

N° D'ORDRE
121

1012
1959 (D)

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Roland ALEONARD

1^{re} Thèse

ÉTUDE PARAMAGNÉTIQUE DES FERRITES D'YTTRIUM
ET DE TERRES RARES DE FORMULE $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{M}_2\text{O}_3$

2^e Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Soutenues le 6 Juillet 1959
devant la Commission d'Examen**

MM. L. NÉEL *Président.*
J.-C. BARBIER .. }
R. PAUTHENET . } *Examineurs.*
P. BRISSONNEAU }

MM.	
<i>Doyen</i>	MORET Membre de l'Institut.
<i>Professeurs</i>	MORET Géologie et Minéralogie, Membre de l'Institut.
	ANDRIEUX Chimie, Correspondant de l'Institut.
	NÉEL Physique Expérimentale, Membre de l'Institut.
	PARDÉ Hydrologie fluviale.
	DORIER Zoologie.
	HEILMANN Chimie.
	KRAVTCHENKO .. Mécanique Rationnelle.
	BENOIT Radioélectricité.
	CHÈNE Chimie Papetière.
	NOBECOURT Micrographie Papetière.
	WEIL Physique.
	FÉLICI Physique.
	KUNTZMANN ... Analyse Appliquée.
	DODERO Electrochimie et Electrometallurgie.
	BARBIER Géologie Appliquée.
	SANTON Mécanique des Fluides.
	OZENDA Botanique.
	CHABAUTY Calcul différentiel et intégral.
	FALLOT Physique.
GALVANI Mathématiques.	
TRAYNARD Chimie.	
SOUTIF Physique.	
<i>Professeurs sans chaire</i>	REULOS Physique.
	SILBER Mécanique des Fluides.
	LUTZ (Mlle) Mathématiques.
	REEB Mathématiques.
<i>Maîtres de Conférences</i>	GALLISSOT Mécanique.
	CRAYA Mécanique, Physique.
	AYANT Physique.
	MICHEL Géologie.
	MOUSSIEGT Electrotechnique.
	BONNIER Chimie.
	BOUCHEZ Physique Nucléaire.
	PILLET Electrotechnique.
	LLIBOUTRY Physique.
	BARBIER J.C. ... Physique.
	BLAMBERT Calcul numérique.
	VAILLANT Zoologie.
	PAUTHENET Electrotechnique.
	DREYFUS Thermodynamique.
	NAIM (Mlle) Mathématiques.
	BUYLE-BODIN .. Electronique.
	PERRET Servomécanismes.
	DEPASSEL Mécanique.
	SOUTIF (Mme) ... Physique.
DEBELMAS Géologie.	
KOFLER (Mme) ... Botanique.	
COHEN Physique.	
BARBIER (Mme) .. Electrochimie.	
BRISSONNEAU .. Physique.	
VAUQUOIS Mathématiques appliquées.	
<i>Secrétariat principal</i> ..	BURNET
<i>Secrétaire</i>	BICHET

ETUDE PARAMAGNETIQUE DES FERRITES D'YTTRIUM ET DE TERRES RARES DE FORMULE $5Fe_2O_3 \cdot 3M_2O_3$

ROLAND ALÉONARD

Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble, France

(Received 17 December 1959)

Sommaire—On a effectué l'étude paramagnétique des ferrites à structure grenat, de formule $5Fe_2O_3 \cdot 3M_2O_3$, pour $M = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ et Lu , entre leur point de Curie et $1500^\circ K$. La théorie du ferrimagnétisme de NÉEL permet d'interpréter les résultats expérimentaux.

Selon que l'ion M est ou n'est pas magnétique, les courbes des inverses des susceptibilités en fonction de la température sont du troisième ou du second degré. De ces courbes, on a déduit les coefficients de champ moléculaire qui caractérisent les interactions des ions magnétiques entre eux et le coefficient de variation thermique du champ moléculaire.

Abstract—The paramagnetic susceptibilities of the ferrites of formula $5Fe_2O_3 \cdot 3M_2O_3$ with garnet structure have been measured between the Curie point and $1500^\circ K$, for $M = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ and Lu . The experimental results can be interpreted on the basis of NÉEL's theory of ferrimagnetism.

The curve of the reciprocal susceptibility as a function of temperature is of the third or second degree, for magnetic and non-magnetic M ions, respectively. From these curves, the molecular field coefficients, which are a measure of the interactions between the magnetic ions, can be determined, as well as their temperature coefficient.

1. INTRODUCTION

LES ferrites à structure grenat, de formule générale $5Fe_2O_3 \cdot 3M_2O_3$, où M est l'ion yttrium ou un ion de terres rares, sont maintenant bien connus. BERTAUT et FORRAT⁽¹⁾, qui les ont découverts, en ont fait l'étude cristallographique. PAUTHENET⁽²⁾ a étudié en détail leurs propriétés magnétiques au-dessous de leur point de Curie. L'objet de ce travail est l'étude de leurs propriétés paramagnétiques au-dessus du point de Curie.

Nous avons mesuré à l'aide d'une balance de translation, les susceptibilités paramagnétiques du ferrite grenat d'yttrium et de tous les ferrites de terres rares qui ont pu être préparés ($M = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ et Lu), dans un intervalle de température s'étendant du point de Curie jusqu'à $1500^\circ K$ environ. La théorie du ferrimagnétisme de NÉEL⁽³⁾ nous a permis d'interpréter nos résultats expérimentaux.

2. MÉTHODE GÉNÉRALE D'EXPÉRIMENTATION

Nos mesures de susceptibilités en fonction de la

température ont été effectuées sur une balance de translation du type FOËX et FORRER⁽⁴⁾, mise au point par FALLOT et MARONI^(5,6).

L'attraction, dans un champ non uniforme, de l'échantillon à mesurer, est équilibrée par l'attraction, dans le champ d'un aimant permanent, d'une bobine de compensation parcourue par un courant ajustable.

La bobine de compensation et l'échantillon sont placés aux deux extrémités d'un fléau suspendu par cinq fils, ne lui accordant qu'un degré de liberté suivant la direction du gradient de champ.

Le champ non uniforme est créé par un électroaimant dont les pôles ont une forme appropriée. La valeur moyenne du champ auquel est soumis chaque échantillon est de l'ordre de 5200 oersteds.

Le courant de compensation passe dans une résistance aux bornes de laquelle est branché un potentiomètre : on ramène ainsi les mesures de force à des mesures de différence de potentiel.

L'appareil est étalonné avec une substance de susceptibilité connue. Nous avons utilisé, comme

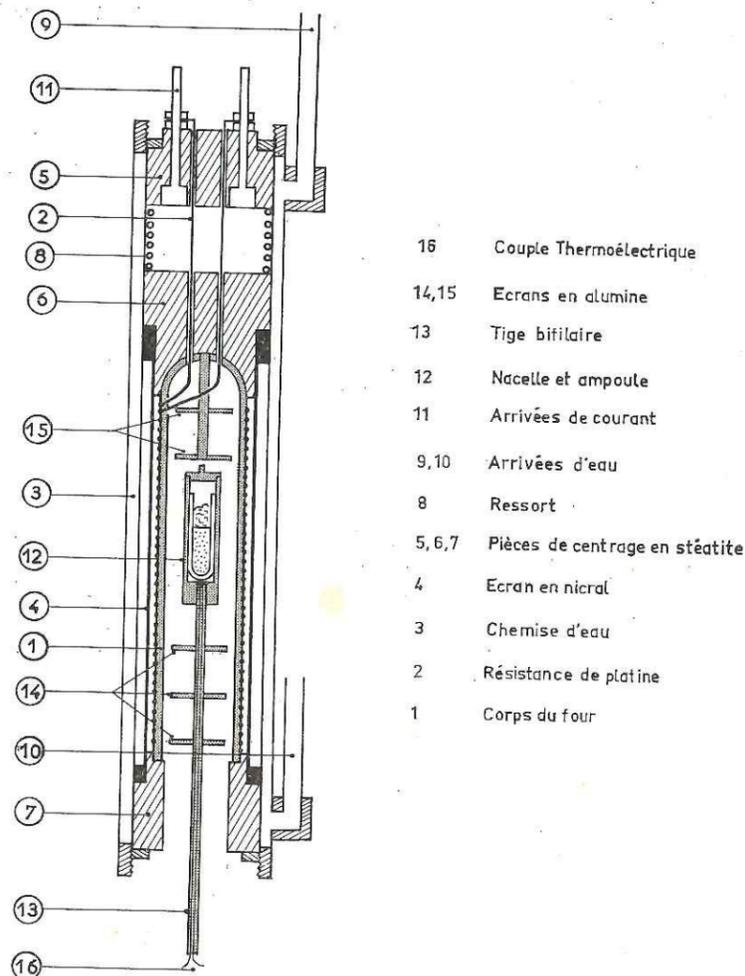


Fig. 1. Schéma du four et du porte-échantillon.

