

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta

**Band:** 34 (1961)

**Heft:** VIII

**Artikel:** Sur le ferro- et l'antiferromagnétisme des terres rares

**Autor:** Chevalier, J. / Baltensperger, W.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-113199>

#### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

#### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 23.02.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Sur le ferro- et l'antiferromagnétisme des terres rares

par **J. Chevalier et W. Baltensperger**

(Laboratoire de physique du solide, E.P.F., Zurich)

(20. VIII. 1961)

*Summary:* Extending the work of DE GENNES some magnetic properties of rare earth metals are discussed using the s-f-exchange model. The theory predicts the antiferromagnetism of Ce, Pr, and Nd. The variation of the Curie or Néel points from one element to another is in good agreement with observed values. The resistivities due to magnetic scattering depend on the spin only of the 4f shell. A model is set up to clarify the role of spin-orbit coupling in rare earth ions interacting with conduction electrons.

## 1. Introduction

En 1958, DE GENNES<sup>1)</sup> a discuté le magnétisme des terres rares en utilisant le modèle d'échange par l'intermédiaire des électrons de conduction. Cet auteur s'est limité aux terres rares à structure hexagonale de la série allant du gadolinium au thulium. Le présent travail a pour but d'étendre cette discussion aux terres rares cubiques et de comparer les résultats de cette théorie aux données expérimentales en ce qui concerne les points de Curie et les résistivités par désordre de spins.

## 2. Théorie

Les propriétés magnétiques des terres rares sont dues à la couche 4f, qui est incomplète. Le spin  $\mathbf{S}$  de cette couche est couplé aux électrons de conduction par l'énergie d'interaction due à l'effet d'échange

$$\sum_{i,j} \Gamma \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{S}_j v \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) . \quad (1)$$

$\mathbf{s}_i$  est le spin d'un électron de conduction,  $\mathbf{r}_i$  sa position,  $\mathbf{R}_j$  celle d'un ion et  $v$  le volume d'un atome. Pour simplifier nous prenons l'intégrale d'échange  $-\Gamma/2$  indépendant du vecteur d'onde de l'électron de conduction. Il paraît plausible de supposer que  $\Gamma$  varie peu dans le groupe des terres rares. Si, comme le fait DE GENNES, on considère qu'en raison du couplage

spin-orbite seule la composante de  $\mathbf{S}$  parallèle à  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  est effective, on peut remplacer  $\mathbf{S}$  par  $(g - 1) \mathbf{J}$ , où  $g$  est le facteur de Landé. L'interaction (1) devient alors

$$\sum_{i,j} \Gamma (g - 1) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{J}_j v \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) . \quad (2)$$

On déduit de (2) l'expression suivante de l'énergie magnétique<sup>2), 3)</sup>:

$$E_m = \frac{9 \pi Z^2}{4} \frac{\Gamma^2 (g - 1)^2}{E_F} \frac{L J^2}{2} \sum_{n \neq 0} \pm F(2 k_F R_{0n}) \quad (3)$$

où  $Z$  est la valence ( $Z = 3$  pour les terres rares considérées),  $E_F$  le niveau de Fermi,  $L$  le nombre d'Avogadro,  $k_F$  le vecteur d'onde associé au niveau de Fermi et  $R_{0n}$  la distance de l'ion 0 à l'ion  $n$ .  $F(x)$  est la fonction de Ruderman-Kittel:

$$F(x) = \frac{1}{x^4} (x \cos x - \sin x) . \quad (4)$$

Le signe + correspond à des spins 0 et  $n$  parallèles, le signe - à des spins opposés. Dans l'approximation de WEISS, le point de CURIE (ou de NÉEL) est donné par la relation:

$$k_B \Theta = - \frac{2 (J + 1)}{3 J L} E_m . \quad (5)$$

La résistivité par désordre de spins est de la forme<sup>2)</sup>:

$$\rho_m = \frac{\pi Z \Gamma^2 S(S + 1) m^{*2} v}{4 k_F^2 \hbar^3 e^2} \quad (6)$$

où  $m^*$  désigne la masse effective d'un électron de conduction.

En raison de la structure rhomboédrique du samarium, le calcul de la somme figurant dans la formule (3) se révèle assez fastidieux dans ce cas. D'autre part, la valeur théorique du facteur de Landé est incertaine pour l'euroium. Enfin, les propriétés de l'illinium sont mal connues. C'est pourquoi nous avons limité notre étude au cérium, au praséodyme et au néodyme. Pour Ce et Pr, la somme  $\sum_n \pm F(x)$  prend les valeurs suivantes:

	Ce- $\beta$	Pr- $\alpha$
Arrangement ferromagnétique	$- 102 \cdot 10^{-4}$	$- 90 \cdot 10^{-4}$
Arrangement antiferromagnétique	$- 128 \cdot 10^{-4}$	$- 98 \cdot 10^{-4}$

Pour le néodyme, nous prendrons les mêmes valeurs que pour le praséodyme  $\alpha$ , car les structures sont pratiquement les mêmes (structure cubique à faces centrées légèrement déformée). Les propriétés physiques de ces deux éléments sont très semblables.

