (m.e.) de $GdAlO_3$ en fonction de la température [G. VELLEAUD, 1971]

Fig. 10b - Variation du coefficient de susceptibilité (m.e.) de $LiMnPO_4$ en fonction de la température [M. MERCIER, 1969]



les ions magnétiques Mn^{2+} occupent, comme les ions Gd^{3+} , les sites 4c du groupe D_{2h}^{16} et sont également dans un état S. De plus, l'ordre antiferromagnétique se produit dans les deux cas suivant la direction Oy .

En résumé, dans sa phase ordonnée, la matrice $GdAlO_3$ est donc caractérisée par un mode magnétique A_y éventuellement perturbé par un mode G_x .

III) Conclusion

Nous nous intéressons au comportement d'un ion Nd^{3+} substitué à un ion Gd^{3+} dans $GdAlO_3$. Il est donc important de voir de quelles façons sont disposés les spins des six ions Gd^{3+} plus proches voisins d'un ion Gd^{3+} donné.

Si on se reporte à la figure 5, on constate qu'un ion de "type 1" pris comme référence est entouré de quatre ions de "type 4" et de deux ions de "type 2". A l'aide de la figure 9, on peut représenter l'entourage d'un ion Gd^{3+} donné dans les modes A_y , G_x et $A_y G_x$ (fig. 11). On peut donc prévoir une légère inclinaison des spins par rapport à l'axe cristallographique b . La valeur la plus probable, calculée par CASHION (1970), de l'angle entre les spins et l'axe b est de $6^{\circ}30'$.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A) Dispositif expérimentalI) Montage optique.

L'étude de l'absorption a été faite dans la région du spectre visible exclusivement. Le dispositif est un montage classique d'absorption représenté sur la figure (12). La source S, le cristal C et la fente d'entrée du disperseur D sont conjugués.

- La source S utilisée est une lampe à ruban de tungstène ; elle émet un spectre continu dans tout le visible ainsi que quelques raies dans la région du bleu.

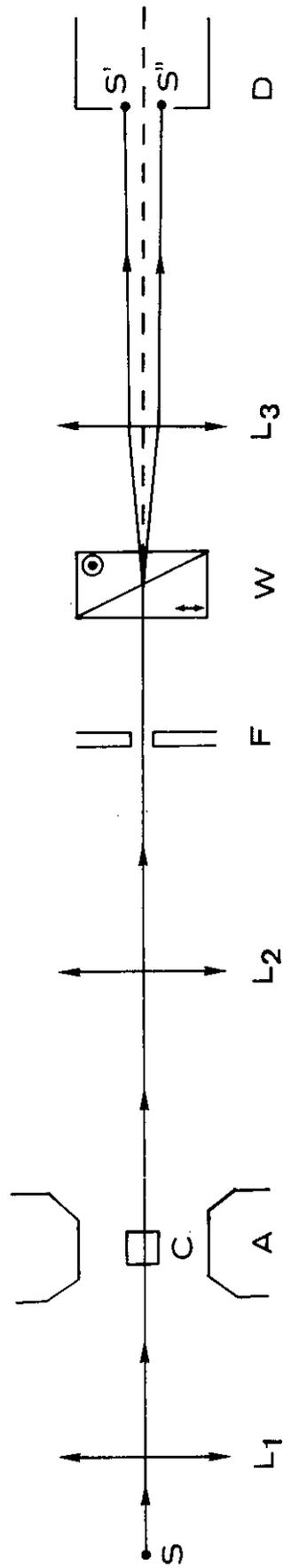
- Un prisme de Wollaston W permet de travailler en lumière polarisée : il sépare le faisceau incident de lumière naturelle en deux faisceaux polarisés rectilignement.

Nous avons employé deux disperseurs :

- un spectrographe Huet à prismes, à faible résolution couvrant un domaine spectral s'étendant entre 4 000 Å et 8 600 Å .

- un spectrographe R.E.O.S.C. à deux réseaux à dispersion croisée, ayant une résolution moyenne théorique de 80 000 et couvrant le domaine spectral 3 850 Å - 7 000 Å .

Nous obtenons la fréquence d'une raie par interpolation linéaire



\longleftrightarrow axe ternaire du quartz suivant la flèche
 \odot axe ternaire du quartz perpendiculaire au plan de la figure
 W {

Fig. 12 - Montage d'absorption

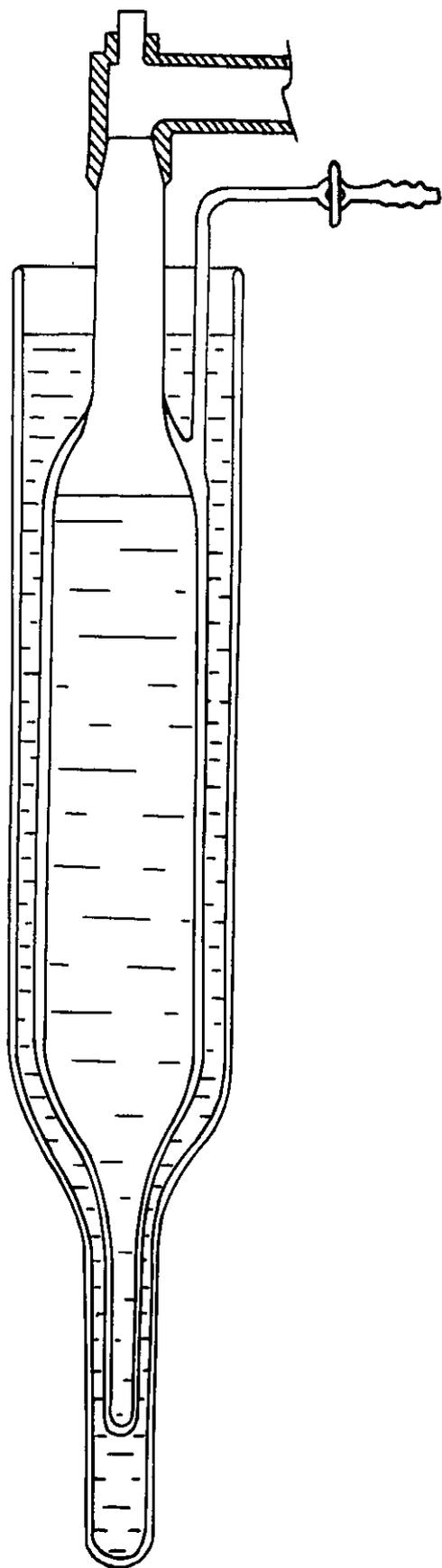


Fig. 13 - Cryostat de Pyrex

crystal est fixé sur un support placé dans le vase intérieur, il baigne dans le liquide réfrigérant. Nous avons utilisé les fluides réfrigérants suivants : azote liquide ($T = 77^{\circ}\text{K}$), hydrogène liquide ($T = 20^{\circ}\text{K}$), hélium liquide ($T = 4,2^{\circ}\text{K}$). En abaissant par pompage la pression de vapeur au dessus de l'hélium liquide, on atteint la température de $1,5^{\circ}\text{K}$.

Le liquide réfrigérant est transféré dans le vase intérieur au moyen de siphons métalliques à double paroi. Afin d'étudier les séparations Zeeman des raies d'absorption pour différentes directions du champ magnétique par rapport aux axes cristallographiques, nous avons utilisé un dispositif à cristal tournant [fig.(14, N. PELLETIER ALLARD, (1966)]. A l'extrémité inférieure du siphon de transfert est placée une poulie évidée sur laquelle est fixé l'échantillon. La rotation de cette poulie est commandée par une roue graduée placée à l'extérieur du cryostat. La liaison poulie-roue graduée est assurée par un fil de coton. Un petit cylindre de pyrex placé dans la partie évidée de la poulie évite la formation d'une bulle gazeuse qui réfracterait la lumière.

B) Echantillons cristallins

I) Origine

Les cristaux que nous avons utilisés sont fabriqués à Orléans, au Centre de Recherches sur la Physique des Hautes Températures, selon la méthode du flux [L. VUPIEN, M. A. ANTONY (1970)].

Un creuset de platine contenant le "flux" (PbF_2 , PbO , Bi_2O_3), de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , de l'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 et une faible

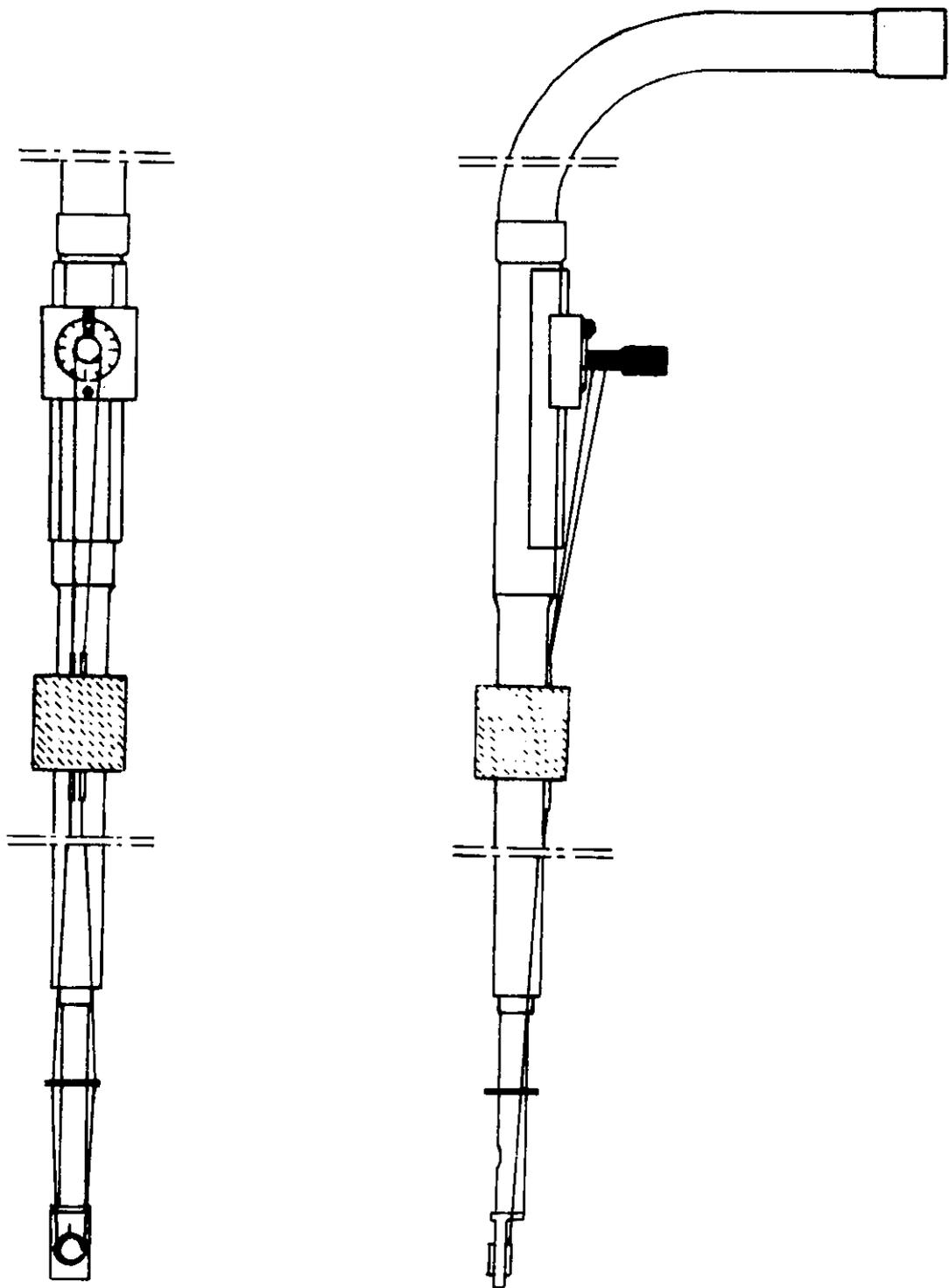


Fig. 14 - Dispositif à cristal tournant

l'autre la face $\{1, 1, 0\}$ contenant l'axe c et la bissectrice des axes a et b . Nous disposions également d'un monocristal Nd : GdAlO₃ présentant des faces naturelles $\{0, 0, 1\}$ et $\{1, 1, 0\}$ dans lequel nous avons pu faire tailler des faces parallèles à celles de la maille orthorhombique .

CHAPITRE IV

NIVEAUX D'ENERGIE DE L'ION Nd^{3+} DANS LA MATRICE GdAlO_3

Un ion placé dans un cristal est décrit par un hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ion}} + \mathcal{H}_{\text{c}}$$

\mathcal{H}_{ion} hamiltonien de l'ion libre est constitué de plusieurs termes :

$$\mathcal{H}_{\text{ion}} = \mathcal{H}_{\text{conf}} + \mathcal{H}_{\text{elec}} + \mathcal{H}_{\text{s.o.}}$$

$\mathcal{H}_{\text{conf}}$ est l'hamiltonien de configuration,

$\mathcal{H}_{\text{elec}}$ représente l'interaction coulombienne entre les électrons optiques de l'ion ,

$\mathcal{H}_{\text{s.o.}}$ représente l'interaction spin-orbite des électrons optiques de l'ion .