substance étalon, du pyrophosphate de manganèse qui nous a été fourni par FALLOT⁽⁵⁾. Ce corps suit rigoureusement la loi de Curie-Weiss. Sa susceptibilité a été étudiée par FOËX:

$$\chi \text{ à } T^{\circ}\text{K} = \frac{28\,689}{T+4} \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m. C.G.S.} \quad (1)$$

La susceptibilité de la substance mesurée est donnée par :

$$\chi = \frac{Af_1}{m_1} \quad (2)$$

où A est la constante d'étalonnage, f_1 la force d'attraction de l'échantillon exprimée en microvolts et m_1 la masse de l'échantillon.

L'ampoule de quartz contenant l'échantillon à mesurer est placée dans une nacelle en alumine, solidaire de la balance. Un four (Fig. 1), dont on peut régler la température, vient coiffer l'ensemble. Les mesures de température se font à l'aide d'un couple platine/platine rhodié dont la soudure, placée à la partie inférieure de la nacelle, est en contact avec l'ampoule de quartz contenant l'échantillon.

Des écrans en alumine, les uns solidaires du four, les autres fixés sur la balance, permettent de diminuer le gradient de température et de réduire les courants de convection.

La nacelle, la tige qui la supporte, le couple thermoélectrique et l'ampoule de quartz ont une susceptibilité importante qui s'ajoute à celle de l'échantillon et il y a lieu d'effectuer des corrections.

Pour contrôler le couple thermoélectrique, nous avons utilisé la méthode de discontinuité du diamagnétisme de l'or à son point de fusion, préconisée par WEIL⁽⁷⁾.

Cette méthode a l'avantage de donner un étalonnage qui correspond aux conditions de mesures. Le cas échéant, nous avons corrigé les températures données par les tables à l'aide d'une loi linéaire.

3. LOI DE PARAMAGNÉTISME DES FERRITES GRENATS

Les ferrites à structure grenat ont pour formule générale $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{M}_2\text{O}_3$, M étant l'ion yttrium ou un ion de terres rares.

Dans ces substances, les ions oxygène plus gros que les autres, forment un empilement dans les interstices duquel sont placés les ions métalliques. Ceux-ci ont à leur disposition trois sortes de sites, caractérisés par le nombre d'atomes d'oxygène qui les entourent : les sites tétraédriques $16a$ entourés de 4 atomes d'oxygène et les sites octaédriques $24d$ entourés de 6 atomes d'oxygène, sont occupés par les ions fer, les sites cubiques $24c$ entourés de 8 atomes d'oxygène, sont occupés par les ions M . Les ensembles d'ions qui occupent les sites $16a$, $24d$ et $24c$, constituent les sous-réseaux a , d et c .

Les proportions des ions qui occupent les trois sous-réseaux sont : $\frac{2}{3}$ pour a , $\frac{2}{3}$ pour d , $\frac{1}{3}$ pour c .

Pour expliquer les propriétés magnétiques de ces ferrites, NÉEL⁽⁸⁾ a émis l'hypothèse que les ions du sous-réseau d étaient orientés antiparallèlement, d'une part avec les ions du sous-réseau a , d'autre part avec les ions du sous-réseau c .

(a) Loi de paramagnétisme d'une substance à trois sous-réseaux

La loi de paramagnétisme d'une telle substance se déduit de la théorie de NÉEL⁽⁸⁾.

Dans l'approximation du champ moléculaire local, on suppose que les actions des ions voisins

sur un ion donné, sont équivalentes à l'action d'un champ moléculaire :

$$h_i = \sum_{j=1}^{j=3} h_{ij}$$

h_{ij} caractérisant les actions des ions voisins j , sur un ion i donné

$$h_{ij} = n_{ij} \cdot J_j$$

J_j étant l'aimantation des ions j dans la substance et n_{ij} un coefficient de champ moléculaire. Pour satisfaire au modèle magnétique de NÉEL⁽⁸⁾, on impose les conditions suivantes :

$$n_{ij} = n_{ji}, n_{ij} < 0$$

Avec ces conventions, on peut écrire :

$$h_a = n_{aa}J_a + n_{ad}J_d + n_{ac}J_c \quad (3)$$

$$h_d = n_{da}J_a + n_{dd}J_d + n_{dc}J_c \quad (4)$$

$$h_c = n_{ca}J_a + n_{cd}J_d + n_{cc}J_c \quad (5)$$

L'aimantation de la substance sera donnée par :

$$J = \sum J_j = J_a + J_d + J_c \quad (6)$$

Dans la région paramagnétique, la loi de Curie est applicable :

$$J_a = \frac{C_a}{T}(H + h_a) \quad (7)$$

$$J_d = \frac{C_d}{T}(H + h_d) \quad (8)$$

$$J_c = \frac{C_c}{T}(H + h_c) \quad (9)$$

C_a , C_d et C_c sont les constantes de Curie relatives aux ions des sous-réseaux a , d et c , T est la température absolue et H le champ appliqué.

$\chi = J/H$ étant la susceptibilité de la substance, des relations (3), (4), (5), (6), (7), (8) et (9) on tire :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T^3 + aT^2 + bT + c}{a'T^2 + b'T + c'} \quad (10)$$

$a' = C_a + C_d + C_c$ est égal à la constante de Curie de la substance; a , b , c , b' , c' sont des fonctions des coefficients de champ moléculaire n_{ij} . Il y a cinq fonctions pour déterminer six coefficients : il existe donc une relation entre ces coefficients.

L'expression (10) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{X_0} - \frac{\sigma T + m}{T^2 - \theta T + l} \quad (11)$$

en posant :

$$C = a' \quad (12)$$

$$\frac{1}{X_0} = \frac{aa' - b'}{a'^2} \quad (13)$$

$$\sigma = -\frac{b}{a'} + \frac{c'}{a'^2} + b' \frac{(aa' - b')}{a'^3} \quad (14)$$

$$\theta = -\frac{b'}{a'} \quad (15)$$

$$m = c' \frac{(aa' - b')}{a'^3} - \frac{c}{a'} \quad (16)$$

$$l = \frac{c'}{a'} \quad (17)$$

Si l'on tient compte de la loi de variation linéaire du coefficient de champ moléculaire avec la température, formulée par NÉEL⁽⁹⁾ et si l'on suppose que cette loi de variation thermique est la même pour tous les coefficients de champ moléculaire :

$$n_{ij} = n_{ij0}(1 + \gamma T) \quad (18)$$

n_{ij0} étant le coefficient de champ moléculaire à 0°K et T la température absolue. L'expérience montre que le coefficient de variation thermique γ est de l'ordre de 10^{-4} et que l'on peut négliger les termes en γ de degré supérieur à un. L'équation (10) prend alors la forme :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T^3(1 + a\gamma) + T^2(a + 2b\gamma) + T(b + 3c\gamma) + c}{T^2(a' + b'\gamma) + T(b' + 2c'\gamma) + c'} \quad (19)$$

a, b, c, a', b', c' étant les fonctions déjà définies.

L'équation (19) peut encore s'écrire :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C'} + \frac{1}{X'_0} - \frac{\sigma' T + m'}{T^2 - \theta' T + l'} \quad (20)$$

$C', 1/X'_0, \sigma', m', \theta'$ et l' étant des fonctions de a, b, c, a', b', c' et γ .