Les valeurs indiquées pour le cérium par exemple résultent de calculs qui s'étendent aux trente premiers types de voisins de l'ion origine, comprenant au total 958 ions. La précision atteinte est partout de l'ordre de 1%. La structure antiferromagnétique choisie pour  $\text{Pr-}\alpha$  est un arrangement  $(++--++\dots)$  en plans perpendiculaires à l'axe  $c$  du cristal. Pour le cérium  $\beta$ , nous avons simplement supposé que les spins de deux voisins sont opposés.

D'après les valeurs des sommes, c'est l'arrangement antiferromagnétique qui est le plus stable. L'expérience montre qu'en effet ces trois éléments sont antiferromagnétiques. Rappelons que pour les éléments à structure hexagonale, DE GENNES avait trouvé des sommes peu différentes l'une de l'autre pour plusieurs arrangements, conformément au fait que ces éléments passent de l'état ferromagnétique à l'état antiferromagnétique en fonction de la température.

### 3. Points de Curie et de Néel

La figure 1 résume la situation. La valeur de l'intégrale d'échange a été adaptée aux données expérimentales à l'aide du principe des moindres carrés.

On voit qu'en général la théorie et l'expérience concordent bien. La chaleur spécifique du praséodyme  $\alpha$  ne présente pas de pointe nette, ce qui rend difficile la détermination du point de Néel expérimental.

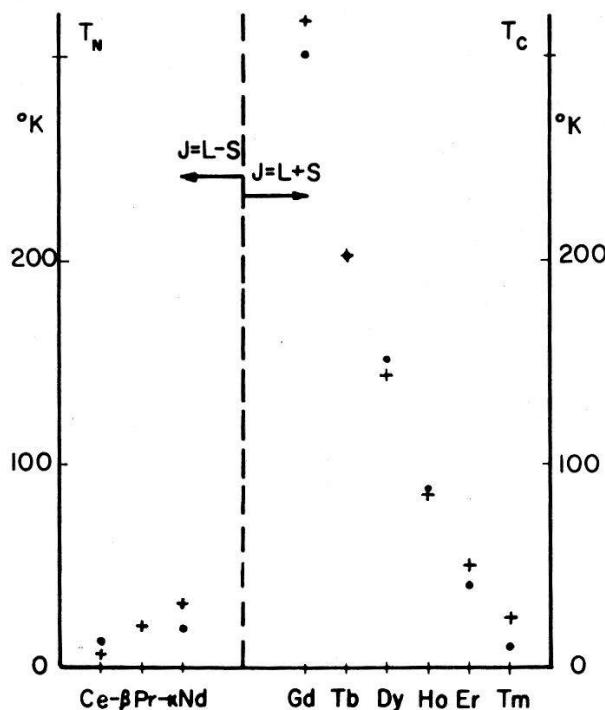


Fig. 1

Points de Curie  $T_c$  et de Néel  $T_N$  de quelques terres rares  
 + théoriques    • expérimentaux

#### 4. L'intégrale d'échange

La valeur absolue de l'intégrale d'échange qu'on obtient à l'aide de l'adaptation mentionnée au paragraphe 3 dépend de la validité de la théorie de WEISS. Or, il est bien connu<sup>4)</sup> que cette théorie sous-estime la valeur absolue des interactions. La mesure de la chaleur spécifique du Gd et du Tb permet de déterminer la valeur expérimentale de l'énergie magnétique.

Tabelle  
Energies magnétiques

	$E_m$ expérimentale (cal/mol)	$E_m$ théorique	Différence (%)
Gd	755	690	+ 9
Tb	730	525	+ 28

Les différences ont le signe prévu, mais elles sont inégales, ce qui paraît problématique. La valeur absolue de l'intégrale d'échange déterminée au moyen de l'énergie magnétique expérimentale est  $|\Gamma| = 0,314$  eV.

#### 5. Résistivités magnétiques

La résistivité par désordre de spins est donnée par la formule (6)<sup>2)</sup>. Ici encore, tenir compte du couplage spin-orbite nous conduirait à remplacer  $S(S + 1)$  par  $(g - 1)^2 J(J + 1)$ . Les masses effectives en accord avec les résistivités observées sont indiquées dans la figure 2. Nous avons pris  $|\Gamma| = 0,314$  eV. La valeur expérimentale de  $\rho_m$  est mal déterminée dans le cas du néodyme. La figure 2 montre que la formule (6) prise avec  $S(S + 1)$  conduit à des masses effectives approximativement constantes.

#### 6. Effets du couplage spin-orbite

Les ions des terres rares produisent plusieurs effets. L'expérience montre qu'ils varient d'une manière surprenante d'un élément à l'autre. La résistivité magnétique est proportionnelle à  $S(S + 1)^6$ . L'élément cérium possède une *transition de la structure électronique*. La phase de basse température se distingue par une densité plus élevée des électrons de conductions. D'après les mesures de GSCHNEIDNER, McDONALD et ELLIOTT<sup>7)</sup> la température de transition diminue avec l'adjonction d'autres terres rares, la décroissance étant proportionnelle à  $S(S + 1)$ . D'autre part, les *points de Curie* ou de Néel dans les terres rares varient comme  $(g - 1)^2 J(J + 1)$ . De même, si on ajoute d'autres terres rares au lanthane,

la température critique de ce supraconducteur diminue<sup>8)</sup> suivant la loi<sup>9)</sup>  $(g - 1)^2 J(J + 1)$ .