Le terme \mathcal{H}_{c} , relatif au champ cristallin, rend compte de l'influence sur l'ion de son entourage : dans l'approximation du champ cristallin, on admet que \mathcal{H}_{c} est dû principalement aux interactions coulombiennes avec les autres ions du cristal et les propriétés de symétrie de \mathcal{H}_{c} sont celles de l'entourage de l'ion considéré dans le réseau cristallin.

\mathcal{H}_{c} s'écrit alors sous la forme :

$$\mathcal{H}_{\text{c}} = \sum_{k,q} B_k^q U_q^k$$

A notre connaissance, le spectre de l'ion Néodyme Nd IV libre n'a jamais été étudié expérimentalement. Différents auteurs [EISENSTEIN (1963), CROSSWHITE et coll. (1968)] ont calculé le spectre énergétique de l'ion Néodyme IV libre à partir de données expérimentales relatives à l'ion Nd^{3+} dans la matrice $LaCl_3$. Le niveau fondamental $^4I_{9/2}$, prévu par la règle de Hund, est bien confirmé par ces expériences.

II) Spectre de l'ion Nd^{3+} dans différentes matrices cristallines.

Le champ cristallin déplace les niveaux de structure fine de l'ion dopant et lève partiellement leur dégénérescence. L'ion Nd^{3+} possède un nombre impair d'électrons ; en l'absence d'un champ magnétique, tous ses niveaux d'énergie sont doublement dégénérés (doublets de KRAMERS). Tout niveau de moment cinétique J de l'ion libre sera décomposé par le champ cristallin en au plus $J + 1/2$ doublets de KRAMERS.

Le spectre de l'ion Nd^{3+} dans différentes matrices cristallines (sels de Néodyme ou cristaux contenant des ions Nd^{3+} en substitution) a été étudié à basse température tant en fluorescence qu'en absorption. Les tableaux IIA et IIB indiquent les différents composés étudiés. Dans la colonne "référence", la lettre E indique un article expérimental, la lettre T une interprétation théorique de résultats expérimentaux. Dans tous les composés étudiés, le spectre d'absorption de l'ion Nd^{3+} présente des caractéristiques communes :

- les raies apparaissent en groupes dont la position varie très peu d'un composé à un autre. Traditionnellement, ces groupes sont repérés au moyen de lettres (notation due à EWALD). Le tableau III donne, pour chaque groupe, la position de la raie de plus grande longueur d'onde

| Composé | Système cristallographique | Groupe ponctuel au site de Nd ³⁺ | Références |
|--|----------------------------|---|---|
| Nd ₂ Mg ₃ (NO ₃) ₁₂ ·24H ₂ O | hexagonal | C ₃ | { DIEKE (1956): E HELLWEGE (1951): E |
| Nd ₂ Zn ₃ (NO ₃) ₁₂ ·24H ₂ O | " | C ₃ | |
| Nd(C ₂ H ₅ SO ₄) ₃ ·9H ₂ O | " | ? | DIEKE (1956) : E |
| Nd(BrO ₃) ₃ ·9H ₂ O | " | ? | " |
| Nd ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O | monoclinique | ? | " |
| Nd(CH ₃ COO) ₃ ·H ₂ O | ? | ? | " |

Tableau IIA

Etudes effectuées sur les sels de Nd³⁺

| Matrice | Groupe ponctuel au site de substitution | Références |
|--|---|--|
| LaCl ₃ | C _{3h} | DIEKE (1956):E , DIEKE (1960,a,b): E,T WONG (1961):E,T, EISENSTEIN* (1963): T |
| Y ₂ O ₃ | C ₂ | CHANG (1966) : E,T |
| La ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O | C _{3i} et C _{3h} | DIEKE (1956) : E, WONG (1967) : E,T |
| CaWO ₄ | S ₄ | KARAYIANIS (1970) : T |

* Interprétation sur la base d'une symétrie D_{3h}

Tableau IIB

Etudes effectuées sur l'ion Nd³⁺ en substitution

| Groupe | Longueur d'onde (Å) | Nombre d'onde (cm ⁻¹) |
|--------|------------------------|--------------------------------------|
| R | 8 867. | 11 275. |
| S | 7 955. | 12 565. |
| A | 7 409. | 13 495. |
| B | 6 740. | 14 830. |
| C | 6 266. | 15 955. |
| D | 5 796. | 17 250. |
| E | 5 227. | 19 125. |
| F | 5 109. | 19 565. |
| G | 4 730. | 21 135. |
| H | 4 454. | 22 445. |
| I | 4 280. | 23 360. |
| K | 3 806. | 26 265. |
| L | 3 542. | 28 225. |

Tableau III

Position des groupes de raies d'absorption
de l'ion Nd³⁺ dans Nd(BrO₃)₃ · 9 H₂O [DIEKE, 1956]

son vecteur champ électrique \vec{E}

son vecteur champ magnétique \vec{M}

La notation $(k_\alpha, E_\beta, M_\gamma)$ représente un faisceau lumineux se propageant selon la direction α , de vecteurs \vec{E} et \vec{M} respectivement parallèles aux directions β et γ .

Le cristal étant disposé de façon telle que les vecteurs \vec{k} , \vec{E} , \vec{M} soient parallèles aux arêtes a , b , c de la maille orthorhombique, nous avons a priori un grand nombre de spectres à étudier.

$$\begin{aligned} (k_a, E_b, M_c) &\longleftrightarrow (k_c, E_b, M_a) \\ (k_b, E_c, M_a) &\longleftrightarrow (k_a, E_c, M_b) \\ (k_c, E_a, M_b) &\longleftrightarrow (k_b, E_b, M_c) \end{aligned}$$

Leur examen nous a montré qu'ils sont deux à deux identiques. Ceci prouve que les transitions observées sont de nature dipolaire électrique.

Remarquons que ces transitions se produisent entre niveaux de la configuration fondamentale $4f^3$. La règle de Laporte n'autorise les transitions dipolaires électriques qu'entre états appartenant à des configurations de parité différente. C'est le mélange entre la configuration $4f^3$ impaire et les configurations excitées paires par la composante impaire du champ cristallin qui permet l'observation des transitions dipolaires électriques

II) Règles de sélection

Dans la matrice $GdAlO_3$ les ions Nd^{3+} se substituent aux ions en un site de symétrie C_s . L'ion Nd^{3+} possède un nombre impair d'électrons ce qui nécessite l'emploi du groupe double $(d)C_s$. Les tableaux IV et V donnent la table des caractères et la table de multiplication des

| | | E | \bar{E} | σ | $\bar{\sigma}$ | base |
|--|------------|---|-----------|----------|----------------|--------------------|
| représentations spécifiques du groupe double | Γ_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | x ou y |
| | Γ_2 | 1 | 1 | - 1 | - 1 | z |
| | Γ_3 | 1 | - 1 | i | - i | $\Phi(1/2, 1/2)$ |
| | Γ_4 | 1 | - 1 | - i | i | $\Phi(1/2, - 1/2)$ |

Tableau IV

Table de caractères du groupe $(d)_{C_s}$

(d'après "Properties of the 32 point groups" M.I.T. Press)

| Γ_1 | Γ_2 | Γ_3 | Γ_4 | |
|------------|------------|------------|------------|------------|
| Γ_1 | Γ_2 | Γ_3 | Γ_4 | Γ_1 |
| | Γ_1 | Γ_4 | Γ_3 | Γ_2 |
| | | Γ_2 | Γ_1 | Γ_3 |
| | | | Γ_3 | Γ_4 |

Tableau V

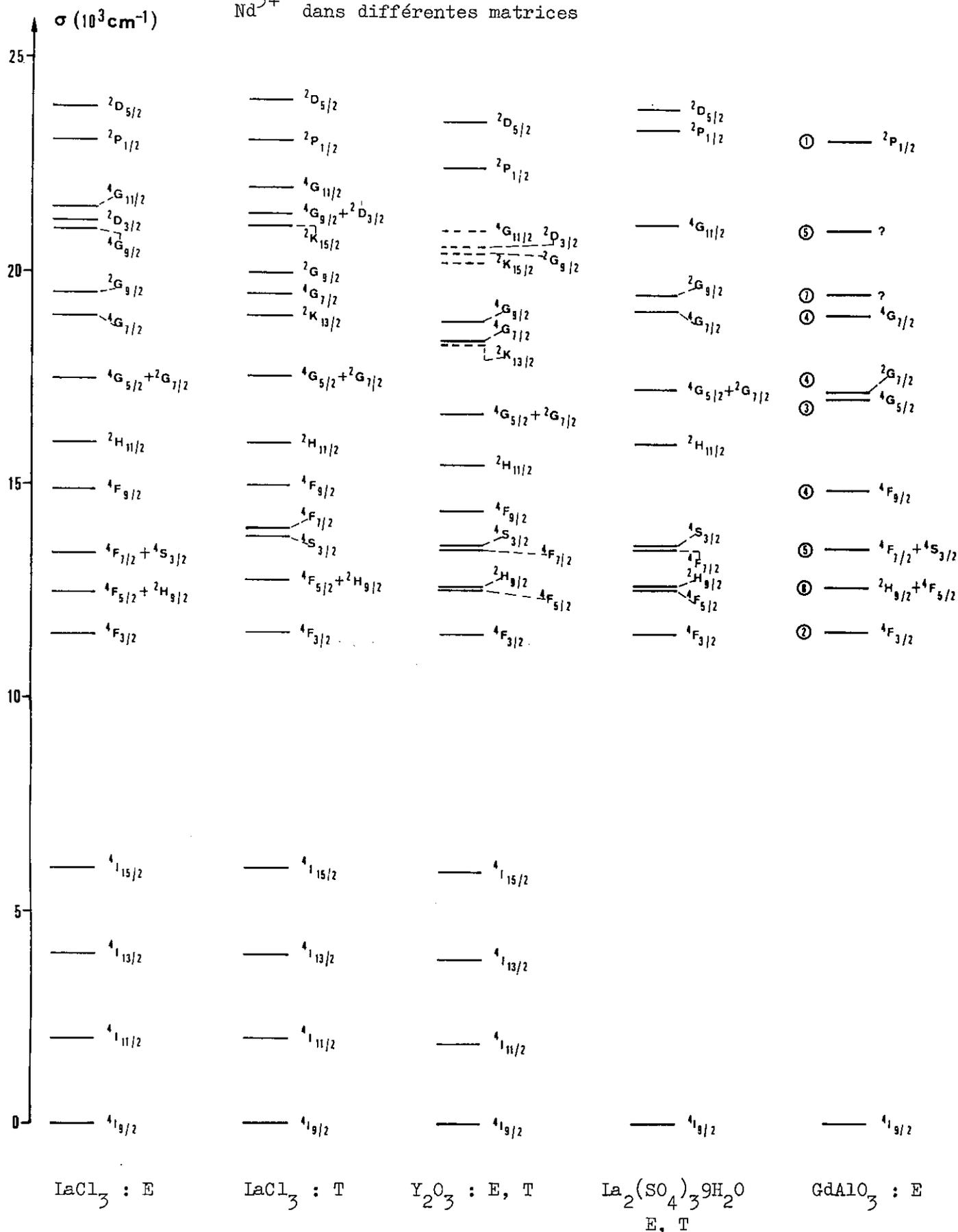
Table de multiplication des représentations de $(d)_{C_s}$

(d'après "Properties of the 32 point groups" M.I.T. Press)

Tableau VI

Positions des centres de gravité des sous-niveaux Stark de l'ion

Nd³⁺ dans différentes matrices



$\text{LaCl}_3 : \text{E}$

$\text{LaCl}_3 : \text{T}$

$\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{E, T}$

$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
E, T

$\text{GdAlO}_3 : \text{E}$

LOW (1963)

DIEKE (1960;a)

CHANG (1966)

WONG (1967)

--- niveaux non observés expérimentalement

Le tableau VII donne la position (en Å et cm^{-1}) des raies d'absorption observées. Dans la colonne des nombres d'onde est indiquée la précision des résultats. Elle dépend du disperseur utilisé (Huet ou R.E.O.S.C). Les transitions étant dipolaires électriques, les spectres polarisés sont caractérisés par la direction de leur vecteur champ électrique : le spectre E_c est obtenu lorsque \vec{E} est parallèle à l'axe cristallographique \vec{c} et le spectre E_d lorsque \vec{E} est parallèle à \vec{d} bissectrice de l'angle (\vec{a}, \vec{b}) . Les quatre dernières colonnes de ce tableau donnent une estimation qualitative de l'intensité des raies dans les différentes polarisations (tf : très faible, f : faible, m : moyenne, F : forte, TF : très forte).

- La figure 15 montre les enregistrements des spectres E_c et E_d qui suffisent à déterminer la position des niveaux d'énergie, le spectre E_d résultant de la superposition des spectres E_a et E_b .

IV Influence de la température.

Le spectre d'absorption obtenu à 77°K montre, d'une part un léger élargissement de toutes les raies observées à 4,2°K, d'autre part l'apparition de quelques raies supplémentaires. Dans le groupe D, les raies d'absorption, très imbriquées, ne fournissent aucune information précise quant aux niveaux d'énergie profonds de Nd^{3+} dans GdAlO_3 . Par contre, la raie supplémentaire observée dans le groupe I (figure 16), attribuée à la transition entre le premier niveau excité de Nd^{3+} et le niveau $^2P_{1/2}$, permet de déterminer la position de ce ^{premier} niveau. La valeur du nombre d'ondes trouvé (120cm^{-1}) est en excellent accord avec celles déterminées, dans d'autres matrices, par les différents auteurs cités dans le tableau II.

