

T0115
1986/DS

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

MAHIEDDINE LAHOUBI

SUJET

STRUCTURES MAGNETIQUES NON COLINEAIRES ET TRANSITIONS DE PHASES
DANS LES GRENATS FERRIMAGNETIQUES DE TERBIUM ET D'YTTRIUM

Soutenue le 20 Juin 1986 devant la Commission d'Examen :

MM. .G. AUBERT	Président
M. CYROT	
M. GUILLOT	Examineurs
H. LE GALL	
A. ROUSSET	
F. TCHEOU	
G. FILLION	Invités
J. WINTER	

UNIVERSITÉ
SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
DE GRENOBLE



Président de l'Université :

M. TANCHE

Saint-Martin-d'Hères, le

Domaine Universitaire, Bâtiment administratif Sciences
B. P. n° 65
38402 SAINT-MARTIN-D'HÈRES CEDEX

Année Universitaire 1984-1985

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE SCIENCES

Ne figurent pas dans la liste les professeurs de Médecine-Pharmacie

PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

ARNAUD Paul	Chimie Organique
ARVIEU Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
AUBERT Guy	Physique C.N.R.S.
AYANT Yves	Physique Approfondie
BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
BARBIER Jean Claude	Physique Expérimentale C.N.R.S.
BARJON Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose-Biologie
BARRA Jean-René	Statistiques-Maths Appliquées
BELCRISKY Elie	Physique C.E.N.G. - D.R.F.
BENZAKEN Claude	Mathématiques Pures
BERNARD Alain	Mathématiques Pures
BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
BILLET Jean	Géographie
BOEHLER Jean-Paul	Mécanique
BONNIER Jane Marie	Chimie Générale
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire I.S.N.
BRAVARD Yves	Géographie
CARLIER Georges	Biologie végétale
CAUQUIS Georges	Chimie Organique
CHIBON Pierre	Biologie Animale
COHEN ADDAD Jean-Pierre	Physique
COLIN DE VERDIERE Yves	Mathématiques Pures

CYROT Michel	Physique du Solide
DAUMAS Max	Géographie
DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELOBEL Claude	M.I.A.G. Maths Appliquées
DEPORTES Charles	Chimie Minérale
DESRE Pierre	Electrochimie
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des Plasmas
DOUCE Rolland	Physiologie végétale
DUCROS Pierre	Cristallographie
FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
GASTINEL Noël	Analyse Numérique Maths Appliquées
GERBER Robert	Mathématiques Pures
GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
GIRAUD Pierre	Géologie
IDELMAN Simon	Physiologie Animale
JANIN Bernard	Géographie
JOLY Jea-René	Mathématiques Pures
KAHANE André détaché	Physique
KAHANE Josette	Physique
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques Appliquées
KUPKA Yvon	Mathématiques Pures
LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
DE LEIRIS Joël	Biologie
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOISEAUX Jean-Marie	Sciences Nucléaires I.S.N.
MACHE Régis	Physiologie Végétale
MAYNARD Roger	Physique du Solide
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie (Géologie)
OMONT Alain	Astrophysique
OZENDA Paul	Botanique (Biologie végétale)
PAYAN J. Jacques détaché	Mathématiques Pures
PEBAY PEYRCOLA J. Claude	Physique
PERRIAUX Jacques	Géologie
PERRIER Guy	Géophysique

PIERRARD Jean Marie
RASSAT André
RENARD Michel
RICHARD Lucien
RINAUDO Marguerite
SAKAROVITCH Michel
SENGEL Philippe
SERGERAERT François
SOUTIF Michel
VAILLANT François
VALENTIN Jacques
VAN CUTSEN Bernard
VAUQUOIS Bernard
VIALON Pierre

Mécanique
Chimie systématique
Thermodynamique
Biologie végétale
Chimie CERMAV
Mathématiques appliquées
Biologie Animale
Mathématiques Pures
Physique
Zoologie
Physique Nucléaire I.S.N.
Mathématiques Appliquées
Mathématiques Appliquées
Géologie

PROFESSEURS DE 2ème CLASSE

ADIBA Michel
ANTOINE Pierre
ARMAND Gilbert
AURIAULT Jean-Louis
BARET Paul
BEGUIN Claude
BLANCHI J. Pierre
BOITET Christian
BORNAREL Jean
BRUANDET J. François
BRUN Gilbert
CASTAING Bernard
CHARDON Michel
CHIARAMELLA Yves
COURT Jean
DEMAILLY Jean Pierre
DENEUVILLE Alain
DEPASSEL Roger
DERRIEN Jacques
DUFRESNOY Alain
GASPARD François
GAUTRON René
GENIES Eugène

Mathématiques Pures
Géologie
Géographie
Mécanique
Chimie
Chimie Organique
STAPS
Mathématiques Appliquées
Physique
Physique
Biologie
Physique
Géographie
Mathématiques Appliquées
Chimie
Mathématiques Pures
Physique
Mécanique des fluides
Physique
Mathématiques Pures
Physique
Chimie
Chimie

