

T0242  
1970/3e C

1970.7  
(043)3<sup>e</sup>

T H E S E

présentée

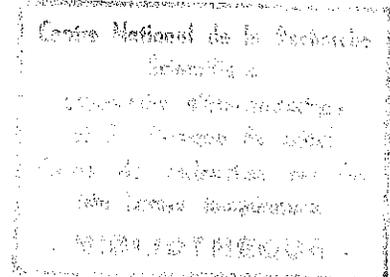
A LA FACULTE DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir

Le grade de Docteur 3<sup>e</sup> cycle

par

Jean-Bernard AVASSE



ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES ET THERMODYNAMIQUES  
DE QUELQUES PEROUSKITES DE TIERRES RARES PAR MESURES  
DE CHALEURS SPECIFIQUES

Soutenue le 24 Septembre 1970, devant la Commission d'Examen

B. BRIEVEZ	Président
E.F. BERTAUT	
A. BERTON	Examinateurs
D. BLOCH	
J. SIMARDIERE	

A mes parents

A ma femme

Doyen honoraire : Monsieur M. MORET  
Doyen : Monsieur E. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	NEEL Louis	Physique Expérimentale
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique Rationnelle
	CHABAUTY Claude	Calcul différentiel et intégral
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	CHENE Marcel	Chimie Papetière
	FELICI Noël	Electrostatique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	BARBIER Reynold	Géologie Appliquée
	SANTON Lucien	Mécanique des Fluides
	OZENDA Paul	Botanique
	FALLOT Maurice	Physique Industrielle
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques
	GALVANI Octave	Mathématiques
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	TRAYNARD Philippe	Chimie Générale
	SOUTIF Michel	Physique Générale
	CRAYA Antoine	Hydrodynamique
	REULOS René	Théorie des Champs
	BESSON Jean	Chimie Minérale
	AYANT Yves	Physique Approfondie
	GALLISSOT François	Mathématiques
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques
	BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie Animale
	PILLET Emile	Physique Industrielle-Electrotechnique
	YOCOZ Jean	Physique Nucléaire Théorique
	DEBELMAS Jacques	Géologie Générale
	GERBER Robert	Mathématiques
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	VAUQUOIS Bernard	Calcul Electronique
	BARJON Robert	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Physique
	SILBER Robert	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique

DREYFUS Bernard  
 KLEIN Joseph  
 VAILLANT François  
 ARNAUD Paul  
 SENDEL Philippe  
 BARNOUD Fernand  
 BRISSONNEAU Pierre  
 GAGNAIRE Didier  
 Mme KOFLER Lucie  
 DEGRANGE Charles  
 PEBAY-PEROULA Jean-Claude  
 RASSAT André  
 DUCROS Pierre  
 DODU Jacques  
 ANGLES D'AURIAC Paul  
 LACAZE Albert  
 GASTINEL Noël  
 JIRAUD Pierre  
 PERRET René  
 PAYAN Jean-Jacques  
 RENARD Michel  
 PROFESSEURS SANS CHAIRE

Thermodynamique  
 Mathématiques  
 Zoologie et Hydrobiologie  
 Chimie  
 Zoologie  
 Biosynthèse de la cellulose  
 Physique  
 Chimie Physique  
 Botanique  
 Zoologie  
 Physique  
 Chimie Systématique  
 Cristallographie Physique  
 Mécanique Appliquée I.U.T.  
 Mécanique des Fluides  
 Thermodynamique  
 Analyse numérique  
 Géologie  
 Servo-mécanisme  
 Mathématiques Pures  
 Thermodynamique

MM. GIDON Paul  
 Mme BARBIER M. Jeanne  
 Mme SOUTIF Jeanne  
 COHEN Joseph  
 DEPASSEL R.  
 GLENAT René  
 BARRA Jean  
 COUMES André  
 PERRIAUX Jacques  
 ROBERT André  
 BIARREZ Jean  
 BONNET Georges  
 CAUQUIS Georges  
 BONNETAIN Lucien  
 DEPOMMIER Pierre  
 HACQUES Gérard  
 POLOUJADOFF Michel  
 Mme KAHANE Josette  
 Mme BONNIER Jane  
 VALENTIN Jacques  
 REBECQ Jacques  
 DEPORTES Charles  
 SARROT-REYNAULD Jean  
 BERTRANDIAS J. Paul  
 AUBERT Guy

Géologie  
 Electrochimie  
 Physique  
 Electrotechnique  
 Mécanique des Fluides  
 Chimie  
 Mathématiques Appliquées  
 Electronique  
 Géologie et Minéralogie  
 Chimie Papetière  
 Mécanique Physique  
 Electronique  
 Chimie Générale  
 Chimie Minérale  
 Physique nucléaire-Génie Atomique  
 Calcul numérique  
 Electrotechnique  
 Physique  
 Chimie  
 Physique  
 Biologie  
 Chimie  
 Géologie  
 Mathématiques Appliquées  
 Physique

## PROFESSEURS ASSOCIES

---

MM.	RODRIGUES Alexandre	Mathématiques Pures
	MORITA Susumu	Physique Nucléaire
	RADHAKRISHNA	Thermodynamique

## MAITRES DE CONFERENCES

---

MM.	LANCIA Roland	Physique Atomique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques
MM.	KAHANE André	Physique Générale
	DOLIQUE Jean Michel	Electronique
	BRIERE Georges	Physique
	DESRE Georges	Chimie
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
	LONGEQUEUE J. Pierre	Physique
	SOHM Jean-Claude	Electrochimie
	ZADWORNY François	Electronique
	DURAND Francis	Chimie Physique
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	PFISTER Jean-Claude	Physique
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	BLOCH Daniel	Electrotechnique I.P.
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (C.S.U. Chambéry)
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (I.U.T.)
	BRUGEL Lucien	Energétique I.U.T.
	BOUVARD Maurice	Hydrologie
	RICHARD Lucien	Botanique
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées (I.P.G.)
	MOREAU René	Hydraulique I.P.G.
	ARMAND Yves	Chimie I.U.T.
	BOLLIET Louis	Informatique I.U.T.
	KUHN Gérard	Energétique I.U.T.
	PEFFEN René	Chimie I.U.T.
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	JOLY Jean René	Mathématiques Pures
Melle	PIERY Yvette	Biologie animale
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	MOHSEN Tahain	Biologie (C.S.U. Chambéry)
	CONTE René	Mesures Physiques I.U.T.
	LE JUNTER Noël	Génie Electrique Electronique I.U.T.
	LE ROY Philippe	Génie Mécanique I.U.T.



Le travail exposé dans cette thèse a été effectué dans les laboratoires du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures dirigé par Monsieur le Professeur DREYFUS qui voudra bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude. Je le remercie vivement pour l'honneur qu'il me fait d'accepter la présidence du Jury d'Examen.

Je suis très sensible à la présence de Monsieur le Professeur BERTAUT, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, dans le Jury de thèse et le remercie vivement de l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail.

Je remercie Monsieur BLOCH, Maître de Conférences, d'avoir accepté de faire partie de ce Jury.

J'aimerais que tous ceux qui m'ont aidé quotidiennement veuillent bien croire à ma sincère reconnaissance.

Plus particulièrement, je tiens à remercier Monsieur SIVARDIERE pour ses conseils, ses encouragements et l'aide précieuse qu'il m'a apportés tout au long de ce travail, ainsi que Messieurs BERTON, CHAUSSY et REYNAUD qui ont su guider mon apprentissage dans la recherche expérimentale.

# T A B L E            D E S            M A T T E R E S

---

## INTRODUCTION

### CHAPITRE I : PROPRIETES GENERALES DES PEROVSKITES

DE TERRES RARES.....	1
I : Structure cristallographique.....	1
II : Symétrie magnétique.....	2
III : Propriétés électroniques des ions $T^{3+}$ , tenseur d'anisotropie.....	3
IV : Propriétés du sous réseau de terre rare et interactions T-T, B-T, phénomène de réorientation.	6

### CHAPITRE II : METHODE EXPERIMENTALE.....

I : Préparation des échantillons.....	9
II : Ensemble cryogénique.....	9
III : Mesure de la chaleur spécifique.....	10
IV : Mesure de la température.....	12

### CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX.....

I : Etude des anomalies Schottky.....	15
II : Temperature de Debye.....	18
III : Etude thermodynamique du composé $La Ho O_3$ .....	19
IV : Etude des anomalies de type $\lambda$ .....	22

### CHAPITRE IV : INTERPRETATION THEORIQUE DES PROPRIETES

DES COMPOSES.....	26
a : $LaHoO_3$ .....	26
b : $TbMnO_3$ .....	27
c : $HoFeO_3$ .....	28
d : $TmFeO_3$ , $TmCrO_3$ .....	29
e : $ErCrO_3$ et $NdCrO_3$ .....	31
f : $GdFeO_3$ , $GdAlO_3$ .....	36

<u>CHAPITRE V</u> : ACTION D'UN CHAMP SUR LES REORIENTATIONS	
DES MOMENTS DU FER OU DU CHROME.....	38
I : Réorientation $G_x \longrightarrow G_z$ .....	38
II : Réorientation $G_x \longrightarrow G_y$ .....	44
III : Diagrammes de phase (H,T) des orthoferrites et orthochromites de terres rares.....	50
Diagrammes de phase ( $\sigma_{ij}$ , T).....	55
CONCLUSION .....	58

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

Nous avons poursuivi, en effectuant des mesures de chaleurs spécifiques à basse température, l'étude des propriétés magnétiques des pérovskites de terres rares entreprise à Grenoble par Rebouillat, Mareschal, Mme Quezel, Kappeler, Pataud, Peyrard et Sivardière.

Dans ces composés de formule générale  $TBO_3$  (B = Al, Co, Cr, Fe) quatre types de propriétés ont retenu l'attention :

- 1) Les propriétés du sous réseau de fer ou de chrome ( $T Fe O_3$ ,  $T Cr O_3$ ) origine du faible ferromagnétisme en particulier.
- 2) Les propriétés du sous réseau de terre rare; interactions magnétiques, anisotropie.
- 3) Le couplage T - B et les propriétés magnétiques et thermiques associées.
- 4) Le phénomène de réorientation du fer et du chrome dans les orthoferrites et orthochromites.

Le sous réseau de terre rare ne s'ordonne de manière notable que pour des températures inférieures à  $20^\circ K$ . L'étude des interactions magnétiques a pu être faite assez facilement, car la contribution des vibrations du réseau à la chaleur spécifique est faible pour  $T < 15^\circ K$ .

Dans le premier chapitre , nous rappelons quelques propriétés des pérovskites de terre-rare, nous donnons dans le deuxième chapitre un aperçu sur la méthode expérimentale utilisée. Le chapitre III expose les résultats expérimentaux, leur interprétation physique étant donnée dans le quatrième chapitre. Enfin dans le chapitre V nous étudions théoriquement l'influence d'un champ sur les orthoferrites et orthochromites.

Ces recherches ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire de diffraction neutronique du C. E. N. G. où ont été préparés les échantillons.

Les mesures de chaleurs spécifiques ont été effectuées au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures. Nous avons étudié des aluminates, ferrites, chromites et manganites, la terre rare étant : Gd, Er, Nd, Tm, Ho, Tb.

C H A P I T R E    I  
=====

PROPRIETES GENERALES DES PEROVSKITES

DE TERRES RARES

I - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

La structure pérovskite idéale, de symétrie cubique  $Pm\ 3m$  est celle de  $Ba\ Ti\ O_3$ . Les ions  $Ti^{4+}$  sont situés aux sommets des cubes de paramètre  $a_0$ , les ions  $Ba^{2+}$  aux centres des cubes et les ions  $O^{2-}$  aux milieux des arêtes. Les ions  $Ti^{4+}$  sont entourés de 8 atomes d'oxygène, les ions  $Ba^{2+}$  de 12 atomes d'oxygène.

Dans les pérovskites de terres rares, de formule générale  $T\ B\ O_3$ , la terre rare en raison de son faible rayon ionique ne peut admettre 12 voisins d'oxygène.

- La déformation est telle que ce nombre est abaissé à 8 environ, et le groupe d'espace correspondant est de symétrie orthorhombique  $Pbnm$  dans tous les composés que nous avons étudiés (1). La maille orthorhombique contient 4 mailles idéales (fig. 1).

- La terre rare T se trouve généralement sur le site 4 c et sa position dépend de 2 paramètres  $x, y$  petits. La symétrie ponctuelle du site 4 c est  $m_{xy}$ .

- L'atome B se trouve sur le site 4 b de symétrie ponctuelle T.

Les paramètres sont  $a \sim b \sim a_0 \sqrt{2}$  et  $c \sim 2 a_0$ . La déformation de la maille, chiffrée par la variation du



rapport  $b/a$  et des paramètres  $x, y$  de  $T$  dépend principalement de la terre rare. Quand le rayon ionique de la terre rare  $R_T$  diminue, le volume  $V$  de la maille diminue, la déformation orthorhombique ( $b/a, x, y$ ) augmente.

II - SYMETRIE MAGNETIQUE

Les structures magnétiques susceptibles de s'établir sur une structure cristallographique donnée sont obtenues en utilisant la théorie des modes magnétiques normaux développée par Bertaut <sup>(2)</sup>, cette théorie est analogue à celle des modes normaux de vibration.

Ainsi dans le groupe  $Pbnm$ , pour  $k = 0$ , les modes suivants s'introduisent (fig. 2) :

- F ++++
- G +--+
- C ++--
- A +--+

La figure 2 illustre ces différents arrangements. Le couplage éventuel de deux modes différents n'est possible que si ces modes se transforment suivant la même représentation du groupe cristallographique dans l'hypothèse où l'énergie magnétique est d'ordre deux.

Les conditions de compatibilité sont données dans le tableau 1. Pour des structures telles que  $k = 0$  la maille magnétique est identique à la maille chimique. Les translations du réseau ne jouent aucun rôle et on utilise les translations de  $Pbnm$  engendrées par celle de la classe  $mmm$ .

$\Gamma_x$	B ( 4 b )	T (4c)
$\Gamma_1$	Ax Gy Cz	Cz
$\Gamma_2$	Fx Cy Gz	Fx Cy
$\Gamma_3$	Cx Fy Az	Cx Fy
$\Gamma_4$	Gx Ay Fz	Fz
$\Gamma_5$		Gx Ay
$\Gamma_6$		Az
$\Gamma_7$		Gz
$\Gamma_8$		Ax Gy

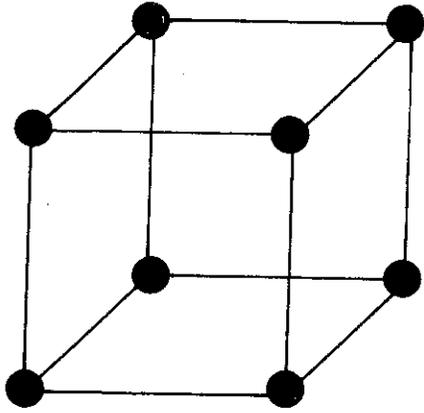
Tableau I.

### III - PROPRIETES ELECTRONIQUES DES IONS T<sup>3+</sup>

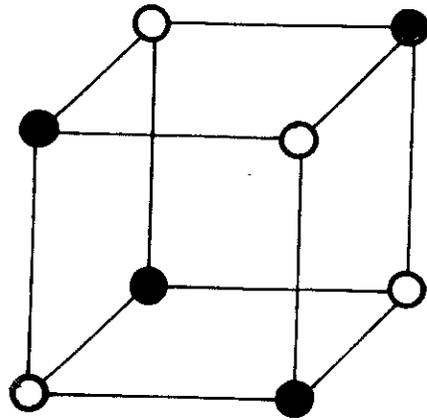
A) La couche (4f)<sup>n</sup> est incomplète et se remplit progressivement du lanthane au luthétium.

L'interaction entre électrons  $T \sim (e^2/r_{ij})$  fait apparaître le terme de Hund  $|\alpha, L, S\rangle$ , et le couplage spin orbite ( $\lambda \vec{L} \vec{S}$ ) les multiplets  $|\alpha, L, S, J\rangle$ . La dégénérescence en  $M_J$  est levée par le champ cristallin  $V_c$ ,  $|\alpha, L, S, J, \mu\rangle$  et le fondamental devient le doublet  $|\pm J\rangle$  si l'ion est de Kramers (n impair) ou si l'ion n'est pas de Kramers (n pair), un singulet (très souvent les deux singulets fondamentaux forment un doublet accidentel). Enfin un champ (moléculaire)  $H_m$  sépare les doublets de Kramers ou augmente l'écart du doublet accidentel par effet Zeeman. L'écart est égal à  $\Delta = 2 \mu_T H_m$ .

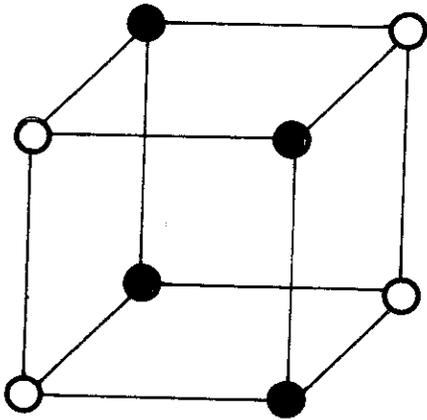
Le tableau 2 résume les propriétés énoncées ci-dessus pour les terres rares de nos différents composés.



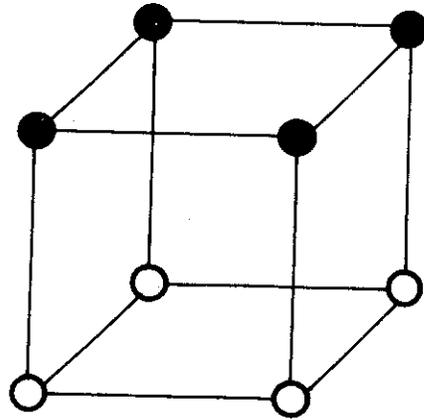
F



G



C



A

Fig.2

Tableau 2.

Ion	Nd <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Tb <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Tm <sup>3+</sup>
(4f) <sup>n</sup>	3	7	8	10	11	12
L	6	0	3	6	6	5
S	3/2	7/2	3	2	3/2	1
2S+1 <sub>LJ</sub>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>
gJ	8/11	2	3/2	5/4	6/5	7/6

### B) Tenseur d'anisotropie

Comme l'ont montré en particulier des mesures de chaleur spécifique à basse température l'ion terre rare a pour fondamental soit un doublet de Kramers (Dy, Er, Nd, Yb) soit un singulet (Tb, Ho, Pr, Tm) qui pour les pérovskites est suffisamment rapproché du suivant pour que l'ensemble puisse être considéré comme un doublet alors accidentel.

On peut donc considérer ces 2 états comme fonctions propres d'un spin fictif  $\vec{S}$  de valeur 1/2. Le tenseur d'anisotropie  $\vec{g}$  de la terre rare ayant un moment magnétique  $\vec{m}$  est alors défini par  $\vec{m} = -\vec{g} \mu_B \vec{S}$ .

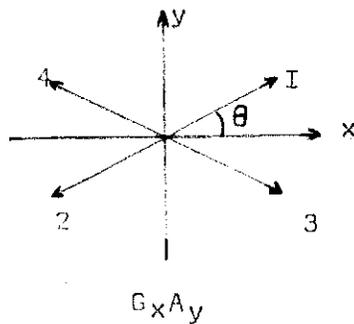
Géométriquement  $\vec{g}$  est représenté par un ellipsoïde très allongé (comme le montrent les propriétés métamagnétiques) dont le grand axe est parallèle à  $\vec{S}$  dans l'état ordonné (direction de facile aimantation). Si les interactions entre ions sont faibles devant le champ cristallin, l'orientation des moments est alors fixée par le tenseur d'anisotropie (modèle d'Ising).

Les tenseurs  $\vec{g}$  des ions de même site sont invariants dans la symétrie.

Site 4 b - symétrie T (Ho dans La HoO<sub>3</sub>, Er dans La ErO<sub>3</sub>).

Le tenseur  $\overline{g}$  n'a pas d'orientation particulière, il existe 4 axes différents dans la maille. Effectivement la structure magnétique de  $\text{La ErO}_3$  n'est pas colinéaire (Ax Gy Cz)<sup>(3)</sup>.

Site 4 c - symétrie  $m_{xy}$ . Le tenseur  $\overline{g}$  est perpendiculaire au plan xy (Nd, Er, Tm) ou parallèle à ce plan (Tb, Dy, Ho, Yb). Dans le deuxième cas les directions de facile aimantation des atomes 1, 2 et 3, 4 sont symétriques par rapport à l'axe x.



Les structures qui s'établissent à basse température sont alors non colinéaires (modes Ax Gy ou Ay Gx) : Ho Co O<sub>3</sub>, Tb Al O<sub>3</sub>. Au contraire Er Al O<sub>3</sub> a une structure magnétique colinéaire : C<sub>z</sub><sup>(4)</sup>.

Dans le tableau 3 les directions de facile aimantation sont indiquées pour chacune des terres rares que nous avons étudiées<sup>(5)</sup>.

T	Direction de facile aimantation
Nd	Z
Tb	xy, $\theta \approx 35^\circ$
Ho	xy, $\theta \approx 63^\circ$
Er	Z
Tm	Z

Tableau 3

IV - PROPRIETES DU SOUS RESEAU DE TERRE RARE ET INTERACTIONS  
T - T et B - T.

A) Orthoaluminates et orthocobaltites

1) Le sous-réseau de terre rare est seul magnétique. A haute température  $1/\chi(\tau)$  est linéaire. A basse température  $T \leq 4^\circ\text{K}$ ,  $1/\chi(\tau)$  présente souvent un minimum caractéristique d'une transition antiferromagnétique (Gd, Tb, Dy)<sup>(4)</sup>. Celle-ci est mise en évidence par une anomalie thermique de type  $\lambda$  a une température  $T_N$  température d'ordre du sous réseau de terre rare.

2) Propriétés métamagnétiques du sous réseau de terre rare

L'application d'un champ magnétique dans l'état ordonné montre un comportement métamagnétique des terres rares<sup>(4)</sup>. Prenons comme exemple  $\text{Ho Co O}_3$  dont la structure dans l'état ordonné est Gx Ay (fig. 3).

a) Si le champ est dirigé suivant l'axe z, la structure Ay Gx est pratiquement conservée ; la direction de facile aimantation de la terre rare étant dans le plan xy.

b) Si le champ est dirigé suivant x ou y pour  $H > 7\ 000\ \text{Oe}$ , il se produit un retournement des spins 2, 3 et 1, 3 caractérisant respectivement les modes Fx Cy et Cx Fy. A cause de la grande anisotropie, l'application d'un champ extérieur produit un renversement brutal des moments sans réorientation dans une direction perpendiculaire ; les moments magnétiques restent alignés suivant la direction de facile aimantation. De même pour les terres rares dont l'axe de facile aimantation est l'axe z, l'application d'un champ suivant cet axe provoque le passage de la configuration Cz (Er Cr  $\text{O}_3$  par exemple) à la configuration Fz (Flip)<sup>(7)</sup>.

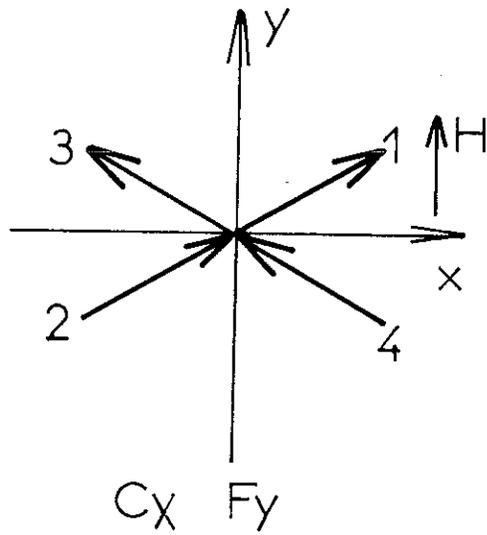
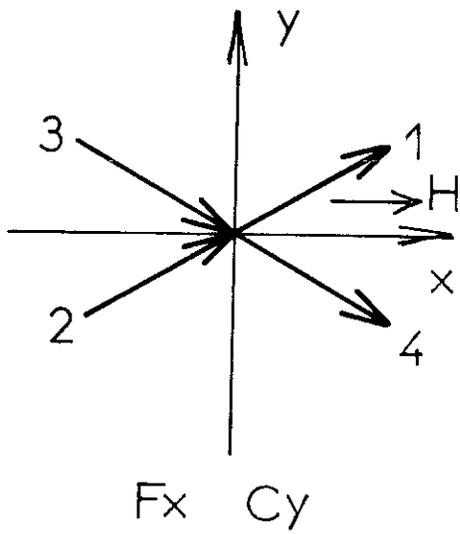
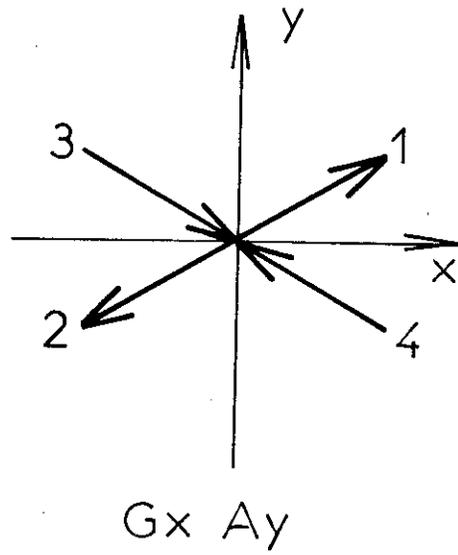


Fig.3 Métamagnétisme dans  $\text{HoCoO}_3$

Pour les terres rares ayant une faible anisotropie (Gd), les moments peuvent se placer perpendiculairement au champ appliqué (flop) pour s'aligner ensuite progressivement jusqu'à saturation<sup>(8)</sup>.

### B) Orthoferrites et orthochromites - Interactions B - T

1) A haute température les orthoferrites et orthochromites sont paramagnétiques :  $1/\chi(T)$  est une droite. A basse température, on observe une discontinuité de  $1/\chi(T)$  à la température  $T_{N1}$  température de Néel du sous-réseau de fer ou de chrome, caractérisant un ordre magnétique (Fe à 650°K, Cr  $\approx$  200°K environ). A très basse température, on observe un minimum plus ou moins accentué de  $1/\chi(T)$  à la température  $T_{N2}$  caractérisant un ordre magnétique du sous réseau de terre rare<sup>(9)</sup>.

Cet ordre est induit au coopératif. En effet, le sous réseau de terre rare est partiellement ordonné sous l'effet d'un champ créé par le faible ferromagnétisme associé au fer ou au chrome. Le couplage  $T_{Fe-Cr}$  est très faible. On peut s'attendre à une certaine indépendance des deux sous réseaux. Il y aura donc compétition entre les interactions T - T et B - T.