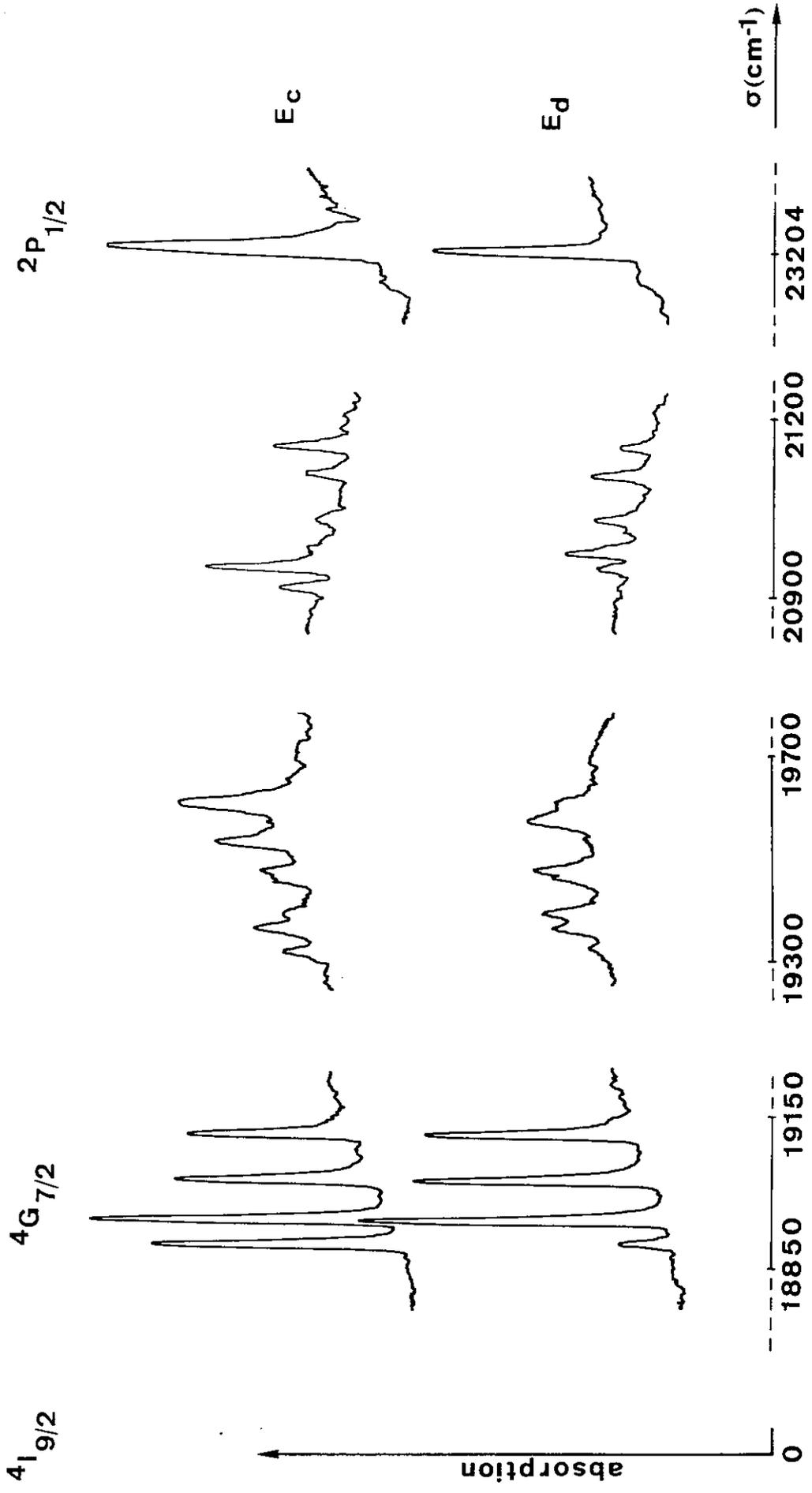
Tableau VIII

Spectre d'absorption visible
de l'ion Nd^{3+} dans la matrice GdAlO_3

| | | | | | | | |
|---------|------------------|----|----|----|----|--|------|
| 5 289,5 | 18 900,25 ± 0,10 | F | f | f | 0 | E | |
| 5 275,5 | 18 950,00 ± 0,10 | F | F | F | m | $4I_{9/2}(0\text{cm}^{-1}) \rightarrow 4G_{7/2}$ | |
| 5 254,2 | 19 027,25 ± 0,10 | F | F | m | F | | |
| 5 229,6 | 19 116,50 ± 0,10 | F | F | m | m | | |
| <hr/> | | | | | | | |
| 5 175,8 | 19 315 ± 3 | m | 0 | 0 | 0 | <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; height: 100px; margin: 0 10px;"></div> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">pas d'attribution précise</div> </div> | |
| 5 168,8 | 19 360 ± 3 | m | m | f | f | | |
| 5 156,6 | 19 387 ± 3 | f | m | f | f | | |
| 5 133,9 | 19 475 ± 3 | m | m | 0 | m | | F |
| 5 119,0 | 19 529 ± 3 | m | 0 | 0 | 0 | | |
| 5 109,4 | 19 566 ± 3 | 0 | m | 0 | m | | |
| 5 099,2 | 19 605 ± 3 | m | f | 0 | f | | |
| <hr/> | | | | | | | |
| 4 781,1 | 20 910 ± 1 | f | 0 | 0 | 0 | <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; height: 100px; margin: 0 10px;"></div> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">pas d'attribution précise</div> </div> | |
| 4 773,3 | 20 943 ± 1 | f | tf | tf | 0 | | |
| 4 767,9 | 20 968 ± 1 | tf | f | 0 | f | | G, H |
| 4 755,4 | 21 023 ± 1 | tf | f | f | f | | |
| 4 739,1 | 21 101 ± 1 | f | f | tf | f | | |
| 4 729,1 | 21 140 ± 1 | f | f | tf | tf | | |
| <hr/> | | | | | | | |
| 4 308,0 | 23 203,75 ± 0,10 | F | F | 0 | F | <div style="text-align: center;">I</div> $4I_{9/2}(0\text{cm}^{-1}) \rightarrow 2P_{1/2}$ | |

Figure 15

Spectre d'absorption visible
de l'ion Nd^{3+} dans la matrice GdAlO_3



$4I_{9/2} (120 \text{ cm}^{-1}) \rightarrow 2P_{1/2}$ $4I_{9/2} (0 \text{ cm}^{-1}) \rightarrow 2P_{1/2}$

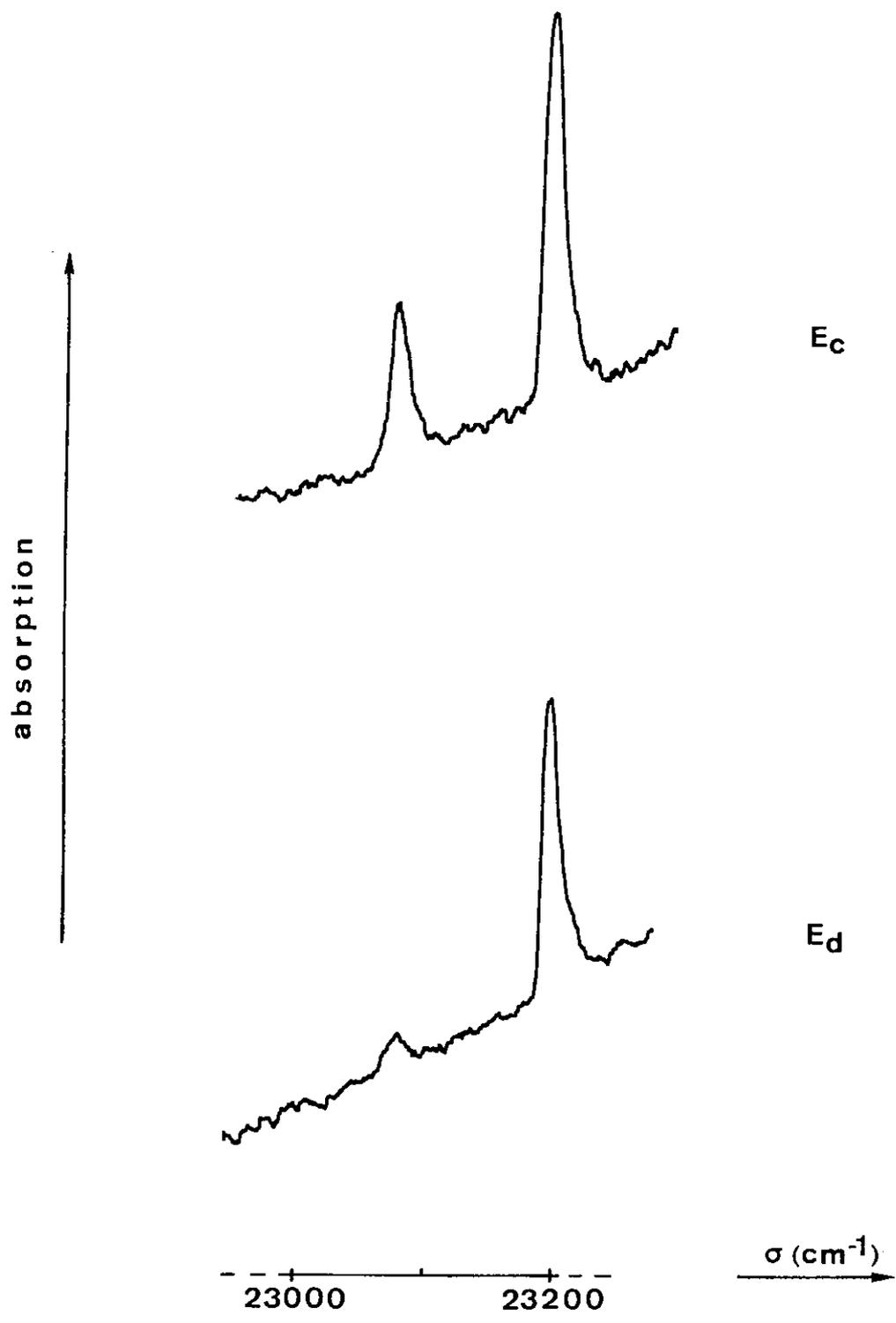


Fig. 16 - Spectre d'absorption à 77°K : groupe I

CHAPITRE V

EFFET ZEEMAN EN PHASE PARAMAGNETIQUE

A) INTRODUCTION

Nous avons étudié l'effet Zeeman de 8 raies d'absorption du spectre visible de l'ion Nd^{3+} dans l'aluminate de gadolinium, la matrice étant dans sa phase paramagnétique. Cette étude préliminaire en phase paramagnétique était nécessaire pour aborder l'étude en phase antiferromagnétique : l'interprétation des spectres d'absorption de l'ion Nd^{3+} en phase antiferromagnétique est en effet basée sur la connaissance des facteurs de séparation spectroscopique de ses niveaux d'énergie.

Les huit raies d'absorption étudiées correspondent aux transitions entre le niveau fondamental $^4\text{I}_{9/2}(0\text{cm}^{-1})$ et les niveaux excités $^4\text{G}_{5/2}$ (3 raies), $^4\text{G}_{7/2}$ (4 raies), $^2\text{P}_{1/2}$ (1 raie). Nous avons dû limiter notre étude aux huit raies précédemment citées : seules ces raies sont assez fines pour présenter un effet Zeeman mesurable. Cependant, dans certains cas, les séparations que nous avons obtenues avec la valeur maximum du champ magnétique (33kOe) sont de l'ordre des largeurs de raies, ce qui explique l'imprécision des résultats.

Pour éviter des perturbations éventuelles dues à des phénomènes d'ordre local au voisinage du point de transition, nous avons réalisé les spectres à 20°K (température de l'hydrogène liquide), température

La décomposition d'une raie d'absorption dépend de la séparation de 2 niveaux d'énergie, le niveau fondamental et le niveau excité, entre lesquels s'effectue la transition. L'étude des séparations Zeeman d'une raie donnée permet donc de déterminer un couple (g, g') de facteurs de séparation spectroscopique. Sur l'ensemble des transitions étudiées, le facteur constant, aux incertitudes expérimentales près, peut être attribué au niveau de base.

Soient ν_0 la fréquence de la raie d'absorption en champ magnétique nul

g_B et g_E les facteurs de séparation spectroscopique du niveau de base et du niveau excité

Les fréquences des raies d'absorption dans un champ H_0 sont données par

$$\nu'_{\pm} = \nu_0 \pm \frac{\beta H_0}{2} (g_B + g_E)$$

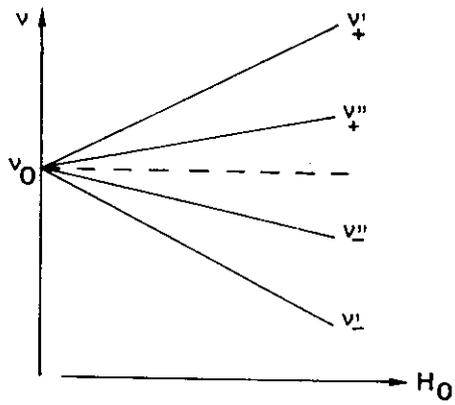
$$\nu''_{\pm} = \nu_0 \pm \frac{\beta H_0}{2} |g_B - g_E|$$

Suivant les valeurs respectives de g_B et g_E les séparations Zeeman des raies en fonction du champ magnétique présentent un aspect différent (fig. 17) .