GIDON Maurice	Géologie
GIGNOUX Claude	Sciences Nucléaire
GUITTON Jacques	Chimie
HACQUES Gérard	Mathématiques Appliquées
HERBIN Jacky	Géographie
HICTER Pierre	Chimie
JOSELEAU Jean Paul	Biochimie
KERKOVE Claude	Géologie
LEBRETON Alain	Mathématiques Appliquées
LONGQUEVE Nicole	Sciences Nucléaires I.S.N.
LUCAS Robert	Physique
LUNA Domingo	Mathématiques Pures
MANDARON Paul	Biologie
MASCLE Georges	Géologie
NEMOZ Alain	Thermodynamique CNRS - CRTBT
OUDET Bruno détaché	Mathématiques Appliquées
PELMONT Jean	Biochimie
PERRIN Claude	Sciences Nucléaires I.S.N.
PFISTER Jean-Claude détaché	Physique du Solide
PIBOULE Michel	Géologie
PIERRE Jean Louis	Chimie Organique
PIERY Yvette	Biologie
RAYNAUD Hervé	Mathématiques Appliquées
RIEDJMANN Christine	Mathématiques Pures
ROBERT Gilles	Mathématiques Pures
ROBERT Jean Bernard	Chimie Physique
ROSSI André	Physiologie végétale
SARROT REYNAUD Jean	Géologie
SAXOD Raymond	Biologie Animale
SERVE Denis	Chimie
SCUTIF Jeanne	Physique
SCHOOL Pierre Claude	Mathématiques Appliquées
STUTZ Pierre	Mécanique
SUBRA Robert	Chimie
VALLADE Marcel	Physique
VIDAL Michel	Chimie Organique
VIVIAN Robert	Géographie



Président de l'Université :

M. TANCHE

Année Universitaire 1984-1985

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'IUT 1

PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

BUISSON Roger	Physique IUT 1
DODU Jacques	Mécanique Appliquée IUT 1
NEGRE Robert	Génie Civil IUT 1

PROFESSEURS DE 2ème CLASSE

ARMAND Yves	Chimie IUT 1
BOUTHINON Michel	EEA. IUT 1
BRUGEL Lucien	Energétique IUT 1
CHECHIKIAN Alain	EEA IUT 1
CHENAVAS Jean	Physique IUT 1
CONTE René	Physique IUT 1
GOSSE Jean Pierre	EEA IUT 1
GROS Yves	Physique IUT 1
KUHN Gérard	Physique IUT 1
MARECHAL Jean	Mécanique IUT 1
MICHOULIER Jean	Physique IUT 1
MONLLOR Christian	EEA IUT 1
NOUGARET Marcel	automatique IUT1
PEFFEN René	Métallurgie IUT 1
PERARD Jacques	EEA IUT 1
PERRAUD Robert	Chimie IUT 1
TERRIER Jean Michel	Génie Mécanique IUT 1

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président: Daniel BLOCH
 Vice-Présidents: René CARRE
 Hervé CHERADAME
 Jean-Pierre LONGQUEUE