(b) *Loi de paramagnétisme d'une substance à deux sous-réseaux*

Les ions Y^{+++} et Lu^{+++} ont des moments magnétiques nuls : les grenats d'yttrium et de lutétium

sont donc des substances à deux sous-réseaux magnétiques. Les expressions du paragraphe précédent sont toujours valables, mais se simplifient :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T^2 + aT + b}{a'T + b'} \quad (c = c' = 0) \quad (21)$$

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{X_0} - \frac{\sigma}{T - \theta} \quad (l = m = 0) \quad (22)$$

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T^2(1 + a\gamma) + T(a + 2b\gamma) + b}{T(a' + b'\gamma) + b'} \quad (23)$$

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C'} + \frac{1}{X'_0} - \frac{\sigma'}{T - \theta'} \quad (24)$$

En identifiant (23) et (24) et en utilisant les équations (12), (13), (14) et (15), on tire :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C'} - \gamma \frac{1}{X'_0} \quad (25)$$

$$\theta = \frac{\theta'}{1 + \gamma\theta'} \quad (26)$$

$$\frac{1}{X_0} = \frac{1}{X'_0} + 2\gamma\sigma' \quad (27)$$

$$\sigma = \sigma'(1 - 3\gamma\theta') \quad (28)$$

C est la constante de Curie de la substance ($C = a'(12)$); $C', 1/X'_0, \theta'$ et σ' sont des paramètres qui se déduisent de la courbe expérimentale ($1/\chi, T$) représentée par l'équation (24) : les formules (25), (26), (27) et (28) permettent de calculer $\gamma, \theta, 1/X_0$ et σ , d'où l'on déduit les trois coefficients de champ moléculaire $n_{aa}, n_{aa'}$ et $n_{aa''}$.

Par la suite, nos résultats se rapporteront à une molécule-gramme de substance : $5Fe_2O_3 \cdot 3M_2O_3$.

4. NATURE DES ÉCHANTILLONS MESURÉS

(a) Préparation

Les ferrites à structure grenat, $5Fe_2O_3 \cdot 3M_2O_3$, que nous avons mesurés, provenaient des mêmes échantillons que ceux étudiés par PAUTHENET⁽²⁾ pour $M = Y, Sm, Eu, Gd, Dy$ et Er . Les ferrites correspondant à $M = Tb, Ho, Tm, Yb$ et Lu provenaient d'échantillons différents de ceux étudiés par PAUTHENET, mais avaient été préparés avec les mêmes oxydes, dans les mêmes conditions.

Les préparations ont été faites par Mme

PAUTHENET, à partir d'une méthode de décomposition des nitrates, mise au point par BERTAUT et FORRAT.

Les ferrites à structure grenat ne se forment pas avec $M = La, Ce, Pr, Nd$, et n'ont pu être préparés avec Pm , qui est radioactif.

m étant la masse moléculaire de la substance mesurée :

$$m = m_1 + m_2 \begin{cases} m_1 = \text{masse de } Fe_2O_3\alpha \text{ en excès} \\ m_2 = \text{masse du grenat pur.} \end{cases}$$

Placée dans un champ H , la substance prend un

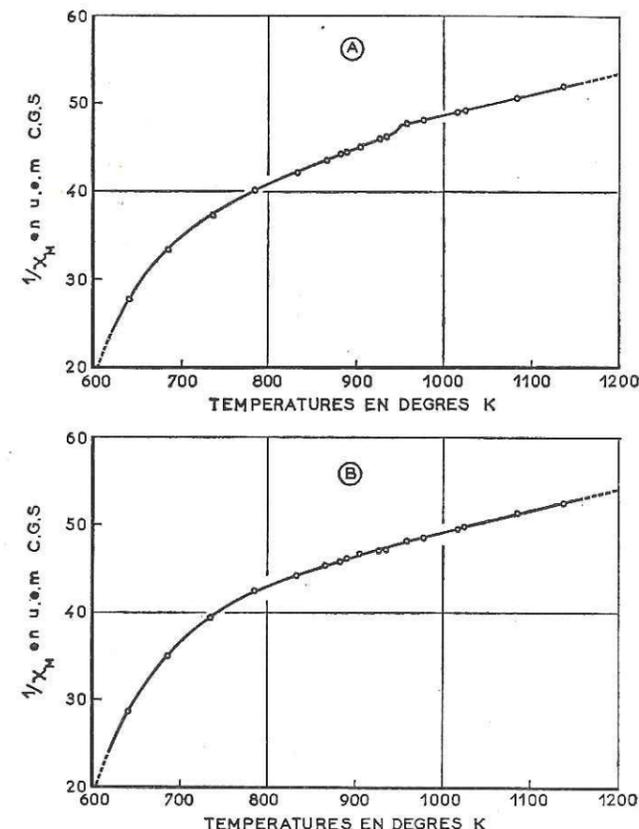


FIG. 2. Courbes $(1/\chi, T)$ relatives au grenat d'yttrium : (A) non corrigée de $Fe_2O_3\alpha$; (B) corrigée.

(b) Correction de $Fe_2O_3\alpha$ en excès

Sur nos courbes expérimentales ($1/\chi, T$) au voisinage de 950°K, existait une discontinuité que nous avons attribuée au point de Curie (948°K) d'un excès de $Fe_2O_3\alpha$ non combiné. Les propriétés magnétiques de cette substance ont été étudiées en détail par PAUTHENET^(2,10). En utilisant ses résultats, nous avons pu évaluer les quantités de $Fe_2O_3\alpha$ en excès et effectuer les corrections.

moment magnétique :

$$M = \chi \cdot m \cdot H = (\sigma_1 + \chi_1 \cdot H)m_1 + \chi_2 \cdot m_2 \cdot H \quad (29)$$

χ est la susceptibilité spécifique de l'échantillon mesuré; σ_1 est l'aimantation spontanée spécifique du ferromagnétisme de $Fe_2O_3\alpha$; χ_1 est la susceptibilité spécifique d'antiferromagnétisme de $Fe_2O_3\alpha$ indépendante de la température de 300 à 948°K, et égale à $20 \cdot 10^{-6}$ u.e.m. C.G.S. par gramme; χ_2 est

Tableau 1

Ferrite	Y	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Teneur en $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ (pour cent)	1,5	4,3	2,7	0,6	2,7	1,4	2,0	0,9	1,5	4,3	2,2

la susceptibilité spécifique du ferrite de grenat pur.

Au-dessus de 948°K , σ_1 devient nul et χ_1 varie avec la température, mais les variations sont suffisamment faibles pour que nous puissions les négliger ici.

$\chi_2 \cdot m$, susceptibilité moléculaire du ferrite de grenat pur, est donnée par l'expression suivante, déduite de la relation (29) :

$$\chi_2 \cdot m = \left[\chi \cdot m - \left(\chi_1 + \frac{\sigma_1}{H} \right) m_1 \right] \frac{m}{m_2} \quad (30)$$

La discontinuité à 950°K , sur les courbes expérimentales ($1/\chi$, T) des ferrites grenats, correspond à la disparition de l'aimantation spontanée du ferromagnétisme de $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$. Pour une température voisine de 950°K , on mesure la différence de susceptibilité $\Delta\chi \cdot m$ correspondant à cette discontinuité, et l'on a :

$$\Delta\chi \cdot m = \frac{m_1 \cdot \sigma_1}{H} \quad (31)$$

On en déduit m_1 , puis $m_2 = m - m_1$.

A l'aide de l'expression (30) et de la courbe (σ_1 , T) déterminée par PAUTHENET⁽¹¹⁾, on calcule les susceptibilités moléculaires corrigées, correspondant à un ferrite de grenat pur. La Figure 2 donne un exemple de courbes ($1/\chi$, T) non corrigée (A) et corrigée (B), relatives au ferrite grenat d'yttrium.

Le Tableau 1 indique pour chacun des ferrites grenats que nous avons étudiés, la teneur en $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ non combiné.