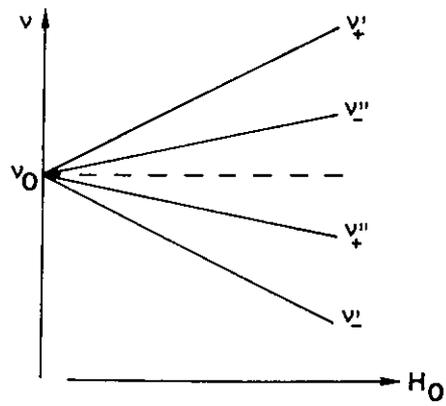
II) Dépendance spatiale des facteurs de séparation spectroscopique

La définition donnée précédemment des facteurs de séparation spectroscopique ne doit pas masquer le caractère tensoriel de ces quantités. Un facteur g anisotrope peut toujours être représenté par trois valeurs principales g_X, g_Y, g_Z mesurées selon trois directions perpendiculaires (OX, OY, OZ) constituant les axes principaux du tenseur g .

1^{er} cas $g_B \neq g_E$

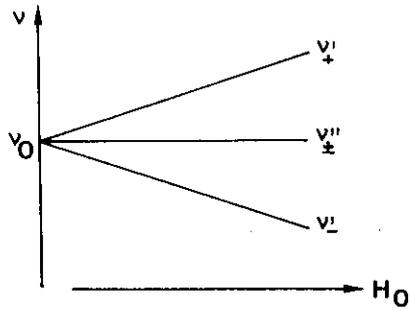


$g_B > g_E$



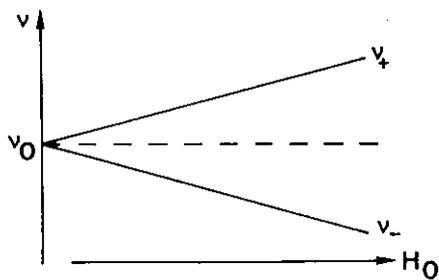
$g_B < g_E$

2^{eme} cas $g_B = g_E = g$



$$\begin{aligned} \nu'_{\pm} &= \nu_0 \pm g\beta H_0 \\ \nu_{\pm} &= \nu_0 \end{aligned}$$

3^{eme} cas $g_E = 0$ $g_B = g$



$$\nu_{\pm} = \nu_0 \pm \frac{g\beta}{2} H_0$$

Fig. 17 - Décomposition Zeeman des raies d'absorption.

spectres correspondant aux valeurs suivantes de θ : $\theta = 0^\circ$ ($H_0 \parallel a$) ,
 $\theta = 30^\circ$, $\theta = 45^\circ$ ($H_0 \parallel d$) , $\theta = 60^\circ$, $\theta = 90^\circ$ ($H_0 \parallel b$) , $\theta = 120^\circ$,
 $\theta = 135^\circ$, $\theta = 150^\circ$, $\theta = 180^\circ$, $\theta = 270^\circ$.

Pour chaque niveau d'énergie, on observe les égalités :

$$g(\theta = 0^\circ) = g(\theta = 180^\circ) = g_a$$

$$g(\theta = 90^\circ) = g(\theta = 270^\circ) = g_b$$

mais on trouve, d'une part que les directions \vec{a} et \vec{b} ne constituent pas des axes de symétrie des figures obtenues, d'autre part que les directions des axes de symétrie varient avec le niveau considéré. Ces résultats sont en accord avec la symétrie ponctuelle au site de l'ion. Afin de déterminer avec précision, pour chaque niveau, les facteurs de séparation spectroscopique extrêmes g_X et g_Y et l'orientation des axes \vec{OX} et \vec{OY} relativement aux axes \vec{a} et \vec{b} caractérisée par l'angle $\theta_0 = (\vec{OX}, \vec{a})$ (la direction OX ayant été arbitrairement choisie parallèle au grand axe de la figure) nous avons effectué un calcul de minimisation de l'écart quadratique moyen :

$$\Delta E = \left[\sum_{\theta_i} ((g_{\text{expé}}(\theta_i))^2 - (g_{\text{calc}}(\theta_i))^2) \right]^{1/2}$$

formule dans laquelle $g_{\text{cal}}(\theta_i)$ est donné par

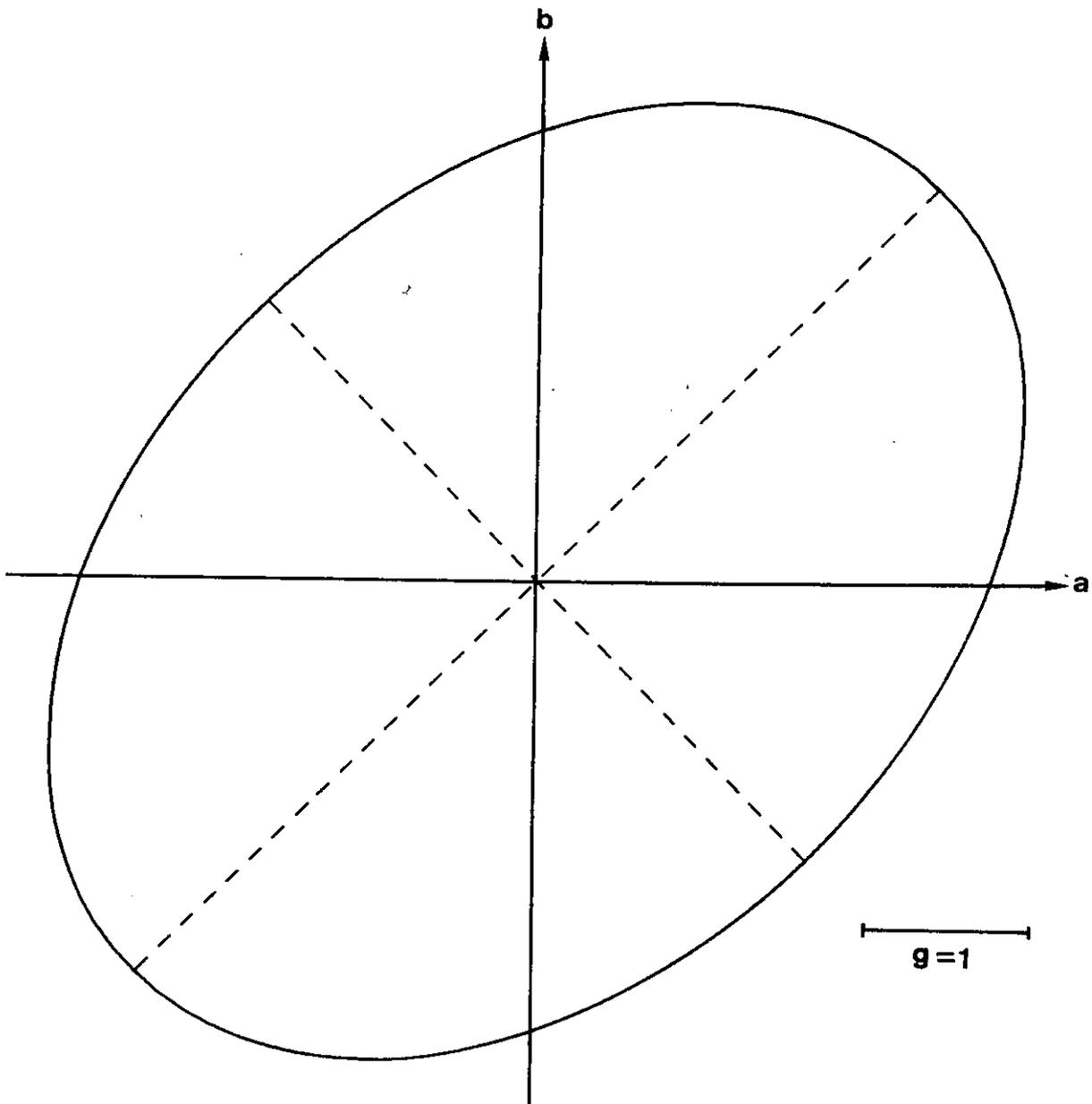
$$\left[(g_X \cos(\theta_i - \theta_0))^2 + (g_Y \sin(\theta_i - \theta_0))^2 \right]^{1/2}$$

Pour ce faire, nous avons utilisé l'algorithme du SIMPLEXE NON LINEAIRE mis au point par D. TAUBIN au Service de Calcul de la Faculté des Sciences d'Orsay. Les valeurs de θ_0 , g_X et g_Y obtenues pour les différents niveaux sont rassemblés dans le tableau VIII. La dernière colonne de ce tableau donne les valeurs des facteurs de séparation spec-

| Niveau | $\theta_0 = (\vec{OX}, \vec{a})$ | ε_x | ε_y | g_p (calc.) |
|--------------------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| $4I_{9/2}(0\text{cm}^{-1})$ | 45° | 3,5 | 2,4 | 3,0 |
| $4G_{5/2}(17\ 014,90\text{cm}^{-1})$ | 38° | 0,9 | 0,3 | 0,6 |
| $4G_{5/2}(17\ 064,40\text{cm}^{-1})$ | 16° | 1,3 | 0,6 | 0,7 |
| $4G_{5/2}(17\ 147,80\text{cm}^{-1})$ | 18° | 1,3 | 0,6 | 0,7 |
| $4G_{7/2}(18\ 900,25\text{cm}^{-1})$ | 22° | 3,3 | 1,0 | 1,6 |
| $4G_{7/2}(18\ 950,00\text{cm}^{-1})$ | 134° | 2,4 | 1,4 | 2,0 |
| $4G_{7/2}(19\ 027,25\text{cm}^{-1})$ | 136° | 2,4 | 2,0 | 2,3 |
| $4G_{7/2}(19\ 116,50\text{cm}^{-1})$ | 149° | 2,4 | 0,9 | 1,4 |
| $2P_{1/2}(23\ 203,75\text{cm}^{-1})$ | quelconque | 0,68 | 0,68 | 0,68 |

Tableau VIII

Paramètres des ellipses dans le plan (\vec{a}, \vec{b})



Niveau de base (${}^4I_{9/2}$)

Fig. 18 - Variation du facteur de séparation spectroscopique dans le plan (\vec{a}, \vec{b})

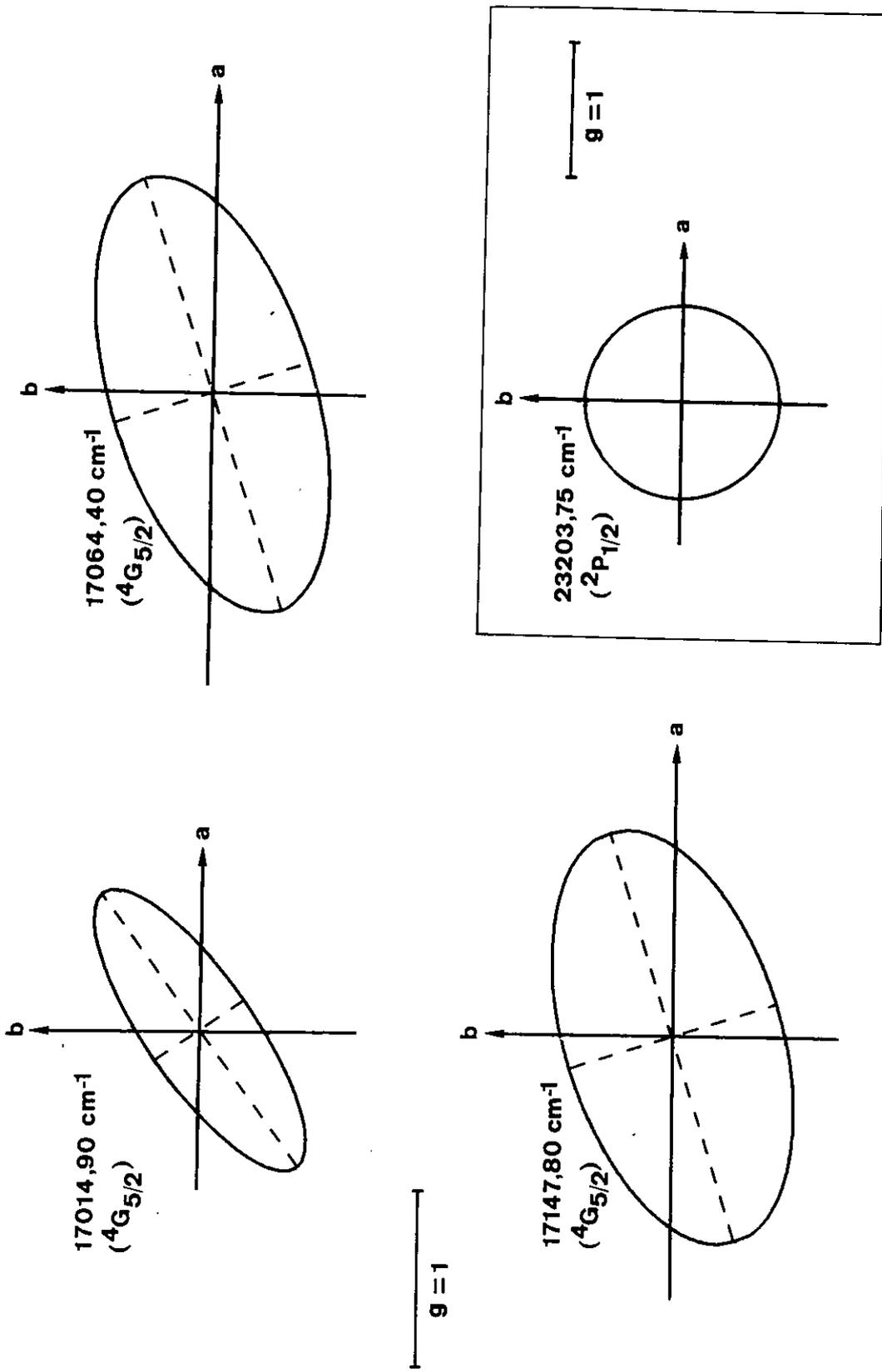


Fig. 19 - Variation des facteurs de séparation spectroscopique dans le plan (\vec{a} , \vec{b})