Si la terre rare s'ordonne coopérativement, elle est découplée du Fe ou du Cr et nous observerons une anomalie thermique de type  $\lambda$  (Gd Fe O<sub>3</sub>, Gd Cr O<sub>3</sub>, Dy Cr O<sub>3</sub>)<sup>(10)</sup>.

Dans le cas contraire, la terre rare est couplée au sous-réseau de Fe ou de Cr et nous observerons une anomalie de type Schottky (Ho Fe O<sub>3</sub>, Er Cr O<sub>3</sub>, Nd Cr O<sub>3</sub>, Tm  $\begin{matrix} Cr \\ Fe \end{matrix}$  O<sub>3</sub>)<sup>(10)(11)</sup>.

### 2) Phénomènes de réorientation des moments du fer et du chrome

Le phénomène de réorientation des moments du

fer dans les ferrites a été étudié en détail par Sivardière<sup>(12)</sup>. A haute température le mode du fer est Gx, à plus basse température il y a souvent réorientation vers z (Ho, Yb, Tb). Ces résultats seront appliqués à Ho Fe O<sub>3</sub>.

Nous reprendrons les différents calculs en les appliquant au cas des chromites (Er, Nd) où le mode Gx du chrome tourne vers l'axe, y, la direction de facile aimantation de la terre rare étant l'axe z.

Les mesures de chaleurs spécifiques entreprises ont permis de compléter et de confirmer les propriétés ci-dessus étudiées par des méthodes d'aimantation et de diffraction neutronique.

## C H A P I T R E   I I

=====

### METHODE   EXPERIMENTALE

#### I - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons sont préparés sous forme de poudres par des méthodes céramiques classiques : réaction d'oxydes à l'état solide à des températures comprises entre 1200°C et 1500°C.

Le frittage des poudres ainsi obtenues est effectué de la manière suivante : les poudres sont comprimées sous 4 tonnes /cm<sup>2</sup>, la pastille obtenue est alors chauffée, durant 24 heures, vers 1300° pour les ferrites (T Fe O<sub>3</sub>), 1400°C pour Tb Mn O<sub>3</sub>, 1800° (La Ho O<sub>3</sub>) et 2000°C pour les chromites (T Cr O<sub>3</sub>).

#### II - ENSEMBLE CRYOGENIQUE

L'ensemble cryogénique dont nous donnons le schéma (fig. 4) a été décrit plusieurs fois (14, 15). L'échantillon est serré à l'intérieur du groupe de mesure (fig. 5, 6) par l'intermédiaire de colliers en cuivre. Le groupe de mesure comporte une résistance thermométrique et une résistance de chauffage. Il est suspendu par des fils de nylon à l'intérieur d'un calorimètre X, dans lequel règne un vide poussé ( $p < 10^{-6}$  torr) afin d'isoler thermiquement le mieux possible l'échantillon. La mise en température de l'échantillon se fait par l'intermédiaire d'une languette de cuivre. La coupure du contact thermique est mécanique et se fait par un soufflet. L'échantillon étant isolé, les pertes thermiques sont dues

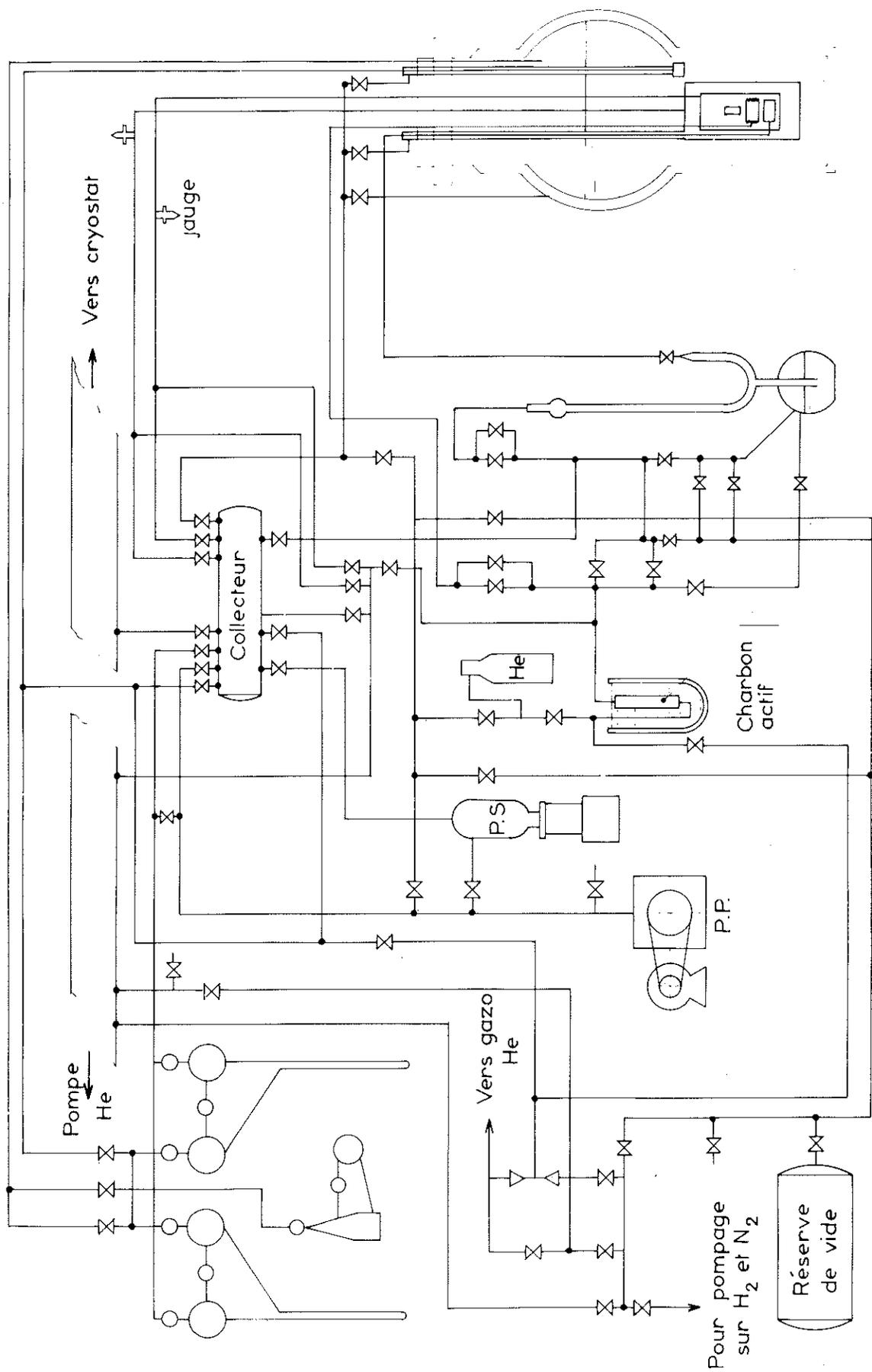


Fig.4 Ensemble cryogénique

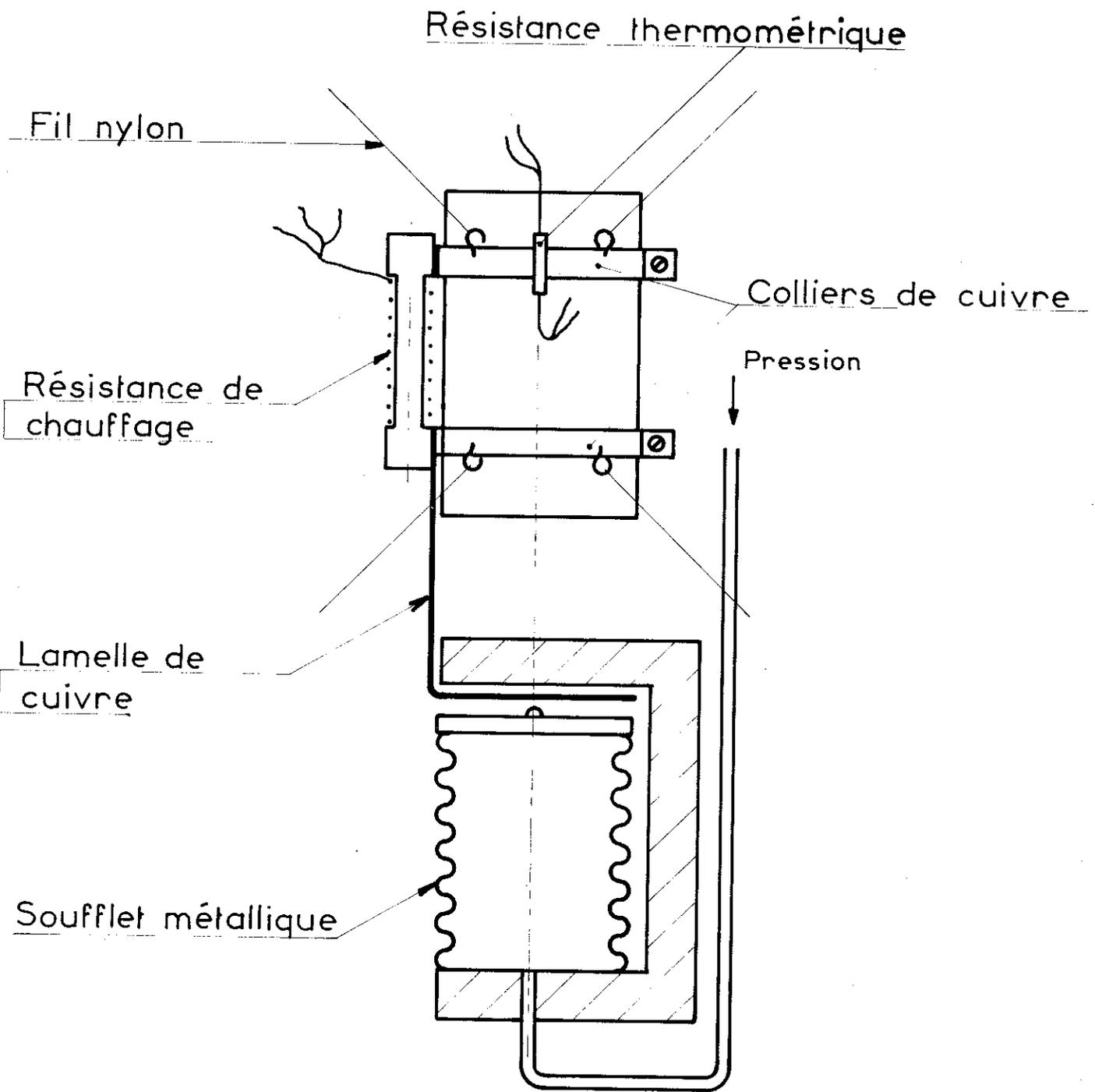


Figure 5 Groupe de mesure et contact mécanique

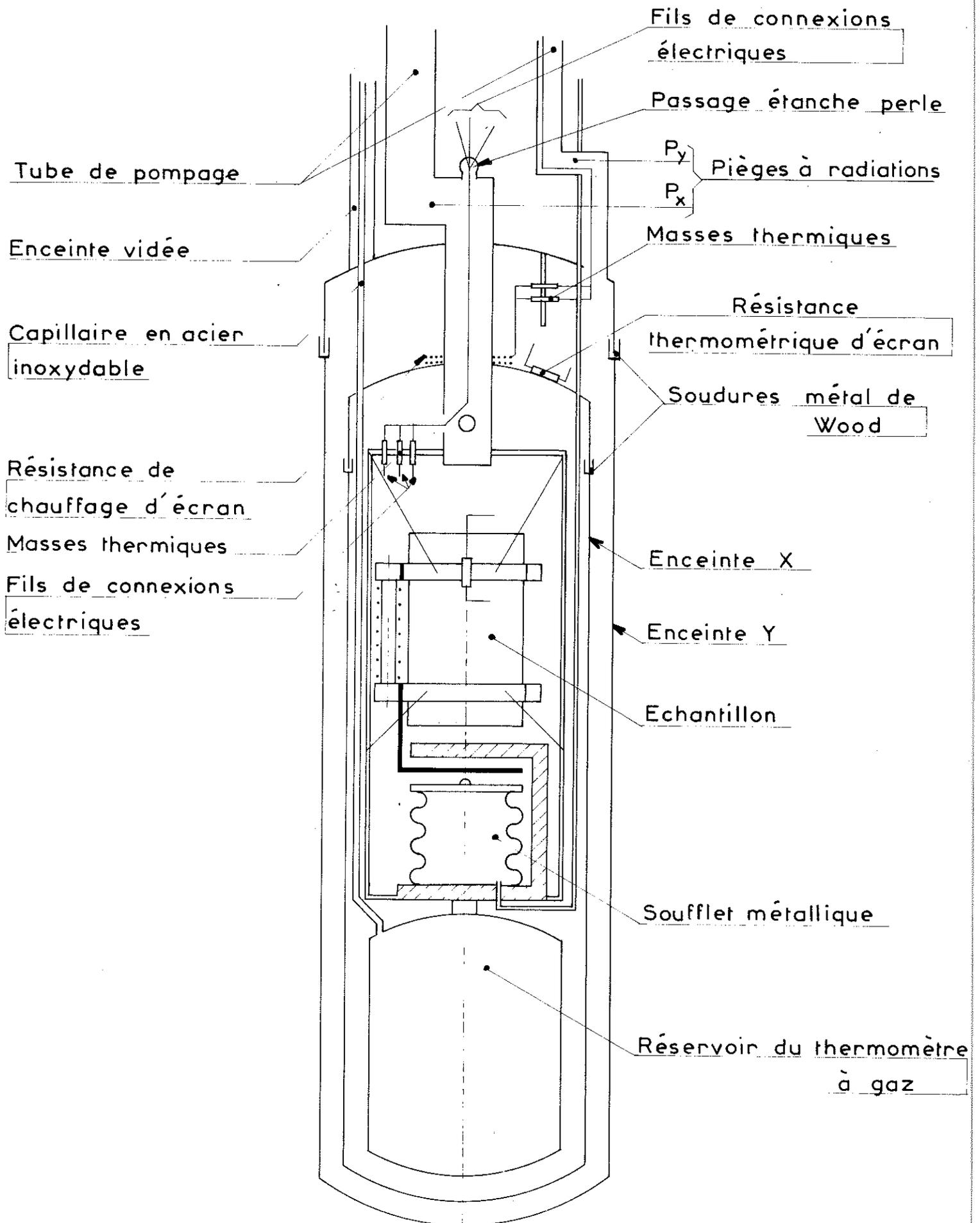


Figure 6 Schéma de principe du calorimètre

à très basse température uniquement à la conduction thermique le long des fils de nylon, et des fils de liaison électriques en constantan.

### III - MESURE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE

L'expression mathématique de la chaleur spécifique d'un corps est simple :  $C = \frac{dW}{dT}$ . Il faut donc fournir à l'échantillon une énergie connue  $\Delta W$ , il en résulte un échauffement  $\Delta T$  que l'on mesure.

#### Mesure de W

L'énergie est apportée par le passage d'un courant  $I_{ch}$ , durant le temps  $\Delta t$ , dans la résistance de chauffage  $R_{CH}$ , solidaire du groupe de mesure.

$$\text{Nous avons : } \Delta W = I_{ch}^2 R_{CH} \Delta t$$

La résistance  $R_{CH}$  est en constantan et varie peu avec la température. Le courant  $I_{ch}$  est déterminé en mesurant la tension aux bornes d'une résistance étalon en série avec le circuit de chauffage. La tension aux bornes de  $R_{CH}$  est mesurée à l'aide d'un voltmètre électronique "Tekelec". De ces 2 mesures nous déduisons  $R_{CH} = \frac{V}{I_{CH}}$ . Un boîtier électronique permet de préafficher le temps  $t$ , et coupe l'alimentation courant dans la résistance  $R_{CH}$  lorsque le temps  $t$  préaffiché est écoulé.

#### Mesure de $\Delta T$

La température est déterminée à l'aide de résistances :

- résistance de carbone dans la gamme 1,2 - 20°K
- résistance de platine dans la gamme 20°K - 80°K.

L'écart de température  $\Delta T$  est défini par

$$\Delta T = T_i - T_f.$$

- $T_i$  température avant l'échauffement
- $T_f$  température après l'échauffement.

La température pour le point de chaleur spécifique est la moyenne de  $T_i$  et  $T_f$   $T_m = \frac{T_i + T_f}{2}$ .

Il faut faire des échauffements suffisamment petits pour que l'on puisse admettre que  $C(T)$  varie linéairement dans l'intervalle  $\Delta T$ ; en pratique, on ne dépasse pas un échauffement  $\Delta T = 3/100 T_m$ . Le courant  $I_T$  est assez faible pour ne pas apporter par effet Joule un surcroît d'énergie à l'échantillon.

La tension est mesurée grâce à un potentiomètre "surprecis A.O.I.P.". Les déséquilibres enregistrés par rapport à une tension affichée  $V_0$  sont amplifiés et enregistrés.

Cet appareillage permet :

- soit faire des mesures de zéro pour mesurer  $R_T$  à une température fixe.
- soit enregistrer l'évolution de  $R_T$  pendant un temps  $\Delta t$  de chauffage. La courbe d'un tel échauffement est donnée fig. 7.

Il est nécessaire de faire des déséquilibres connus avant et après chauffage pour avoir le gain exact de l'amplificateur soient  $v_i$  et  $v_f$  (Volts) correspondant aux déflexions  $l_i$  et  $l_f$  (mm) de l'enregistreur.

$V_i$  et  $V_f$ , tensions initiales et finales sont déterminées par la connaissance du déséquilibre, introduit par le chauffage, par rapport à la ligne de zéro avant et après l'échauffement. La surchauffe que l'on remarque en fin d'échauffement est due à la grande capacité calorifique de nos échantillons et à leur faible conductivité thermique par rapport au groupe de mesure.

$$\text{nous aurons: } \begin{cases} V_i = V_0 + \lambda l_i / l_i V_i \\ V_f = V_0 - \lambda l_f / l_f V_f \end{cases}$$

$V_0$  : tension de référence affichée sur le potentiomètre

$l_i$ : déflexion sur l'enregistreur pour un déséquilibre  $V_i$

$l_f$  " " " " " "

$V_f$

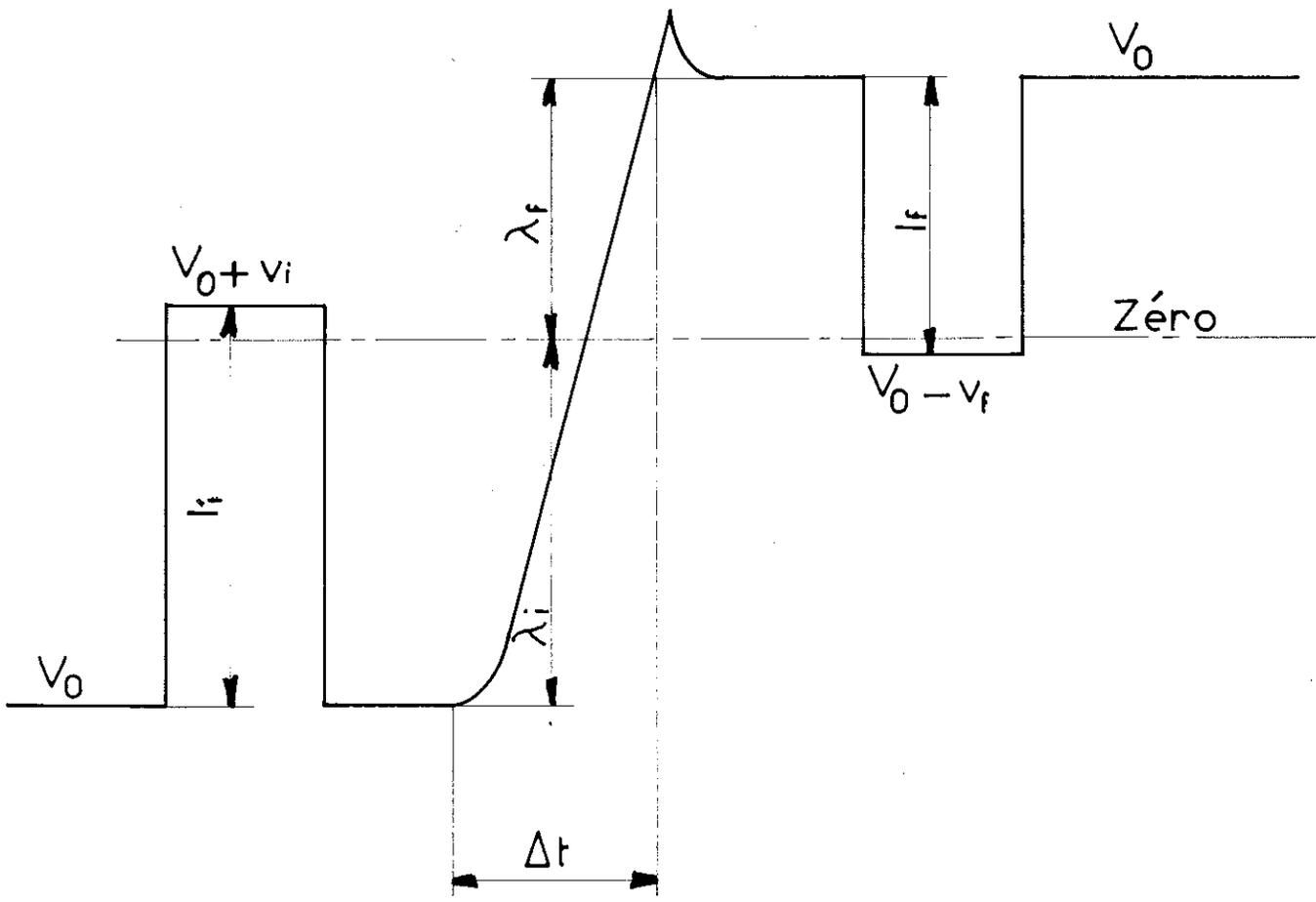


Fig: 7 Courbe d'échauffement

$\lambda_i$  et  $\lambda_f$  étant les longueurs mesurées entre les paliers et la ligne de 0 au point milieu de l'échauffement. Ces différents résultats permettent de connaître la valeur de la résistance thermométrique avant et après l'échauffement.

$$R_i = \frac{V_i}{I_i} \quad R_f = \frac{V_f}{I_f}$$

#### IV - MESURE DE LA TEMPERATURE

A chaque valeur de  $R_T$ , il faut faire correspondre une température  $T$ .

Il faut distinguer 3 régions :

##### Etalonnage de 1,2°K à 4°K

La valeur de la température est déduite de la mesure de la tension de vapeur de l'hélium liquide. Le thermomètre est constitué d'un bulbe en cuivre placé au niveau de  $R_T$ . On élimine ainsi les effets de la pression hydrostatique. La pression est mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure et d'un manomètre à huile pour les pressions inférieures à 10 cm Hg. La hauteur de la colonne de liquide est lue sur un cathétomètre. La stabilité en température lors de la mesure d'un point d'étalonnage (couple  $R_T$ ,  $T$ ) est obtenue grâce à la régulation en température du bain d'hélium, par une résistance chauffante placée directement dans le bain.

##### Etalonnage de 4°K à 20°K

La mesure de la température se fait grâce à un thermomètre à gaz à volume constant dont la description a été faite en détails (14). La régulation en température se fait par une résistance en constantan enroulée autour du calorimètre. On maintient un vide poussé entre le calorimètre et l'enceinte en contact avec le bain d'hélium afin de diminuer les pertes par conduction et rayonnement et permettre d'élever facilement la température de l'ensemble du calorimètre.

Etalonnage de 20°K à 80°K

La méthode est la même que pour l'étalonnage entre 4°K et 20°K. Le fluide cryogénique utilisé est de l'hydrogène liquide. La résistance thermométrique utilisée est une résistance de platine.

Lois d'étalonnage

- Gamme 1,2°K - 4°K.

Nous utilisons des formules d'interpolation pour approcher mathématiquement la loi de variation  $T = f(R)$ . Nous avons :

$$\frac{1}{T} = a \log R + b + \frac{c}{\log R} + \frac{d}{(\log R)^2} + \frac{e}{(\log R)^3}$$

Les coefficients sont obtenues par une méthode de moindres carrés.

- Gamme 4°K - 20°K.

On calcule une température formelle  $T_F$  par la loi

$$\frac{1}{T_F} = a \log R + b + \frac{c}{\log R}$$

On représente ensuite les écarts entre la température formelle  $T_F$  et la température réelle mesurée  $T_R$  par :

$$T_R - T_F = a_0 + a_1 T_F + a_2 T_F^2 + a_3 T_F^3 + a_4 T_F^4$$

Les coefficients sont calculés à partir des points d'étalonnage par une méthode de moindre carré.

- Gamme 20°K - 80°K.

Les résistances de platine sont utilisées comme étalons de température dans la gamme 20°K - 80°K.

Nous avons à notre disposition un étalonnage fait par le N.B.S. donnant la correspondance  $R = f(T)$  pour une résistance de platine de  $100\Omega$  à 0°C.

C H A P I T R E   I I I  
=====

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre, nous indiquons les résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Une interprétation théorique sera proposée dans le chapitre suivant.

I - ANALYSE THEORIQUE DES ANOMALIES OBSERVEES

Les composés dont nous avons mesuré la chaleur spécifique présentent, pour la plupart, à basse température, une anomalie de type Schottky à deux niveaux de même dégénérescence. Une anomalie de type  $\lambda$  a été observée sur le composé  $Gd Al O_3$ . D'autres anomalies dont l'interprétation s'avère plus délicate ont été observées sur  $Gd Fe O_3$  et  $Tb Mn O_3$ .