Année universitaire 1933-1934

Professeur des Universités

ANCEAU	François	E.N.S.I.M.A.G	JOUBERT	Jean-Claude	E.N.S.I.E.G
BARIBAUD	Michel	E.N.S.E.R.G	JOURDAIN	Geneviève	E.N.S.I.E.G
BARRAUD	Alain	E.N.S.I.E.G	LACOUME	Jean-Louis	E.N.S.I.E.G
BAUDELET	Bernard	E.N.S.I.E.G	LATOMBE	Jean-Claude	E.N.S.I.M.A.G
BESSON	Jean	E.N.S.E.E.G	LESIEUR	Marcel	E.N.S.H.G
BLIMAN	Samuel	E.N.S.E.R.G	LESPINARD	Georges	E.N.S.H.G
BLOCH	Daniel	E.N.S.I.E.G	LONGQUEUE	Jean-Pierre	E.N.S.I.E.G
BOIS	Philippe	E.N.S.H.G	LOUCHET	François	E.N.S.E.E.G
BONNETAIN	Lucien	E.N.S.E.E.G	MASSELOT	Christian	E.N.S.I.E.G
BONNIER	Etienne	E.N.S.E.E.G	MAZARE	Guy	E.N.S.I.M.A.G
BOUYARD	Maurice	E.N.S.H.G	MOREAU	René	E.N.S.H.G
BRISSONNEAU	Pierre	E.N.S.I.E.G	MORET	Roger	E.N.S.I.E.G
BUYLE BOOIN	Maurice	E.N.S.E.R.G	MOSSIERE	Jacques	E.N.S.I.M.A.G
CAVAIGNAC	Jean-François	E.N.S.I.E.G	PARIAUD	Jean-Charles	E.N.S.E.E.G
CHARTIER	Germain	E.N.S.I.E.G	PAUTHENET	René	E.N.S.I.E.G
CHENEVIER	Pierre	E.N.S.E.R.G	PERRET	René	E.N.S.I.E.G
CHERADAME	Hervé	U.E.R.M.C.P.P	PERRET	Robert	E.N.S.I.E.G
CHERUY	Arlette	E.N.S.I.E.G	PIAU	Jean-Michel	E.N.S.H.G
CHIAVERINA	Jean	U.E.R.M.C.P.P	POLOUJADOFF	Michel	E.N.S.I.E.G
COHEN	Joseph	E.N.S.E.R.G	POUPOT	Christian	E.N.S.E.R.G
COUMES	Andre	E.N.S.E.R.G	RAMEAU	Jean-Jacques	E.N.S.E.E.G
DURAND	Francis	E.N.S.E.E.G	RENAUD	Maurice	U.E.R.M.C.P.P
DURAND	Jean-louis	E.N.S.I.E.G	ROBERT	André	U.E.R.M.C.P.P
FELICI	Noël	E.N.S.I.E.G	ROBERT	François	E.N.S.I.M.A.G
FONLUPT	Jean	E.N.S.I.M.A.G	SABONNADIER	Jean-Claude	E.N.S.I.E.G
FOULARD	Claude	E.N.S.I.E.G	SAUCIER	Georgette	E.N.S.I.M.A.G
GANDINI	Alessandro	U.E.R.M.C.P.P	SCHLENKER	Claire	E.N.S.I.E.G
GAUBERT	Claude	E.N.S.I.E.G	SCHLENKER	Michel	E.N.S.I.E.G
GENTIL	Pierre	E.N.S.E.R.G	SERMET	Pierre	E.N.S.E.R.G
GUBRIN	Bernard	E.N.S.E.R.G	SILVY	Jacques	U.E.R.M.C.P.P
GUYOT	Pierre	E.N.S.E.E.G	SOHM	Jean-Claude	E.N.S.E.E.G
IVANES	Marcel	E.N.S.I.E.G	SOUQUET	Jean-Louis	E.N.S.E.E.G
JALINIER	Jean-Michel	E.N.S.I.E.G	VEILLON	Gerard	E.N.S.I.M.A.G
JAUSSAUD	Pierre	E.N.S.I.E.G	ZADWORYN	François	E.N.S.E.R.G

Professeurs Associés

BLACKWELDER	Ronald	E.N.S.H.G	PURDY	Gary	E.N.S.E.E.G
HAYASHI	Hirasni	E.N.S.I.E.G			

Professeurs Université des Sciences Sociales (Grenoble III)

BOLLIET	Louis		CHATELIN	Françoise	
---------	-------	--	----------	-----------	--

Chercheurs du C.N.R.S

CARRE	René	Directeur de recherche	GUELIN	Pierre	Maître de recherche
FRUCHART	Robert	Directeur de recherche	HOPFINGER	Emil	Maître de recherche
JORRAND	Philippe	Directeur de recherche	JOLD	Jean-Charles	Maître de recherche
YACHAUD	Georges	Directeur de recherche	KAMARINOS	Georges	Maître de recherche
ALLIBERT	Michel	Maître de recherche	KLEITZ	Michel	Maître de recherche
ANSARA	Ibrahim	Maître de recherche	LANDAU	Ioan-Dore	Maître de recherche
ARMAND	Michel	Maître de recherche	LASJAUNIAS	Jean-Claude	Maître de recherche
BINDER	Gilbert	Maître de recherche	MERMET	Jean	Maître de recherche
BORNARD	Guy	Maître de recherche	MUNIER	Jacques	Maître de recherche
DAVID	René	Maître de recherche	PIAU	Monique	Maître de recherche
DEPORTES	Jacques	Maître de recherche	PORTESEIL	Jean-Louis	Maître de recherche
DRIOLE	Jean	Maître de recherche	THOLENCE	Jean-Louis	Maître de recherche
CIGNOUX	Damien	Maître de recherche	VERDILLON	André	Maître de recherche
GIVORD	Dominique	Maître de recherche	SUERY	Michel	Maître de recherche