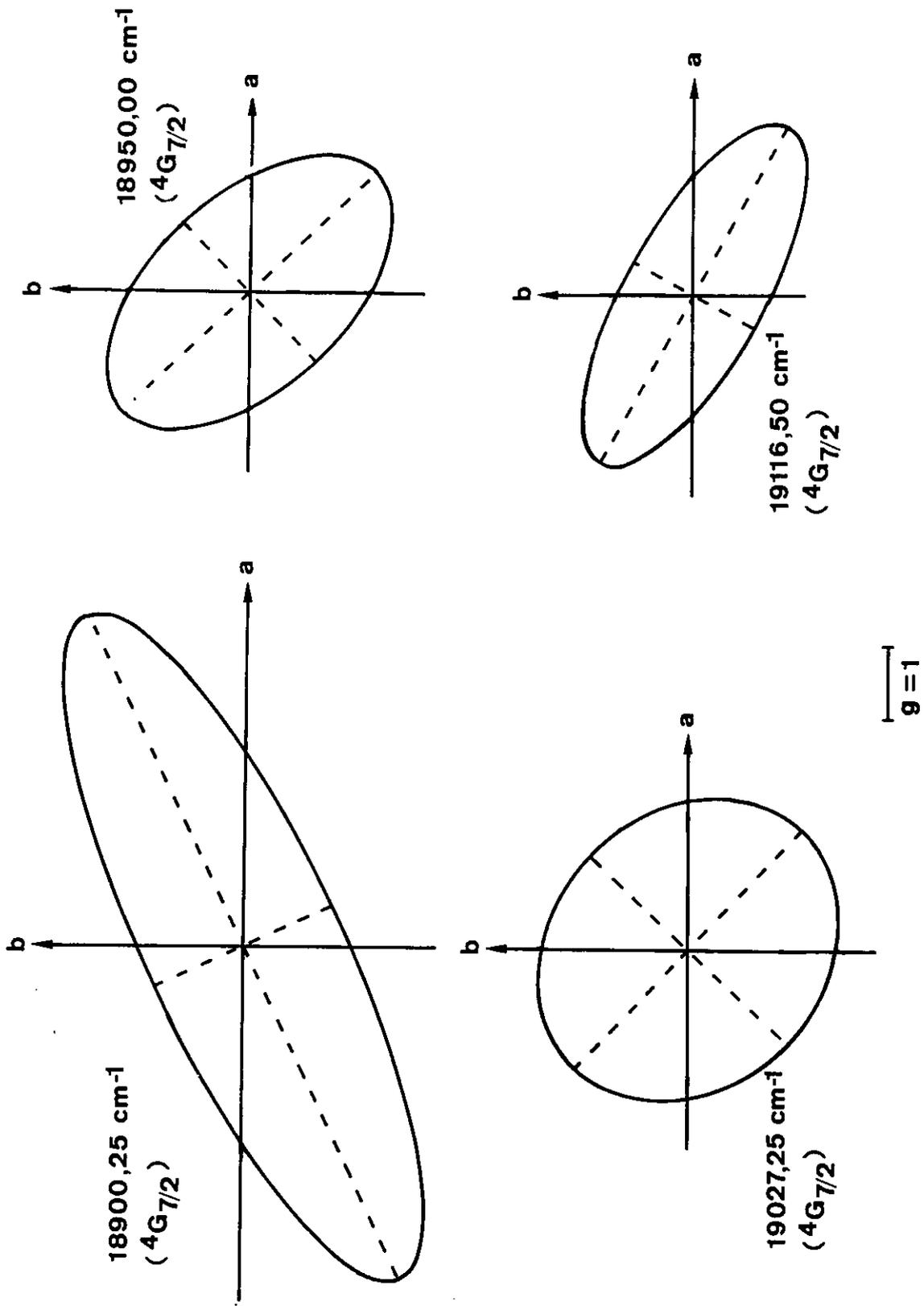


Fig. 20 - Variation des facteurs de séparation spectroscopique dans le plan (\vec{a} , \vec{b})

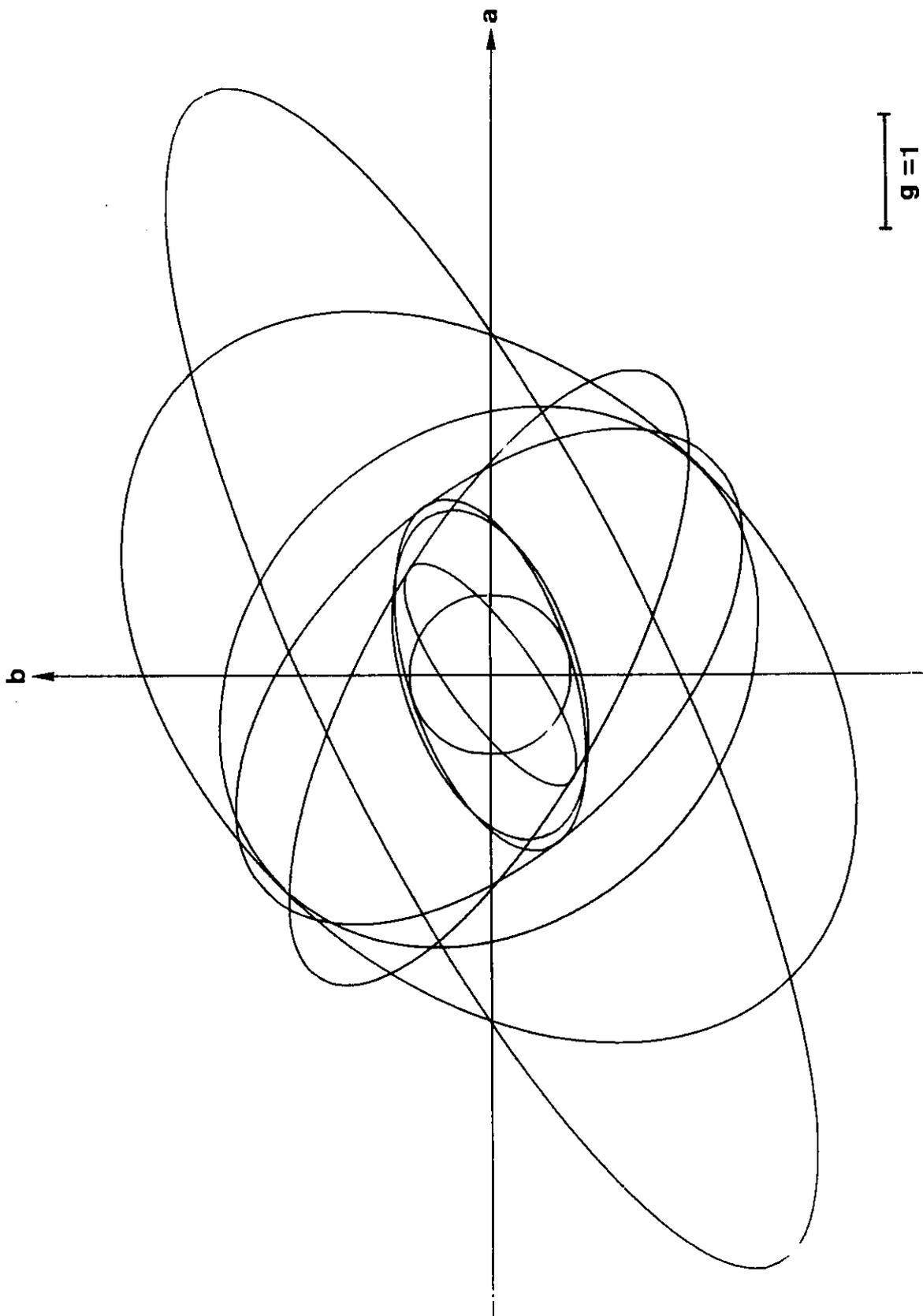


Fig. 21 - Variation des facteurs de séparation spectroscopique des différents niveaux dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . (synthèse des figures 18, 19 et 20)

| Niveau | ξ_c | ξ_e | ξ_d |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|
| $4I_{9/2}(0\text{cm}^{-1})$ | 2,65 | 3,10 | 3,60 |
| $4G_{5/2}(17\ 014,90\text{cm}^{-1})$ | 0,90 | 1,00 | 1,00 |
| $4G_{5/2}(17\ 064,40\text{cm}^{-1})$ | 0,65 | 0,80 | 1,20 |
| $4G_{5/2}(17\ 147,80\text{cm}^{-1})$ | 0,65 | 0,80 | 1,20 |
| $4G_{7/2}(18\ 900,25\text{cm}^{-1})$ | 1,70 | 2,30 | 3,70 |
| $4G_{7/2}(18\ 950,00\text{cm}^{-1})$ | 1,50 | 1,50 | 1,40 |
| $4G_{7/2}(19\ 027,25\text{cm}^{-1})$ | 2,65 | 1,50 | 1,35 |
| $4G_{7/2}(19\ 116,50\text{cm}^{-1})$ | 2,70 | 1,50 | 1,00 |
| $2P_{1/2}(23\ 203,75\text{cm}^{-1})$ | 0,70 | 0,70 | 0,65 |

Tableau IX

Facteurs de séparation spectroscopique dans le plan (\vec{c} , \vec{d})

D) InterprétationI) Hamiltonien Zeeman

Le groupe de symétrie C_s ne comprend pas d'opération de rotation, la direction de l'axe de quantification est donc arbitraire. Le choix de l'axe de quantification perpendiculaire au plan de symétrie revient à considérer le groupe C_s comme équivalent à C_{1h} .

L'hamiltonien Zeeman s'écrit de façon générale :

$$\mathcal{K} = \beta \vec{H}_0 (\vec{J} + \vec{S})$$

Pour mettre en évidence l'anisotropie de l'effet Zeeman liée à cette basse symétrie il est intéressant de décomposer l'hamiltonien en deux termes relatifs à l'effet Zeeman parallèle à l'axe de quantification ($\vec{H}_0 \parallel Oz$) et à l'effet Zeeman perpendiculaire à l'axe de quantification ($\vec{H}_0 \perp Oz$)

$$\mathcal{K} = \mathcal{K}_{\parallel} + \mathcal{K}_{\perp}$$

$$\text{où } \mathcal{K}_{\parallel} = \beta H_{\parallel} (J_z + S_z)$$

$$\text{et } \mathcal{K}_{\perp} = \frac{1}{2} \beta H_{\perp} [(J_+ + S_+)e^{-i\varphi} + (J_- + S_-)e^{i\varphi}]$$

H_{\parallel} et H_{\perp} sont les projections de \vec{H}_0 respectivement sur l'axe de quantification et sur le plan perpendiculaire à cet axe ; dans ce plan φ désigne l'angle entre H_{\perp} et l'axe Ox .

le problème ne perdrait rien de sa complexité puisque dans la symétrie C_s tous les états de M_J différents sont mélangés.

Dans le cas particulier du niveau $^2P_{1/2}$, cette approximation revient à ne tenir compte que du mélange, par l'interaction spin orbite, avec $^4D_{1/2}$ seul autre niveau de la configuration fondamentale de moment cinétique $J = 1/2$. Celui-ci étant situé à environ $5\ 300\text{cm}^{-1}$ au dessus de $^2P_{1/2}$, le mélange peut être négligé ce qui permet d'associer au niveau doublement dégénéré $^2P_{1/2}$ la fonction d'onde approchée

$$|\Psi_0\rangle = |1/2, \pm 1/2\rangle$$

b) Effet Zeeman du niveau $^2P_{1/2}$

La matrice relative à l'effet Zeeman parallèle à l'axe de quantification s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\parallel} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \beta H_{\parallel}$$

La matrice relative à l'effet Zeeman perpendiculaire à l'axe de quantification s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\perp} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\varphi} \\ e^{i\varphi} & 0 \end{pmatrix} \beta H_{\perp}$$

La matrice relative à l'effet Zeeman dans le cas général a pour valeurs propres :

$$E = \pm \frac{\beta}{3} (H_{\parallel}^2 + H_{\perp}^2)^{1/2} = \pm \frac{\beta}{3} H_0$$

Ces valeurs propres sont indépendantes de la direction du champ H_0 ; l'effet Zeeman est donc isotrope et les deux composantes sont

CHAPITRE VI

ETUDE DES NIVEAUX D'ENERGIE EN PHASE ANTIFERROMAGNETIQUE

Des mesures magnétiques [BLAZEY (1967), COOKE (1968)] ont prouvé que la matrice $GdAlO_3$ se trouve, au-dessous de $3,87^\circ K$, dans une phase antiferromagnétique, l'axe d'antiferromagnétisme étant colinéaire à l'axe cristallographique b .