A) Etude des anomalies Schottky

Pour 2 niveaux de même dégénérescence séparés par l'énergie  $\Delta$ , la chaleur spécifique calculée à partir de la fonction de partition s'écrit :

$$\frac{C_s}{R} = \frac{\Delta^2}{T^2} \cdot \frac{\exp(\Delta/T)}{[\exp(\Delta/T)+1]^2}$$

Les échantillons sont des isolants. La chaleur spécifique électronique est nulle. La contribution du réseau peut s'écrire sous la forme  $\beta T^3$  pour  $T < \theta_D/15$  ou  $\theta_D$  est la température de Debye. Cette formule est valable pour nos échantillons jusqu'à

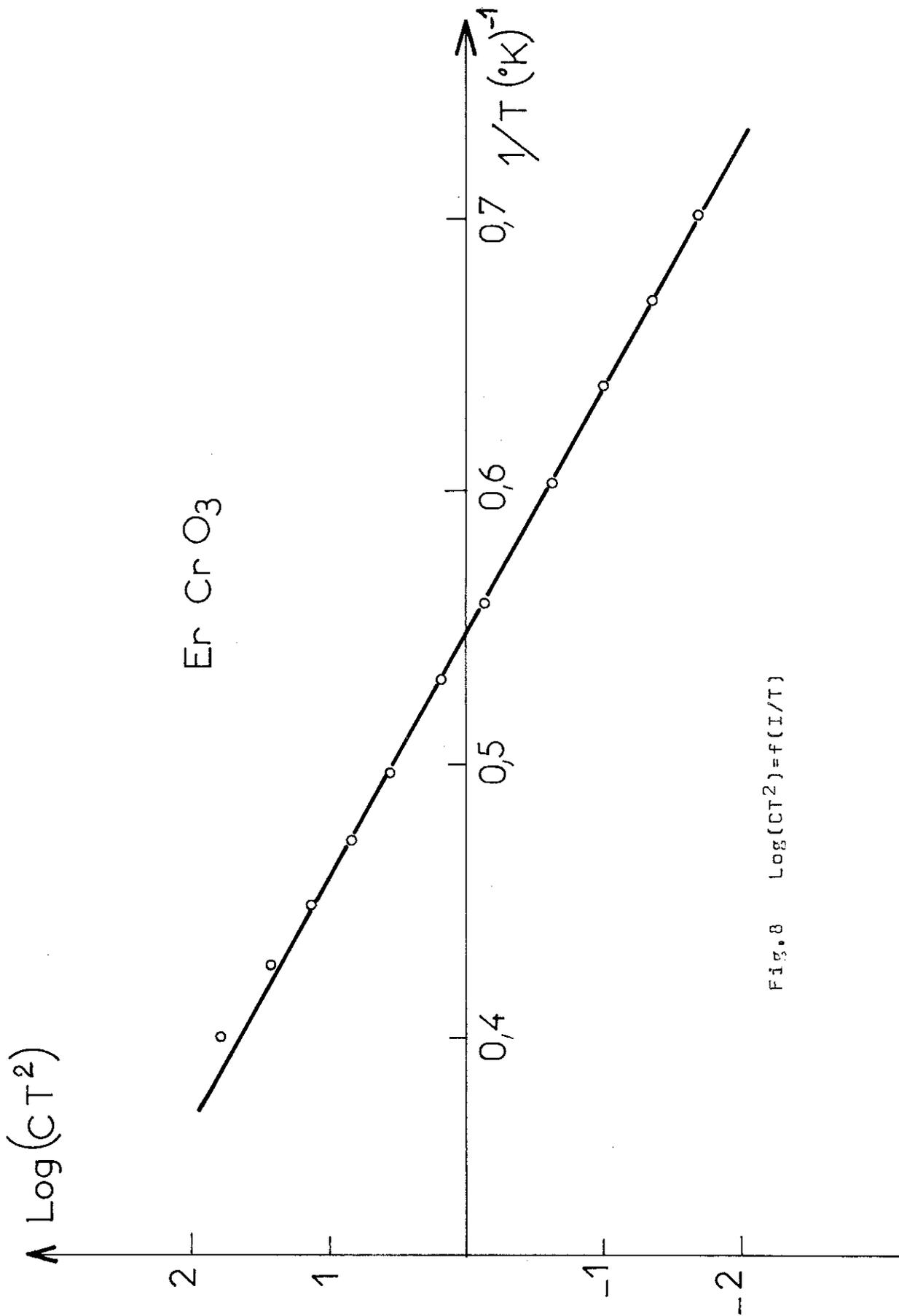


Fig. 8  $\text{Log}(CT^2) = f(1/T)$

15°K environ.

a) analyse de la partie basse température

Si  $\frac{\Delta}{T} \gg 1$  nous pouvons écrire :

$$\frac{C_s}{R} \approx \left(\frac{\Delta}{T}\right)^2 \exp(-\Delta/T)$$

d'où  $\text{Log}(C_s T^2) = -\Delta/T + \text{cte}$

En portant  $\log(C_s T^2) = f(-1/T)$  sur un graphe nous obtenons une droite dont la pente donne  $\Delta$ . La contribution du réseau étant faible dans cette zone, nous pouvons identifier C expérimental à C Schottky. La figure 8 illustre ce calcul pour Er Cr O<sub>3</sub>.

b) analyse de la partie haute température

Dans l'approximation  $\frac{\Delta}{T} \ll 1$  nous pouvons écrire :

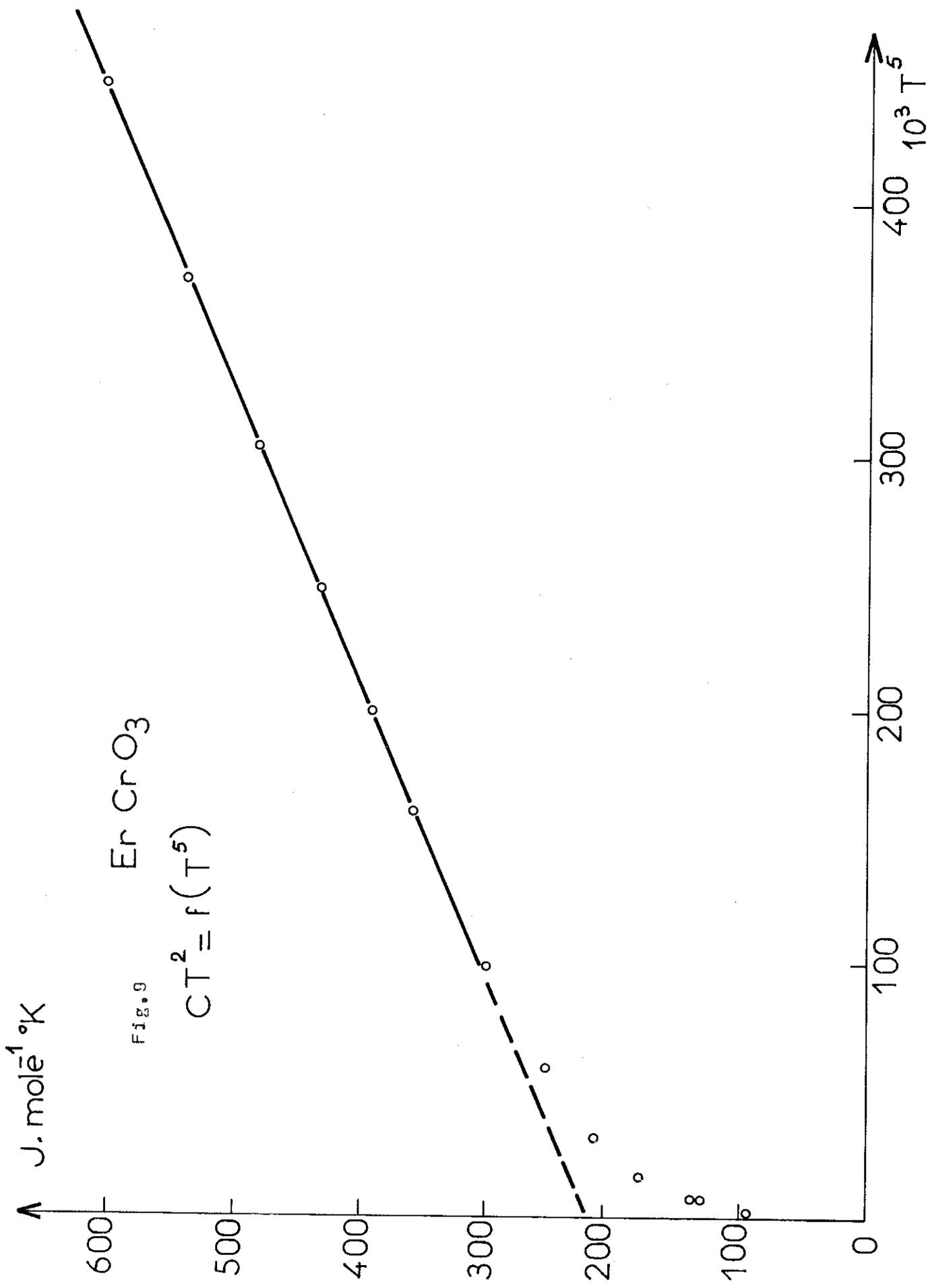
$$C_s = \frac{R}{2} \left(\frac{\Delta}{T}\right)^2 = \frac{A}{T^2}$$

La partie haute température de l'anomalie expérimentale avec la contribution due au réseau s'écrira :

$$C = \frac{A}{T^2} + \beta T^3$$

En traçant la courbe  $CT^2 = f(T^5)$  nous devons obtenir une droite de pente  $\beta$  et d'ordonnée à l'origine A.

Cette étude a été faite chaque fois qu'elle était possible entre 8°K et 15°K. La figure (9) illustre ce calcul dans le cas de Er Cr O<sub>3</sub>. Pour plusieurs échantillons



(Tm Fe O<sub>3</sub>, Tm Cr O<sub>3</sub>, Nd Cr O<sub>3</sub>) l'écart  $\Delta$  entre les niveaux était assez grand pour que l'approximation  $\frac{\Delta}{T} \ll 1$  entre 8°K et 15°K ne soit pas valable ; nous avons déterminé  $\beta$  en supposant connu  $\Delta$  par l'analyse de l'anomalie à basse température.

Nous aurons donc :

$$C = R \left( \frac{\Delta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Delta/T}}{(1 + e^{\Delta/T})^2} + \beta T^3$$

en posant :  $x = \Delta/T$  il vient

$$C = R x^2 \frac{e^x}{(1 + e^x)^2} + \frac{\beta \Delta^3}{x^3}$$

En traçant  $Cx^3 = f\left(\frac{x^5 e^x}{(1 + e^x)^2}\right)$  nous devons obtenir une droite

de pente  $R$  et d'ordonnée à l'origine  $\beta \Delta^3$ . Connaissant  $\Delta$ , on en déduit la valeur de  $\beta$ .

#### c) maximum de chaleur spécifique

Le maximum de chaleur spécifique due à une anomalie Schottky a lieu pour  $e^{\Delta/T_m} = \frac{\Delta/T_m + 2}{\Delta/T_m - 2}$ .

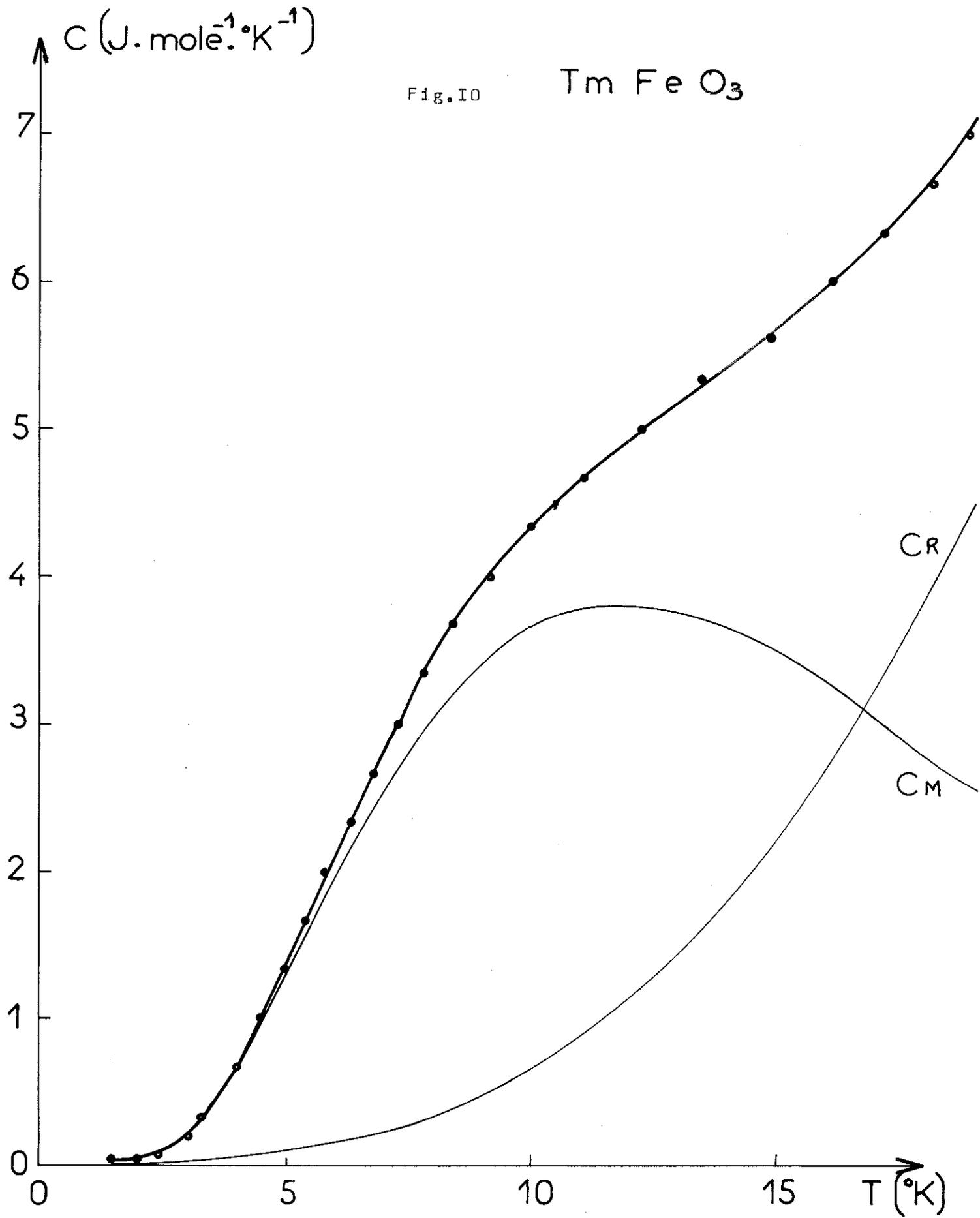
$$\text{soit : } \frac{\Delta}{T_m} = 2,4$$

et en remplaçant dans l'expression de  $C_s$  :  $\frac{\Delta}{T_m} = 2\sqrt{\frac{C_{sm} + 1}{R}}$

#### d) maximum de $C/T = f(T)$

L'entropie a pour expression  $S(T) = \int_0^T \frac{C_s(T)}{T} dT$ .

L'entropie pour une anomalie de Schottky à deux niveaux a une valeur théorique  $S/R = \log(2S + 1) = \log 2 = 0,693$  où  $S$  est le spin fictif de valeur  $1/2$ .



La courbe  $C_s/T = f(T)$  présente un maximum à une température suffisamment basse, dans tous les composés que nous avons étudié, pour que la contribution à la chaleur spécifique, due au réseau, soit négligeable. Le maximum de  $C/T$  a lieu pour  $\frac{\Delta}{T_m} = 3,24$  avec  $\Delta = T_m \sqrt{4 \frac{T_m}{R} (C/T)_{max} + 9}$ . D'où on peut déduire une valeur de  $\Delta$  avec une bonne approximation sans tenir compte de la contribution due au réseau, donc de la détermination de  $\beta$  qui peut être assez délicate.

e) Une cinquième détermination de l'écart peut être calculée en évaluant l'aire sous la courbe définie par la chaleur spécifique  $C_s$  :  $\frac{\Delta}{2} = \int_0^{\infty} C_s dT$ . Cette méthode est approximative car elle suppose une très bonne connaissance de la contribution due au réseau, ce qui n'est pas toujours le cas.

## II - TEMPERATURE DE DEBYE

La connaissance de  $\beta$  permet de déterminer la température de Debye de nos différents échantillons.

$$\beta = \frac{12}{5} n^4 r \frac{R}{\theta_D^3}$$

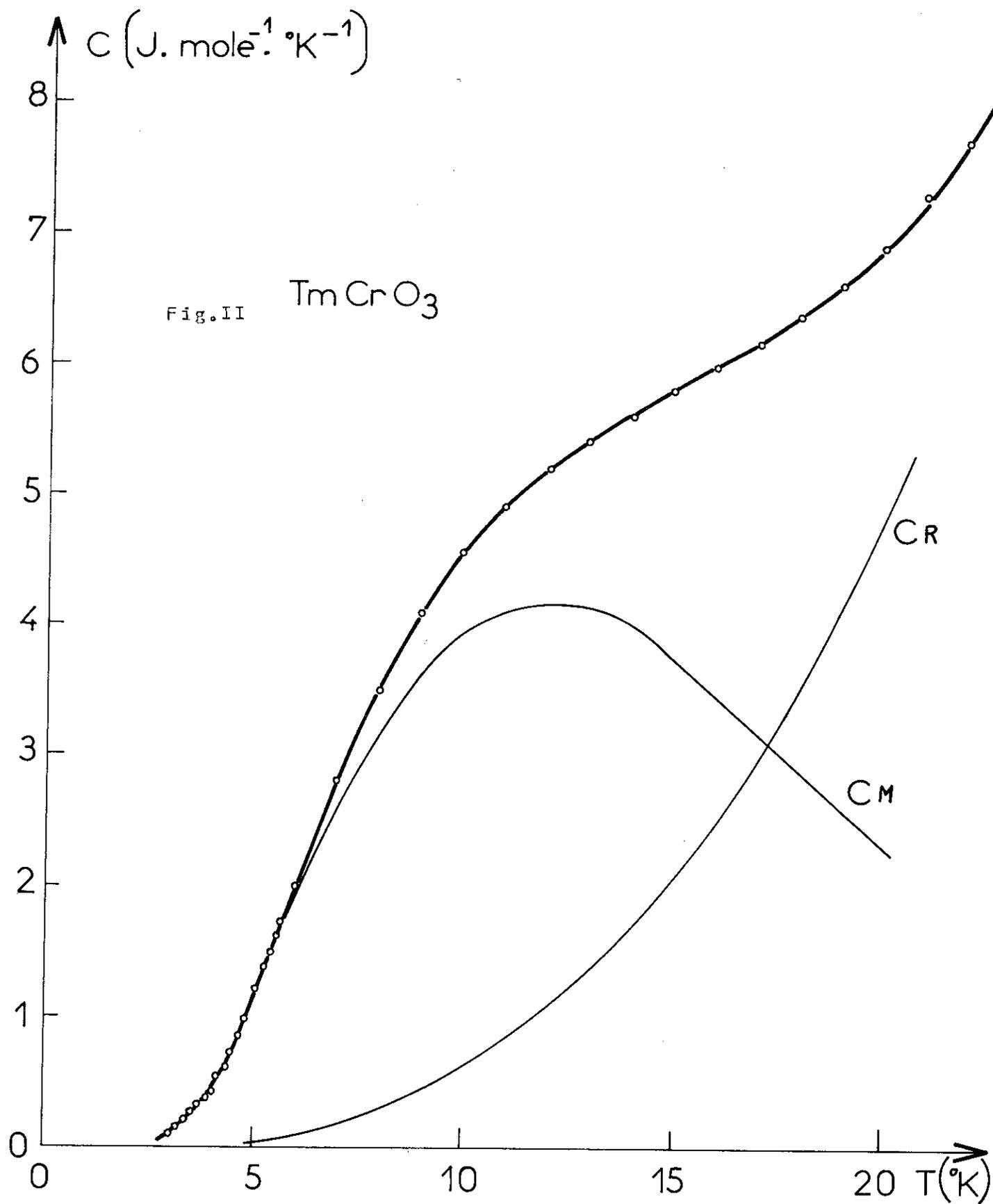
$r$  est le nombre de composants de la formule :

Pour nos échantillons de formule  $T B O_3$  :  $r = 5$ .

Nous résumons dans le tableau 4 les résultats obtenus pour les différents échantillons présentant tous une anomalie de type shottky à 2 niveaux.

### Remarques sur le tableau

- L'écart entre les 2 niveaux du composé  $La Ho O_3$  déterminé à basse température et au maximum de  $C/T$  est égal à  $13^\circ K$ , alors que sa valeur calculée à partir du maximum de  $C$  est  $22^\circ K$ .



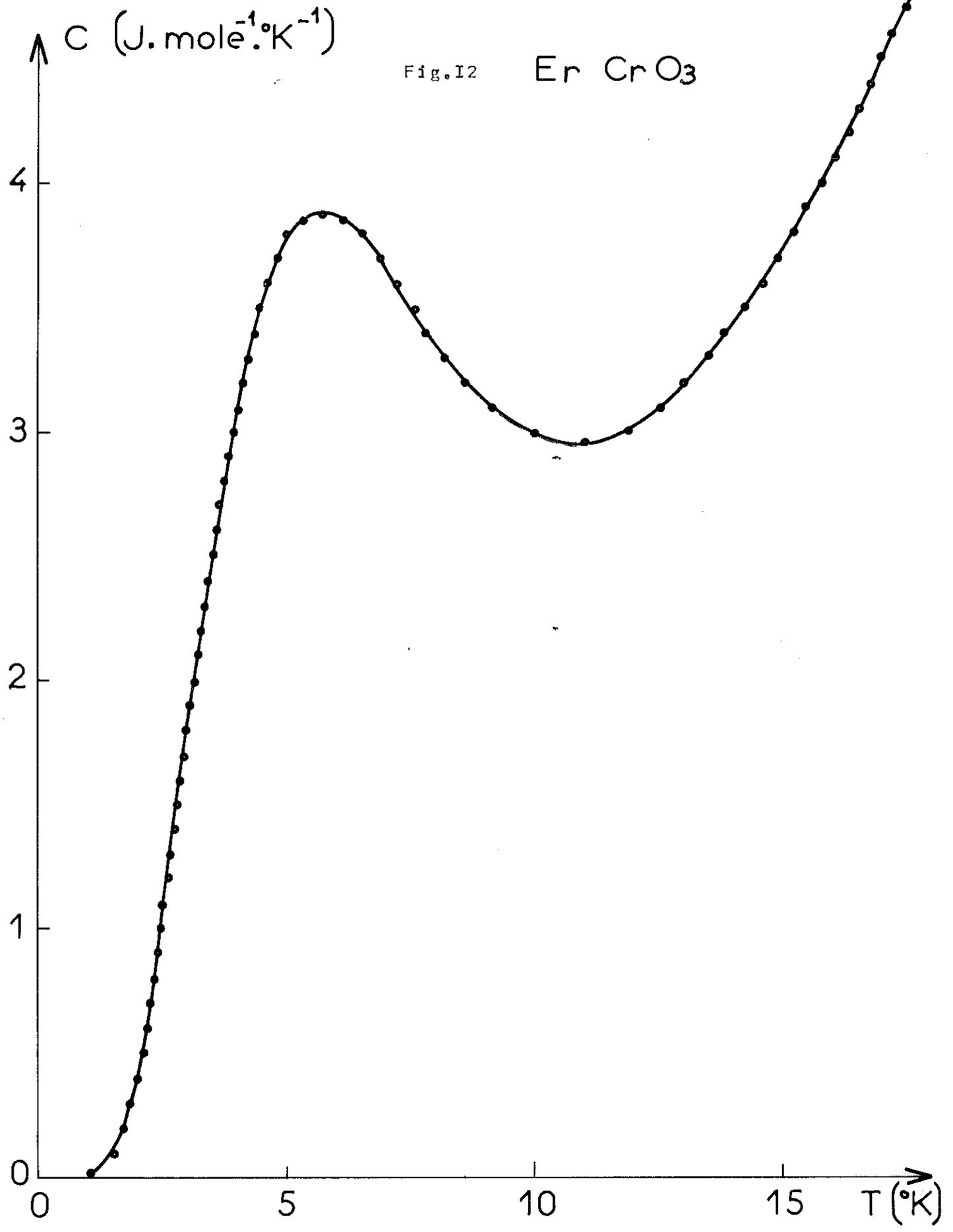


Fig.12



	La Ho O <sub>3</sub>	Tm Fe O <sub>3</sub>	Tm Cr O <sub>3</sub>	Er Cr O <sub>3</sub>	Nd Cr O <sub>3</sub>
$\beta$ °K <sup>-4</sup> mole <sup>-1</sup>	0,700	0,652	0,600	0,766	0,310
Joule A°K mole <sup>-1</sup>				244	
$\theta_D$ °K	240	246	256	234	316
$T_{max}$ °K	9,25	12	12	5,52	11,2
$\Delta_{BT}$ °K	13	25	27	13,6	27
$\Delta_{HT}$ °K				12,50	
$\Delta_{C_{max}}$ °K	22	28	28	13,0	26,8
$\Delta (C/T)_{max}$ °K	13	27	29	13,4	26
S/R	0,820	0,646	0,616	0,615	0,600

D'autre part, la valeur de l'entropie est nettement supérieure à la valeur théorique 0,693. Nous essayerons d'interpréter ces divergences à la théorie dans le paragraphe suivant.

- Dans les autres composés les résultats semblent en bon accord avec la théorie. Les valeurs de S/R légèrement inférieures à la valeur théorique, sont vraisemblablement dues à une mauvaise estimation du coefficient  $\beta$ .

### III - ETUDE DU COMPOSE La Ho O<sub>3</sub> (fig. 14)

La valeur de l'écart  $\Delta$  au maximum de  $C_s$  et la valeur de S/R traduisent une divergence avec la théorie pour la partie haute température de l'anomalie.