Le raisonnement précédent n'est pas tout à fait exact, nous aurions dû écrire :

$$m = m_1 + m_2 + m_3 \begin{cases} m_1 = \text{masse de } \text{Fe}_2\text{O}_3\alpha \text{ en excès} \\ m_2 = \text{masse du grenat pur} \\ m_3 = \text{masse de } \text{M}_2\text{O}_3 \text{ en excès} \end{cases}$$

Alors qu'il est facile de déduire m_1 de la discontinuité à 950°K sur la courbe ($1/\chi$, T), nous ne possédons aucune donnée pour calculer m_3 .

L'excès de $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ peut aussi bien être dû à une erreur de pesée (les quantités de ferrite préparées étaient de l'ordre de 200 mg) qu'à un équilibre de phase; dans ce cas, à la masse de $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ non combiné, doit correspondre une certaine proportion de M_2O_3 non combiné. Rien ne permet de trancher entre ces deux hypothèses qui peuvent être vraies simultanément. Remarquons que les proportions de $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ non combiné semblent arbitraires dans les différents ferrites grenats (Tableau 1).

(c) Correction du diamagnétisme sous-jacent des ions Fe^{+++} , M^{+++} et O^{--}

Pour éviter toute confusion, nous représenterons les susceptibilités diamagnétiques par K et les susceptibilités paramagnétiques par χ .

Nous avons utilisé la méthode d'additivité : le diamagnétisme d'une molécule-gramme de ferrite étant égal à la somme des diamagnétismes des ions-grammes qu'elle contient :

$$K_M = 10 K_{at}\text{Fe}^{+++} + 6 K_{at}\text{M}^{+++} + 24 K_{at}\text{O}^{--} \quad (32)$$

Nous avons calculé le diamagnétisme de chacun des ions par la formule de SLATER⁽¹¹⁾:

$$K_{at} = -0,79 \cdot 10^{-6} \sum_z \frac{n^{*2}(n^* + \frac{1}{2})(n^* + 1)}{(Z - s)^2} \quad (33)$$

z est le nombre total d'électrons dans l'ion considéré, Z est le nombre atomique de l'ion, s est la constante d'écran relative à chaque électron contenu dans l'ion, et déterminée au moyen de la règle indiquée par SLATER.

Entre le nombre quantique principal n et n^* , existe la correspondance :

Tableau 2

n^*	1	2	3	3,7	4	4,2
n	1	2	3	4	5	6

On trouve ainsi :

$$K_{at}\text{Fe}^{+++} = -15,5 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m. C.G.S.}$$

$$K_{at}\text{O}^{--} = -12,9 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m. C.G.S.}$$

Les K_{at} des ions M^{+++} sont données dans le Tableau 3 avec les K_M des ferrites grenats correspondant.

Il est difficile d'évaluer la précision que l'on a sur ces résultats : la formule de SLATER est approximative et se rapporte à des ions supposés isolés, alors qu'ici ils se trouvent dans un réseau cristallin.

Dans le Tableau 3, nous indiquons, pour chaque ferrite, la valeur du diamagnétisme sous-jacent des ions par rapport à la moyenne des susceptibilités paramagnétiques. Ces valeurs sont comprises entre 0,6 et 3,2 pour cent : une erreur assez importante dans la détermination du diamagnétisme sous-jacent des ions, entraîne une erreur négligeable sur la susceptibilité paramagnétique corrigée.

5. LES FERRITES GRENATS D'YTTRIUM ET DE LUTÉTIUM

Les ions Y et Lu ont un moment magnétique nul : les ferrites grenats d'yttrium et de lutétium sont des substances à deux sous-réseaux magnétiques. La loi de paramagnétisme de telles substances a été développée à la Section 3(b) :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C'} + \frac{1}{\chi'_0} - \frac{\sigma'}{T - \theta'} \quad (24)$$

(a) Equation de l'hyperbole (24)

La courbe expérimentale ($1/\chi$, T) est une hyperbole, dont nous allons établir l'équation. Pour cela, nous allons déterminer à partir de cette courbe, les paramètres C' , $1/\chi'_0$, θ' et σ' de l'équation (24).

Nous avons utilisé la méthode de NÉEL⁽³⁾ développée par MARONI⁽¹²⁾.

Sur la courbe expérimentale, on choisit un point fixe ($1/\chi_a$, T_a) soumis aux deux conditions simultanées suivantes : T_a doit être aussi élevé que possible, et l'on doit avoir le maximum de précision sur $1/\chi_a$. On détermine les pentes des cordes passant par ce point fixe et les points courants ($1/\chi$, T).

$$p = \frac{1/\chi_a - 1/\chi}{T_a - T} = \frac{\sigma'}{(T_a - \theta')(T - \theta')} + \frac{1}{C'} \quad (34)$$

Tableau 3

M^{+++}	Z	Lu	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Y
$K_{at} \cdot 10^6$ de M^{+++}	71	70	69	68	67	66	66	65	64	63	62	39
$K_M \cdot 10^6$ de $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{M}_2\text{O}_3$	-23,6	-24,0	-24,5	-24,9	-25,3	-25,8	-26,2	-26,6	-27,0	-27,3	-27,3	-17,8
Valeur relative de K_M par rapport à χ_M en pour cent	-605	-608	-611	-613	-616	-618	-621	-623	-626	-628	-628	-571
	3,2	1,8	1,0	0,7	0,6	0,6	0,7	1,0	1,7	2,3	2,7	

On calcule ensuite :

$$q = \frac{1}{p-1/C'} = \frac{T_a - \theta'}{\sigma'} (T - \theta') \quad (35)$$

q , fonction de T , est représentée par une droite qui coupe l'axe des abscisses en $T = \theta'$ et dont la pente est $(T_a - \theta') \rightarrow (T_a - \theta')/\sigma'$: la droite (q , T) permet d'obtenir θ' et σ' .

Cette méthode suppose que l'on connaisse C' avec précision; dans le cas contraire, C'_0 étant la valeur exacte, on a :

$$C' = C'_0 + dC' \text{ et } q = q_0 + dq$$

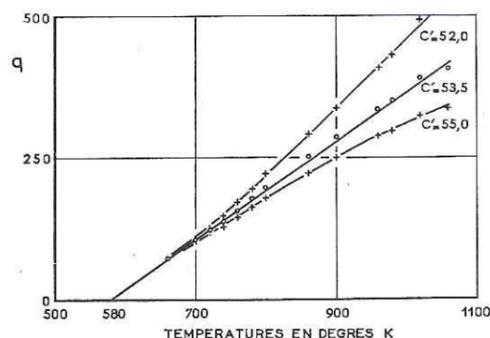


FIG. 3. Variation avec T de la quantité q définie par l'équation (35), pour le grenat d'yttrium.

avec :

$$dq = -dC' \cdot \frac{q_0^2}{C'^2_0}$$

d'où :

$$q = q_0 \left(1 - q_0 \frac{dC'}{C'^2_0} \right) \quad (36)$$

(q , T) est alors une courbe dont la concavité est dirigée vers l'axe des q ou l'axe des T , suivant que dC' est négatif ou positif, c'est-à-dire suivant que C' est inférieure ou supérieure à la valeur exacte C'_0 .

(i) Détermination de C' , θ' et σ' . La droite d'équation :

$$f(T) = \frac{T}{C'} + \frac{1}{\chi'_0}$$

est une asymptote à l'hyperbole (24). Sa pente est $1/C'$; en traçant une parallèle à la branche infinie

de la courbe, on a un ordre de grandeur de cette pente. On en déduit une valeur moyenne de C' et on trace les courbes (q , T) correspondant à C' et à des valeurs voisines. On obtient un faisceau dont la Figure 3, relative au grenat d'yttrium, donne un exemple. En procédant par approximations successives, on obtient une droite correspondant à la valeur exacte de C' . De cette droite on déduit les valeurs de θ' et σ' , comme nous l'avons exposé plus haut. Pour la clarté de la figure nous n'avons tracé que trois courbes, choisies parmi les plus caractéristiques.