Pour comprendre ce comportement, nous considérons un modèle qui contient les électrons de conduction, les spins des ions et leurs moments orbitaux, parmi lesquels agissent les interactions suivantes:

1. l'interaction d'échange entre les spins ioniques et les électrons de conduction,
2. le couplage spin-orbite,
3. les interactions effectives entre les ions ou entre les électrons de conduction.

A cause du mouvement rapide des électrons de conduction, une perturbation du système de ces électrons par les spins suivra le mouvement des spins. Pour cette raison et parce que les interactions 3. sont faibles, nous en tenons compte *dans l'ordre indiqué*.

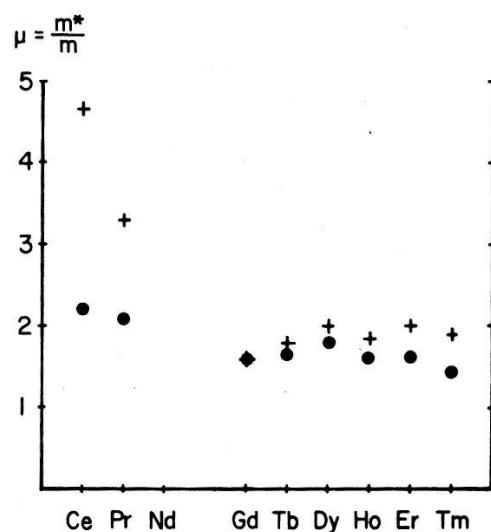


Fig. 2  
Masses effectives déduites des résistivités magnétiques  
+ avec couplage spin-orbite  
• sans couplage spin-orbite

L'interaction entre les électrons de conduction et les spins, traitée en premier lieu, produit une résistivité proportionnelle à  $S(S + 1)$ . L'énergie d'interaction est fonction de la densité des électrons et a une influence sur la transition du cérium. La conséquence de cette interaction est la suivante: à chaque spin ionique s'attache une polarisation localisée des spins électroniques dont la distribution spatiale est donnée par la fonction de RUDERMAN et KITTEL. Elle contient un excès de  $(-\Gamma v \chi/2 \beta^2)S$  électrons avec spins parallèles<sup>3)</sup>, où  $\chi$  est la susceptibilité des spins électroniques de PAULI et  $\beta$ , le magnéton de BOHR.

La seconde interaction lie le spin de l'ion au moment orbital, la polarisation électronique suivant le mouvement du spin. Dans le métal le moment magnétique de l'ion est donc modifié par la contribution des électrons de conduction  $\Delta\mu = (-\Gamma v \chi/2\beta) J(g-1)$ . Ce phénomène est analogue à celui qui produit le déplacement de KNIGHT. La formule est en accord qualitatif avec l'expérience<sup>10)</sup>. En particulier le moment magnétique des éléments Ce, Pr et Nd, pour lesquels  $J = L - S$ , se trouve réduit dans l'état métallique.

Les interactions faibles qui produisent soit l'ordre magnétique des ions, soit la supraconductivité des électrons, sont considérées en dernier lieu. Le couplage spin-orbite étant déjà effectif, l'influence des ions dépend de  $(g-1)^2 J(J+1)$ . Le modèle esquissé ici permet donc de comprendre ces lois empiriques.

Ce travail a bénéficié de l'intérêt que Messieurs les professeurs G. BUSCH et R. JOST lui ont porté. L'un des auteurs (W. B.) remercie le Verein zur Förderung der Festkörperphysik an der ETH pour sa contribution financière.

### Bibliographie

- <sup>1)</sup> P.-G. DE GENNES, Comptes rendus 247, 1836 (1958).
- <sup>2)</sup> T. KASUYA, Progr. Theoret. Phys. 16, 45 (1956); 16, 58 (1956).
- <sup>3)</sup> K. YOSIDA, Phys. Rev. 106, 893 (1957).
- <sup>4)</sup> C. KITTEL, Solid State Physics, 2<sup>e</sup> édition, 405 (Wiley).
- <sup>5)</sup> P. PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, tome VII, premier fascicule (Masson, Paris 1959).
- <sup>6)</sup> R. BROUT et H. SUHL, Phys. Rev. Lett. 2, 387 (1959).
- <sup>7)</sup> K. A. GSCHNEIDNER, JR., R. R. McDONALD et R. O. ELLIOTT, Phys. Rev. Lett. 6, 218 (1961).
- <sup>8)</sup> B. T. MATTHIAS, H. SUHL et E. CORENZWIT, Phys. Rev. Lett. 1, 92 (1958).
- <sup>9)</sup> H. SUHL et B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. 114, 977 (1959).
- <sup>10)</sup> S. H. LIU, Phys. Rev. 123, 470 (1961); Phys. Rev. 121, 451 (1961).