Nous avons tracé la courbe théorique d'une anomalie de type Schottky pour un écart  $\Delta = 13^\circ\text{K}$ . Si la

$C$  (J. mole<sup>-1</sup>.°K<sup>-1</sup>)

Fig. 13

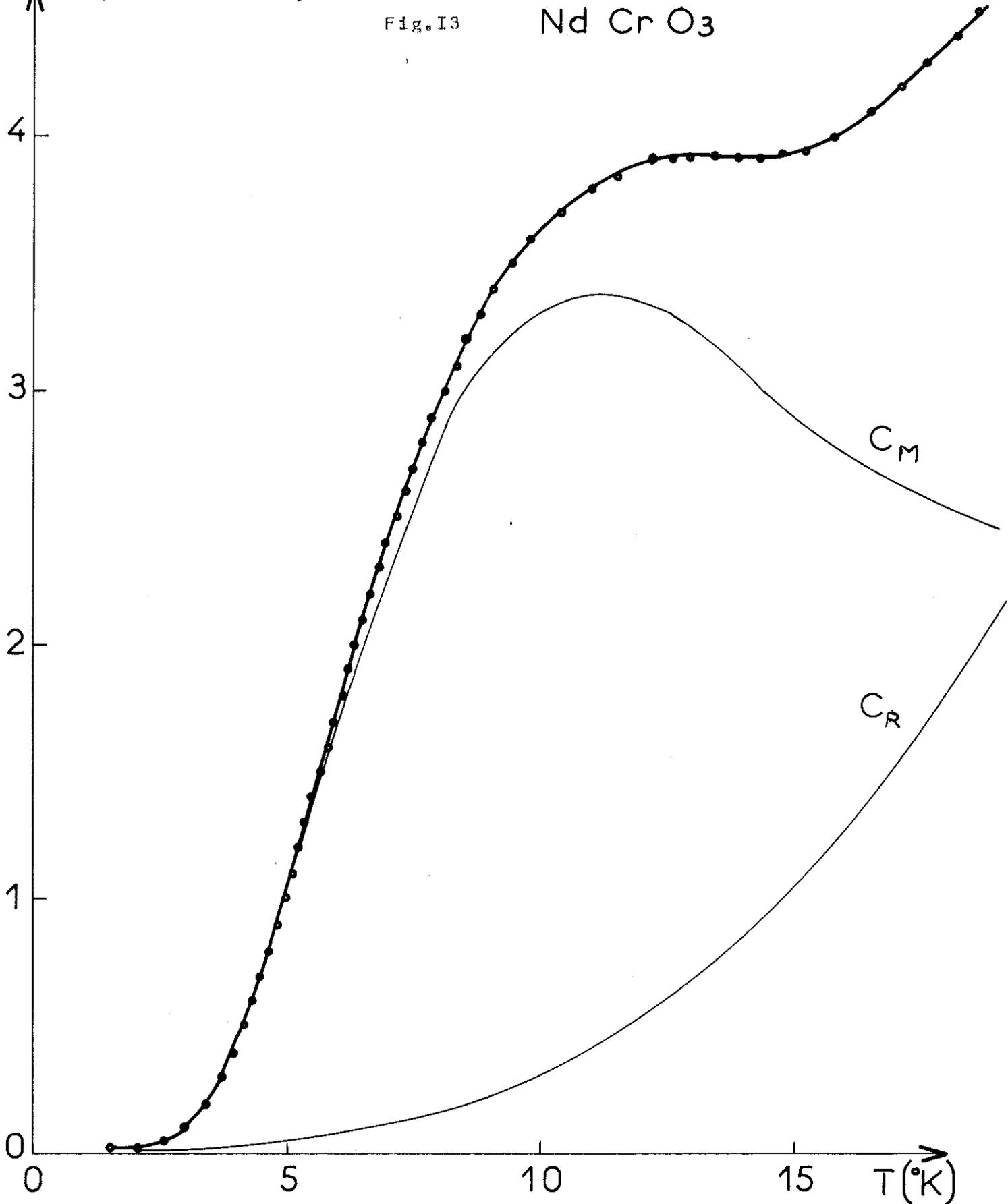
Nd Cr O<sub>3</sub>

4  
3  
2  
1  
0

$C_M$

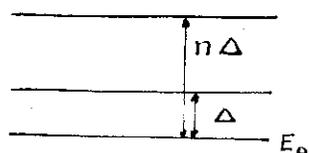
$C_R$

0 5 10 15 T (°K)



courbe expérimentale concorde avec la courbe théorique à basse température, il y a un grand écart à plus haute température.

Nous avons essayé d'évaluer l'influence d'un troisième niveau, assez haut placé, sur les deux niveaux primitifs.



entre le troisième niveau et le premier niveau étant  $n\Delta$  la fonction de partition du système s'écrit :

$$Z = e^{-\beta E_0} (1 + e^{-\beta\Delta} + e^{-\beta n\Delta})$$

$$\text{L'énergie } U = E_0 + \Delta \left( \frac{e^{-\beta\Delta} + ne^{-\beta n\Delta}}{1 + e^{-\beta\Delta} + e^{-\beta n\Delta}} \right)$$

$$\text{la chaleur spécifique } C = R \left( \frac{\Delta}{T} \right)^2 \left[ \frac{e^{-\Delta/T} + e^{-n\Delta/T} (n^2 + (n-1)^2 e^{-\Delta/T})}{(1 + e^{-\Delta/T} + e^{-n\Delta/T})^2} \right]$$

$$\text{en posant } x = \frac{\Delta}{T}$$

nous pouvons écrire :

$$C = R x^2 \left[ \frac{e^{-x} + n^2 e^{-nx} (1 + (n-1/n)^2 e^{-x})}{(1 + e^{-x} + e^{-nx})^2} \right]$$

En supposant  $n$  assez grand, nous pourrions faire les approximations suivantes :  $(n-1/n)^2 e^{-x} \ll 1$

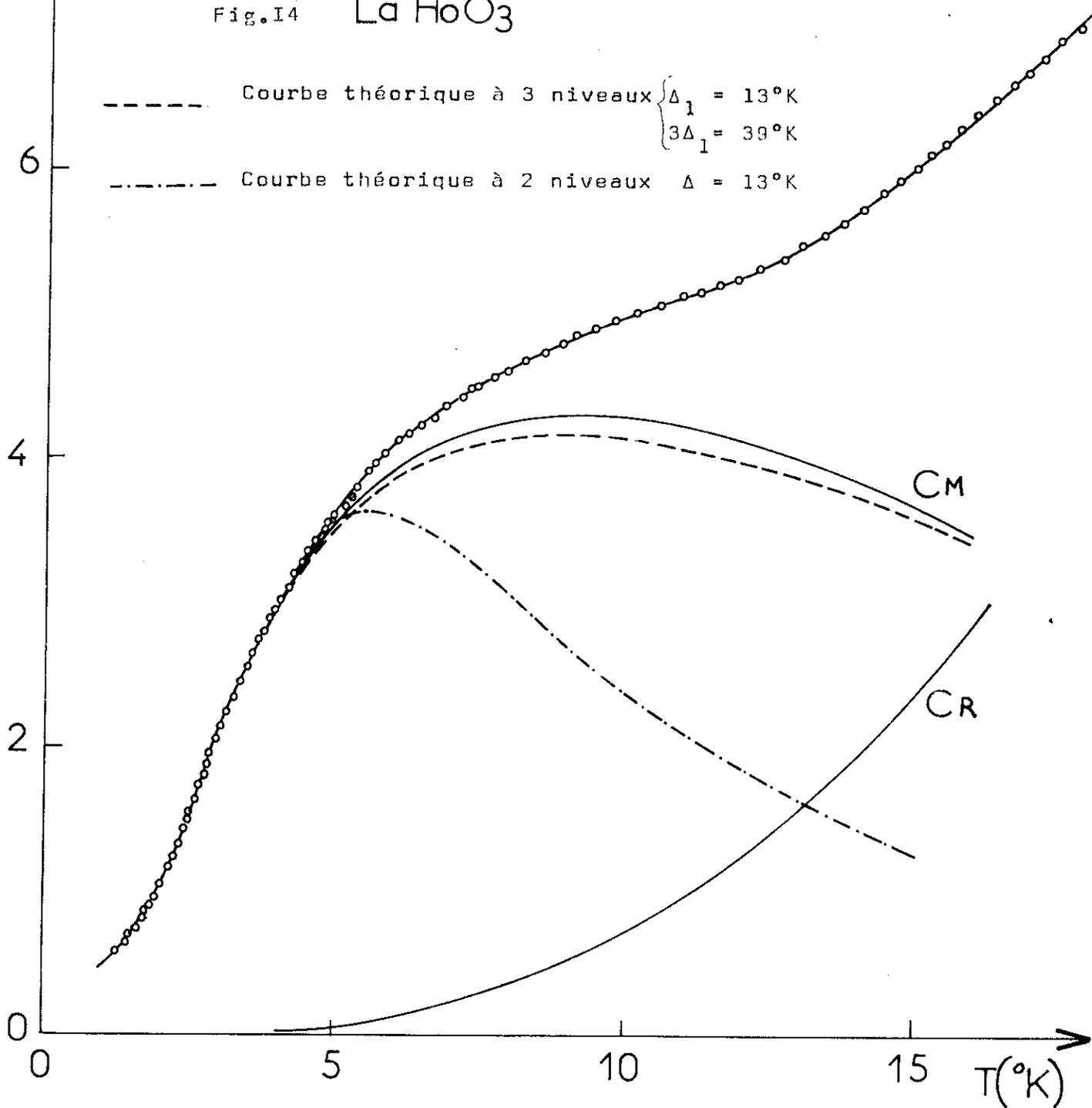
$$\text{et } e^{-nx} \ll e^{-x}$$

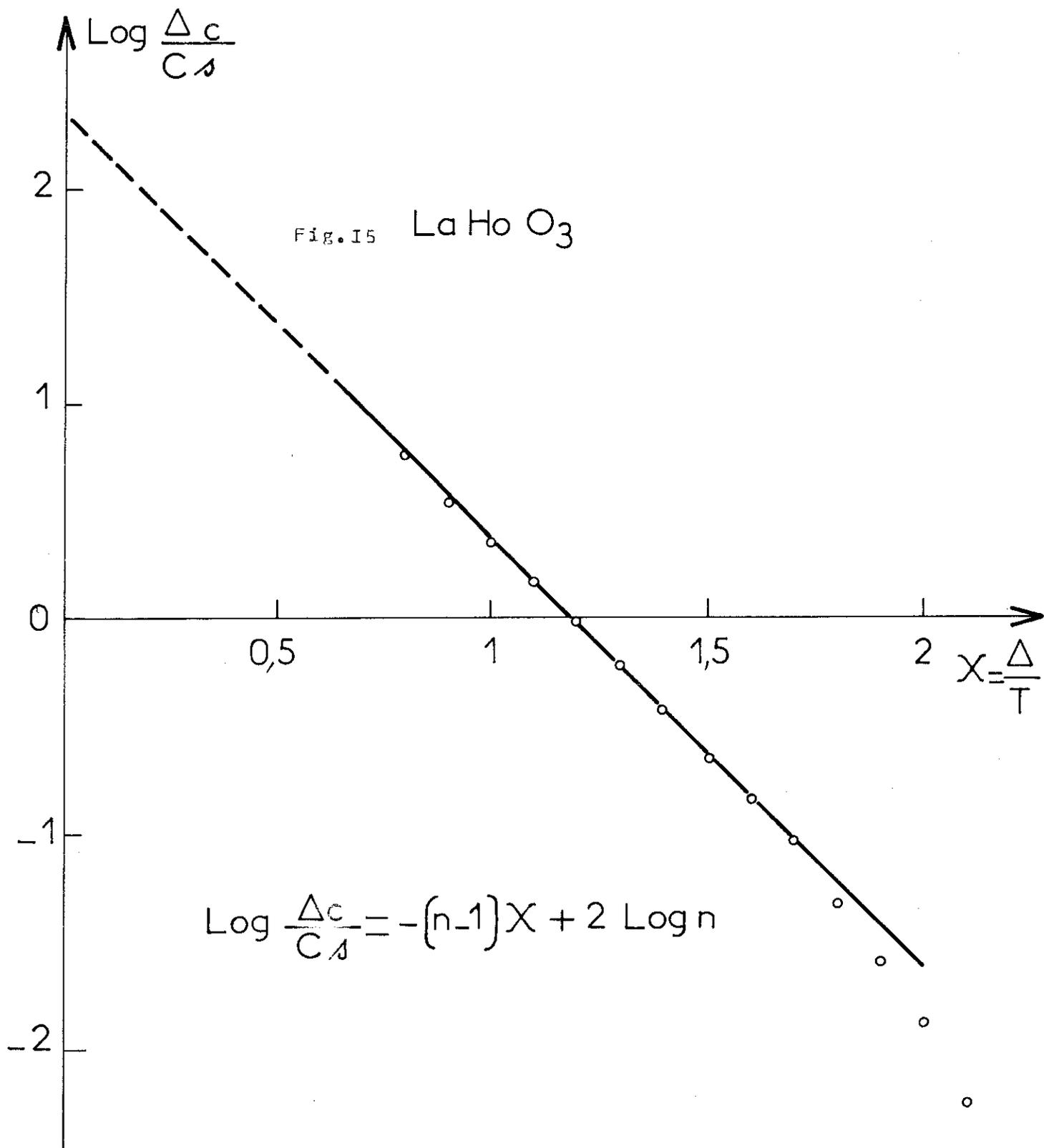
$$\text{Il vient : } C = \frac{R x^2 (e^{-x} + n^2 e^{-nx})}{(1 + e^{-x})^2}$$

$\uparrow c(\text{J.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$

Fig.I4 La HoO<sub>3</sub>

----- Courbe théorique à 3 niveaux  $\left\{ \begin{array}{l} \Delta_1 = 13^\circ\text{K} \\ 3\Delta_1 = 39^\circ\text{K} \end{array} \right.$   
-.-.-.-.- Courbe théorique à 2 niveaux  $\Delta = 13^\circ\text{K}$





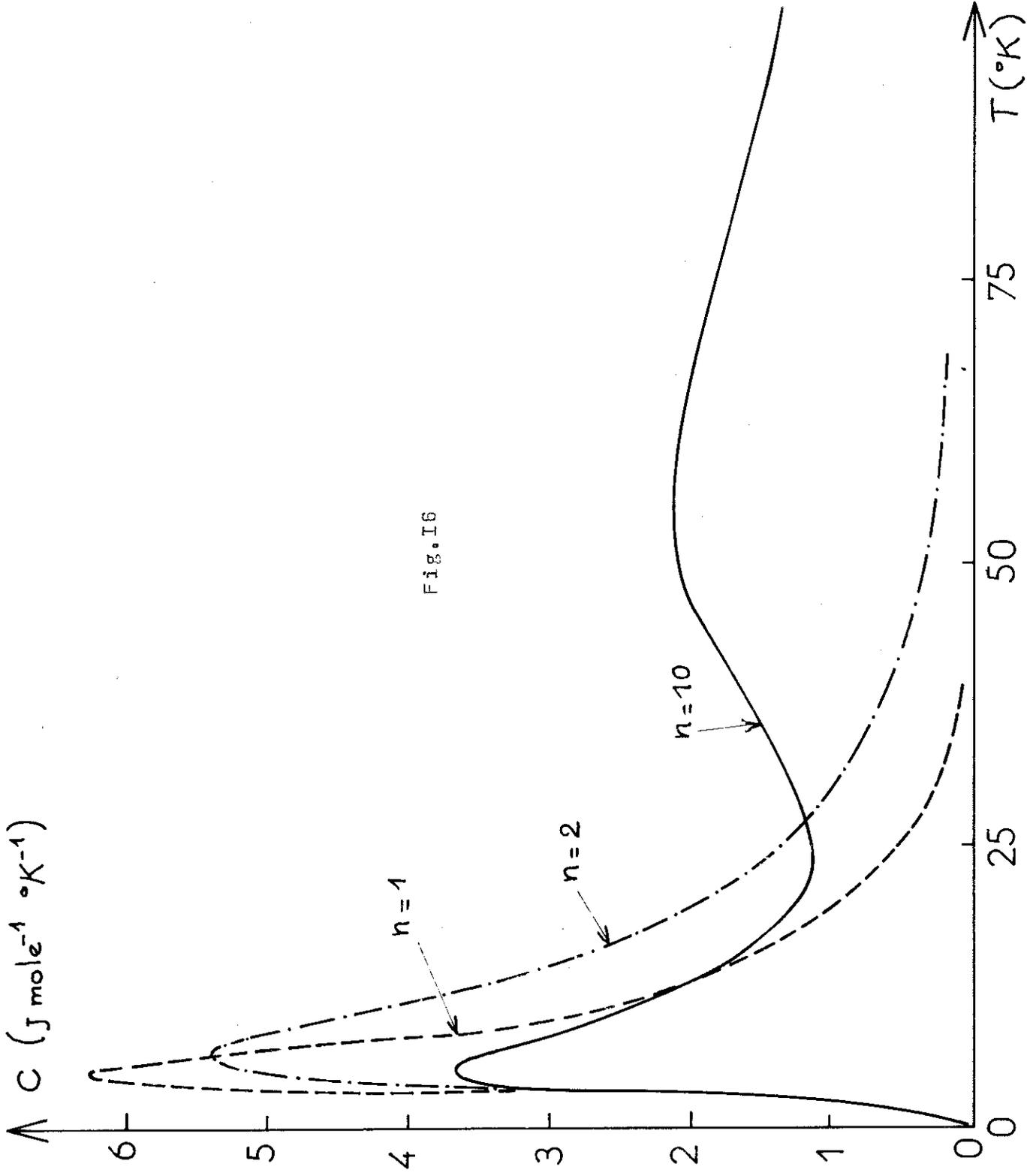


Fig. I6

$$\text{Soit } C = C_s [1 + n^2 e^{-(n-1)x}]$$

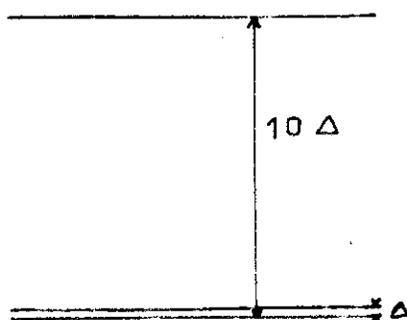
$$\text{et } \text{Log } \frac{\Delta C}{C_s} = -(n-1)x + 2 \text{Log} n$$

$\Delta C = C_{\text{exp}} - C_s$  est l'écart entre l'anomalie observée expérimentalement et l'anomalie Schottky à 2 niveaux calculée pour  $\Delta = 13^\circ\text{K}$ . En traçant  $\log \Delta C / C_s = f(x)$  nous devons avoir une droite de pente  $(n - 1)$  et d'ordonnée à l'origine  $2 \log n$  (fig. 15). Nous avons obtenu  $n = 3$ .

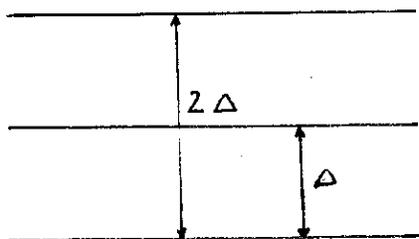
Sur la fig. 14 nous avons tracé la courbe avec variation de  $C = R \left[ \frac{\Delta}{T} \right]^2 \left( \frac{e^{-\Delta/T} + e^{-3\Delta/T} (9 + 4e^{-\Delta/T})}{(1 + e^{-\Delta/T} + e^{-3\Delta/T})^2} \right)$

Nous avons une assez bonne approche mathématique de la valeur de la chaleur spécifique trouvée expérimentalement. Il semble donc que dans le cas de  $\text{La Ho O}_3$ , la présence d'un troisième niveau à  $3\Delta = 40^\circ\text{K}$  du premier niveau influe assez fortement sur la forme de l'anomalie Schottky.

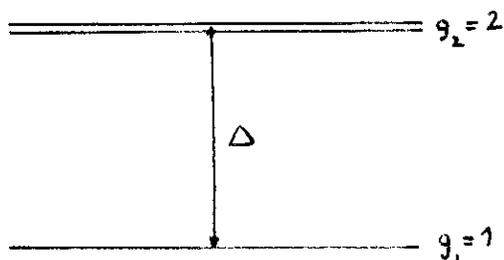
Nous avons étudié l'influence d'un 3e niveau sur la courbe  $C = f(T)$  dans 3 cas particuliers fig. 16.



1) le 3e niveau est très éloigné des 2 niveaux primitifs ( $n = 10$  par exemple). La présence du 3e niveau n'a pas d'influence sur l'anomalie de type Schottky à 2 niveaux pour  $T < 20^\circ\text{K}$  (cf.  $\text{Er Cr O}_3$ ,  $\text{Nd Cr O}_3$ ,  $\text{Tm Cr O}_3$ ,  $\text{Tm Fe O}_3$ ). Une deuxième anomalie due au 3e niveau apparaît vers  $T \approx 55^\circ\text{K}$ .



2) Les 3 niveaux sont également espacés ( $n = 2$ ). L'anomalie est de type Schottky à 3 niveaux de même dégénérescence. Le maximum de  $C$  est plus grand ( $C_m = 5,4 \text{ J}^\circ\text{K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ ) et légèrement déplacé vers les  $T$  croissant, que pour une anomalie Schottky à 2 niveaux de même dégénérescence.



3) Le 2e niveau est très proche du 3e ( $n = 1$ ). L'anomalie est de type Schottky à 2 niveaux de dégénérescence différente. Le maximum vaut  $C_m = 6,3 \text{ J}^\circ\text{K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$  à la température  $\frac{\Delta}{T_m} = 2,65$ .

#### IV - ANOMALIES DE TYPE $\lambda$

L'ordre du sous-réseau de terre rare se traduit au point de vue thermique par une anomalie de chaleur spécifique de type  $\lambda$ .

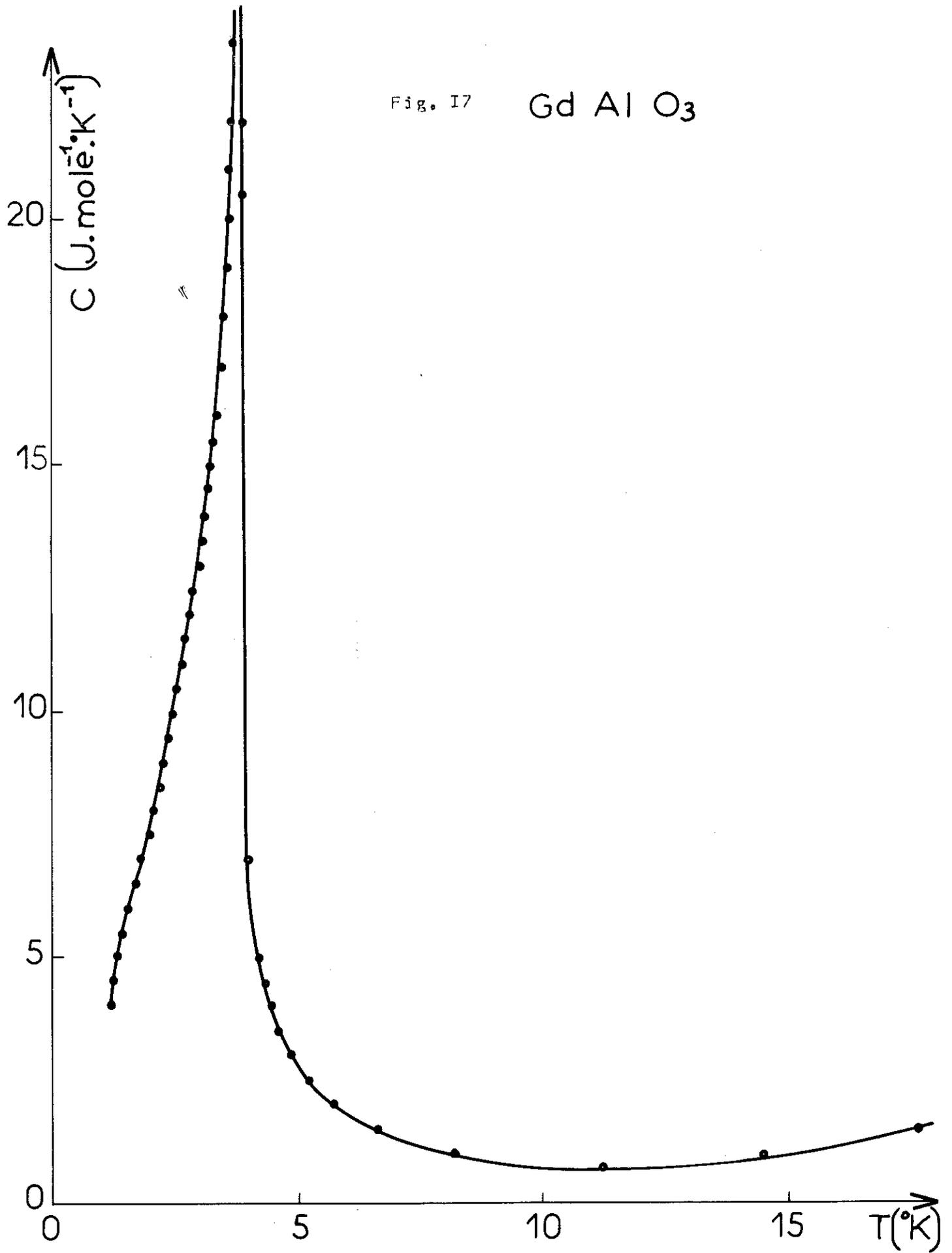
La partie haute température de ces anomalies est représentée par une loi en  $A/T^2$ . Comme pour les anomalies de type Schottky, nous pourrions, par une analyse haute température de l'anomalie expérimentale observée, en déduire la contribution du réseau par la détermination du coefficient  $\beta$  :

$$C = \frac{A}{T^2} + \beta T^3$$

L'énergie magnétique peut être déterminée en évaluant l'aire sur la courbe  $C = f(T)$ . De même l'aire sous la courbe  $C/T = f(T)$  permet de trouver l'entropie magnétique.

Fig. 17

Gd Al O<sub>3</sub>



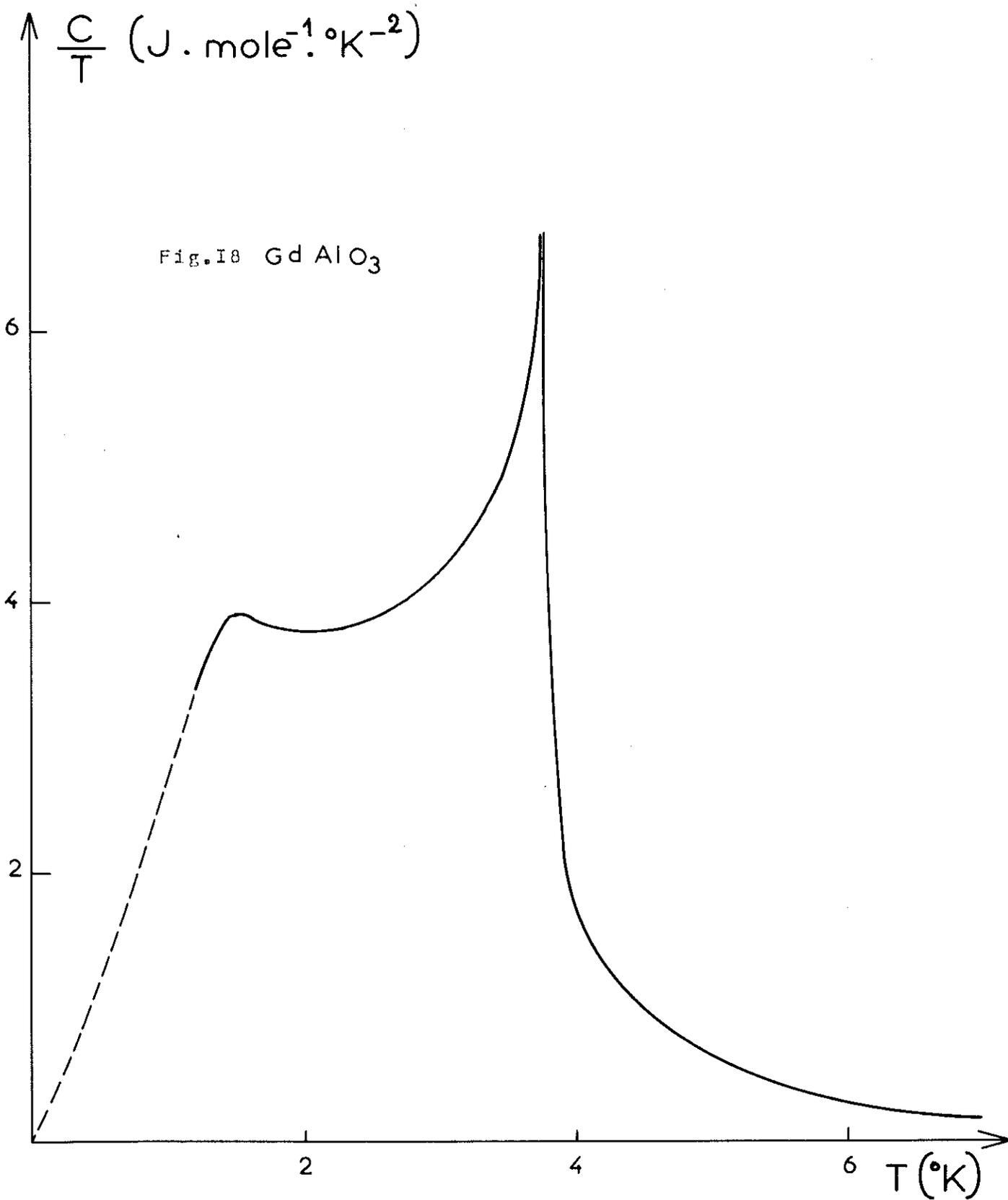


Fig. I8 Gd AlO<sub>3</sub>

Courbe  $C/T = f(T)$  pour GdAlO<sub>3</sub>

a) Gd Al O<sub>3</sub> (fig. 17)

La contribution due au réseau donne un coefficient  $\beta = 0,234 \text{ mJoule } ^\circ\text{K}^{-4} \text{ mole}^{-1}$ .