Ces trois paramètres peuvent être également

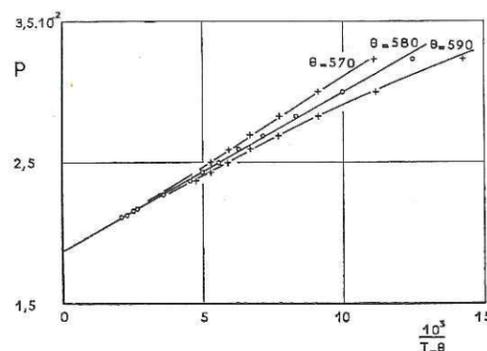


FIG. 4. Variation avec $1/(T - \theta')$ de la quantité p définie par l'équation (34), pour le grenat d'yttrium.

déterminés en considérant la fonction [p , $1/(T - \theta')$] (34). Cette fonction est représentée par une droite d'ordonnée à l'origine $1/C'$ et de pente $\sigma'/(T_a - \theta')$.

Cette méthode nécessite la connaissance de θ' . Si θ' n'est pas connu avec précision, le problème est le même qu'à propos de C' : on prend des valeurs voisines d'une valeur moyenne, et l'on obtient un faisceau de courbes dont les concavités sont tournées vers l'axe des p ou l'axe des abscisses, suivant que les valeurs fixées pour θ' sont trop petites ou trop grandes. A la valeur exacte correspond une droite. La Figure 4 représente le faisceau des courbes [p , $1/(T - \theta')$], relatif au grenat d'yttrium.

La seconde méthode fait surtout intervenir les points à haute température; comme ce sont ceux pour lesquels nous avons le moins de précision, nous avons utilisé cette méthode seulement comme vérification des résultats de la première.

Nous évaluons entre un et deux pour cent, la

précision avec laquelle ces méthodes graphiques nous ont permis de déterminer C' , θ' et σ' , dans le cas des grenats d'yttrium et de lutétium.

(ii) Détermination de $1/\chi'_0$. Connaissant C' , θ' et σ' à l'aide de l'équation (24) et des valeurs ($1/\chi$, T) de la courbe expérimentale, il est facile de calculer $1/\chi'_0$. Nous avons pris un certain nombre de points régulièrement espacés, et nous avons fait la moyenne. La précision était de l'ordre de quelques millièmes.

Le Tableau 4 donne, pour les ferrites d'yttrium et de lutétium, les valeurs des paramètres déduits des courbes expérimentales.

Tableau 4

	C'	$1/\chi'_0$	σ'	θ'
$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$	53,5	31,6	1050	580
$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Lu}_2\text{O}_3$	55,0	33,1	1030	550

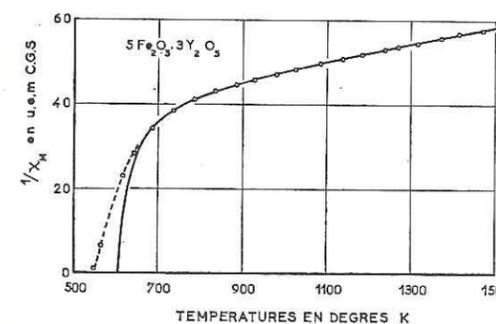


FIG. 5. Paramagnétisme du grenat d'yttrium. Points expérimentaux et courbe théorique en trait plein.

Sur la Figure 5, relative au grenat d'yttrium, nous avons représenté, en trait plein, la courbe correspondant à l'équation :

$$\frac{1}{\chi_M} = \frac{T}{53,5} + 31,6 - \frac{1050}{T - 580}$$

Sur la Figure 6, relative au grenat de lutétium, nous avons représenté, en trait plein, la courbe correspondant à l'équation :

$$\frac{1}{\chi_M} = \frac{T}{55,0} + 33,1 - \frac{1030}{T - 550}$$

La loi de paramagnétisme exprimée par l'équation (24) n'est applicable, comme l'a montré NÉEL⁽³⁾, qu'à partir de 50 à 80 degrés au-dessus du point de Curie. Compte tenu de cet écart, attribué aux fluctuations du champ moléculaire, on voit que les points expérimentaux représentés sur les deux figures par des cercles, se disposent bien par rapport aux courbes théoriques.

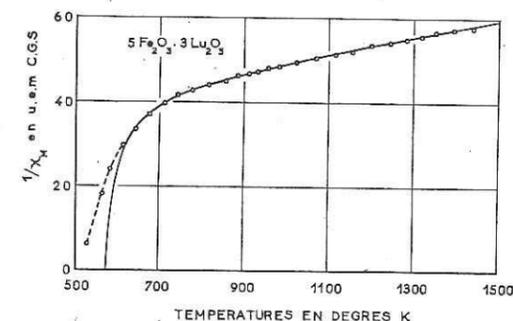


FIG. 6. Paramagnétisme du grenat de lutétium. Points expérimentaux et courbe théorique en trait plein.

(b) Calcul du coefficient de variation thermique γ

Nous avons vu (Section 3(b)) que le paramètre C' était lié à la constante de Curie C , par la relation :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C'} - \gamma \frac{1}{\chi'_0} \quad (25)$$

C' et $1/\chi'_0$ ont été déterminés plus haut. Les ions Y et Lu ayant un moment magnétique nul, la constante de Curie des ferrites grenat d'yttrium et de lutétium est égale à la somme des constantes de Curie des ions ferriques: pour la molécule-gramme, dans les deux ferrites on a :

$$C = 43,8$$

La relation (25) permet de calculer γ :

$$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3 : \gamma = -1,31 \cdot 10^{-4}$$

$$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Lu}_2\text{O}_3 : \gamma = -1,40 \cdot 10^{-4}$$

(c) Calcul des coefficients de champ moléculaire

Connaissant θ' , $1/\chi'_0$, σ' et γ , à l'aide des relations (26), (27) et (28) (Section 3(b)), on calcule θ , $1/\chi_0$ et σ : ces trois paramètres sont des fonctions des coefficients de champ moléculaire n_{aa} , n_{ad} et n_{dd} , comme nous l'avons vu (Section 3(a)).

Dans le cas des ferrites grenats d'yttrium et de lutétium, où les deux sous-réseaux *a* et *d* sont occupés par des ions magnétiques identiques (les ions ferriques), il est intéressant, pour déterminer les coefficients de champ moléculaire, d'utiliser les notations et les méthodes de calcul de NÉEL⁽³⁾.

On pose :

$$\begin{aligned} n_{aa} &= n\alpha \\ n_{ad} &= n\beta \\ n_{da} &= -n \quad \text{avec } n > 0. \end{aligned}$$

n_{aa} et n_{ad} étant négatifs (Section 3(a)) et n positif, α et β doivent être négatifs.

On désigne par λ et μ le nombre d'ions ferriques qui occupent les sous-réseaux *a* et *d*. D'après notre convention de la Section 3(b), nos résultats expérimentaux se rapportent à une molécule-gramme et l'on a : $\lambda = 4$ et $\mu = 6$.

Enfin, C'' étant la constante de Curie rapportée à un ion-gramme (pour l'ion ferrique, $C'' = 4,38$), les relations (13) (14) et (15) (Section 3(a)) prennent la forme :

$$\frac{1}{\chi_0} = \frac{n}{(\lambda + \mu)^2} (2\lambda\mu - \lambda^2\alpha - \mu^2\beta) \quad (37)$$

$$\sigma = \frac{\lambda\mu C''}{(\lambda + \mu)^2} n^2 \left| \frac{\lambda(1 + \alpha) - \mu(1 + \beta)}{(\lambda + \mu)} \right|^2 \quad (38)$$

$$\theta = \frac{\lambda\mu C'' n(2 + \alpha + \beta)}{(\lambda + \mu)} \quad (39)$$

En posant :

$$\tau = \frac{\eta(\sigma\lambda\mu C'')^{1/2}}{\theta} \quad (40)$$

avec $\eta = \pm 1$

$$\rho = \lambda\mu \left| \frac{1}{\chi_0} \cdot \frac{C}{\theta} + 1 \right| \quad (41)$$

Tableau 5

	θ	$1/\chi_0$	σ	τ	ρ	α	β	n_{ad}	n_{aa}	n_{dd}
$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$	628	31,3	1289	$\pm 1,854$	76,90	-0,486	-0,274	-48,2	-23,4	-13,2
$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Lu}_2\text{O}_3$	596	32,8	1268	$\pm 1,937$	81,84	-0,526	-0,307	-48,6	-25,6	-14,9

On vérifie que :

$$\alpha = \frac{-\rho + \mu|(\lambda + \mu) + 2\tau|}{\rho + \tau(\lambda - \mu)} \quad (42)$$

$$\beta = \frac{-\rho + \lambda|(\lambda + \mu) - 2\tau|}{\rho + \tau(\lambda - \mu)} \quad (43)$$

τ a deux valeurs, correspondant à $\eta = \pm 1$: on a donc deux solutions pour α et β . Ces deux quantités devant être négatives, on élimine la solution qui donne α positif.