à ma mère,
à mon père,
à mes deux frères,
à ma fiancée.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur E.F. BERTAUT, Membre de l'Institut, Directeur honoraire du Laboratoire de Cristallographie, pour m'avoir prodigué son enseignement et ses conseils avec une si grande bienveillance et m'avoir communiqué son enthousiasme pour la recherche.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur J. WINTER, Directeur du Département de Recherche Fondamentale du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (CENG), de bien vouloir s'intéresser à ce travail et d'accepter de faire partie de ce Jury.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur G. AUBERT, Directeur du Service National des Champs Intenses (SNCI), pour l'honneur qu'il me fait en présidant le Jury de cette thèse et pour l'accueil toujours bienveillant qu'il m'a réservé.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur M. CYROT, Directeur du Laboratoire Louis Néel (LLN), de m'avoir toujours aidé, par ses encouragements, à surmonter beaucoup de difficultés, et d'avoir bien voulu faire partie du Jury.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur A. ROUSSET, Directeur du Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques de l'Université Paul Sabatier à Toulouse, d'avoir bien voulu accepter de juger cette étude à travers ce mémoire.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur H. LE GALL, Directeur du Laboratoire de Magnétisme et d'Optique des Solides du CNRS de Bellevue (LMOS), d'avoir toujours manifesté un grand intérêt pour ce sujet et d'avoir bien voulu juger ce travail. Qu'il soit également assuré de ma gratitude pour l'aide précieuse que son laboratoire a apporté à l'élaboration des échantillons.

Je remercie Monsieur M. GUILLOT, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a proposé ce sujet, de m'avoir laissé une grande liberté dans l'orientation de mon travail et de n'avoir ménagé ni son temps, ni sa peine au cours des expériences.

Monsieur F. TCHEOU, Maître de Conférences à l'Université Scientifique Technologique et Médicale de Grenoble (USTMG), m'a initié aux subtilités de la théorie des groupes et m'a aidé tout au long de la première partie de cette étude en me prodiguant constamment conseils et encouragements. Avec mon amitié, je lui adresse ici mes plus chaleureux remerciements.

Si j'ai pu mener cette étude à bien, je le dois à Monsieur G. FILLION, Chargé de Recherche au CNRS qui, par sa compétence, la pertinence de ses conseils et son enthousiasme communicatif, m'a apporté une aide précieuse et inestimable. Avec mon amitié, je lui exprime une gratitude toute particulière et le remercie du grand plaisir qu'il me fait de participer à ce Jury.

Ce travail a été effectué au Laboratoire Louis Néel du CNRS et je remercie sincèrement Monsieur le Professeur M. SCHLENKER de m'y avoir accueilli lorsqu'il en était le directeur.

Parmi tous ceux qui m'ont aidé au cours de ces quatre années, je garde une reconnaissance particulière à :

- F. SAYETAT, Professeur à l'USTMG, pour ses encouragements, sa disponibilité et sa grande gentillesse
- J. FILIPPI, J.P. REBOUILLAT, R.M. GALERA, Y. SOUCHE et J. ROUCHY, chercheurs du Laboratoire, pour leurs discussions fructueuses et leur soutien moral
- A. BARLET, pour son assistance technique efficace
- J.C. PICOCHÉ (SNCI) et A. MARCHAND (LLN) pour leur disponibilité constante
- J.M. DESVIGNES (L.O.M.S.) pour la fabrication des monocristaux avec un soin particulier.

La réalisation de ce manuscrit n'aurait pu se faire sans l'aide précieuse de P. MOLHO, "maître es traitement de texte" ; Y. RANC et I. CROS qui ont assuré la frappe avec une grande efficacité et une infinie gentillesse ; Mme J. TREVISSON qui en a effectué le tirage avec diligence.

Je n'oublierai pas tous mes camarades et amis qui m'ont apporté à divers degrés soutien et fraternité. Parmi eux, je citerai : A.ABDEL SATTAR, H. AZZOUNE, A. BEKKA, I. HIKMET, M. KADRI, B. KURDY, R. LAHIOUEL, M. NEMAMCHA, B. OULADDIAF, N. ZARKA, Mme S. ZEMIRLI et M. ZERGUINE. Que ceux qui ne se reconnaîtraient pas dans cette liste ne m'en tiennent pas rigueur : elle serait trop longue.

Enfin ma profonde reconnaissance s'adresse également aux responsables de la Formation et du Perfectionnement à l'Etranger du Ministère de l'Enseignement Supérieur du Gouvernement Algérien qui m'ont attribué une bourse d'étude pendant toute la durée de ce travail.

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

Si l'on en juge par l'énorme littérature qui leur est consacrée, les grenats de terres rares constituent encore à l'heure actuelle une série de composés privilégiés pour l'étude d'un grand nombre de propriétés fondamentales en physique du solide. Ceci tient sans doute au fait qu'on peut en obtenir des cristaux presque parfaits et qu'il y a peu d'ambiguïté sur l'occupation des sites cristallographiques.