Température de Debye :  $\theta_D = 346^\circ\text{K}$ .

Nous résumons dans le tableau ci-dessous les différents résultats obtenus.

$T_N$ °K	$\frac{S(\infty) - S(T_N)}{R}$	$\frac{S(T_N)}{R}$	$\frac{S(\infty) - S(0)}{R}$	$\frac{E(\infty) - E(T_N)}{RT_N}$	$\frac{E(T_N) - (E_0)}{RT_N}$	$\frac{E(\infty) - E(0)}{RT_N}$
3,83	0,322	1,568	1,89	0,465	0,935	1,4

L'ion Gd<sup>3+</sup> est dans l'état S<sub>7/2</sub>.

L'entropie théorique vaut  $S/R = \log 8 = 2,04$ . L'entropie magnétique trouvée expérimentalement est voisine de  $R \log 8$  avec 7 % d'erreur. On note (fig. 18) la grande contribution à l'entropie de la bosse observée sur la courbe  $C = f(T)$  à basse température.

Pour évaluer l'entropie dans Gd Al O<sub>3</sub>, on ne doit pas chercher à séparer l'anomalie thermique vers 1°K et une anomalie  $\lambda$  vers 3,8°K. C'est l'ensemble de l'anomalie qui fournit  $\Delta S = R \log 8$ . Analogie : anomalies observées dans Yb Fe O<sub>3</sub>, Tb Fe O<sub>3</sub>, ou Er As et Er Sb<sup>(37)</sup>.

b) Gd Fe O<sub>3</sub> (fig. 19)

L'étude de Gd Fe O<sub>3</sub> a été reprise après celles effectuées par Peyrard et Pataud.

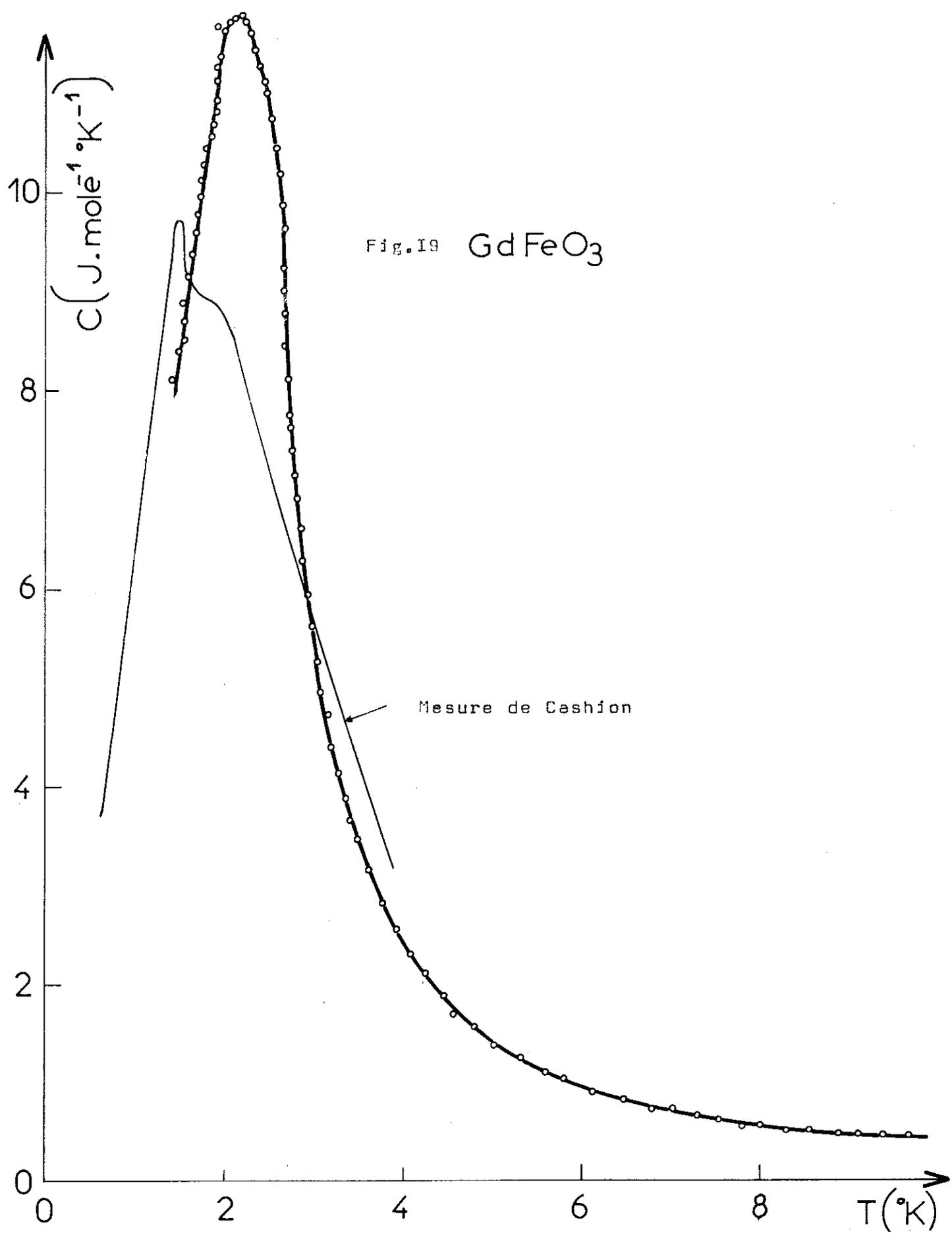


Fig. 19  $\text{GdFeO}_3$

Mesure de Cashion

Nos mesures ont confirmé leurs résultats. Par sa forme arrondie au maximum, l'anomalie est difficilement identifiable à une anomalie de type  $\lambda$ . Elle ne peut être non plus une anomalie de type Schottky à 8 niveaux, dont le maximum théorique est très inférieur ( $C_{sm} \approx 7,6 \text{ J}^\circ\text{K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ ) au maximum que nous avons observé  $C_m = 11,72 \text{ J}^\circ\text{K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ . Nous avons cependant analysé cette anomalie comme étant de type  $\lambda$  et donnons ci-dessous les principaux résultats.

$\beta$ $\text{mJ}^\circ\text{K}^{-1}$	$\theta_D$ °K	$T_N$ °K	$\frac{S(\infty) - S(T_N)}{R}$	$\frac{S(T_N)}{R}$	$\frac{S(\infty) - S(0)}{R}$	$\frac{E(\infty) - E(T_N)}{RT_N}$	$\frac{E(T_N) - E(0)}{RT_N}$	$\frac{E(\infty) - E(0)}{RT_N}$
0,282	326	2,2	0,55	1,1	1,65	1,38	0,67	2,05

L'erreur relative de l'entropie calculée par rapport à l'entropie théorique est égale à 20 %.

c) Tb Mn O<sub>3</sub> (fig. 20)

Nous avons observé 2 anomalies :

- une première anomalie à 6,8°K
- une deuxième anomalie à 26°K.

Nous avons pu faire une étude quantitative de la lère anomalie, car la loi en  $\beta T^3$  représente assez fidèlement la contribution due au réseau à basse température.

La 2e anomalie n'a pu être étudiée car nous n'avons pu évaluer la contribution due au réseau pour  $T > 15^\circ\text{K}$ . La lère anomalie est de type  $\lambda$ . Elle est vraisemblablement élargie par suite de la mauvaise conduction thermique de l'échantillon. Nous résumons les résultats relatifs à la lère anomalie dans le tableau ci-dessous.

$C \text{ (J.mole}^{-1}.\text{°K}^{-1}\text{)}$

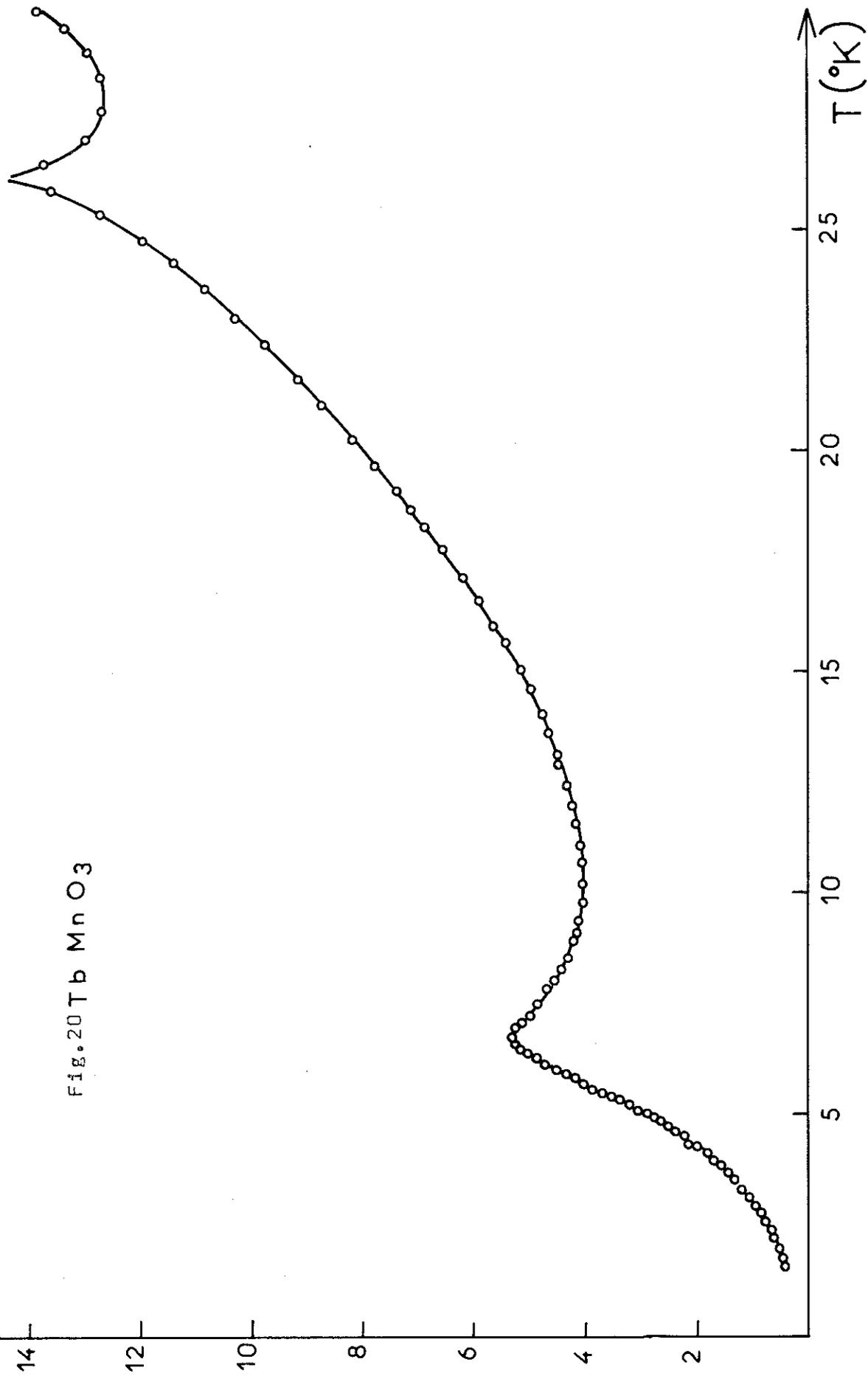


FIG. 20 Tb Mn O<sub>3</sub>

$\beta$ $\text{mJ}^\circ\text{K}^{-4}\text{m}^{-1}$	$\theta_0$ $^\circ\text{K}$	$T_N$ $^\circ\text{K}$	$\frac{S(\infty) - S(T_N)}{R}$	$\frac{S(T_N)}{R}$	$\frac{S(\infty) - S(0)}{R}$	$\frac{E(\infty) - E(T_N)}{RT_N}$	$\frac{E(T_N) - E(0)}{RT_N}$	$\frac{E(\infty) - E(0)}{RT_N}$
1,1	207	6,8	0,481	0,149	0,610	0,474	0,212	0,686

C H A P I T R E   I V  
=====

INTERPRETATION THEORIQUE

I ETUDE DES DIFFERENTS COMPOSES

A/ La Ho O<sub>3</sub> : Dans ce composé, le champ cristallin décompose le multiplet fondamental de l'ion Ho<sup>3+</sup> en singulets (ion pair n = 10). L'anomalie thermique observée comme tenu de l'influence du 3e singulet, peut être considérée comme une anomalie Schottky à 2 niveaux. L'écart  $\Delta_{12} = 13^\circ\text{K}$  montre que les deux singulets fondamentaux sont bien seuls peuplés à basse température ( $T < 10^\circ\text{K}$ ). Cependant l'écart  $\Delta_{23} = 26^\circ\text{K}$  perturbe sensiblement la forme de l'anomalie pour  $T > 10^\circ\text{K}$ . Quand T augmente le 3e niveau commence à se peupler avant que le 2e ne soit entièrement peuplé.

Comparaison avec La Er O<sub>3</sub> <sup>(3)</sup> : Er<sup>3+</sup> est un ion de Kramers, son multiplet fondamental est décomposé en doublet par le champ cristallin et un ordre magnétique s'établit à 2,4°K.

Au contraire, dans La Ho O<sub>3</sub> l'écart  $\Delta_{12}$  entre les 2 singulets fondamentaux est supérieur à l'énergie d'interaction magnétique entre les ions Ho<sup>3+</sup> ( $\Delta \approx 5^\circ\text{K}$ ) l'ordre magnétique n'est pas possible. Cependant la susceptibilité des 2 singulets n'est pas négligeable car une étude par diffraction neutronique a montré qu'on pouvait induire un ordre ferro-magnétique non colinéaire <sup>(13)</sup>.

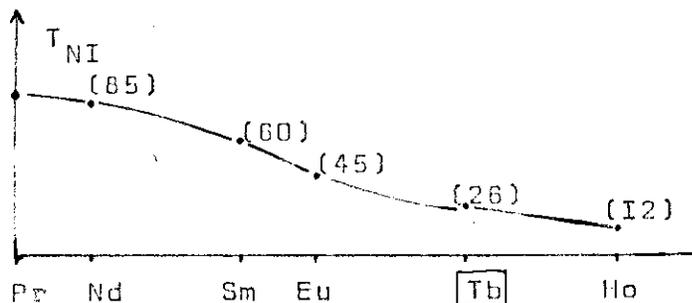
Les propriétés magnétiques de  $\text{HoAlO}_3$ <sup>(17)</sup> et  $\text{LaHoO}_3$  sont analogues. Anomalie de type Schottky, pas d'ordre magnétique coopératif ; à basse température, condensation dans le singulet fondamental non magnétique. Vraisemblablement la susceptibilité  $\chi(T)$  devient constante à basse température.

B/  $\text{TbMnO}_3$  : D'après C. VEYRET<sup>(18)</sup> les sous réseaux de Manganèse et de Terbium s'ordonnent antiferromagnétiquement vers 26°K, et entre 4° et 13°K respectivement. Ces deux résultats ont été confirmés par diffraction neutronique par Me Quèzel<sup>(19)</sup>. Les deux sous réseaux sont peu couplés et s'ordonnent indépendamment donnant lieu à des anomalies de chaleur spécifique (Cf chromites et Ferrites de Tb et Dy).

L'anomalie à  $T_{N2} = 6,8^\circ\text{K}$  due à l'ordre du sous réseau de terre rare a un maximum  $C_M = 3,67 \text{ JM}^{-1}\text{K}$ . Malgré sa forme arrondie, vraisemblablement due à la mauvaise conduction thermique de l'échantillon, il s'agit donc d'une anomalie de type  $\lambda$ . La variation correspondante de l'entropie  $\frac{\Delta S}{R}$  voisine de  $\log 2$  montre qu'à basse température seuls sont peuplés les 2 singulets fondamentaux formant un pseudo-doublet accidentel issu du multiplet des ions  $\text{Tb}^{3+}$ . Nous avons donc un spin effectif  $S' = 1/2$ . On note un comportement analogue dans  $\text{TbFeO}_3$  et  $\text{TbAlO}_3$  pour l'orientation magnétique du sous-réseau de Terbium (Anomalie  $\lambda$ ).

La deuxième anomalie  $\lambda$  située à  $T_{N1} = 26^\circ\text{K}$  indique la température de Néel du sous réseau de Manganèse.

Nous voyons sur le schéma ci-dessous que cette valeur est en bon accord avec les résultats trouvés pour les autres manganites de types perovskites.<sup>(13)</sup>



C/ Ho Fe O<sub>3</sub> ; (fig 21) Le composé a été étudié par Peyrard entre 1°K et 20°K<sup>(20)</sup>. Nous avons cherché à voir si la réorientation  $G_x \rightarrow G_z$  des moments du fer ( $T_R \sim 45^\circ K$ ) s'accompagnait d'une anomalie thermique comme celles observées dans Tb Fe O<sub>3</sub> et Yb Fe O<sub>3</sub>.

Aucune anomalie n'a été observée ; En effet dans la réorientation seule varie l'entropie de la terre rare (le degré d'ordre du sous-réseau de fer ne variant pas sensiblement :

$$\frac{\Delta S}{R} = \frac{\Delta_x^2 - \Delta_z^2}{8(kT_R)^2} = \frac{K_i}{kT_R}$$

La valeur  $\Delta_x = 2\mu_x H_x$  est fournie par l'écart des 2 niveaux de l'anomalie Schottky observée à basse température (phase  $G_z$  du fer)  $\Delta_x = 8^\circ K$ . La valeur de  $\Delta_z = 2\mu_z H_z$  donnée par Tréves<sup>(21)</sup> :  $H_z = 900$  Oe.

$$\mu_z = 10 \mu_B$$

$$\text{et } \Delta_z = 1,6^\circ K$$

$\frac{\Delta S}{R} = 0,002$  ce qui est très petit en comparaison de la contribution due au réseau. En effet la variation d'entropie expérimentale entre 40°K et 50°K est

$$\frac{S(50^\circ K) - S(40^\circ K)}{R} = 0,45$$

Plus généralement,  $\Delta S$  est faible dans les transitions displacives,<sup>(22)</sup> alors que dans les transitions ordre-désordre,  $\Delta S \geq R \log 2$ .

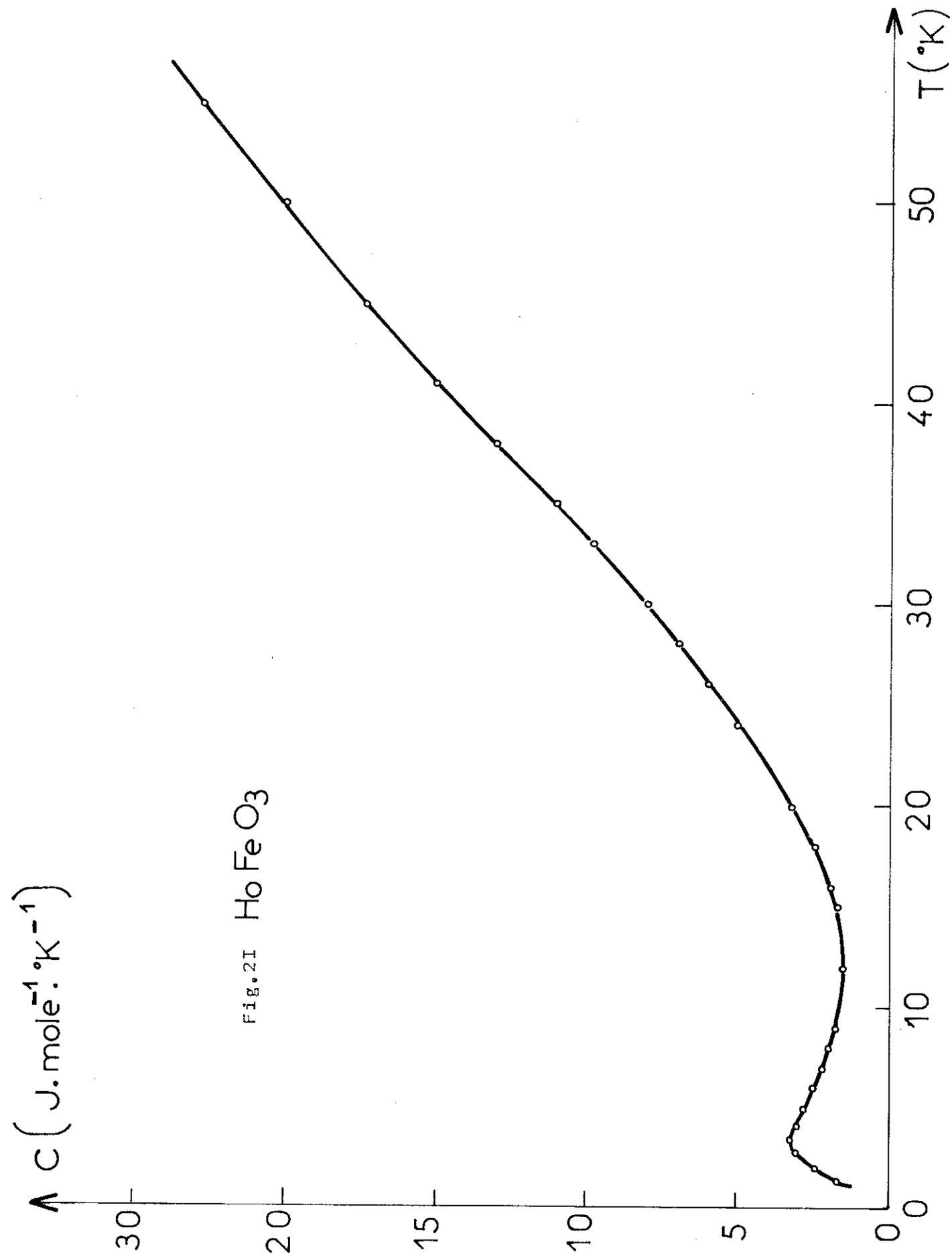


Fig. 21  $\text{HoFeO}_3$

D/  $Tm Fe O_3$ ,  $Tm Cr O_3$  : Les caractéristiques de ces composés observées par Mareschal et Sivardière sont les suivantes :

$$T_R \approx 100^\circ K \quad T_{N1} \approx 630^\circ K$$

$Tm Fe O_3$	Fe	Gz	Gx
	Tm	Fx	Fz

$Tm Cr O_3$	Cr	Gx	Gz
	Tm	Fz	Fx

$$4,2 < T_P < 50^\circ K$$

$$T_{N1} = 124^\circ K$$

Les anomalies Schottky à 2 niveaux observées fournissent l'énergie d'interaction  $\Delta = 2\mu H$  entre les 2 sous-réseaux.

$$\Delta_x = 2\mu_x H_x \text{ pour } Tm Fe O_3 \text{ (phase } G_z f_x)$$

$$\Delta_z = 2\mu_z H_z \text{ pour } Tm Cr O_3 \text{ (phase } G_x f_z)$$

Ces valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues par Pataud<sup>(11)</sup> à partir de l'analyse basse température seule et par Malozemoff et White<sup>(23)</sup> d'après des mesures d'absorption optique. Ce résultat justifie les approximations utilisées dans l'exploitation de l'anomalie Schottky : on a négligé la contribution des pseudo-doublets excités et des ondes de spin du sous-réseau de fer ou chrome.

Dans  $Tm Fe O_3$ ,  $H_z \simeq 6000$  oe (21) et  $\mu_z \simeq 4 \mu_B$  d'où  
 $\Delta z \simeq 5^\circ K$ .

De la température de compensation  $\theta_c \simeq 20^\circ K$  (24)  
 on peut calculer  $\mu_x = 0,5 \mu_B$

Si  $\Delta x = 2 \mu_x H_x = 26^\circ K$ ;  $H_x > 250$  Koe. Cette valeur  
 est beaucoup trop grande.

Nous avons donc écarté l'idée d'un doublet  
 accidentel (23)(25) et supposé un écart  $\delta$  entre les 2  
 singulets assez grand (en l'absence d'énergie d'échange  
 Fe-Tm) pour intervenir d'une façon non négligeable  
 dans la valeur  $\Delta x$  mesurée. La même difficulté se présente  
 pour  $Pr Fe O_3$  et  $Pr Cr O_3$ ; elle serait levée si on  
 connaissait  $\Delta z$  (phase Gx)  $\Delta z \simeq 5^\circ K$  si  $\delta = 0$



Dans le modèle ci-contre, à 2 niveaux splittés  
 par le champ  $H_x$ , l'hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \mu_x H_x$$

et l'énergie mesurée vaut en fait :

$$\Delta'_x = \sqrt{\delta^2 + 4\mu_x^2 H_x^2}$$

Comme  $T_R = \frac{\Delta_x^2 - \Delta_z^2}{8K} \simeq 100^\circ K$  nous avons  $\Delta x = 2\mu_x H_x \simeq 12^\circ K$   
 soit :  $\delta = 20^\circ K$

Dans le composé  $Tm Cr O_3$   $\Delta z = 28^\circ K$  d'où le champ de  
 couplage Tm—Cr :  $H_z = 35$  Koe.

Mareschal (26) a montré l'existence d'une reorientation  
 $G_z \rightarrow G_x$  pour  $4,2 < T_R < 50^\circ K$ , mais nous n'avons observé  
 aucune anomalie thermique dans cette zone de température.

E/ Etude des ortho chromites ErCrO<sub>3</sub> et NdCrO<sub>3</sub>

Modèle pour la réorientation Gx→Gy des moments du chrome.

Dans ces composés apparaît vers 10°K environ, un ordre Cz de la terre rare couplé avec la composante y du mode Gy du chrome.