En portant les valeurs de α et β ainsi calculées dans l'une des relations (37), (38) ou (39), on peut déterminer n , puis $n_{aa} = n\alpha$, $n_{ad} = n\beta$ et $n_{dd} = -n$.

Le Tableau 5 donne les valeurs des paramètres et coefficients, calculés selon ces méthodes, pour les ferrites d'yttrium et de lutétium.

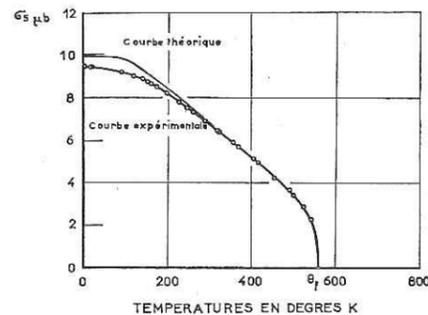


FIG. 7. Courbes théorique et expérimentale d'aimantation spontanée en fonction de la température, relatives au grenat d'yttrium, d'après PAUTHENET.

PAUTHENET⁽²⁾ a calculé la courbe théorique de l'aimantation spontanée σ_s en fonction de la température T , pour le ferrite grenat d'yttrium, en utilisant les coefficients de champ moléculaire et le coefficient γ déterminés suivant la méthode ci-dessus. Il a comparé cette courbe théorique à la courbe expérimentale (σ_s , T) résultant de ses

mesures (Figure 7) : on voit que l'accord est satisfaisant.

Dans la Section 6(a), nous émettrons l'hypothèse que les coefficients de champ moléculaire caractérisant les interactions fer-fer, et les coefficients γ sont les mêmes dans tous les ferrites à structure grenat. Les résultats ci-dessus, relatifs aux grenats d'yttrium et de lutétium, justifient d'autant mieux cette hypothèse que dans le Tableau de Mendéléeff, tous les éléments de terres rares sont compris entre l'yttrium et le lutétium.

6. LES FERRITES GRENATS DE GADOLINIUM, TERBIUM, DYSPROSIUM, HOLMIUM, ERBIUM, THULIUM ET YTTERBIUM

Les ions Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb sont magnétiques : les ferrites grenats correspondant à ces ions sont des substances à trois sous-réseaux

fer étaient sensiblement les mêmes dans tous les ferrites grenats : nous pouvons donc supposer que les coefficients n_{aa} , n_{dd} et n_{ad} , caractérisant les interactions entre les ions fer, sont les mêmes pour tous les grenats.

(2°) γ , coefficient de variation thermique, est proportionnel au coefficient de dilatation : il doit être le même pour tous les grenats.

Les résultats que nous avons obtenus pour les ferrites grenats d'yttrium et de lutétium, justifient ces deux hypothèses (Section 5 (a) et (b)). Nous prendrons pour valeurs constantes de n_{aa} , n_{dd} , n_{ad} et γ , les moyennes des valeurs obtenues pour ces deux ferrites.

(3°) PAUTHENET⁽²⁾ a montré que les coefficients n_{cc} caractérisant les interactions des ions terres rares entre eux étaient très faibles. Nous verrons (Section 6(d)), comment nos résultats expérimentaux

Tableau 6

	n_{aa}	n_{dd}	n_{ad}	γ
$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$	-23,4	-13,2	-48,2	$-1,31 \cdot 10^{-4}$
$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Lu}_2\text{O}_3$	-25,6	-14,9	-48,6	$-1,40 \cdot 10^{-4}$
Moyenne adoptée pour $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3M_2\text{O}_3$	-24,5	-14,0	-48,4	$-1,35 \cdot 10^{-4}$

magnétiques. La loi de paramagnétisme de telles substances a été développée à la Section 3(a) :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C'} + \frac{1}{\chi'_0} - \frac{\sigma' T + m'}{T^2 - \theta' T + l'} \quad (20)$$

C' , $1/\chi'_0$, m' , θ' et l' sont des fonctions des six coefficients de champ moléculaire n_{ij} , du coefficient de variation thermique γ et des constantes de Curie relatives aux ions fer et aux ions M contenus dans le ferrite.

On pourrait calculer les coefficients n_{ij} et γ à partir de la courbe expérimentale ($1/\chi$, T), comme nous l'avons fait pour les grenats d'yttrium et de lutétium, mais, par suite du manque de précision, ces résultats n'auraient pas de signification.

(a) Hypothèses préliminaires

Nous adoptons les hypothèses suivantes :

(1°) L'étude cristallographique de BERTAUT et FORRAT⁽¹⁾ a montré que les distances entre les ions

peuvent servir à confirmer cette hypothèse. Nous supposons donc, en première approximation, que l'on a $n_{cc} = 0$.

(b) Calcul de n_{ca} et de n_{ac}

Nous nous sommes fixé n_{aa} , n_{dd} , n_{ad} , n_{cc} et γ . La constante de Curie de Fe^{+++} rapportée à un ion-gramme est 4,38; les constantes de Curie de M^{+++} rapportées à un ion-gramme ont été calculées par PAUTHENET⁽²⁾.

L'expression (20) ne dépend plus alors que de n_{ca} et n_{ac} . On trace les courbes (n_{ca} , n_{ac}) pour différentes températures, en utilisant les valeurs expérimentales. Ces courbes doivent se couper en un point dont les coordonnées sont les valeurs de n_{ca} et n_{ac} pour le ferrite considéré.

Nos hypothèses ne sont pas rigoureusement exactes et nos produits contiennent probablement des impuretés; aussi, les courbes (n_{ca} , n_{ac}) ne convergent-elles pas en un point, mais en une

Tableau 7

M	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
C_c	7,9	11,795	14,17	14,08	11,50	7,155	2,578

région du plan. Il s'agit alors de choisir dans cette région, un point tel que les valeurs n_{cd} et n_{ac} correspondantes, donnent une courbe théorique ($1/X, T$) qui s'ajuste le mieux possible avec la courbe expérimentale.

La Figure 8 représente le faisceau des courbes (n_{cd}, n_{ac}) relatif au ferrite grenat de gadolinium. Le

expérimentaux représentés par des cercles, se disposent bien par rapport à la courbe théorique.

(c) Discussion sur ces résultats

Les coefficients n_{aa}, n_{ad} et n_{ad} sont très importants par rapport à n_{cc}, n_{cd} et n_{ac} . Cela se traduit par le fait qu'en se fixant les trois premiers, et en

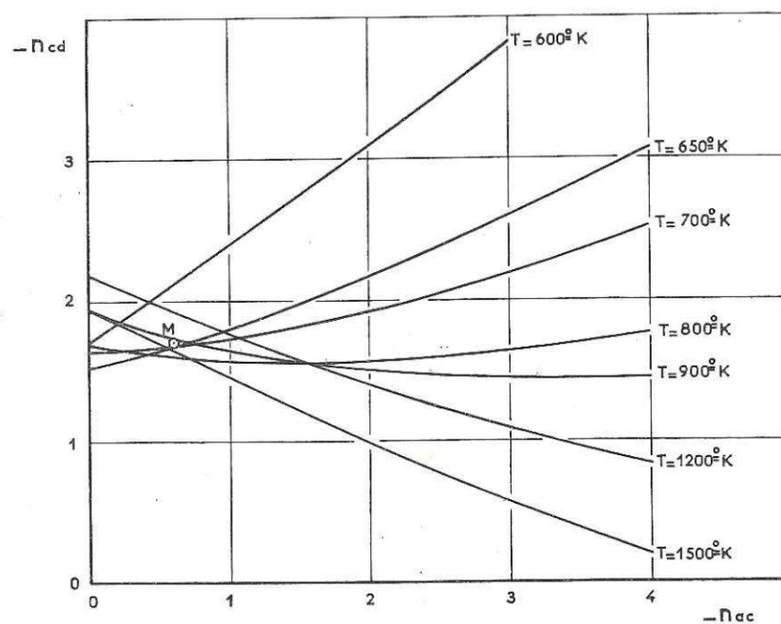


FIG. 8. Courbes (n_{cd}, n_{ac}) à différentes températures, pour le grenat de gadolinium.