Dès les premières synthèses des ferrites grenats de terres rares par BERTAUT et FORRAT, l'étude de leurs propriétés magnétiques par PAUTHENET montrait qu'ils illustraient de façon remarquable la célèbre théorie du ferrimagnétisme de NEEL. Peu après, les mesures d'aimantation de GELLER et HARRISON confirmaient ces idées de façon plus précise sur les premiers monocristaux. Cependant, pour la plupart des terres rares magnétiques, leur moment résultant était beaucoup plus faible que celui calculé à partir du moment de l'ion libre. L'explication fut trouvée par la mise en évidence, à partir d'expériences de diffraction neutronique, d'une structure non colinéaire des moments terres rares par HERPIN dans le ferrite grenat d'holmium puis ensuite par BERTAUT et TCHEOU sur les autres grenats. La raison fondamentale de cette non colinéarité qui fut suggérée par Van VLECK et WOLF est liée à l'existence du moment orbital par les effets de champ cristallin et l'anisotropie des interactions d'échange qui en découle.

La plupart des effets macroscopiques comme la magnétostriction, les effets magnéto-optiques ou l'anisotropie magnétique et en particulier leur évolution thermique sont généralement interprétés en fonction de leur dépendance vis-à-vis de la valeur du paramètre d'ordre sur chaque site magnétique ; mais on oublie souvent que ces formalismes ont presque toujours été établis dans l'hypothèse d'une structure colinéaire des moments. Le plus souvent également, certaines énergies (par exemple celle du champ cristallin) sont considérées comme des perturbations par rapport à d'autres (comme par exemple l'énergie d'échange) ce qui n'est pas toujours le cas. Il est donc

essentiel, si l'on veut pouvoir interpréter correctement les diverses expériences faites sur les grenats ferrimagnétiques, de connaître le plus exactement possible la structure magnétique qui existe réellement dans les mêmes conditions de température et de champ appliqué afin de tenir compte de l'éventuelle non colinéarité des moments.

D'autre part, c'est dans les ferrites grenats de terbium et de dysprosium que l'anisotropie atteint les plus grandes valeurs à basse température et doit induire les effets les plus importants. Le terbium étant moins absorbant aux neutrons, le ferrite grenat de terbium et ses dérivés substitués à l'yttrium semblaient présenter des conditions plus favorables. Ils avaient également l'avantage de présenter une distorsion rhomboédrique qui avait été bien étudiée.

C'est pourquoi nous avons entrepris de suivre l'évolution en température de la structure magnétique spontanée de TbIG par diffraction de neutrons. Nous avons alors eu besoin d'approfondir la théorie macroscopique de BERTAUT pour nous guider dans l'interprétation des spectres obtenus.

Après cette étude en champ nul qui constitue la première partie de notre mémoire, nous avons voulu déterminer les domaines de stabilité de cette structure en fonction d'un champ magnétique appliqué et de la dilution du sous-réseau de terbium par l'yttrium non magnétique.

Dans le chapitre I, nous rappelons quelques généralités sur les ferrites grenats et les différents modèles microscopiques et macroscopiques envisageables.

Au second chapitre, nous développons la théorie de l'analyse de représentation pour le groupe d'espace cubique $Ia\bar{3}d-(O_h^{10})$ et son sous-groupe rhomboédrique $R\bar{3}c-(D_{3d}^6)$ qui n'avaient jamais fait l'objet jusqu'alors d'une étude complète.

Dans le chapitre III, nous confrontons les modèles fournis par la théorie précédente aux diagrammes obtenus par diffraction neutronique sur le ferrite grenat de terbium.

La deuxième partie du mémoire, consacrée à l'étude des transitions de phases par mesures d'aimantation sous champs intenses débute par le chapitre IV où sont rassemblées les conditions expérimentales ainsi qu'un bref historique et une analyse préliminaire.

Le chapitre V est consacré aux résultats sur le ferrite grenat de terbium pur (TbIG).

Dans le chapitre VI, nous avons rassemblé les études de trois grenats de terbium substitués de concentration différentes : $Tb_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$ avec $x = 1,98 ; 1,0$ et $0,37$.

Enfin, nous avons résumé les conclusions les plus marquantes, les perspectives et les prolongements que suggère cette étude.

C H A P I T R E I

PROPRIETES GENERALES DES FERRITES GRENATS DE TERRES RARES

I-1 - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Les grenats forment l'ensemble des composés de formule $\{A_3\}[B_2](C_3)O_{12}$. La diversité des ions A,B,C conduit à des propriétés paramagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques. Ils constituent ainsi une large gamme de composés qui ont en commun leur structure cristallographique cubique centrée du groupe d'espace $Ia\bar{3}d-(O_h^{10})$ N° 230. La maille élémentaire contient huit unités formulaires soit 160 ions.

Les grenats de fer et de terre rare ont été synthétisés pour la première fois par BERTAUT et FORRAT [BER-1956a] puis par GELLER et GILLES [GEL-1957a,GEL-1957b]. Ce sont des isolants ferrimagnétiques de formule $\{R_3^{3+}\}[Fe_2^{3+}](Fe_3^{3+})O_{12}$ ou encore RIG (Rare Earth Iron Garnet) où R est un ion de terre rare ou l'yttrium. Le paramètre de maille est de l'ordre de 12 Å et décroît quand se remplit la couche 4f selon le phénomène classique de la contraction des lanthanides.