Cr	Gy	Gx
Er	Cz	Fz

$$T_R = 10^\circ\text{K}$$

$$TN_1 = 130^\circ\text{K}$$

Cr	Gy	Gx
Nd	Cz	Fz

$$T_R > 10^\circ\text{K}$$

$$TN_1 = 210^\circ\text{K}$$

Les mesures de chaleurs spécifiques montrent que le mode Cz n'est pas coopératif mais induit par le champ dû aux moments du chrome.

ErCrO<sub>3</sub> : La température de reorientation étant située vers 10°K<sup>(27)</sup> l'analyse pour basse température et haute température de l'anomalie permet d'évaluer le couplage B-T dans les phases Gy ( $\Delta'_z = 2\mu\text{Hz}$ ) et Gx ( $\Delta_z = 2\mu\text{Hz}$ ) en bon accord avec des mesures d'absorption optique, d'effet

Mossbauer (28) à (31) et les mesures magnétiques (27) :

$\langle \mu_z \rangle = 3\mu_B$  à 20°K d'où  $\Delta z = 12^\circ\text{K}$  et  $H_z = 10.000 \text{ Oe}$ .  
La direction de facile aimantation de T est l'axe z.

Le champ H créé par le chrome sur les atomes de terre rare est pour des raisons de symétrie, toujours dirigé suivant l'axe z.

Soit  $\theta$  l'angle que fait le mode G du chrome avec l'axe x pendant la réorientation.

Dans la phase Gx ( $\theta = 0$ ), les moments de T sont suivant le mode Fz ; dans une approximation haute température nous avons en différentiant les moments 1 et 2, 3 et 4 :

$$\langle \mu_{12} \rangle = \frac{\mu^2 H_z}{kT} \quad \langle \mu_{34} \rangle = \frac{\mu^2 H_z}{kT}$$

Dans la phase Gy ( $\theta = \pi/2$ ), les moments de T sont suivant le mode Cz correspondant au retournement des moments 3 et 4 d'où :

$$\langle \mu_{12} \rangle = \frac{\mu^2 H'_z}{kT} \quad \langle \mu_{34} \rangle = -\frac{\mu^2 H'_z}{kT}$$

$H_z$  et  $H'_z$  étant les champs créés par le chrome dans les modes Gx et Gy.

Pendant la réorientation, une expression plausible de la valeur moyenne des moments sera :

$$\langle \mu_{12} \rangle = \frac{\mu^2}{kT} (H_z \cos \theta + H'_z \sin \theta) = \frac{\mu^2}{kT} H_{12}$$

$$\langle \mu_{34} \rangle = \frac{\mu^2}{kT} (H_z \cos \theta + H'_z \sin \theta) = \frac{\mu^2}{kT} H_{34}$$

L'énergie magnétique U sera :

$$U = -\frac{1}{2} \{ \langle \mu_{12} \rangle H_{12} + \langle \mu_{34} \rangle H_{34} \}$$

L'entropie pour un spin fictif  $S = 1/2$  de moment  $\mu$  à la température  $T$  dans une approximation haute température a pour expression :

$$S = R \log 2 - \frac{1}{2} R \left[ \frac{\mu H}{RT} \right]^2$$

ou

$$S = R \log 2 - \frac{1}{2} k \left[ \frac{\langle \mu \rangle}{\mu} \right]^2$$

$$\text{Soit : } S = k \log 2 - \frac{1}{4} k \left[ \frac{\mu^2 H_{13}^2}{(kT)^2} + \frac{\mu^2 H_{34}^2}{k^2 T^2} \right]$$

Si  $E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta$  est l'énergie d'anisotropie du chrome, l'énergie libre  $F = U - TS$  s'écrit :

$$F = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - \frac{\Delta_z^2 \cos^2 \theta}{8kT} - \frac{\Delta_z'^2 \sin^4 \theta}{8kT} - kT \log 2$$

$$\text{où } \Delta_z = 2 \mu H_z \quad (\text{phase } G_x)$$

$$\Delta_z' = 2 \mu H_z' \quad (\text{phase } G_y)$$

L'équation  $\frac{\partial F}{\partial \theta} = 0$  admet 3 solutions

$$\theta = 0 \quad (T > T_1) \quad \text{avec } kT_1 = \frac{\Delta_z'^2 - \Delta_z^2}{8K_1} \quad \text{phase } G_x \text{ stable}$$

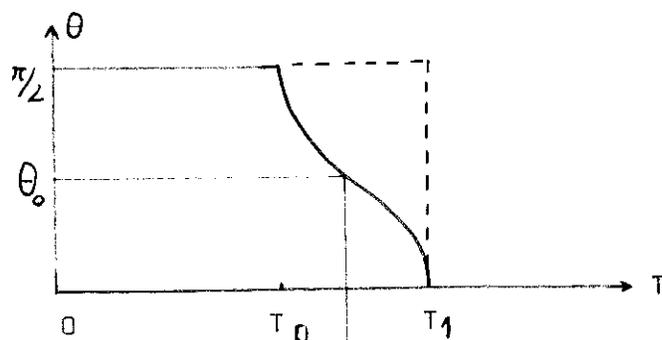
$$\theta = \pi/2 \quad (T < T_0) \quad \text{avec } kT_0 = \frac{\Delta_z'^2 - \Delta_z^2}{8(K_1 + 2K_2)} \quad \text{phase } G_y \text{ stable}$$

$$0 < \theta < \pi/2 \quad (T_0 < T < T_1) \quad \sin^2 \theta = \frac{\frac{\Delta_z'^2 - \Delta_z^2}{8kT} - K_1}{2K_2}$$

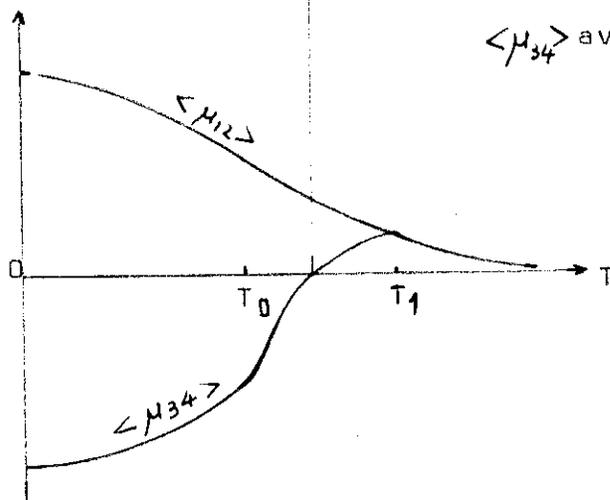
rotation continue de  $G_x \rightarrow G_y$

En première approximation nous pouvons supposer  $K_2 \simeq 0$ .  
On définit une température de réorientation  $T_R$  :

$$T_0 \sim T_1 = T_R : kT_R = \frac{\Delta_z'^2 - \Delta_z^2}{8K_1}$$



Variation de  $\theta$  et de  $\langle \mu_{12} \rangle$ ,  
 $\langle \mu_{34} \rangle$  avec la température.



Application à  $\text{Er Cr O}_3$  : La température  $T_R$  étant égale à  $10^\circ\text{K}$  pour  $\text{Er Cr O}_3$  (Bertaut et Mareschal avaient trouvé  $T_R \approx 18^\circ\text{K}$  par diffraction neutronique, mais il semble cependant que  $T_R$  soit la même sur cristal et sur poudres contrairement au cas de  $\text{Tb Fe O}_3$ ), la mesure de chaleur spécifique permet de déterminer  $\Delta z' = 13,6^\circ\text{K}$   
 $\Delta z = 12,5^\circ\text{K}$

d'où  $K_1 \approx 0,35^\circ\text{K}$ .

Les différences d'énergie et d'entropie entre les 2 phases sont :

$$\Delta U = -K_1 \quad \frac{\Delta S}{R} = \frac{K_1}{RT_R} \quad 0,035$$

- La faible valeur de  $\frac{\Delta S}{R}$  explique l'absence d'anomalie visible vers  $T_R$ . Dans  $\text{Ho Fe O}_3$  les énergies  $\Delta x$  et  $\Delta z$  sont très différentes mais  $T_R$  est élevé d'où  $\frac{\Delta S}{R}$  est très faible.

- l'ordre Cz s'établit pour  $\langle \mu_{34} \rangle$  soit  $H_{34} = 0$ , nous déduisons la valeur de  $\theta_0$  :  $T_9 \theta_0 = \frac{H'_z}{H_z} = \frac{\Delta'_z}{\Delta_z} \approx 1,1$

et  $\theta_0 = 50^\circ$  ; il semble que la réorientation des moments du chrome de  $G_x \rightarrow G_{xy}$  observée par Mareschal avec un angle de  $55^\circ$  ne soit pas favorisée et qu'en fait la rotation s'effectue jusqu'à l'établissement du mode  $G_y$  <sup>(29)</sup>.

Remarque : Dans la phase  $G_x$ , le couplage Cr-Er est ferrimagnétique. Mais  $\theta_c > T_N$ , donc on n'observe pas de température de compensation.

#### Application à Nd Cr O<sub>3</sub>

La valeur du champ  $H'_z$  dans la phase  $G_y$  (basse température) vaudra :  $\Delta'_z = 2\mu H'_z = 27^\circ K \Rightarrow H'_z \sim 100 K\alpha$

La courbe d'aimantation de Nd Cr O<sub>3</sub> en champ nul <sup>(9)</sup> (fig. 22) permet d'évaluer la valeur de  $\Delta_z$  dans la phase  $G_x$ .

Pour  $T \approx T_R = 35^\circ K$  l'aimantation vaut  $0,3 \mu_B = \mu_z \frac{\Delta_z}{2T_R}$

d'où  $\Delta_z \approx 12^\circ K$ .

D'autre part à la température de compensation  $\theta_c \approx 90^\circ K$  l'aimantation est due au faible ferromagnétisme du chrome  $f_z$  associé au mode  $G_x$  : En supposant  $f_z \approx 0,05 \mu_B$  nous aurons  $f_z = \frac{\mu_z \Delta_z}{2\theta_c}$  et  $\Delta_z \approx 8^\circ K$

Le calcul de  $K_1$  déduit de ces résultats donne une valeur  $K_1 \approx 2^\circ K$  (fort). En fait à  $\theta_c = 90^\circ K$  le blocage du moment  $\mu_{Nd}$  par le champ cristallin doit diminuer et on a certainement  $\mu_z > 1,3 \mu_B$ . La variation d'entropie résultante  $\frac{\Delta S}{R} \approx 0,06$  est faible à cause de la valeur élevée de  $T_R$  ; vraisemblablement, la réorientation n'est pas visible sur la courbe de chaleur spécifique.

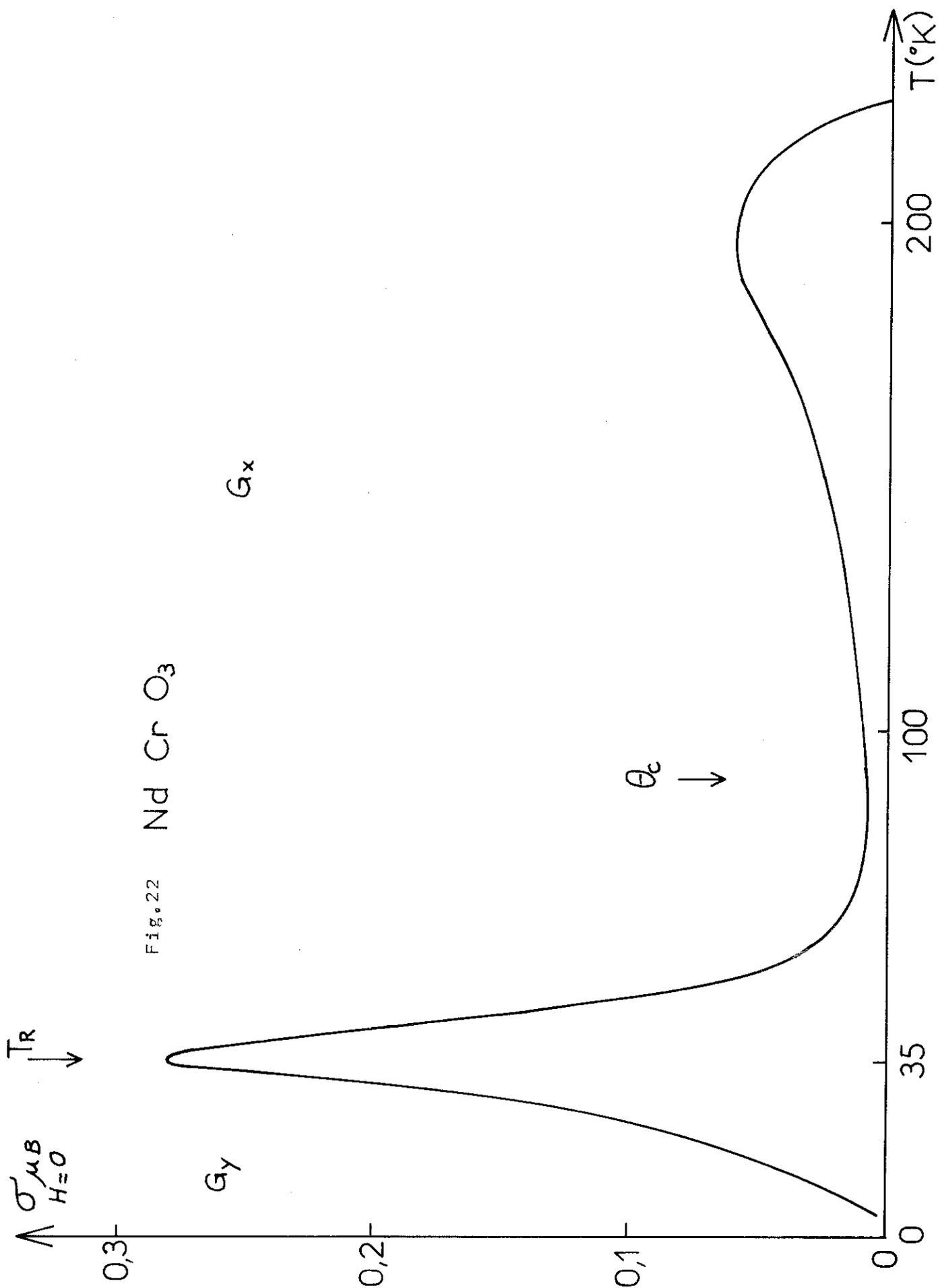


FIG. 22  $\text{NdCrO}_3$

f/ Gd Al O<sub>3</sub> : Nos résultats précisent ceux de Cashion (32). L'anomalie de type  $\lambda$  observée caractérise l'établissement d'un ordre antiferromagnétique (Gy) du sous réseau de Gadolinium. La valeur de  $T_N = 3,85^\circ\text{K}$  est en bon accord avec les mesures magnétique (8). L'entropie est  $\Delta S \simeq R \log 8$ , l'état fondamental de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  étant  $S = 7/2$ , non affecté par le champ cristallin au 1er ordre. La bosse de la partie Basse Température a été également observée dans  $\text{Gd Cr O}_3$  (Peyrard et Wells). Elle est vraisemblablement due au champ cristallin. Cashion a émis l'hypothèse suivant laquelle la structure magnétique de  $\text{Gd Al O}_3$  est Gy Ax et non Gy à cause du champ cristallin.

Gd Fe O<sub>3</sub> : L'anomalie observée n'est ni du type  $\lambda$  ni du type Schottky, nous avons vérifié, en utilisant les résultats de Pataud à l'hélium 3 que  $\Delta S \simeq R \log 8$ . Cependant les résultats de Cashion et al (33) sont très différents des nôtres. De plus la valeur du champ créé par le fer sur Gd est en désaccord flagrant avec la valeur déduite des mesures magnétiques. Très vraisemblablement, les 2 composés étudiés à Grenoble et Oxford sont différents. L'ordre coopératif du sous réseau de gadolinium est possible. Si nous prenons l'exemple de  $\text{Gd Cr O}_3$ , à la température de compensation  $\theta_c = 143^\circ\text{K}$  (9) l'aimantation vaut  $F_x = \mu H / 3k\theta_c$ . Si le couplage Gd-Cr s'exprime par  $\Delta = 2\mu H$  nous avons :

$$F_x = \frac{\mu \Delta}{6k\theta_c} \quad F_x \simeq 3/100 \mu_B$$

et  $\Delta \simeq 0,5^\circ\text{K}$  en bon accord avec la valeur de l'aimantation (9) à  $3^\circ\text{K}$  :  $0,7 \mu_B$  et le champ  $H \simeq 350 \text{ Oe}$  ; H est très faible d'où possibilité d'ordre coopératif.

Dans  $\text{Gd Fe O}_3$ , il y a une difficulté : l'analyse de l'anomalie, comme anomalie de type Schottky donne un champ de couplage de 5,7 Koe, alors que le calcul par la température de compensation donne  $H \simeq 310 \text{ Oe}$  (33), en bon accord avec les mesures magnétiques de Trèves effectuées à plus haute température.

Remarque : Etude de  $\text{Sm Fe O}_3$ , et  $\text{Sm Cr O}_3$ . Nous avons relevé quelques incohérences entre différents résultats expérimentaux.

$\text{Sm Cr O}_3$  :  $\Delta x = 8^\circ\text{K}$  ;  $T_R^{xz} = 40^\circ\text{K}$  <sup>(34)</sup>

$$\text{or : } T_R^{xz} = \frac{\Delta x^2 - \Delta z^2}{8K_1} \quad \text{si } K_1 = 0,2^\circ\text{K} : \Delta z \simeq 0$$

ce qui explique la saturation à  $f_z$  de l'aimantation dans la phase  $Gx f_z$  (Sm étant légèrement polarisée ferrimagnétiquement) et  $f_z \simeq 0,03 \mu_B$ . Dans la phase  $Gz f_z$ , le couplage Sm-Cr est ferrimagnétique,  $\varphi_x$  diminue avec T (mais  $\theta_c < 0$ )  $f_x$  peut être évalué par la relation :

$$f_x = 0,03 \mu_B + \langle \mu_x \rangle_{35^\circ\text{K}}$$

$$\langle \mu_x \rangle = \frac{\mu \Delta x}{2RT} \quad \text{où } \mu = 0,49 \mu_B \quad \text{(35)}$$

d'où  $f_x \simeq 0,09 \mu_B$ . Bien qu'élevé, cette valeur n'est pas compatible avec le fait que  $\theta_c < 0$ .

$\text{Sm Fe O}_3$  :  $\Delta x = 5^\circ\text{K}$

$T_R \simeq 450^\circ\text{K}$  trouvée expérimentalement.

$\theta_c = 20^\circ\text{K}$

Même si  $\Delta z \simeq 0$ , la valeur de  $T_R$  est très supérieure à celle déduite de la formule théorique.

(36)

A  $1^\circ\text{K}$ , Sm est saturé .

$$\mu_{\text{Sm}} - f_x = 0,42 \mu_B$$

d'où  $\mu_{\text{Sm}} \simeq 0,47 \mu_B$  (c.f.  $\text{Sm Cr O}_3$ )

A  $\theta_c$  :  $\langle \mu_x \rangle = f_x$  d'où  $\theta_c^{\text{th}} \simeq 20^\circ\text{K}$ .

ACTION D'UN CHAMP MAGNETIQUE SUR LES PHASES  $G_x$ ,  $G_y$ ,  $G_z$   
DES ORTHOFERRITES ET ORTHOCHROMITES : LOIS DE CLAPEYRON ;  
DIAGRAMME DE PHASES -

I - REORIENTATION  $G_x \rightarrow G_z$  DES MOMENTS DU FER DANS LES ORTHOFERRITES

A/ Influence d'un champ extérieur  $h$  sur la température de réorientation  $T_R$ .

Rappel<sup>(13)</sup>. A, la réorientation en champ nul :

$$\Delta S = \frac{1}{2} \left[ \frac{\langle \mu_x \rangle}{\mu_x} \right]^2 - \frac{1}{2} \left[ \frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu_z} \right]^2$$

$$\Delta x = 2\mu_x H_x (\text{phase } G_y f_x)$$

$$(1) \frac{\Delta S}{R} = \frac{\Delta x^2 - \Delta z^2}{8(kT_R)^2}$$

$$\Delta z = 2\mu_z H_z (\text{phase } G_x f_z)$$

avec :  $kT_R = \frac{\Delta x^2 - \Delta z^2}{8K_1}$

d'où :  $\Delta S = K_1 / T_R$  (2)

Dans un champ  $h(h_x, h_z)$  les moments  $\langle \mu_x \rangle$  et  $\langle \mu_z \rangle$  de la terre rare s'écrivent :

$$\langle \mu_x \rangle = \frac{\mu_x^2}{kT} (H_x \sin \theta + h_x)$$

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu_z^2}{kT} (H_z \cos \theta + h_z)$$

L'énergie libre  $F=U - TS$  s'écrit, si  $f$  est le faible ferromagnétisme associé au mode G des moments du fer :

$$F = K_1 \sin^2 \theta - F h_z \cos \theta - F h_x \sin \theta - \frac{\mu_z^2}{2kT} (H_z \cos \theta + h_z)^2 - \frac{\mu_x^2}{2kT} (H_x \sin \theta + h_x)^2 - RT \log 2$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \theta} \right|_T = 2 \sin \theta \cos \theta \left[ K_1 \left( 1 - \frac{T_R}{T} \right) \right] + \sin \theta \left( F + \frac{\mu_z^2 H_z}{kT} \right) h_z - \cos \theta \left( F + \frac{\mu_x^2 H_x}{kT} \right) h_x$$

I)  $h_x = 0$  Le champ appliqué est dirigé suivant l'axe z.

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \theta} \right|_T = 2 \sin \theta \left[ K_1 \left( 1 - \frac{T_R}{T} \right) \cos \theta + \frac{h_z}{2} \left( F + \frac{\mu_z^2 H_z}{kT} \right) \right] = 0$$

$$F + \frac{\mu_z^2 H_z}{kT} = \Delta \sigma_z \quad \text{variation d'aimantation suivant l'axe z à la réorientation en champ nul.}$$

$\theta = 0$  La phase  $G_x$  est stable à haute température  $T > T_R'$  :

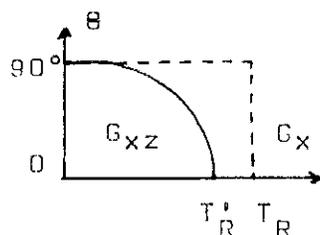
$$T_R = T_R' \left( 1 + \frac{h_z \Delta \sigma_z}{2K_1} \right)$$

et  $T_R' < T_R$  Le champ  $h_z$  abaisse la température de réorientation et favorise la phase  $G_{xz}$ .

$0 < \theta < \pi/2$  La phase  $G_z$  s'établit et l'angle  $\theta$  varie de 0 à  $\pi/2$  suivant la loi:

$$\cos \theta = h_z \frac{\Delta \sigma_z}{2K_1 \left( \frac{T_R}{T} - 1 \right)} \quad \text{valable pour } 0 < T < T_R' < T_R$$

La transition est du second ordre, alors qu'elle est du premier ordre en champ nul. (courbe en pointillé)



La phase  $G_z$  n'est stable qu'à 0°K.

Loi de Clapeyron  $\Delta T_R / T_R = - \Delta \sigma_z h_z / 2K_1$

soit:  $\Delta S = - \frac{\Delta \sigma_z}{2} \frac{dh_z}{dT_R}$  (3) pour un champ  $h_z$  petit.

2)  $h_z=0$  Le champ appliqué est dirigé suivant l'axe x.

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = 2 \cos \theta \left[ K_1 \left( 1 - \frac{T_R}{T} \right) \sin \theta - \left( F + \frac{\mu_x^2 H_x}{kT} \right) \frac{h_x}{2} \right] = 0$$

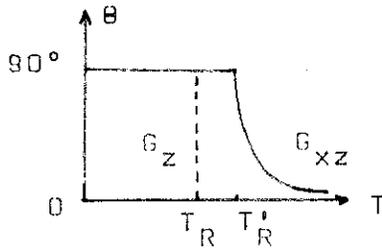
$\theta = \pi/2$  La phase  $G_z$  est stable à basse température.

La variation de  $\theta$  de 0 à  $\pi/2$  s'écrit:

$$\sin \theta = \frac{h_x \frac{\Delta \sigma_x}{2 K_1 (1 - T_R/T)}}{2 K_1 (1 - T_R/T)}$$

valable que si  $T > T_R^0$  température

pour laquelle la phase  $G_z$  sera établie:  $T_R = T_R' \left( 1 - h_x \frac{\Delta \sigma_x}{2 K_1} \right)$



$T_R' > T_R$  le champ  $h_x$  augmente

la température de réorientation et

favorise la phase  $G_z$ .

Loi de Clapeyron.

$$\frac{\Delta T_R}{T_R} = \frac{\Delta \sigma_x h_x}{2 K_1}$$

$$\text{d'où: } \Delta S = \frac{\Delta \sigma_x h_x}{2} \frac{d T_R}{T_R} \quad (3)$$

3) Evaluation de  $\Delta S$

Supposons connus les paramètres  $\Delta x$ ,  $\Delta z$ ,  $K_I$  (qui, à priori, varie peu avec la terre rare et augmente avec la déformation de La à Lu,  $K_I \sim 0,1^\circ\text{K}$  par atome). On peut alors calculer  $\Delta S$  par la formule (1) et comparer aux valeurs déduites des formules (2) et (3) où on utilise les valeurs expérimentales de  $T_R$  et  $\frac{\Delta T_R}{T_R}$ , et à la valeur donnée par une mesure de chaleur spécifique.  $\frac{\Delta H}{T}$

L'accord est généralement satisfaisant entre les diverses déterminations de  $\Delta S$ .

	Sm	Tb	Ho	Yb
$\Delta_x$ °K	22,5	3	8	10
$\Delta_z$ °K	?	0	0	9
$T_R$ cal.	625	11	80	20
$T_R$ exp.	480	7	50	8
$\frac{dT_R}{dh_z}$ °K/Oe	1/200	1/200	5/10 <sup>4</sup>	1/10 <sup>4</sup>
$\Delta\sigma_z$ $\mu$ B	1/300	1,5	0,2	0,3
$\Delta S/R$ <sup>th.</sup> (1)		0,01	0,0022	0,011
$\Delta S/R$ <sup>exp.</sup> (2)	0,0002	0,01	0,0017	0,008
$\Delta S/R$ <sup>exp.</sup> (3)	0,0003	0,015		
$\Delta S/R$ <sup>exp.</sup> C.S.	non mesurable	0,02	non mesurable	0,16

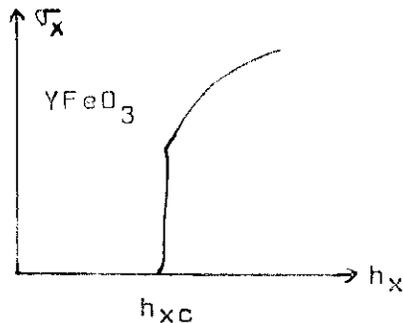
B) Influence d'un champ extérieur variable  $h$  à une température donnée.