point M correspond à la valeur choisie pour n_{cd} et n_{ac} . Sur la Figure 9, nous représentons, en trait plein, la courbe théorique ($1/X, T$) obtenue avec ces valeurs :

$$n_{cd} = -1,7 \quad n_{ac} = -0,6$$

On voit, compte tenu des fluctuations du champ moléculaire (Section 5(a)), que les points

supposant les trois autres nuls, on obtient une courbe théorique ($1/X, T$) qui diffère relativement peu de la courbe expérimentale. L'écart entre les deux courbes étant une fonction de n_{cc}, n_{cd} et n_{ac} , toute imprécision sur la courbe expérimentale entraîne une grosse imprécision relative sur les valeurs calculées de ces trois coefficients.

Indiquons que les causes d'imprécision sur la

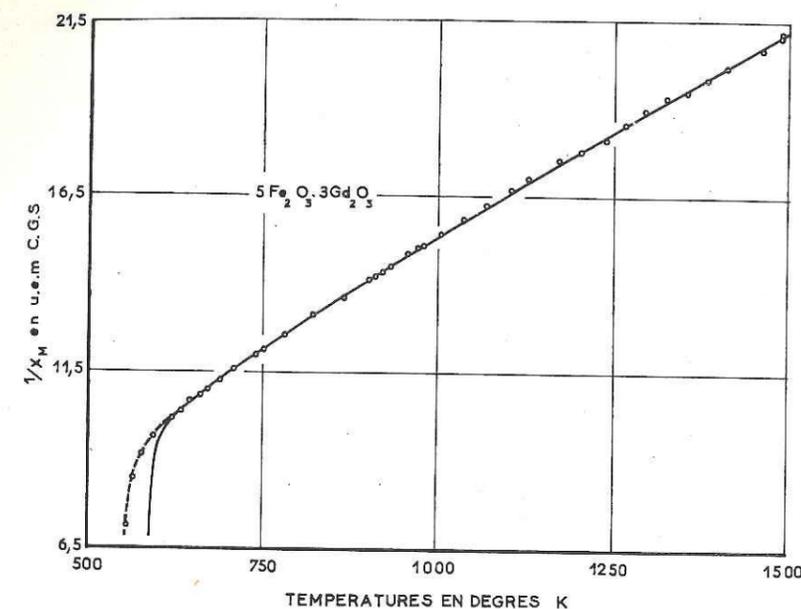


FIG. 9. Paramagnétisme du grenat de gadolinium. Points expérimentaux et courbe théorique en trait plein.

courbe expérimentale sont :

- (1°) Précision relative de nos mesures;
- (2°) Impuretés contenues dans le ferrite, notamment M_2O_3 non combiné.

(d) Discussion sur la valeur de n_{cc}

Au début de ce chapitre, nous avons souligné que PAUTHENET⁽²⁾ avait trouvé pour n_{cc} des valeurs très faibles. A l'aide de nos résultats, nous allons montrer que ce coefficient doit être petit pour tous les grenats. Si l'on fait croître la valeur absolue de n_{cc} , on constate que la région de convergence du faisceau des courbes (n_{cd}, n_{ac}) de la Figure 8, s'élargit et que la courbe théorique ($1/X, T$) correspondant au meilleur choix de M, s'ajuste de plus en plus mal avec la courbe expérimentale.

Ce moyen de déterminer une limite supérieure de la valeur absolue de n_{cc} n'a rien de précis, mais peut donner une idée de la grandeur de ce coefficient.

Dans le cas du ferrite grenat de gadolinium, pour les valeurs de n_{cc} comprises entre $-0,4$, et $-0,8$, l'ajustement des courbes théorique et expérimentale devient de moins en moins bon; on peut apprécier que n_{cc} ne saurait être inférieur à $-0,5$. Pour le ferrite grenat de dysprosium, cette limite semble être du même ordre.

(e) Résultats relatifs aux ferrites grenats de Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb

A l'aide de la méthode exposée plus haut, nous avons calculé les valeurs de n_{cd} et n_{ac} relatives à

Tableau 8

	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
n_{cd}	-1,7	-2,3	-1,8	-1,2	-0,5	0,0	-4,4
n_{ac}	-0,6	-2,2	-1,6	-2,0	-0,3	0,0	-0,5

ces sept ferrites. Nos résultats figurent dans le Tableau 8.

Les courbes théoriques ($1/\chi, T$) correspondant à ces valeurs et à :

$$\gamma = -1,35 \cdot 10^{-4}, n_{aa} = -24,5,$$

$$n_{dd} = -14,0, n_{cc} = 0, n_{ad} = -48,4$$

sont représentées en trait plein : sur la Figure 9 pour le gadolinium, sur la Figure 10 pour le terbium et le

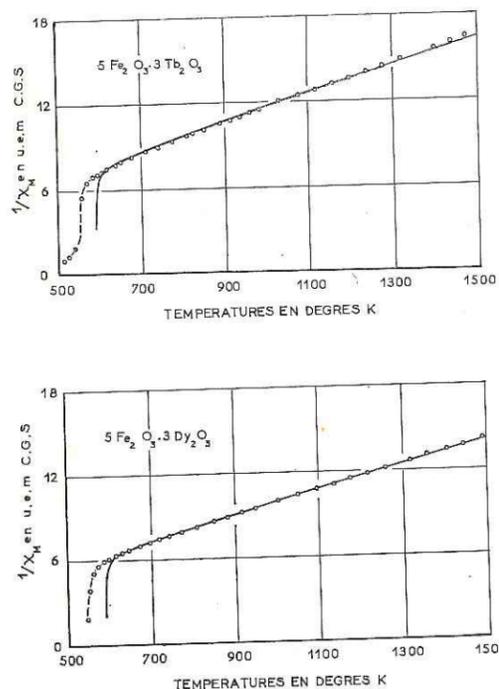


FIG. 10. Paramagnétisme des grenats de terbium et de dysprosium. Points expérimentaux et courbes théoriques en traits pleins.

dysprosium, sur la Figure 11 pour l'holmium et l'erbium et sur la Figure 12, pour le thulium et l'ytterbium. Les points expérimentaux sont représentés par des cercles.

Moyennant certaines hypothèses, on peut donc déterminer les six coefficients de champ moléculaire qui caractérisent les interactions des ions magnétiques entre eux, dans des substances à trois sous-réseaux. Ces valeurs ne constituent cependant qu'un ordre de grandeur; les courbes

théoriques ($1/\chi, T$) que l'on en déduit, s'ajustent bien avec les courbes expérimentales.

Pour les grenats d'yttrium, de lutétium et de gadolinium, les résultats de ce travail diffèrent quelque peu de ceux publiés antérieurement^(13,14). Ces différences sont dues au fait que dans nos dernières mesures on a d'une part, tenu compte du diamagnétisme sous-jacent des ions, d'autre part, utilisé un échantillon de grenat de lutétium ayant une plus grande pureté.

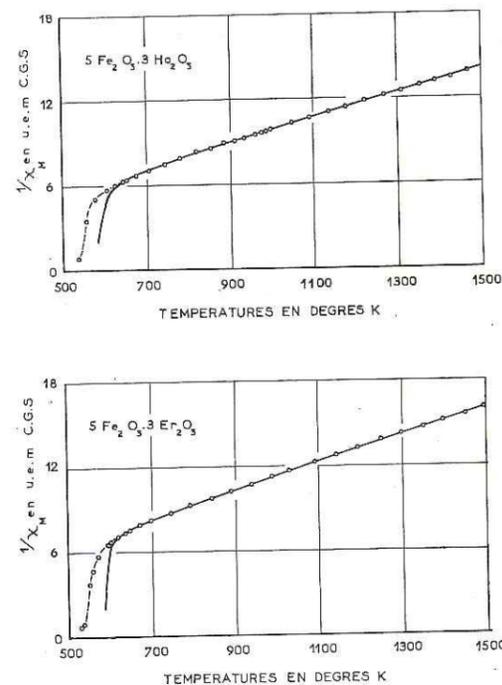


FIG. 11. Paramagnétisme des grenats d'holmium et d'erbium. Points expérimentaux et courbes théoriques en traits pleins.