Ces composés ont fait l'objet d'études nombreuses car ils se sont révélés très intéressants tant du point de vue de la physique fondamentale que du point de vue de leurs applications industrielles ; une revue de synthèse importante est donnée par GELLER [GEL-1977].

Les symétries ponctuelles sont les suivantes :

- $\{R_3^{3+}\}$ en site 24c $2\bar{2}2 (D_2)$; $[Fe_2^{3+}]$ en site 16a $\bar{3} (C_{3i})$
- (Fe_3^{3+}) en site 24d $\bar{4} (S_4)$; O^{2-} en site 96 h (1)

Les anions oxygène occupent des positions générales x, y, z qui varient d'un composé à un autre. Chaque ion oxygène est situé sur un sommet commun à deux dodécaèdres (site 24c) à un octaèdre (site 16a) et à un tétraèdre (site 24d) (fig.I-1a). Le polyèdre dodécaédrique qui entoure l'ion terre rare peut se déduire simplement à partir d'un cube ayant \vec{U}, \vec{V} comme axes binaires et \vec{W} comme axe quaternaire orthogonal. On passe ainsi du cube au cube "tordu" ou pseudocube ; ce dernier est décrit par deux déformations [GEL-1977, GIL-1980] (fig.I-1b) :

. Les deux faces normales à \vec{W} tournent en sens inverse d'un angle voisin de 11°

. Ces deux faces sont légèrement gauchies et étirées suivant une diagonale. Il en résulte que les huit distances $R^{3+}-O^{2-}$ se décomposent en nombre égal en deux ensembles de valeurs distinctes R_1 et R_2 .

L'orientation des trois axes $\vec{U}, \vec{V}, \vec{W}$ du repère local est différente par rapport au repère fixe ; elle conduit à six systèmes d'orientations différentes (fig.I-1c) dans lesquels les 24 ions de terres rares R^{3+} se répartissent en six sous-réseaux cristallographiques distincts notés C_j et C_j' ($j = 1, 2, 3$).

On peut remarquer que les axes d'ordre deux des sous-réseaux C_2 et C_3 d'une part, C_2' et C_3' d'autre part se déduisent respectivement des axes locaux de C_1 et C_1' par des rotations de $2\pi/3$ et $4\pi/3$ autour de l'axe $[111]$ dans le sens trigonométrique. De plus, les axes locaux de C_1', C_2', C_3' se déduisent respectivement de ceux de C_1, C_2, C_3 par une rotation de $+\pi/2$ autour de \vec{U} porté par un des axes quaternaires du cristal.

I-2 - PROPRIETES MAGNETIQUES

En raison de leur caractère isolant, les propriétés magnétiques des ferrites grenats de terres rares sont décrites dans un modèle d'électrons d ou f localisés sur les trois sous-réseaux a, d et c. Les interactions magnétiques entre les différents ions sont essentiellement du type superéchange [NEE-1948]. L'étude comparée des divers grenats [PAU-1958, ALE-1960, HAR-1962, AND-1964] a montré qu'elles sont toutes négatives et qu'elles se répartissent en trois groupes bien distincts :

. les interactions $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ très fortes correspondant à des énergies de l'ordre de 200 à 300 cm^{-1} ; elles sont responsables de la température de Néel ou de Curie très élevée ($T_N = 560 \pm 10 \text{ K}$ quelle que soit la nature de la terre rare) et de l'ordre ferrimagnétique des fers sur les sites a et d. Elles sont pratiquement isotopes et constituent la meilleure illustration du ferrimagnétisme de NEEL [NEE-1948] avec le YIG.