Le champ flop d'un antiferromagnétique est donné classiquement par  $H_0 = \sqrt{2H_E H_A}$

$H_E$  champ d'échange

$H_A$  champ d'anisotropie.

Un champ  $h_x$  appliqué sur le mode  $G_x f_z$  va induire  $G_z f_x$  pour  $h_x > H_0$ . Dans  $YFeO_3$ ,  $H_0 \approx 50 \text{ KOe}$  et le renversement des moments est suivi d'une cassure très nette de l'ordre antiferromagnétique. (42)



Au contraire si  $H_0$  est plus faible (cas où la terre rare est magnétique) le renversement n'est pas suivi d'une cassure notable (cf.  $ErCrO_3$ ) et on peut évaluer  $H_0$  par:

$$f_x H_0 = K_I = M_F H_A$$

$$\text{soit: } H_0 \approx 40 \text{ KOe}$$

On retrouve à peu près la même valeur que précédemment, mais  $H_0$  ne dépend plus du champ d'échange. Le champ  $H_0$  peut être évalué à partir des lois mathématiques  $F(h, \theta, T) = 0$  établies dans le paragraphe précédent.

Il faut distinguer 2 zones de températures:

1) Pour  $T < T_R$  phase ( $G_z f_x$ ). Le basculement des moments dans un champ parallèle à  $z$  aura lieu pour  $H_z = H_{0z}$  l'angle  $\theta$  devenant égal à 0 (phase  $G_x f_z$ )

$$H_{0z} = \frac{2K_I}{\Delta\sigma_z} \left( \frac{T_R - 1}{T} \right)$$

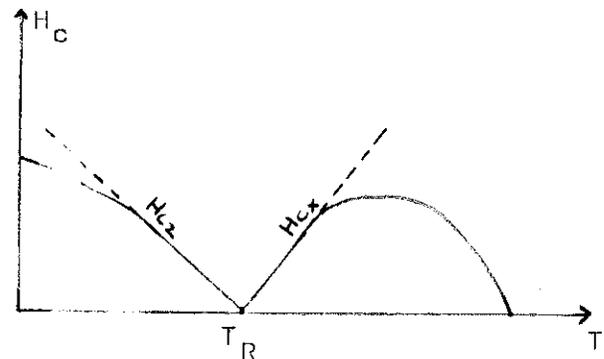
2) De même pour  $T > T_R$  (phase  $G_x f_z$ ) le basculement des moments aura lieu pour  $H_x = H_{0x}$  l'angle  $\theta$  étant égal à  $\pi/2$  (phase  $G_z f_x$ ).

$$H_{0x} = 2K_I / \Delta\sigma_x \left( 1 - T_R / T \right)$$

De ces 2 formules nous déduisons

la variation du champ critique  $H_0 = f(T)$  au voisinage de  $T_R$ .

(L'application d'un champ  $h_z$  pour  $T > T_R$  ou  $h_x$  pour  $T < T_R$  renforcera les phases  $G_x f_z$  ou  $G_z f_x$ ). Dans le cas de  $SmFeO_3$  (43),  $\Delta\sigma_x = f_x = \Delta\sigma_z = f_z$  car la polarisation de la terre rare à  $T_R$  est négligeable.



Par suite les pentes des droites  $H_{cz}(T)$  et  $H_{cx}(T)$  sont opposées, ce résultat serait faux pour  $HoFeO_3$  ou  $TbFeO_3$  en ce qui concerne un champ parallèle à  $x$ .

Remarque. La loi de clapeyron s'écrit habituellement:

$$dT_R/dT_h = - \Delta\sigma/\Delta S \quad (\text{dans nos formules apparaît un facteur } I/2).$$

La formule classique s'obtient en écrivant qu'à la température  $T_R$  les 2 phases coexistent:  $F(0)=F(\pi/2)$ . Mais cette méthode est incorrecte, en effet la transition sous champ est du second ordre et à aucune température  $G_x$  et  $G_z$  coexistent à l'état pur (rotation continue de l'angle  $\theta$ ). Si nous considérons un équilibre entre énergie d'anisotropie et énergie de couplage due à l'effet Zeeman, lorsque  $H_x=h_{cx}$  nous aurons:

$$f_x h_{cx} + \frac{\langle \mu_x \rangle}{2} (H_x + h_{cx}) = \mu_{Fe} H_A + \frac{\langle \mu_z \rangle}{2} H_z \quad \text{et} \quad \left[ f_x + \frac{\mu_x^2 H_x}{RT} \right] h_{cx} \approx K_I \frac{(T-T_R)}{T_R}$$

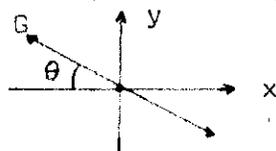
Cette formule redonne la loi de clapeyron et montre que le couplage Fe—T diminue le champ seuil par rapport à celui de  $YFeO_3$ . Mais ici encore nous avons supposé que le basculement avait lieu brutalement, alors qu'en fait  $h_{cx}$  marque la fin du basculement ( $G_x \rightarrow G_z$ ). L'application de la formule ci-dessus permet cependant de calculer  $K_I = \mu_{Fe} H_A$  quand le champ est appliqué suivant  $z$ , la polarisation de la terre rare ne joue pas si  $\mu_z \approx 0$  ce qui est le cas pour  $Tb, Ho, Yb, Sm$ . On a alors:  $f_z h_{cz} = K_I \frac{T-T_R}{T_R}$

$$\text{soit: } K_I = T_R f_z \frac{dh_c}{dT} = \mu_{Fe} H_A$$

	Sm	Ho	Yb
$\frac{dh_c}{dT}$	200 Oe/ °K	2.00 Oe/°K	10 <sup>4</sup> Oe/°K
$H_A$	600 Oe	1000 Oe	1000 Oe

II- REORIENTATION  $G_x \rightarrow G_y$  DES MOMENTS DU CHROME DANS LES CHROMITES, CAS OU LA TERRE RARE A SON AXE DE FACILE AIMANTATION SUIVANT L'AXE Z. ( $\text{NdCrO}_3$ ), ( $\text{ErCrO}_3$ ).

A). L'énergie de couplage entre les 2 sous-réseaux s'écrit:



phase  $G_x f_z$       $\Delta z = 2 \mu H_z$

phase  $G_y$       $\Delta' z = 2 \mu H'_z$

I). Le champ  $h$  appliqué étant suivant l'axe  $z$ , les moments  $\langle \mu_{12} \rangle$  et  $\langle \mu_{34} \rangle$  de la terre rare seront:

$$\langle \mu_{12} \rangle = \frac{\mu^2}{kT} (H_{12} + h) \quad \langle \mu_{34} \rangle = \frac{\mu^2}{kT} (H_{34} + h)$$

L'énergie libre s'écrit:

$$F = K_1 \sin^2 \theta - \mu^2 / 2kT (H_z^2 \cos^2 \theta + H_z'^2 \sin^2 \theta + 2hH_z \cos \theta + h^2) - kT \text{Log} 2$$

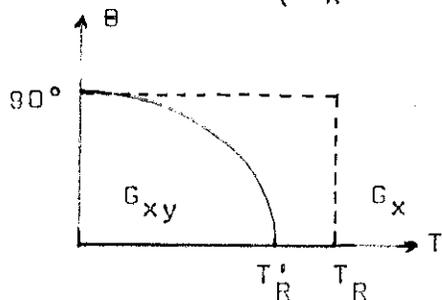
$$\partial F / \partial \theta \Big|_T = 2 \sin \theta \left[ K_1 (1 - T_R / T) \cos \theta + \mu^2 h H_z / 2kT \right] \text{ où } T_R = \frac{\Delta z'^2 - \Delta z^2}{8K_1}$$

$\theta = 0$ : La phase  $G_x$  est stable à haute température.

La phase  $G_y$  s'établit pour  $\theta$  variant de 0 à  $\pi/2$ , selon la loi:

$$\cos \theta = \frac{\mu^2 h H_z}{2K_1(kT_R - kT)} \text{ pour la température:}$$

$$kT_R' = kT_R - \mu^2 h H_z / 2K_1$$

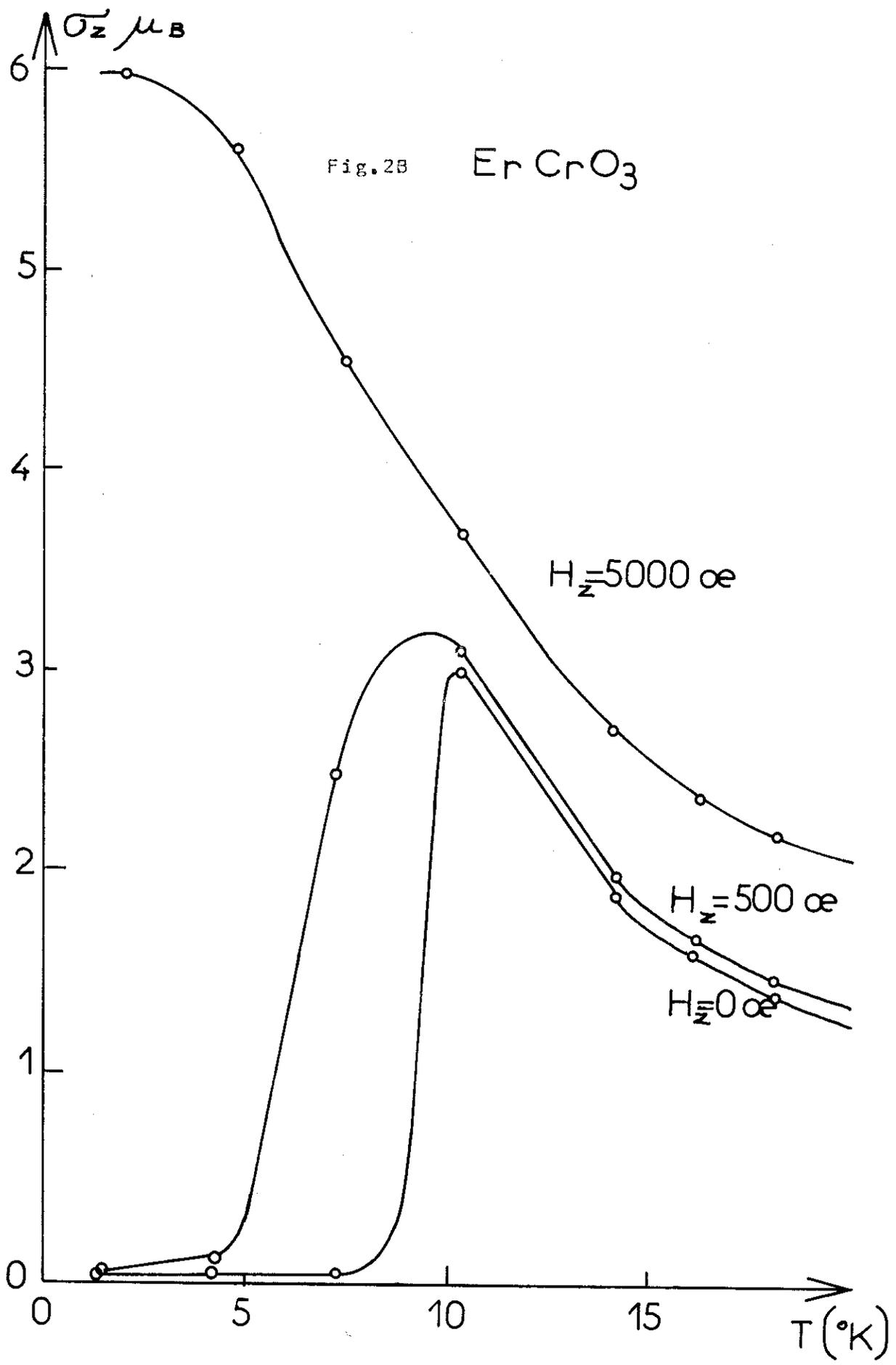


Un champ  $h$  dirigé suivant l'axe  $z$  abaisse la température de réorientation, la transition devient du second ordre.

Loi de Clapeyron. A la transition, si  $T \sim T_R$ :

$$\Delta kT_R = \mu^2 H_z h / 2K_1 \quad \text{Or: } \Delta S / R = K_1 / kT_R$$

pour  $h$  variant de 0 à  $h$ : 
$$\Delta S = \frac{\mu^2 H_z}{2kT_R} \cdot \frac{dh}{dT_R}$$



Application à ErCrO<sub>3</sub>. (fig. 23)

$$dh/dT_R \approx 400 \text{ Oe/}^\circ\text{K} \quad \mu \approx 6\mu_B \quad \mu H_z = \Delta z/2 = 13^\circ\text{K}$$

et:  $\frac{\Delta S}{R} = 0,07$  du même ordre de grandeur que  $\frac{\Delta S}{R} = \frac{K_1}{kT_R} = 0,035$

2). Avec les mêmes hypothèses que pour les ferrites, nous étudions l'action d'un champ  $h$  variable à la température  $T$ .

Si  $h$  appliqué est dirigé suivant l'axe  $z$ , pour  $T > T_R$  la phase  $G_x f_z$  sera renforcée.

Si  $T < T_R$  (phase  $G_y$ ) il y aura un basculement des moments 3 et 4 pour le champ  $h = H_c$ , le mode  $G_y$  tournant alors vers  $x$ .

La valeur de  $H_{cz}$  sera ( $\theta = 0$ ):  $H_{cz} = 2K_1/\mu^2 H_z (kT_R - kT)$

Valeur de l'aimentation  $\sigma_z$  dans la phase  $G_{xy}$ :

$$\sigma_z = 1/2 (\langle \mu_{12} \rangle + \langle \mu_{34} \rangle) = \mu^2/kT (H_z \cos \theta + h)$$

soit pour  $T < T_R$

$$\sigma_z = \mu^2/kT \left( 1 + \frac{H_z^2 \mu^2}{2K_1(T_R - T)} \right) h = \chi_z h$$

L'aimentation varie linéairement avec  $h$ , malgré l'influence du champ sur la direction du mode  $G$ .

B). Application d'un champ  $h$  dirigé suivant l'axe  $x$ .

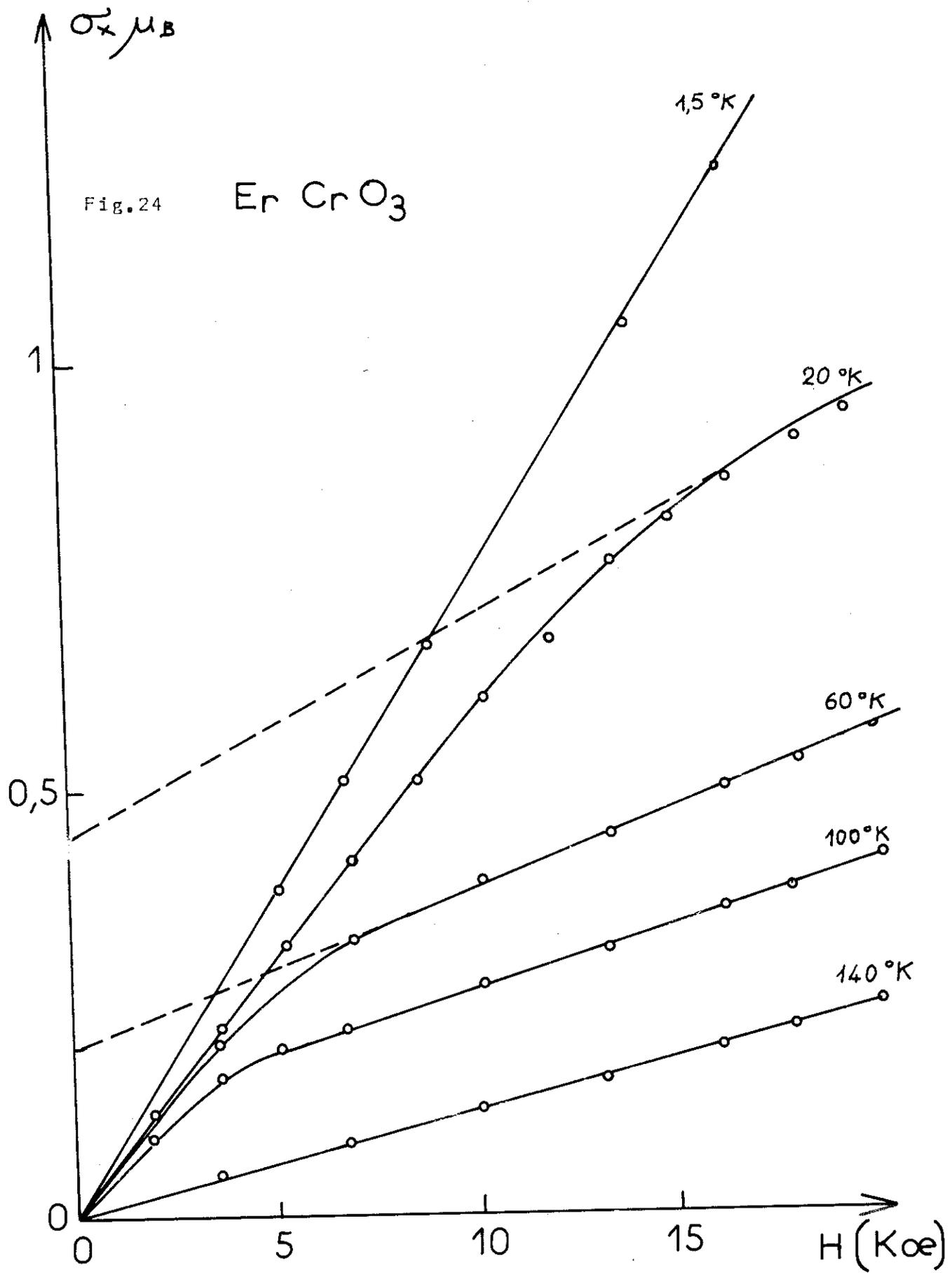
1). Origine de la réorientation  $G_x \rightarrow G_y$  des moments du chrome dans ErCrO<sub>3</sub> et absence de la phase  $G_z$  en champ nul.

Dans ErFeO<sub>3</sub> (44) on a trouvé une réorientation du mode  $G_x$  du fer vers  $G_y$  en passant par le mode intermédiaire  $G_z$ .

Ce phénomène n'a pas été observé dans ErCrO<sub>3</sub> en champ nul.

Pour  $T < T_{NI}$  nous avons la structure  $G_x f_z, F_z$ . L'application d'un champ  $h_x$  supérieur à  $H_{cx}$  va favoriser le mode  $F_x$  de l'erbium et par couplage le mode  $G_z f_x$  des moments du chrome. (fig. 24).

L'interpolation en champ nul de l'aimentation  $\sigma_x$  fournit la valeur  $\sigma'_x$  résultante du faible ferromagnétisme  $f_x$  associé



au mode  $G_z$  des moments du chrome et du mode  $F_x$  des moments de l'erbium:

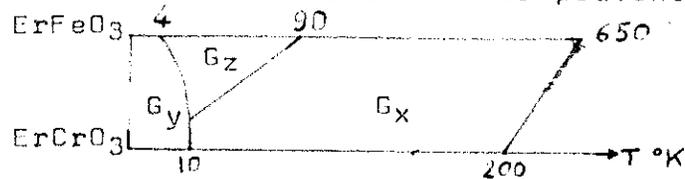
$$\sigma'_x = f_x + F_x \quad f_x \approx 0,1 \mu_B \quad F_x = \langle \mu_x \rangle = \frac{\mu_x^2 H_x}{kT}$$

La valeur de  $H_x$  déduite valant 60 KOe, nous pouvons calculer l'énergie de couplage en champ nul  $\Delta_x = 2 \mu_x H_x$  des deux sous réseaux dans la phase  $G_z$ :  $\Delta_x = 12^\circ K$ . Nous voyons que la phase  $G_z$  n'est pas favorisée dans  $ErCrO_3$ , comme c'était le cas dans  $ErFeO_3$ , ce que résume le tableau ci-dessous.

mode	$G_y$	$G_z$	$G_x$
$\Delta^\circ K$	I3	I2	I2
	I2	4	I

Dans  $ErCrO_3$ ,  $K_{Iy}$  et  $K_{Iz}$  sont voisins. Il serait intéressant d'étudier les solutions solides  $Er(FeCr)O_3$  et  $Nd(FeCr)O_3$  où le fer stabiliserait

la phase  $G_z$ . Mais les interactions Fe—Cr peuvent compliquer la situation.



Remarques a) Les mesures magnétiques effectuées par C. Veyret sur un monocristal de  $ErCrO_3$  <sup>(27)</sup> montrent que  $T_R^{xy} = 10^\circ K$ . D'après Bertaut et Mareschal  $T_R^{xy} = 18^\circ K$  mais d'après Rebouillat (mesures effectuées sur poudres)  $T_R^{xy} = 10^\circ K$  dans un champ de  $1^\circ KOe$ .

or  $\Delta T_R / \Delta H = \frac{1}{2} \Delta T / \Delta H$  soit  $\Delta T_R = 0,5^\circ K$  (valeur théorique)

ou  $\approx 1,3^\circ K$  (valeur expérimentale). Donc on a bien sur poudres comme sur monocristal  $T_R^{xy} = 10^\circ K$ .

b) Les mesures de C. Veyret <sup>(27)</sup> ne permettait pas d'affirmer que pour  $H_x > H_c$  on avait basculement de  $G_x \rightarrow G_z$  car la disparition de  $f_z + \langle \mu_z \rangle$  ne pouvait être mise en évidence.

## 2). Champ\_seuil\_h<sub>CX</sub>\_dans\_ErCrO<sub>3</sub> (G<sub>x</sub> → G<sub>y</sub>)

Contrairement au cas de ErFeO<sub>3</sub>, le champ h<sub>CX</sub> augmente lorsque T diminue et s'approche de T<sub>R</sub>. D'autre part h<sub>CX</sub> reste inférieur au champ seuil de YCrO<sub>3</sub>.

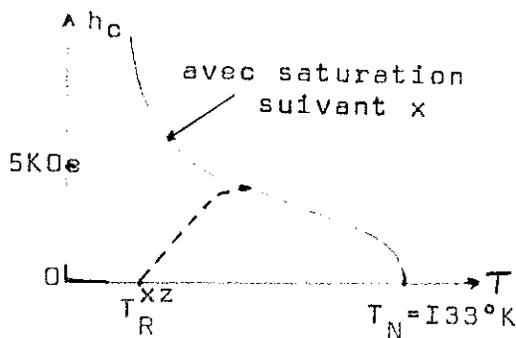
En égalant l'énergie d'anisotropie et celle due à l'effet Zeeman à l'énergie magnétique due au champ h<sub>x</sub>, nous aurons à l'équilibre:

$$(\langle \mu_x \rangle + f_x) h_{Cx} = K_1 + \frac{\mu_z^2 H_z^2}{2kT} - \frac{\mu_x^2 H_x^2}{2kT}$$

ou encore:  $(\langle \mu_x \rangle + f_x) h_{Cx} = K_1 + \frac{\mu_z^2 H_z^2}{2kT} - \frac{1}{2} \chi_x H_x^2$

où  $\langle \mu_x \rangle = \chi_x H_x$

Dans SmFeO<sub>3</sub>,  $\chi_x$  varie en 1/T. L'approximation haute température est valable puisque T<sub>R</sub> ~ 460°K. Au contraire dans ErCrO<sub>3</sub>  $\chi_x$  varie peu avec la température<sup>(28)</sup>, mais  $\chi_z$  beaucoup. La saturation est



pratiquement atteinte pour  $T < T_N/2$  suivant l'axe x, comme le montre l'expérience<sup>(28)</sup>. D'où avec  $f_x \ll \langle \mu_x \rangle$  la variation de h<sub>CX</sub> sera de la forme:  $h_c = a + b/T$

D'autre part dans YCrO<sub>3</sub>:  $f_x h_{Cx} = K_1$   
Dans ErCrO<sub>3</sub> à cause des propriétés

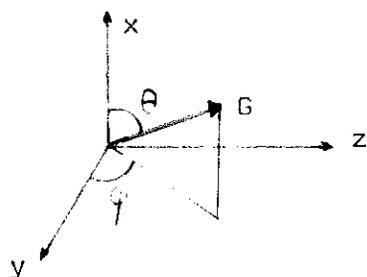
magnétiques de la terre rare:  $(\langle \mu_x \rangle + f_x) h_{Cx} \neq K_1$

or  $\langle \mu_x \rangle \simeq 10f_x$  d'où:  $h_c(\text{ErCrO}_3) \ll h_c(\text{YCrO}_3)$

## 3). Influence d'un champ h<sub>x</sub> sur les réorientations successives de ErFeO<sub>3</sub>

En utilisant le modèle développé par Sivardière (thèse p.86) pour les réorientations successives de ErFeO<sub>3</sub>, nous avons étudié l'action d'un champ extérieur h parallèle à l'axe x.

Le champ agissant sur la terre rare est:



$$\begin{cases} H_x \sin \theta \sin \varphi + h_x \\ 0 \\ H_z \cos \theta - H'_z \sin \theta \cos \varphi \end{cases}$$

L'énergie libre du système s'écrit:

$$F = (K_{iy} \cos^2 \varphi + K_{iz} \sin^2 \varphi) \sin^2 \theta - \left[ \frac{\Delta_x^2}{8kT} \sin^2 \varphi + \frac{\Delta_z^2}{8kT} \cos^2 \varphi \right] \sin^2 \theta - \frac{\Delta_z^2 \cos^2 \theta}{8kT} - \frac{2\mu_x^2 H_x h_x \sin \theta \sin \varphi}{2kT} - \frac{\mu_x^2 h_x^2}{2kT} - kT \log 2$$

en posant:

$$T_R^{xy} = \frac{\Delta_z^2 - \Delta_x^2}{8K_{iy}}$$

$$T_R^{xz} = \frac{\Delta_x^2 - \Delta_z^2}{8K_{iz}}$$

$$T_R^{zy} = \frac{\Delta_y^2 - \Delta_x^2}{8(K_{iy} - K_{iz})}$$

$$\Delta_x = 2\mu_x H_x \text{ (phase } G_z f_x)$$

$$\Delta'_z = 2\mu_z H'_z \text{ (phase } G_y)$$

$$\Delta_z = 2\mu_z H_z \text{ (phase } G_x f_z)$$

Les conditions d'équilibre s'écrivent:

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = 2 \cos \theta \left[ (K_{iy} - K_{iz}) \left(1 - \frac{T_R^{zy}}{T}\right) \cos^2 \varphi + K_{iz} \left(1 - \frac{T_R^{xz}}{T}\right) \right] \sin \theta - \frac{\mu_x^2 H_x h_x \sin \varphi}{2kT} = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi} = 2 \cos \varphi \sin \theta \left[ (K_{iz} - K_{iy}) \left(1 - \frac{T_R^{zy}}{T}\right) \sin \theta \sin \varphi - \frac{\mu_x^2 H_x h_x}{2kT} \right] = 0$$

### Solutions

1)  $\theta = 0, \varphi = 0$  Phase  $G_x$  stable à haute température.