7. LES FERRITES GRENATS DE SAMARIUM ET D'EUROPIUM

D'après VAN VLECK⁽¹⁵⁾, le moment effectif des ions Sm et Eu doit varier avec la température: la loi de Curie n'est plus applicable et l'on ne peut utiliser la méthode d'interprétation que nous avons développée pour les autres ferrites grenats. (Section 3.)

La Figure 13 représente les courbes expérimentales ($1/\chi, T$) relatives aux ferrites grenats de

samarium et d'euporium; la correction de diamagnétisme sous-jacent des ions n'a pas été faite. Nous remarquerons que ces courbes ont l'allure générale de celles obtenues pour les autres ferrites grenats.

les interactions fer-fer. Ces coefficients ont des valeurs très voisines dans les deux ferrites. L'étude cristallographique ayant montré que les distances entre les ions fer étaient sensiblement les mêmes dans tous les grenats, nos résultats nous permettent d'émettre l'hypothèse que ces trois

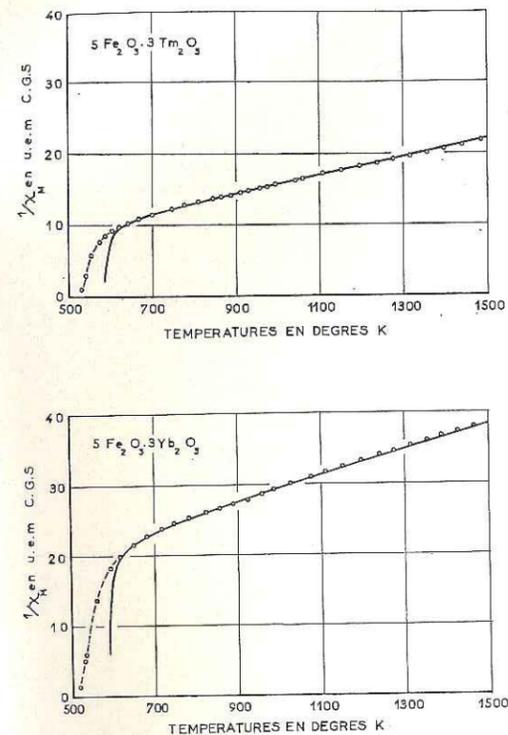


FIG. 12. Paramagnétisme des grenats de thulium et d'ytterbium. Points expérimentaux et courbes théoriques en traits pleins.

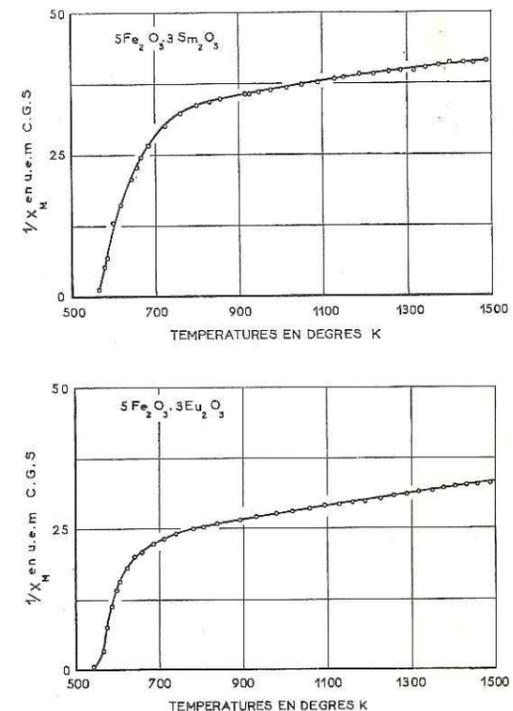


FIG. 13. Paramagnétisme des grenats de samarium et d'euporium. Courbes expérimentales.

8. CONCLUSION

La théorie du ferrimagnétisme de NÉEL pour les substances à deux sous-réseaux magnétiques, et son extension aux substances à trois sous-réseaux, nous a permis d'interpréter nos résultats expérimentaux de mesure des susceptibilités paramagnétiques des grenats d'yttrium et de terres rares, au-dessus de leur point de Curie.

Les courbes expérimentales des grenats d'yttrium et de lutétium, qui sont des substances à deux sous-réseaux, nous ont permis de calculer les trois coefficients de champ moléculaire caractérisant

coefficients sont constants pour tous les ferrites grenats.

Pour les grenats de gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium et ytterbium qui sont des substances à trois sous-réseaux, nous avons montré que le coefficient de champ moléculaire caractérisant les interactions terres rares entre elles, devait être très petit, ce qui confirme les résultats de PAUTHENET. En négligeant ce terme, nous avons pu calculer les deux coefficients de champ moléculaire caractérisant les interactions fer-terres-rares, et avoir ainsi, pour chacun de ces

ferrites, un ordre de grandeur des six coefficients de champ moléculaire.

Remerciements—J'exprime ma profonde et très respectueuse reconnaissance à M. le Professeur NÉEL, qui m'a accueilli dans son Laboratoire et m'a confié l'étude qui fait l'objet du présent mémoire. Je remercie M. BARBIER pour la bienveillante sollicitude avec laquelle il a dirigé mes travaux et n'a cessé de me prodiguer ses conseils et ses encouragements. Je remercie également M. PAUTHENET de l'intérêt qu'il a manifesté pour mon travail et de l'obligeance avec laquelle il m'a fait profiter de son expérience sur les ferrites. Je tiens à exprimer à M. BRISSONNEAU, qui m'a initié aux disciplines de la recherche et m'a orienté dans cette voie, ma plus vive gratitude. Je remercie M. BERTAUT, directeur du Laboratoire des rayons X et ses collaborateurs, Mme PAUTHENET et M. FORRAT à qui je dois la préparation et l'étude cristallographique des ferrites que j'ai mesurés. Enfin, je remercie tous mes camarades du Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal de Grenoble, pour leur aide et leur dévouement à mon égard.

BIBLIOGRAPHIE

1. BERTAUT F. et FORRAT F., *C.R. Acad. Sci., Paris* 242, 382 (1956).
2. PAUTHENET R., Thèse, Grenoble (1957).
3. NÉEL L., *Ann. Phys., Paris* 3, 137 (1948).
4. FOËX G. et FORRER R., *J. Phys. Radium* 7, 180 (1926).
5. FALLOT M., *J. Phys. Radium* 5, 153 (1944).
6. FALLOT M. et MARONI P., *J. Phys. Radium* 12, 256 (1951).
7. WEIL L., Thèse, Strasbourg (1941).
8. NÉEL L., *C.R. Acad. Sci., Paris* 239, 8 (1954).
9. NÉEL L., *J. Phys. Radium* 12, 258 (1951).
10. NÉEL L. et PAUTHENET R., *C.R. Acad. Sci., Paris* 234, 2172 (1952).
11. SLATER J. C., *Phys. Rev.* 36, 57 (1930).
12. MARONI P., Communication personnelle.
13. ALÉONARD R. et BARBIER J. C., *C.R. Acad. Sci. Paris* 245, 831 (1957).
14. ALÉONARD R. et BARBIER J. C., *J. Phys. Radium* 20, 378 (1959).
15. VAN VLECK J. H., *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Oxford University Press (1932).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Propriétés magnétiques
des éléments de terres rares**

Vu :

Grenoble, le 30 juin 1959.
Le Président de la Thèse,
L. NÉEL.

Vu :

Grenoble, le 2 juillet 1959.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
L. MORET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Grenoble, le 3 juillet 1959.
Le Recteur de l'Académie de Grenoble,
R. TRÉHIN