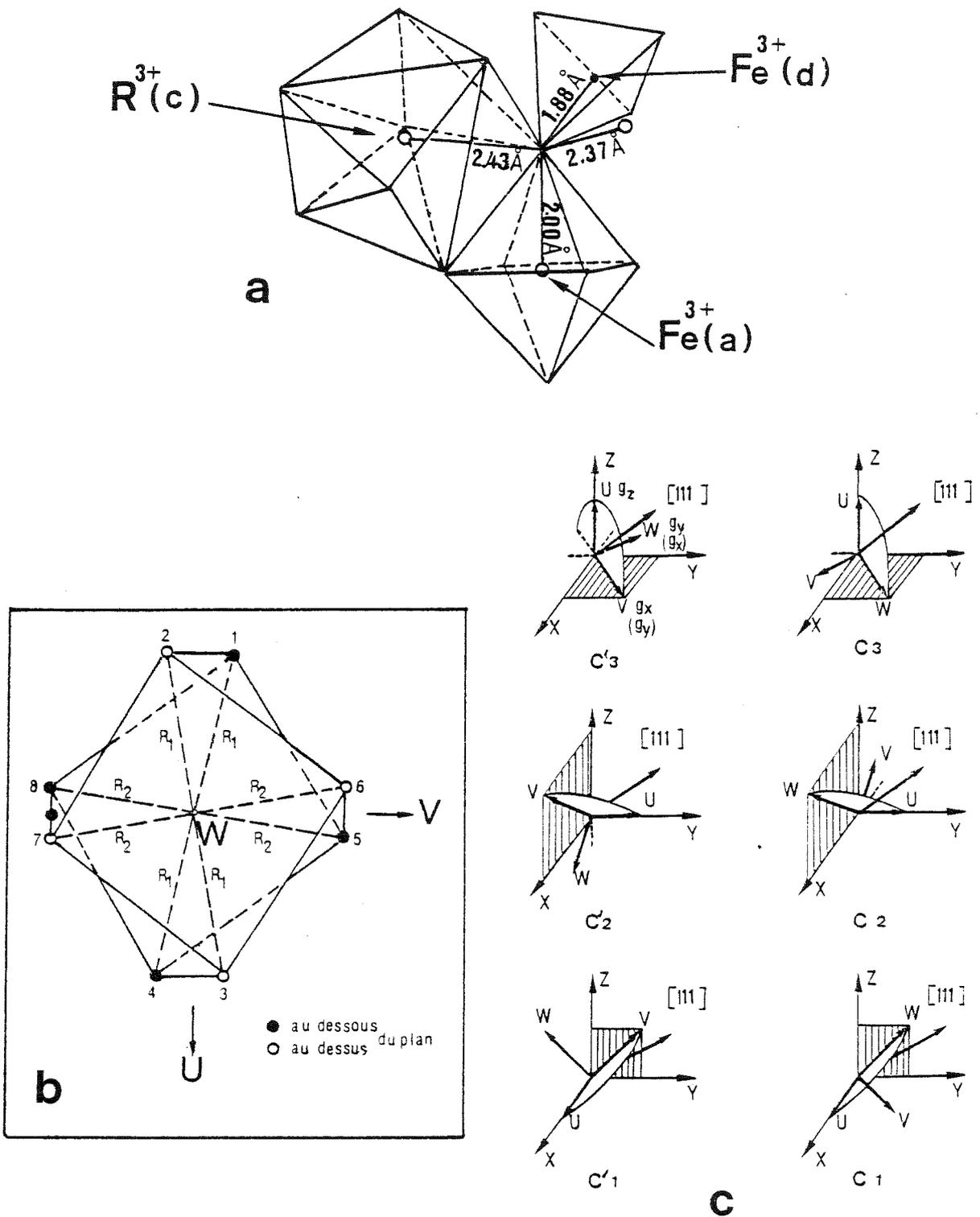


Figure (I-1) : a) Les sites cristallographiques dans le ferrite grenat.
 b) Le complexe $(RO)^{13-}$ dans le ferrite grenat.
 c) Les six sous-réseaux inéquivalents C_j et C'_j ($j = 1, 2, 3$) dans la symétrie $D_2(222)$.

. Les interactions $Fe^{3+} - R^{3+}$ dont l'énergie est d'un ordre de grandeur plus faible (10 à 20 cm^{-1}) ne sont pas en général isotropes.

. Les interactions entre terres rares $R^{3+} - R^{3+}$ sont très faibles ; leur énergie étant inférieure à 1 cm^{-1} , elles sont souvent négligées en première approximation. En conséquence, l'aimantation résultante des sous-réseaux fer n'est que peu affectée par l'aimantation du sous-réseau terre rare. Ceci conduit à considérer dans la plupart des cas, l'aimantation des deux sous-réseaux fer comme constituant un seul sous-réseau dont l'aimantation est très peu différente de celle du YIG : $M_{Fe} = M_d - M_a = M_{YIG}$ en notant M_a , M_d , M_R , les aimantations des trois sous-réseaux a,d,c. L'aimantation du ferrite grenat est alors : $M_{RIG} = |M_R - M_{Fe}| = |M_R - M_{YIG}|$.

La variation thermique de cette aimantation peut conduire à l'existence d'une température de compensation ou d'inversion (T_I) [HER-1968] pour laquelle l'aimantation spontanée du ferrite s'annule : l'aimantation de la terre rare est égale et opposée à la résultante des fers dans une situation analogue à celle d'un antiferromagnétique. Ceci implique l'existence d'une configuration oblique des moments induite par un champ magnétique. De telles structures ont fait l'objet de plusieurs travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux [TYA-1956, GUS-1960, GUS-1961, PAK-1964, CLA-1968, ALB-1970, BEL-1970, FIL-1970, PAK-1971, BEL-1972, HUG-1972, ZVE-1972, YAB-1973, FIL-1974, NAK-1986]. Elles résultent d'un compromis entre l'énergie d'échange, l'énergie Zeeman et l'énergie magnétocristalline.