2)  $\theta = \pi/2, \varphi = \pi/2$  phase  $G_z$  stable

3)  $\theta = 0, \varphi = \pi/2$ :  $\frac{\partial F}{\partial \theta} \propto h_x$   $h_x$  tend à faire tourner  $G_x \rightarrow G_z$ , donc favorise le mode  $G_z$  et doit augmenter la température de réorientation  $T_R^{xz}$ .

En effet, si  $\varphi = \pi/2, \theta$  variable: (phase  $G_{xz}$ )

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} \text{ s'annule pour } \theta = \pi/2 \text{ (} G_z \text{) et } \sin \theta = \frac{\mu_x^2 H_x h_x}{2K_{iz}(T - T_R^{xz})}$$

La phase  $G_z$  sera établie à la température  $T_R^{xz}$  dans un champ  $h_x$ ,

$$\text{pour: } T_R^{xz} = T_R^{xz} + \frac{\mu_x^2 H_x h_x}{2(K_{iy} - K_{iz})}$$

4)  $\theta = \pi/2$ ;  $\gamma = 0$  phase  $G_y$  instable car  $\frac{\partial F}{\partial \gamma} \sim h_x$  et  $h_x$  tend à faire tourner  $G_y \rightarrow G_z$  d'où favorise le mode  $G_z$  et doit donc abaisser la température  $T_R^{zy}$ .

En effet si  $\theta = \pi/2$ ;  $\gamma$  variable  $\frac{\partial F}{\partial \gamma}$  est nul pour  $\gamma = \pi/2$

phase  $G_z$  ou  $\sin \gamma = \frac{\mu_x^2 H_x n_x}{2(K_{1y} - K_{1z})(T - T_R^{zy})}$

la réorientation a lieu de  $G_y \rightarrow G_z$  et sera établie à la

température:  $T_R^{yz} = T_R^{zy} + \frac{\mu_x^2 H_x n_x}{2(K_{1y} - K_{1z})} h_x$  augmente  $T_R^{yz}$  donc diminue  $T_R^{zy}$

5)  $\gamma = 0, \theta$  variable phase  $G_x \rightarrow G_y$  la température de réorientation  $T_R = T_R^{xy}$  n'est pas modifiée par le champ.

En résumé pour le composé  $\text{ErFeO}_3$ , un champ  $h_x$  favorise la phase  $G_z$  en diminuant  $T_R^{zy}$  et en augmentant  $T_R^{xz}$ , et n'a aucune influence sur  $T_R^{xy}$  qui est très inférieur à  $T_R^{xz}$  et  $T_R^{zy}$ .

Ces résultats ne sont valables que dans une approximation haute température;

Vérifions la loi de Clapeyron:  $\frac{dT_R^{zy}}{dh_x} = \frac{\Delta T_x}{\Delta \theta}$   $\Delta T_x = 7,5 \mu B$

soit:  $\frac{dT_R^{zy}}{dh_x} = \frac{0,5}{10^4} \text{ } ^\circ\text{K}/\text{Oe}$  l'accord est satisfaisant avec (I3)

qui trouve  $0,2^\circ\text{K}$  pour  $10\text{KOe}$ .

D'autre part de l'expression de  $\frac{yz}{R}$  on peut évaluer  $K_{Iy}^{Fe} \sim 4^\circ\text{K}$ .

### III- DIAGRAMMES DE PHASES (h,T)

L'application d'un champ extérieur  $h$  influe sur la température de réorientation et sur la stabilité des phases  $G_x, G_y, G_z$ . Les calculs relatifs aux lois de Clapeyron fournissent l'ordre des transitions et la variation thermique des champs seuils. Les transitions sont du premier ordre en champ nul (si on suppose  $K_2$  négligeable) et du deuxième ordre sous champ. Les variations de  $T_R$  avec  $h$  sont linéaires au voisinage de  $T_R$ .

#### A). Influence d'un champ parallèle à l'axe $y$ .

Un champ  $h_y$  peut influencer la direction du mode  $G$  du Fer ou du Chrome<sup>(I3)</sup>.  $h_y$  découple les deux sous-réseaux alors que  $h_x$  agissant sur  $G_x$  (ou  $h_z$  sur  $G_z$ ) recouple les 2 sous réseaux dans une autre phase ( $G_z$  ou  $G_x$ ). Dans le cas où le tenseur  $\vec{g}$  est parallèle au plan  $xy$  ( $T_b, D_y, H_o, Y_b$ ) le champ agissant sur les atomes 1,2 et 3,4 s'écrit:  $H_3 = H_x \sin \theta \pm h_y$

Dans une approximation haute température, l'énergie libre sera:

$$F = K_1 \sin^2 \theta - \frac{\mu_x^2}{2kT} (H_x^2 \sin^2 \theta + h_y^2) - \frac{\mu_z^2 H_z^2}{2kT} \cos^2 \theta - kT \text{Log} 2$$

et  $\frac{\partial F}{\partial \theta} \sim 2 \sin \theta \cos \theta$  soit:  $T_R' = T_R (h_y = 0)$

Un champ  $h_y$  ne modifie pas  $T_R$  (si  $T_R$  est élevé) et renforce le couplage  $Fe \rightarrow T_{12}$  mais diminue le couplage  $Fe \rightarrow T_{34}$ . A basse température ( $T_R$  faible) l'approximation ci-dessus n'est plus valable.

En prenant:  $\langle \mu \rangle = \mu \left[ \frac{\mu H}{kT} - \frac{1}{3} \left( \frac{\mu H}{kT} \right)^3 \right]$  et

en considérant la réorientation  $G_x \rightarrow G_z$ , si on néglige l'énergie  $\Delta_z$  (énergie de couplage à haute température) l'énergie libre s'écrit:  $F = \sin^2 \theta \left( K_1 - \frac{\Delta_x^2}{8kT} + \frac{\mu_x^2 \Delta_x^2 h_y^2}{(2kT)^3} + \frac{\Delta_x^4 \sin^4 \theta}{24(2kT)^3} - kT \text{Log} 2 \right)$

soit:  $F = K_1' \sin^2 \theta + K_2' \sin^4 \theta - kT \text{Log} 2$

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = 2 \sin 2\theta [K_1' + 2K_2' \sin^2 \theta]$$

On a 2 transitions du second ordre même en supposant  $K_2=0$ .

1) si  $\theta=0$  phase  $G_x$

$K_1=0$  entraîne si  $T_1' < T_R = \frac{\Delta_x^2}{2K_1}$  ( $T_R$  température de réorientation en champ nul)

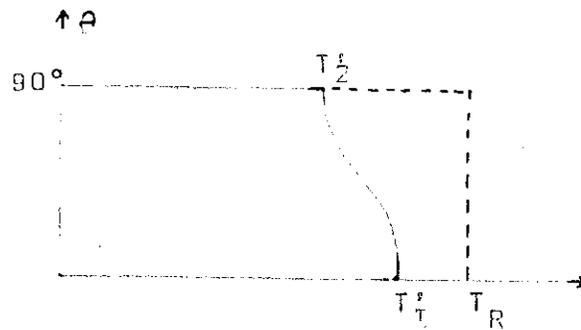
$$\Delta T_1 = T_1' - T_R = - \frac{\mu_x^2 \Delta_x^2 h_y^2}{2K_1 (2KT_R)^2}$$

L'application d'un champ  $h_y$  abaisse  $T_R$ .

2) si  $\theta = \pi/2$  phase  $G_z$

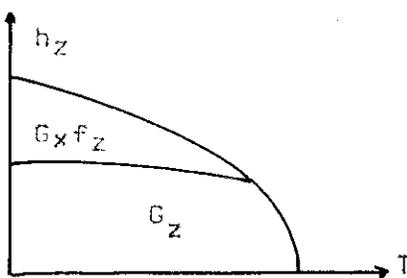
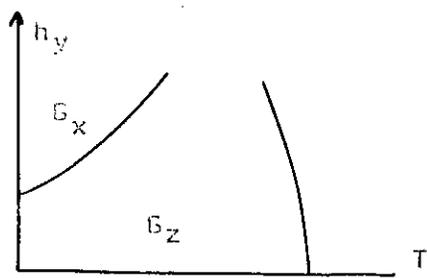
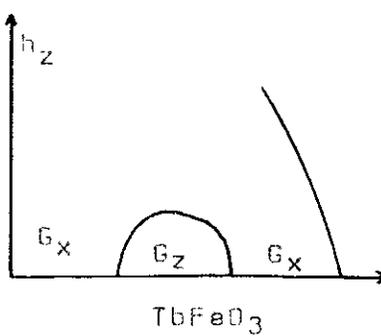
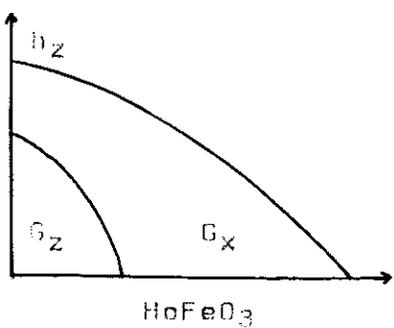
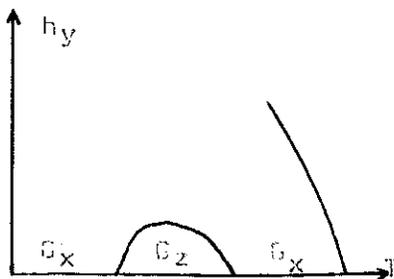
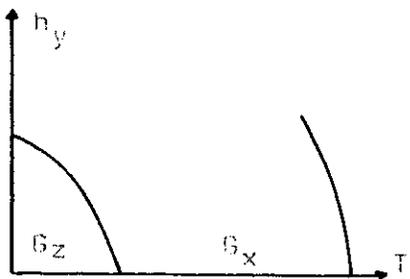
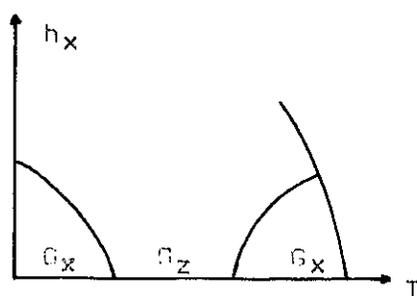
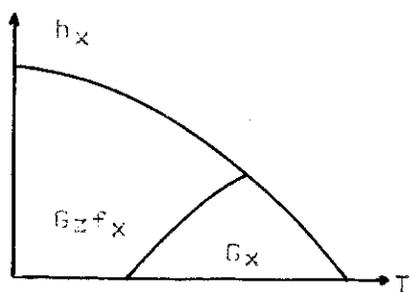
$K_1 + 2K_2 = 0$  entraîne  $\Delta T_2 = T_2' - T_R = - \frac{\Delta_x^2}{2K_1} \left( \frac{\Delta_x^2}{4} + \mu_x^2 h_y^2 \right) / (2KT_R)^2$

On a donc  $\Delta T_2 > \Delta T_1$  d'où le diagramme:

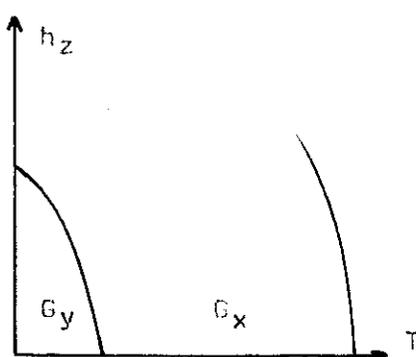
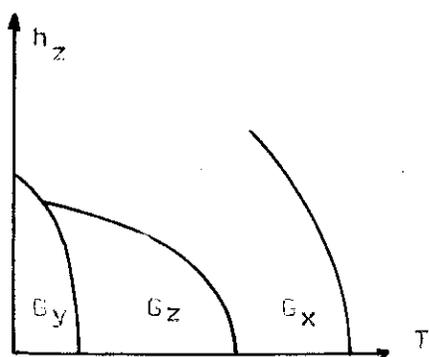
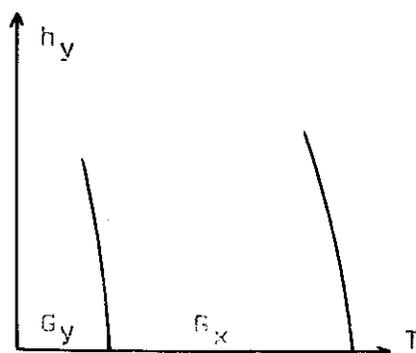
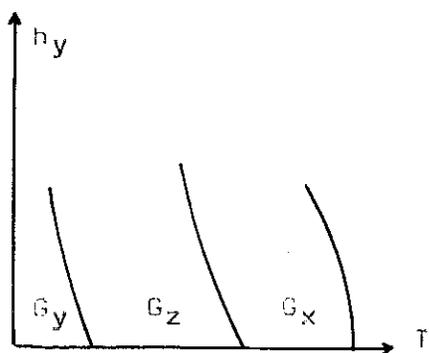
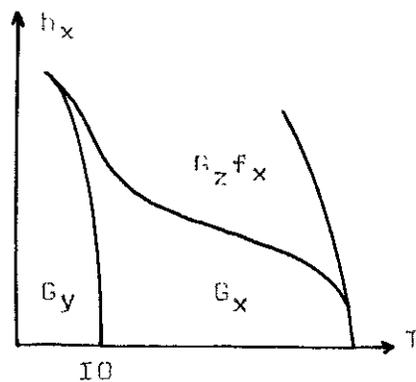
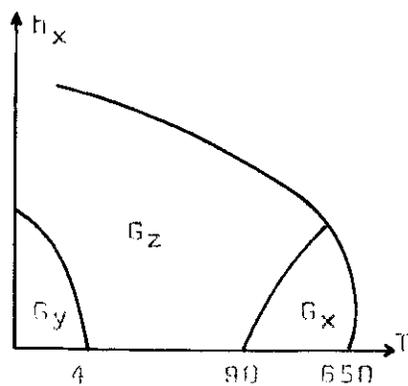


A la limite la phase  $G_z$  n'apparaît pas; le champ  $h_y$  faisant passer à basse température de  $F_x C_y$  à  $C_x F_y$ . Le couplage  $T-Fe$  disparaît.

Les diagrammes de phases ont été tracés à partir de considérations de symétrie et des études précédentes.



HoCrO<sub>3</sub>



$\text{ErFeO}_3$

$\text{ErCrO}_3$

Remarque. Réorientation dans les orthoferrites. Influence de la magnétostriction.

l'énergie libre du système s'écrit:

$$F = K_1 \sin^2 \theta - \frac{\Delta \tilde{x}}{8KT} \sin^2 \theta - \frac{\Delta \tilde{z}}{8KT} \cos^2 \theta - kT \log 2$$

+ Emagnétoélastique  
+ E élastique

On considère l'influence de la magnétostriction dans le seul plan xz lors de la rotation  $G_x \rightarrow G_z$ .

Les déformations à envisager seront  $u_{xx}$  et  $u_{zz}$ :

$$\text{et: } E_{m.el.} = [ \delta_1 - (2\delta_1 + \delta_2) \sin^2 \theta ] u_{xx} + [ \delta_5 - (2\delta_5 + \delta_6) \sin^2 \theta ] u_{zz}$$

où les  $\delta$  sont les coefficients magnétoélastiques. (45)

$$\text{de même: } E_{el.} = \frac{1}{2} \lambda_1 u_{xx}^2 + \frac{1}{2} \lambda_3 u_{zz}^2$$

où les  $\lambda$  sont les coefficients élastiques.

Dans ces expressions, la magnétostriction due à la terre rare est négligé.

Les conditions d'équilibre du système s'écrivent:

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = 2 \sin \theta \cos \theta \left[ K_1 - \frac{\Delta \tilde{x} - \Delta \tilde{z}}{8KT} - (2\delta_1 + \delta_2) u_{xx} - (2\delta_5 + \delta_6) u_{zz} \right] = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial u_{xx}} = \delta_1 - (2\delta_1 + \delta_2) \sin^2 \theta + \lambda_1 u_{xx} = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial u_{zz}} = \delta_5 - (2\delta_5 + \delta_6) \sin^2 \theta + \lambda_3 u_{zz} = 0$$

$$1) \quad \theta = 0 \quad \text{phase } G_x \quad u_{xx} = -\frac{\delta_1}{\lambda_1} \quad \text{et} \quad u_{zz} = -\frac{\delta_5}{\lambda_3}$$

$$\text{et: } \Delta T_1 = T_1' - T_R = -\frac{T_R}{K_1} \left[ (2\delta_1 + \delta_2) \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_5}{\lambda_3} (2\delta_5 + \delta_6) \right]$$

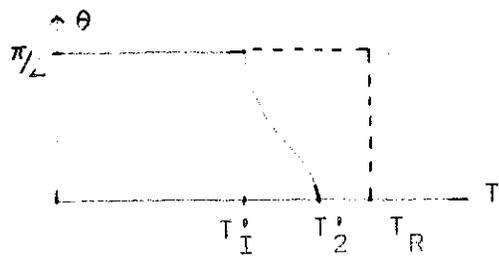
L'influence de la magnétostriction abaisse  $T_R$ .

$$2) \quad \theta = 90^\circ \quad \text{phase } G_z \quad u_{xx} = -\frac{\delta_1 + \delta_2}{\lambda_1} \quad \text{et: } u_{zz} = -\frac{\delta_5 + \delta_6}{\lambda_3}$$

$$\Delta T_2 = T_2' - T_R = -\frac{T_R}{K_1} \left[ (2\delta_1 + \delta_2) \frac{(\delta_1 + \delta_2)}{\lambda_1} + (2\delta_5 + \delta_6) \frac{(\delta_5 + \delta_6)}{\lambda_3} \right]$$

$$\text{et } \Delta T_2 > \Delta T_1$$

Pour  $0 < \theta < \pi/2$  l'angle  $\theta$  varie continuellement de 0 à  $\pi/2$  entre  $T_1'$  et  $T_2'$ .



Loi de Clapeyron. Sous l'effet d'une pression et d'une contrainte uniaxiale Belov<sup>(46)</sup> a mesuré une variation de la température  $T_R$  dans  $TmFeO_3$  et  $ErFeO_3$  (13)

$$\begin{aligned} \sigma_{zz} = 1 \text{ kBar} & \quad \Delta T_R = 10^\circ \text{K.} \\ \rho = 1 \text{ kBar} & \quad \Delta T_R = 1^\circ \text{K.} \end{aligned}$$

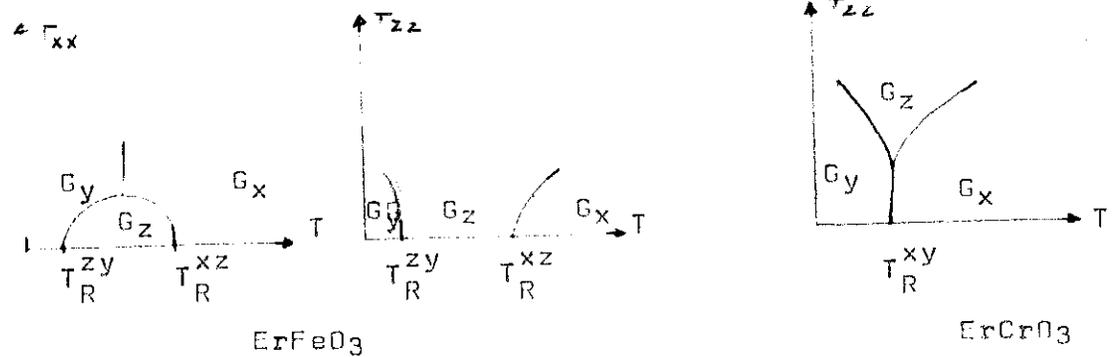
La loi de Clapeyron s'écrit:  $\frac{\Delta T_R}{\Delta P} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$

Application à  $ErFeO_3$ :

$\Delta S = 0,02 \text{ Joule}$  si  $\Delta T_R = 1^\circ \text{K}$  pour  $\Delta P = 1 \text{ kBar}$   
 $\Delta V = 2 \cdot 10^4 (\text{Å})^3$  pour une mole soit  $\Delta V = 1,2 \cdot 10^{-10} (\text{Å})^3 / \text{maille}$ .

Diagramme de phases ( $\sigma_{zz}, T$ )

Une contrainte uniaxiale introduit l'énergie supplémentaire  $-\sigma_{zz} u_{zz}$ , mais le phénomène principal est la variation de  $K_1$  et  $K_2$  avec  $\sigma_{zz}$ .  $\sigma_{zz}$  sur  $ErCrO_3$  peut stabiliser  $G_z$  (la diminution de  $K_{12}$  entraîne une augmentation de  $T_R^{xz}$  qui peut devenir supérieur à  $T_R^{xy}$ ) de même  $\sigma_{xx}$  augmente  $K_{12}$ , et la phase  $G_z$  de  $ErFeO_3$  peut disparaître (lorsque  $T_R^{xz}$  devient inférieur à  $T_R^{xy}$  sous contrainte)



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

Les résultats expérimentaux et théoriques que nous avons obtenus permettent de mieux comprendre les propriétés magnétiques des pérovskites de terres rares (cependant le problème posé par  $GdFeO_3$  n'a pas été résolu de manière satisfaisante, il serait intéressant de reprendre l'étude de  $GdCrO_3$ ).

Plus spécialement:

1). Nous avons précisé la valeur du couplage  $Tm - Fe$  et  $Tm - Cr$  dans  $TmFeO_3$  (phase  $G_z$ ) et  $TmCrO_3$  (phase  $G_x$ ),  $Nd - Cr$  dans  $NdCrO_3$  (phase  $G_y$ ) et  $Er - Cr$  (phases  $G_x, G_y$  et  $G_z$ ).

2). Nous avons montré que l'ordre  $C_2$  du néodyme dans  $NdCrO_3$ , et de l'erbium dans  $ErCrO_3$  n'est pas coopératif, mais induit par une réorientation des moments du chrome vers l'axe  $y$ .

3). Nous avons étudié les propriétés thermodynamiques des réorientations  $G_x \rightarrow G_z$  ( $HoFeO_3$ ) et  $G_x \rightarrow G_y$  ( $ErCrO_3, NdCrO_3$ ) des moments du fer ou du chrome, et justifié le fait que ces réorientations ne s'accompagnent d'aucune anomalie thermique visible.

4). Nous avons étudié l'influence d'un champ magnétique sur les réorientations  $G_x \rightarrow G_z$  et  $G_x \rightarrow G_y$ , et établi à ce sujet des lois de type Clapeyron. Nous avons en même temps obtenu la variation thermique du champ critique  $H_x$  nécessaire pour basculer les moments de chrome ou de fer suivant  $G_x \rightarrow G_z$ .

5). Nous avons enfin établi des diagrammes de phases qualitatifs dans les plans  $(h_x, T)$ ,  $(h_y, T)$ ,  $(h_z, T)$  et  $(\sigma_i, T)$  pour plusieurs orthoferrites et orthochromites en nous basant sur des considérations énergétiques et de symétrie.

## R E F E R E N C E S

---

- (1) BERTAUT, FORRAT - J. Phys. Rad. 17, 129 (1956)
- (2) BERTAUT - Acta Cryst. A 24, 217 (1968)
- (3) MARESCHAL et al. Solid State Comm. 7, 1669 (1969)
- (4) KAPPATSCH, S. QUEZEL-AMBRUNAZ, SIVARDIERE,  
J. Phys. 31, 369 (1970)
- (5) APOSTOLOV, SIVARDIERE, C.R.A.S. 268B, 208 (1969)
- (6) DE COMBARIEU et al. Solid State Comm. 6, 257, (1968)
- (7) BERTAUT, MARESCHAL, Solid State Comm. 5, 93, (1967)
- (8) CASHION et al. J.A.P. 39, 1360, -(1968)
- (9) REBOUILLAT, Thèse 3e cycle - GRENOBLE (1965)
- (10) PEYRARD - Thèse 3e cycle - GRENOBLE (1968)
- (11) PATAUD - Thèse 3e cycle - GRENOBLE (1969)
- (12) SIVARDIERE - Solid State Comm. 7, 1555 (1969)
- (13) SIVARDIERE - Thèse d'Etat - GRENOBLE (1970)
- (14) CHAUSSY - Thèse d'Etat - GRENOBLE (1967)
- (15) BERTON - Thèse d'Etat - GRENOBLE (1967)
- (16) COOPER - Colloque sur les Terres Rares - GRENOBLE (1969)
- (17) DE COMBARIEU et al. L.T. 11 p. 1114 (1968)
- (18) PAUTHENET, VEYRET, J. Phys. 31, 65 (1970)
- (19) S. QUEZEL-AMBRUNAZ, Bull. Soc. Fr. Min. Crist. 91, 339 (1968)
- (20) PEYRARD, SIVARDIERE, Solid State Comm. 7, 605 (1969)
- (21) TREVES - J.A.P. 36, 1033, (1965)
- (22) ZUSSMANN, ALEXANDER, J. Chem. Phys. 49, 3792 (1968)
- (23) MALOZEMOFF, WHITE, Solid State Comm. 8, 665 (1970)
- (24) BELOV et al. J.E.T.P. Letters, 2, 253 (1965)
- (25) SHAHAM, BRONSTEIN, Phys. Letters 30A, 257 (1969)
- (26) MARESCHAL - Thèse d'Etat - GRENOBLE (1968)
- (27) VEYRET et al. J. Phys. (sous presse)
- (28) HOLMES et al. J.A.P. 41, 1184 (1970)
- (29) MELTZER, MOOS, J.A.P. 41, 1240 (1970)

- (30) COURTHS et al. Solid. State Comm. 8, 1163 (1970)
- (31) EIBSCHUTZ et al. Phys. Rev. 178, 572 (1969)
- (32) CASHION et al. J. Phys. C. 2, 539 (1968)
- (33) CASHION et al. J.A.P. 41, 1193 (1970)
- (34) TSUSHIMA, J.A.P. 41, 1238, (1970)
- (35) EIBSCHUTZ - Congrès de Magnétisme , GRENOBLE (1970)
- (36) BOZORTH - Phys. Rev. 103, 572 (1958)
- (37) HOVI et al. Phys. Lett. 31A, 451 (1970)
- (38) BOZORTH, Phys. Rev. Letters, 1, 3, (1958)
- (39) BOZORTH et al. J. Phys. Rad. p 395 (1963)
- (40) LEVINSON, Solid State Comm. 8, 209 (1970)
- (41) WHITE, J.A.P. 40, 1061 (1969)
- (42) STARAVOITOV, Sov. Phys. Sol. State 9, 2860 (1968)
- (43) BELOV, J.E.T.P. 24, 878 (1967)
- (44) BELAKHOVSKY et al, Congrès de Magnétisme, GRENOBLE (1970)
- (45) PAKHAMOV, Fiz. Met. Metall. 25, 595 (1968)
- (46) BELOV et al, Congrès de Magnétisme, GRENOBLE (1970).

VU

Grenoble, le

Le Président de la Thèse

VU

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Grenoble