L'étude de l'effet magnétoélectrique [VELLEAUD (1971)] a permis de préciser le mode magnétique - A_y dans la notation de Bertaut - de la phase ordonnée.

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats déduits de l'étude de huit raies du spectre d'absorption de l'ion Nd^{3+} substitués à l'ion Gd^{3+} dans la matrice $GdAlO_3$.

Ces raies correspondent aux transitions :

$${}^4I_{9/2}(0cm^{-1}) \rightarrow {}^4G_{5/2}((3 \text{ raies}), {}^4G_{7/2} (4 \text{ raies}), {}^2P_{1/2} (1 \text{ raie})$$

et ont été étudiées en phase paramagnétique (chap. V).

Les expériences effectuées ont été de deux types : d'une part l'étude du spectre d'absorption en champ magnétique extérieur nul, d'autre part l'étude de l'influence d'un champ magnétique extérieur sur le spectre d'absorption

En conclusion, nous traduirons l'influence de la phase antiferromagnétique de GdAlO_3 sur un ion Nd^{3+} par l'hamiltonien :

$$\mathcal{K}_{ec} = \vec{S}_{\text{Nd}}(R_0) \sum_{R_i} - J(R_0, R_i) \vec{S}_{\text{Gd}}(R_i)$$

formule que l'on peut écrire :

$$\mathcal{K}_{ec} = \beta \vec{S}_{\text{Nd}}(R_0) \vec{H}_{\text{eff}}(R_0) \quad (\beta \text{ magnéton de Bohr})$$

en introduisant le champ effectif parallèle à l'axe b :

$$\vec{H}_{\text{eff}}(R_0) = -\frac{1}{\beta} \sum_{R_i} J(R_0, R_i) \vec{S}_{\text{Gd}}(R_i)$$

Ce champ dépend de l'état de l'ion Nd^{3+} par l'intermédiaire de l'intégrale $J(R_0, R_i)$.

II) Approximation des plus proches voisins

La somme donnant \vec{H}_{eff} porte, en théorie, sur tous les ions Gd^{3+} contenus dans l'échantillon. L'intégrale d'échange $J(R_0, R_i)$ décroissant rapidement quand la distance R_{0i} croît, on obtient une bonne approximation de \vec{H}_{eff} en se limitant aux plus proches voisins. Dans GdAlO_3 , les ions Gd^{3+} forment un réseau cubique simple ; l'ion Nd^{3+} a donc six ions Gd^{3+} plus proches voisins :

$$\vec{H}_{\text{eff}} \approx -\frac{1}{\beta} \sum_{i=1}^6 J_{0i} \vec{S}_{\text{Gd}}(R_i)$$

Le mode magnétique A_y déterminé par VELLEAUD (1971) est représenté sur la figure 11. Un problème apparait lié à la structure A_y : entre l'ion Nd^{3+} et les 4 ions Gd^{3+} situés dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) le couplage est ferromagnétique alors qu'il est antiferromagnétique entre l'ion Nd^{3+}

entre lesquels s'effectue la transition est levée : appelons

$\Delta E_B = [g_b \beta H_{\text{eff}}]_B$ et $\Delta E_E = [g_b \beta H_{\text{eff}}]_E$ les séparations en énergie du doublet de base et du doublet excité.

Les fréquences des 4 raies d'absorption en phase antiferromagnétique sont données par :

$$(1) \quad \begin{aligned} \nu_{1,2} &= \nu_0 + \frac{1}{2} (\Delta E_B \pm \Delta E_E) \\ \nu'_{1,2} &= \nu_0 - \frac{1}{2} (\Delta E_B \pm \Delta E_E) \end{aligned}$$

IV) Détermination expérimentale des champs effectifs

L'étude du spectre d'absorption en phases paramagnétique et antiferromagnétique permet en principe de déterminer ΔE_B et ΔE_E . En réalité les quatre raies attendues n'apparaissent jamais : on n'observe généralement qu'un dédoublement des raies d'absorption. Ce phénomène a été interprété à l'aide de l'hypothèse la plus simple a priori : à la température de l'expérience (1,5°K), la population du niveau de plus haute énergie du doublet fondamental est trop faible pour que les transitions qui en sont issues soient observables ; l'application de la loi de Boltzmann montre que si la séparation des sous-niveaux de base est de 2cm^{-1} à 1,5°K, les intensités des deux raies d'absorption qui en sont issues sont dans le rapport $\frac{15}{100}$.

On peut admettre, dans le cas où $\Delta E_B > 2\text{cm}^{-1}$, que les raies observées correspondent aux fréquences ν_1 et ν_2 de la formule (1) et en déduire :

$$\Delta E_E = [g_b \beta H_{\text{eff}}]_E = \nu_2 - \nu_1$$

| Niveau d'énergie $T > T_N$ | σ_1 (cm^{-1}) | σ_2 (cm^{-1}) | $\Delta\sigma$ (cm^{-1}) | H_{eff} (kOe) |
|---------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|------------------------|
| $^4G_{5/2}(17\ 014,90\text{cm}^{-1})$ | 17 015,60 | 17 016,30 | 0,70 | 25 |
| $^4G_{5/2}(17\ 064,40\text{cm}^{-1})$ | 17 064,20 | 17 066,85 | 2,65 | 87 |
| $^4G_{5/2}(17\ 147,80\text{cm}^{-1})$ | 17 147,50 | 17 150,20 | 2,70 | 81 |
| $^4G_{7/2}(18\ 900,25\text{cm}^{-1})$ | 18 900,80 | 18 901,80 | 1,00 | 13 |
| $^4G_{7/2}(18\ 950,00\text{cm}^{-1})$ | 18 950,80 | 18 951,20 | 0,40 | 4 |
| $^4G_{7/2}(19\ 027,25\text{cm}^{-1})$ | 19 027,70 | 19 029,00 | 1,30 | 12 |
| $^4G_{7/2}(19\ 116,50\text{cm}^{-1})$ | (19 117,15) | 19 117,95 | 0,80 | 12 |
| $^2P_{1/2}(23\ 203,75\text{cm}^{-1})$ | 23 203,30 | 23 206,25 | 2,95 | 93 |
| $^4I_{9/2}(0\text{cm}^{-1})$ | - | - | 2,10 | 15 |

Tableau X

Nombres d'ondes des raies d'absorption et
champs effectifs agissant sur les
différents niveaux à 1,5°K.

ment (cf. chapitre V). On peut seulement remarquer que les champs effectifs varient selon les niveaux, propriété attendue puisque les intégrales d'échanges dépendent de l'état électronique des ions concernés.

2°) Variation des champs effectifs en fonction de la température.

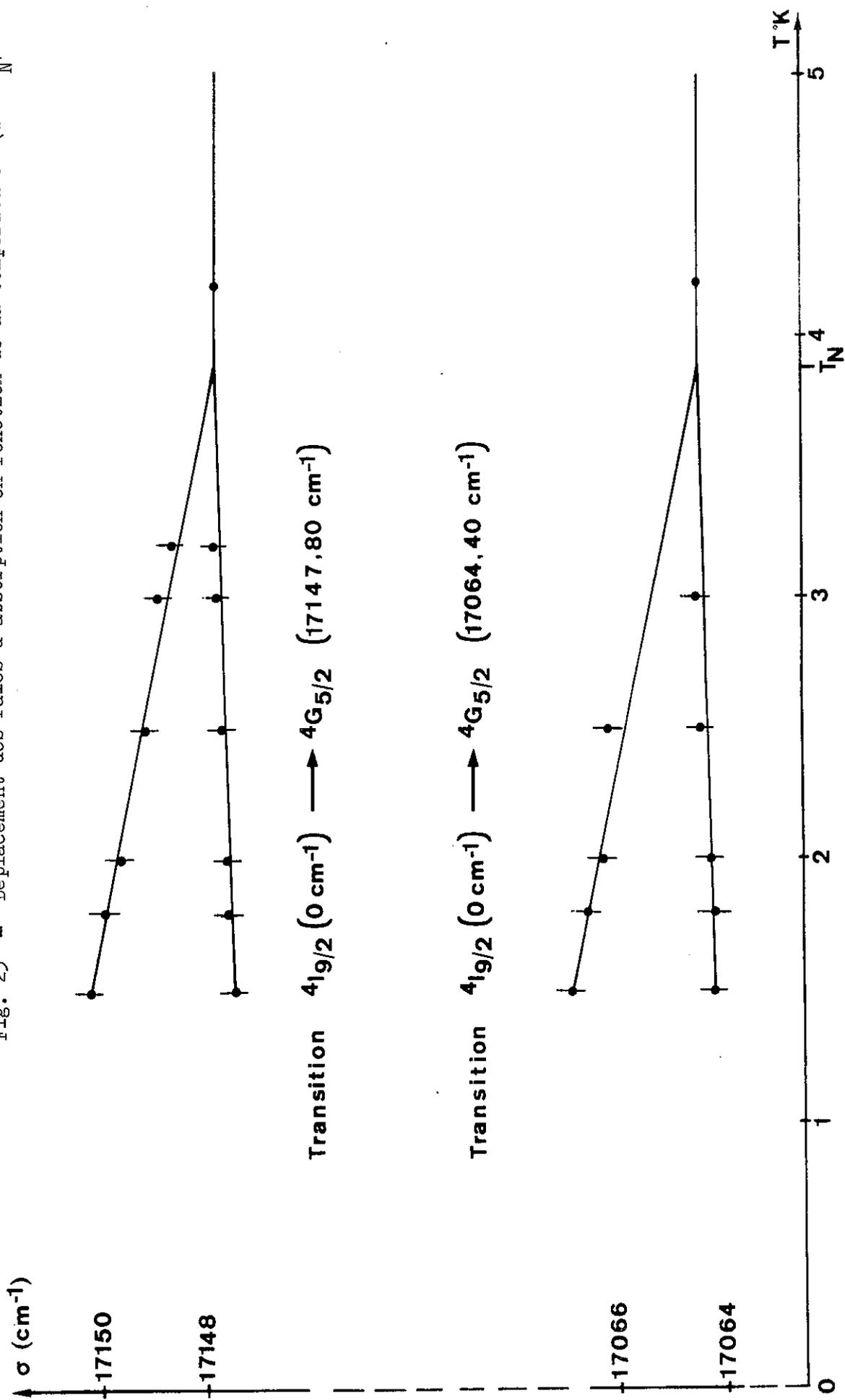
En faisant varier la tension de vapeur au-dessus de l'hélium liquide, dans lequel baigne le cristal, nous avons réalisé des spectres d'absorption aux températures suivantes : 4,2°K 3,2°K 3°K 2,5°K 2°K 1,8°K 1,5°K . Les déplacements des raies d'absorption sont généralement inférieures aux largeurs de raies . Seules deux transitions $^4I_{9/2}$ (0 cm^{-1}) \rightarrow $^4G_{5/2}$ ($17\,064,40 \text{ cm}^{-1}$) et $^4G_{5/2}$ ($17\,147,80 \text{ cm}^{-1}$) ont pu être étudiées en fonction de la température; Dans la zone de température considérée, les déplacements des raies observés paraissent être des fonctions linéaires de la température (fig. 23). Si on admet cette linéarité des déplacements, on en déduit une variation également linéaire des champs effectifs dans le domaine de température exploré.

B) INFLUENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE EXTERIEUR.

Le champ magnétique extérieur H_0 agit sur l'ion dopant de deux façons différentes :

- d'une façon directe : on doit ajouter à l'hamiltonien d'échange le terme Zeeman déjà rencontré en phase paramagnétique.
- d'une façon indirecte : il modifie la disposition des moments magnétiques des ions Gd^{3+} , donc fait varier les champs effectifs.

Fig. 23 -- Déplacement des raies d'absorption en fonction de la température ($T < T_N$)



rentes phases sont mises en évidence dans le plan (H, T) sur les diagrammes de phases obtenus par BLAZEY et ROHRER (1968), (figure 25). Ceux-ci montrent que les champs critiques produisant la quasi-saturation varient beaucoup avec la température, tandis que le champ H_{C_1} reste sensiblement constant.

II) Comportement de l'ion dopant.

La différence de comportement de la matrice $GdAlO_3$ sous l'action de champs magnétiques parallèles et perpendiculaires à la direction d'antiferromagnétisme b doit se refléter dans le comportement de l'ion Nd^{3+} en substitution. Nous avons donc étudié expérimentalement l'influence de champs magnétiques parallèles aux axes cristallographiques a, b, c .

Les quatre raies d'absorption associées à la transition $^4I_{9/2}(0cm^{-1}) \rightarrow ^4G_{7/2}$ présentent des structures non résolues. Dans ce paragraphe sont donc réunis les résultats relatifs à l'étude des raies d'absorption correspondant aux transitions:

$$^4I_{9/2}(0\text{ cm}^{-1}) \rightarrow ^4G_{5/2} (3\text{ raies}) \text{ et } ^2P_{1/2} (1\text{ raie})$$

1°) Champ magnétique parallèle à l'axe b .

La figure 26 montre les décompositions Zeeman des quatre raies d'absorption polarisées (E_a et E_b) produites par un champ magnétique extérieur à la température de $1,5^\circ K$. Sur cette figure, on distingue deux régions pour lesquelles les fréquences des raies varient linéairement en fonction du champ magnétique - une région à faible champ $H_0 < 11kOe$ et une région à champ relativement fort $H_0 > 18kOe$ - séparées par une région intermédiaire à l'intérieur de laquelle le comportement est complexe.

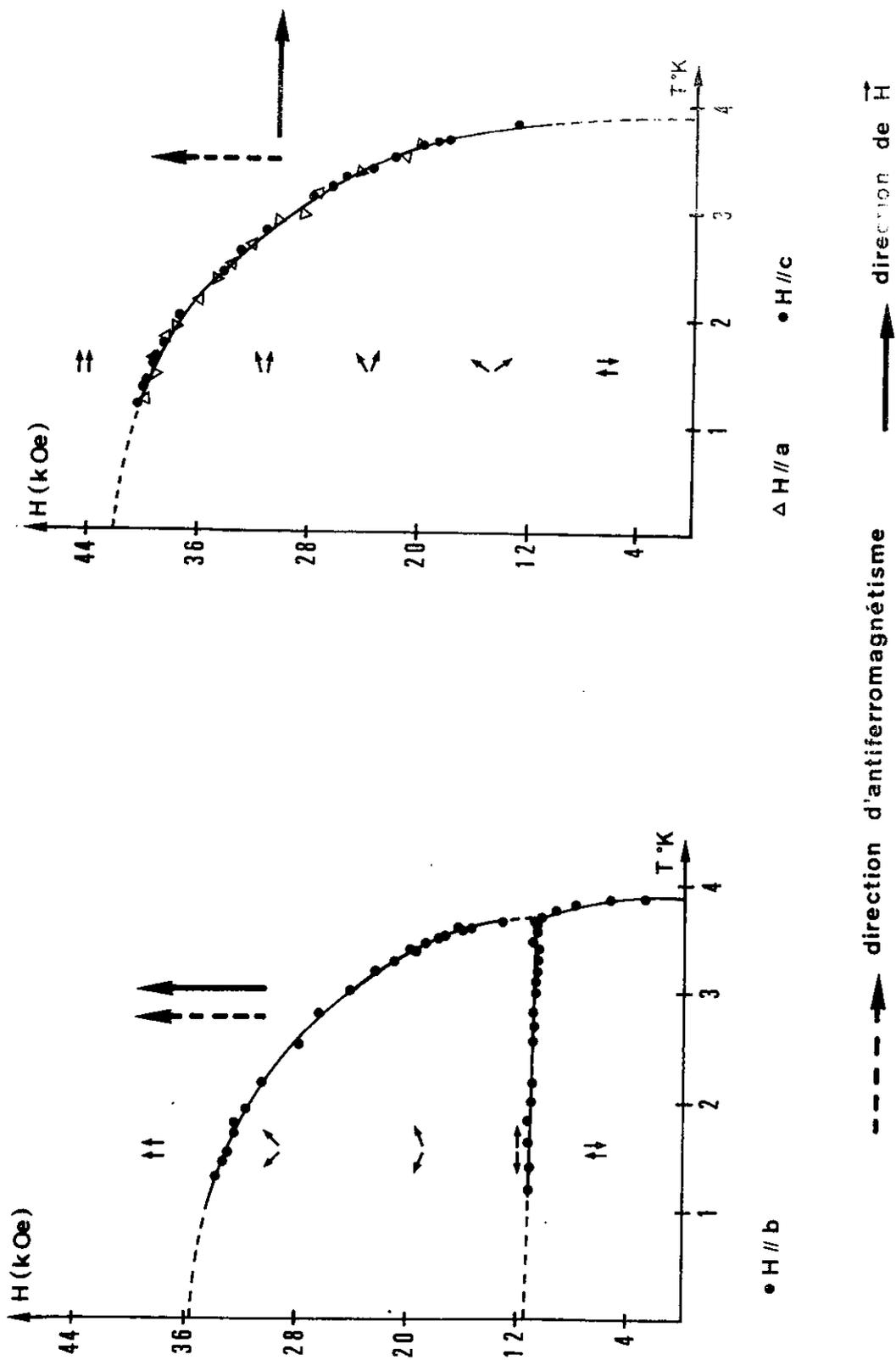


Fig. 25 - Diagramme de phase de $GdAlO_3$ [BLAZEY, 1968]

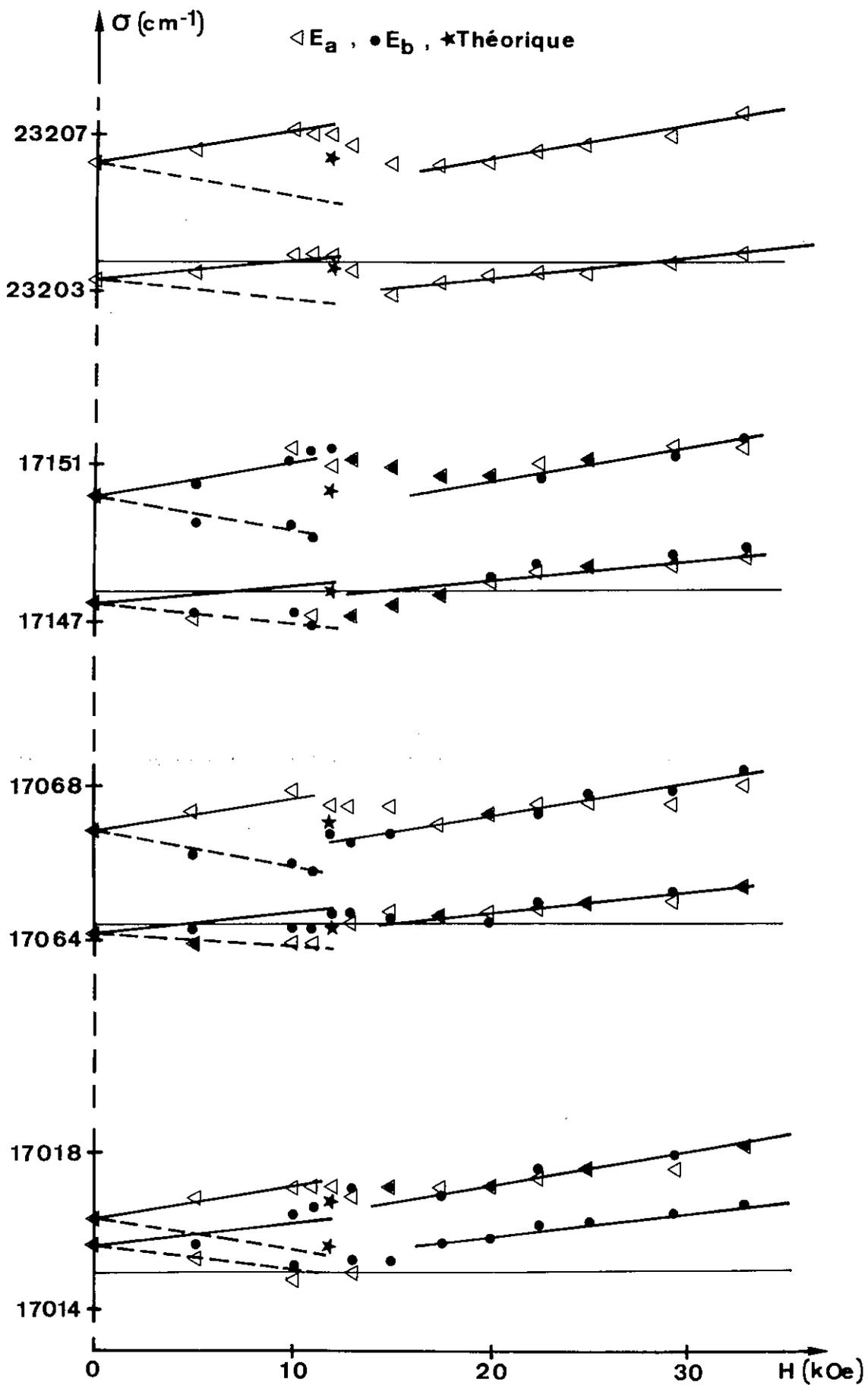


Fig. 26 - Décomposition Zeeman des raies d'absorption pour $H \parallel b$, $T = 1,5^\circ K$
 (| incertitude expérimentale)

les droites théoriques pour des champs inférieurs à 11kOe .

b) Champ magnétique extérieur compris entre 11 et 18kOe

Pour un champ H_0 de 12kOe se produit le "spin-flop" des ions Gd^{3+} . Les champs effectifs tournent brusquement de la direction b à la direction c . Les ions Nd^{3+} sont soumis au champ H_0 parallèle à b et à un champ H_{eff}^c parallèle à c .

Soit ψ l'angle défini par $tg \psi = \frac{H_{eff}^c}{H_0}$. Dans la direction ψ le facteur de séparation spectroscopique a pour valeur :

$$g(\psi) = [(g_p \cos \psi)^2 + (g_c \sin \psi)^2]^{1/2}$$

En utilisant les valeurs des champs effectifs précédemment obtenues, (tableau X) on peut calculer, pour les niveaux étudiés, le champ total H , le facteur de séparation spectroscopique $g(\psi)$ et la distance $\Delta\sigma$ entre composantes des doublets. Ces valeurs sont réunies dans le tableau XI dont les deux dernières colonnes indiquent, pour les niveaux excités, les déplacements des raies d'absorption $\sigma_1 - \sigma_0$ et $\sigma_2 - \sigma_0$ par rapport à la raie en phase paramagnétique.

Les points correspondants à $\sigma_{1/10}$ et $\sigma_{2/20}$ sont représentés sur la figure 26 par des étoiles. On constate qu'ils ne coïncident pas exactement avec les valeurs expérimentales d'ailleurs relativement dispersées. Ce léger désaccord est certainement lié à l'approximation faite en prenant pour valeurs des champs effectifs H_{eff}^c les valeurs déterminées en champ magnétique extérieur nul.

Au delà de 12kOe , les spins des ions Gd^{3+} s'orientent progressivement selon l'axe b . La direction du champ résultant variant et les

| Niveau | H (kOe) | $g(\Psi)$ | $\Delta\sigma$ (cm^{-1}) | $\sigma_1 - \sigma_0$ (cm^{-1}) | $\sigma_2 - \sigma_0$ (cm^{-1}) |
|---|------------|-----------|--|---|---|
| ${}^4G_{5/2}(17\ 014,90\text{cm}^{-1})$ | 28 | 0,84 | 1,09 | 0,7 | 1,8 |
| ${}^4G_{5/2}(17\ 064,40\text{cm}^{-1})$ | 88 | 0,65 | 2,67 | - 0,1 | 2,6 |
| ${}^4G_{5/2}(17\ 147,80\text{cm}^{-1})$ | 82 | 0,67 | 2,56 | 0 | 2,5 |
| ${}^2P_{1/2}(23\ 203,75\text{cm}^{-1})$ | 94 | 0,68 | 2,98 | - 0,2 | 2,7 |
| ${}^4I_{9/2}(0\text{cm}^{-1})$ | 19 | 2,82 | 2,50 | - | - |

Tableau XI

HAWKES et LEASK (1968) ont tenté d'établir une relation entre les champs effectifs H_{eff} et H'_{eff} obtenus en étudiant le spectre d'absorption d'ions Er^{3+} en substitution dans la matrice GdAlO_3 .

Dans leur interprétation, les champs effectifs déterminés expérimentalement sont dus à deux contributions, l'interaction d'échange entre l'ion Er^{3+} et ses plus proches voisins Gd^{3+} d'une part, et d'autre part l'influence de la matrice dans son ensemble sur l'ion Er^{3+} , l'interaction dipolaire constituant la partie la plus importante de cette dernière. Introduisant les champs d'échange H_{AF} et H_{F} relatifs à l'état antiferromagnétique et à l'état ferromagnétique induit par un champ magnétique extérieur parallèle à la direction d'antiferromagnétisme, ils écrivent :

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{AF}} + H_{\text{dip}}$$

$$H'_{\text{eff}} = H_{\text{F}} + H'_{\text{dip}}$$

Les champs dipolaires relatifs aux différents modes magnétiques de la matrice GdAlO_3 ont été déterminés. Les valeurs obtenues sont respectivement de 6,1 et 0kOe pour le mode antiferromagnétique A_y et pour le mode ferromagnétique F_y .

Pour établir une relation simple entre H_{AF} et H_{F} , HAWKES et LEASK supposent identiques les interactions entre l'ion Er^{3+} et ses six plus proches voisins et en déduisent, pour le rapport $\frac{H_{\text{F}}}{H_{\text{AF}}}$, les valeurs théoriques de $-\frac{1}{3}$ et -3 associées respectivement aux deux possibilités suivantes : l'interaction entre l'ion Er^{3+} et ses deux voisins Gd^{3+} de spins antiparallèles s'ajoute ou se retranche à l'interaction avec les quatre voisins de spins parallèles.

Excepté le cas du niveau de base, pour lequel $\frac{H_{\text{F}}}{H_{\text{AF}}} = -0,3 \pm 0,3$,

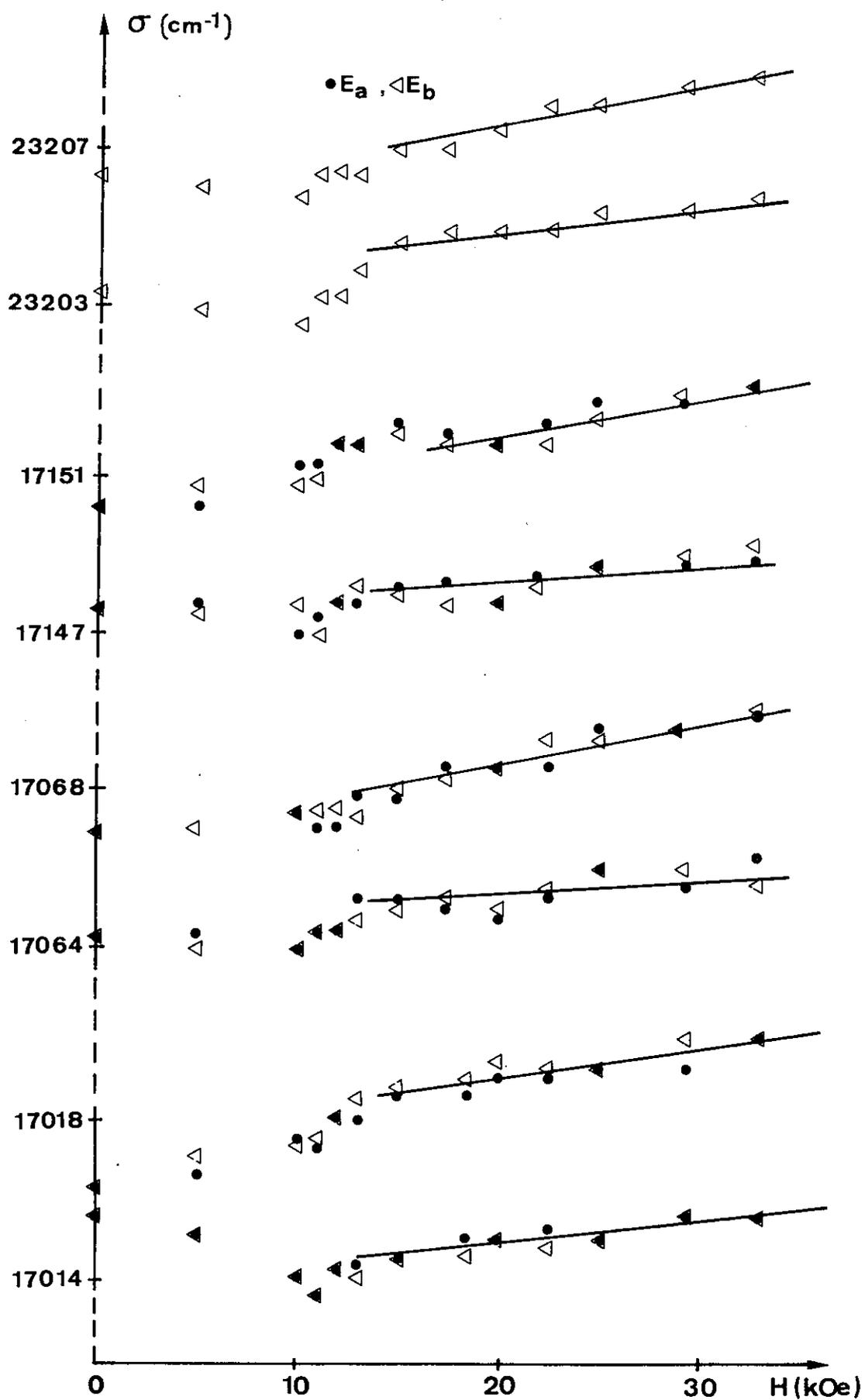


Fig. 27 - Décomposition Zeeman des raies d'absorption pour $H \parallel a$, $T = 1,5^\circ\text{K}$

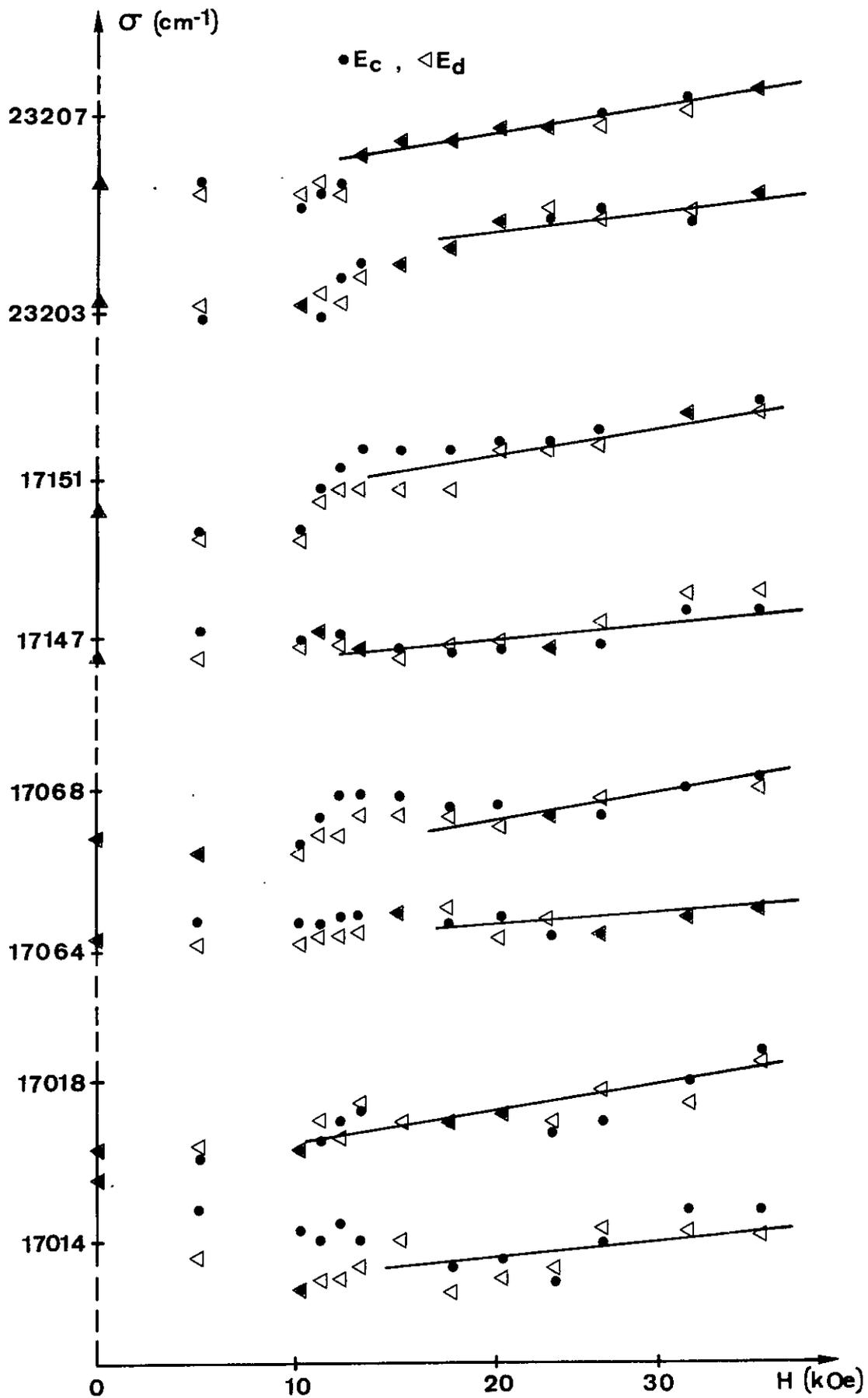


Fig. 28 - Décomposition Zeeman des raies d'absorption pour $H \parallel c$, $T = 1,5^\circ\text{K}$

Ces deux figures mettent en évidence une évolution identique de toutes les raies en fonction du champ magnétique : les déplacements ne semblent pas obéir à des lois simples en champ faible, mais deviennent linéaires pour des champs supérieurs à 15kOe en moyenne .

Cette évolution peut s'expliquer par le fait que les spins des ions Gd^{3+} donc les champs effectifs parallèles à b en champ extérieur faible s'orientent progressivement dans la direction du champ extérieur. La direction du champ résultant étant variable et les facteurs de séparation spectroscopique anisotropes, les décompositions observées ne sont pas linéaires. Mais lorsque les spins des ions Gd^{3+} sont alignés dans la direction du champ magnétique ($H_0 \parallel a$ ou $H_0 \parallel c$) les déplacements deviennent linéaires et leurs grandeurs font intervenir les facteurs de séparation spectroscopique (g_a ou g_c) des deux niveaux entre lesquels s'effectuent les transitions. Nous avons donc calculé les pentes théoriques des droites représentant les variations des nombres d'onde des raies en fonction du champ magnétique et nous avons tracé, sur les figures 27 et 28, les droites correspondantes compatibles avec le maximum de points expérimentaux. L'observation de ces figures permet de penser que le passage à l'état ferromagnétique induit est déjà grossièrement réalisé au delà de 15kOe .

c) CONCLUSION

Au cours de cette étude du spectre d'absorption de l'ion Nd^{3+} dans la matrice antiferromagnétique $GdAlO_3$, nous avons déterminé expérimentalement les champs effectifs agissant, à 1,5°K ,

CONCLUSION

Poursuivant les études spectroscopiques des ions de terres rares placés dans une matrice cristalline d'aluminate de gadolinium, nous avons cherché à mettre en évidence l'influence de l'état antiferromagnétique de cette matrice sur l'ion dopant. Pour ce faire, nous avons choisi de substituer partiellement des ions Nd^{3+} aux ions Gd^{3+} .

Nous avons, dans un premier temps, déterminé la position de 44 niveaux d'énergie de l'ion Nd^{3+} par absorption optique dans le domaine visible. La comparaison des valeurs ainsi trouvées à celles obtenues pour cet ion dans différentes matrices cristallines a permis l'identification de 31 niveaux d'énergie. D'autre part, l'étude du spectre en lumière polarisée a montré que les transitions observées sont de nature dipolaire électrique.

Par la suite, nous avons travaillé sur les quelques raies suffisamment fines du spectre pour que les décompositions produites par un champ magnétique soient résolues

- Afin de déterminer les facteurs de séparation spectroscopiques des niveaux correspondants, dont la connaissance est indispensable à l'interprétation des spectres en phase antiferromagnétique, nous avons

En conclusion, ce travail a permis de mettre en évidence les phénomènes optiques accompagnant le passage d'une matrice cristalline de l'état paramagnétique à l'état antiferromagnétique. Il montre de plus la puissance des méthodes spectroscopiques appliquées à l'étude des phases ordonnées des cristaux ; elles permettent en particulier d'obtenir des informations tant sur les états excités que sur l'état fondamental des ions.

BIBLIOGRAPHIE

BERTAUT E. F. (1963)

Rado Sulh Magnetism tome III (Academic Press), 150 .

BROCHARD J., HELLWEGE K. H. (1953)

Z. Phys., 135, 622 .

BLAZEY K. W., ROHRER H. (1967)

Helv. Phys. Acta, 40, 370 .

BLAZEY K. W., ROHRER H. (1968)

Phys. Rev., 173, 574 .

CASHION J. D., COOKE A. H., THORP T. L., WELLS M. R. (1968)

J. Appl. Phys., 39, 1360 .

CASHION J. D., COOKE A. H., THORP T. L., WELLS M. R. (1967)

J. Phys. C2, 1, 541.

CASHION J. D., COOKE A. H., THORP T. L., WELLS M. R. (1970)

Proc. Roy. Soc., A318, 473 .

CHANG N. C. (1966)

J. Chem. Phys., 44, 4044 .

CROSSWHITE H., CROSSWHITE H. M., JUDD B. R. (1968)

Phys. Rev., 174, 89 .

DIEKE G. H., HEROUX L. (1956)

Phys. Rev., 103, 1227 .

DIEKE G. H., CARLSON E. H. (1960a)

J. Chem. Phys., 36, 1602 .

DIEKE G. H., VARSANYI F. (1960b)

J. Chem. Phys., 33, 1616 .

RACAH G. (1942)

Phys. Rev., 62, 438 .

TENENBAUM Y. (1969)

J. Phys. C2, 2, 758 .

VELLEAUD G. (1971)

Thèse 3ème Cycle, Clermont-Ferrand .

VAN VLECK J. H. (1932)

Theory of electric and magnetic susceptibilities chap. XIII
(Oxford University Press)

VUTTIEN L., ANTONY A. M. (1970)

Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract., 7, 140 .

WEISS P. (1907)

J. Phys., 6, 667.

WONG E. (1961)

J. Chem. Phys., 34, 1989 .

WONG E., (VISWANATHAN C. R., RADISAVLJEVIS K. (1967)

J. Chem. Phys., 46, 4231 .