D'une part, nous allons rappeler, les deux principales contributions à l'anisotropie : le champ cristallin et l'anisotropie des interactions d'échange. Elles nous seront nécessaires pour discuter de l'origine des réorientations de spin spontanées. Parmi celles-ci, nous distinguerons :

. des structures non colinéaires spontanées des moments magnétiques de terre rare (structure "en double parapluie") dont les directions ne sont pas parallèles à celle de l'aimantation des fers.

. des structures angulaires spontanées ayant entraîné la rotation de l'aimantation des fers en dehors des directions de haute symétrie.

D'autre part, nous rappellerons le rôle joué par l'anisotropie sur les diagrammes de phases des ferrites grenats de terres rares et en particulier son incidence sur la stabilité des structures obliques près de la température d'inversion.

I-2-1 - Intéactions de champ cristallin et d'échange

a) Champ cristallin dans la symétrie D_2 (222)

La configuration électronique de l'ion terre rare de plus basse énergie est $4f^n 5s^2 5p^6$; ainsi pour l'ion Tb^{3+} le multiplet fondamental est 7F_6 . Le champ cristallin qui correspond à l'interaction électrostatique de cet ion avec l'environnement formé par les ions voisins produit plusieurs effets : il déplace le multiplet de base J de quelques 100 cm^{-1} , lève partiellement (ou totalement) sa dégénérescence et produit des mélanges d'états de nombres quantiques (J,L,S) différents. L'hamiltonien de champ cristallin s'écrit en général :

$$V_C = \sum_{1,m} V_1^m \cdot \theta_1 \cdot O_1^m \quad (I-1)$$

où V_1^m sont les paramètres de champ cristallin ; les θ_1 sont des facteurs multiplicatifs fonction de (J,L,S), dont les valeurs $\alpha_J(\theta_2)$, $\beta_J(\theta_4)$ et $\gamma_J(\theta_6)$ ont été déterminées dans le couplage LS par ELLIOTT et al [ELL-1957]. Les O_1^m sont les opérateurs équivalents de STEVENS [STE-1952] dont les éléments de matrice entre les états $|J, M_J\rangle$ à J constant ont été tabulés par HUTCHINGS [HUT-1964]. Dans le repère des axes locaux ($\vec{U}, \vec{V}, \vec{W}$) de l'ion R^{3+} et en prenant l'axe de quantification selon \vec{U} , l'hamiltonien V_C qui doit être invariant dans la symétrie ponctuelle orthorhombique $D_2(222)$, se réduit à [WOL-1964] :

$$V_C = \alpha_J [V_2^0 \cdot O_2^0 + V_2^2 \cdot O_2^2] + \beta_J [V_4^0 \cdot O_4^0 + V_4^2 \cdot O_4^2 + V_4^4 \cdot O_4^4] \\ + \gamma_J [V_6^0 \cdot O_6^0 + V_6^2 \cdot O_6^2 + V_6^4 \cdot O_6^4 + V_6^6 \cdot O_6^6] \quad (I-2)$$

ce qui fait intervenir seulement neuf paramètres de champ cristallin. Comme les spectres d'absorption optiques dans l'infra rouge obtenus généralement sur des YIG dopés aux terres rares, sont très difficiles à interpréter (il est difficile de séparer la perturbation de champ cristallin de celle du champ d'échange), les neuf paramètres de champ cristallin sont presque toujours déterminés sur les grenats paramagnétiques, gallates (RGaG) ou aluminates (RALG) dont les paramètres de maille sont proches de ceux du ferrite correspondant. Nous avons reporté dans le tableau (I-1) les paramètres de champ cristallin déduits par différents auteurs avec, notamment, des travaux récents de spectroscopie d'absorption sur le ferrite grenat de terbium pur [NGU-1986].

cm ⁻¹	V ₂ ⁰	V ₂ ²	V ₄ ⁰	V ₄ ²	V ₄ ⁴	V ₆ ⁰	V ₆ ²	V ₆ ⁴	V ₆ ⁶
TbGaG [TCH-1972]	54	145	-246	268	868	20	-53	898	-101
[GUI-1985]	-100	252	-262	174	890	350	-127	698	-123
[GUI-1985]	- 81	169	-2163	249	945	677	-155	1045	- 4
TbAlG [NGU-1986]	-320	319	-2328	279	895	704	-253	1073	161
TbIG [NGU-1986]	-538	300	-1928	343	897	1138	-225	997	- 52

Tableau (I-1) - Paramètres de champ cristallin dans le gallate, l'aluminate et le ferrite de terbium.

On constate que les paramètres de quatrième ordre varient peu, alors que les V₂⁰ et V₆⁰ présentent des écarts importants. Ces derniers sont très influencés par la distorsion du site local de l'ion terre rare.

b) Intéraction d'échange isotrope et anisotrope

L'hamiltonien d'intéraction d'échange entre les ions fer et les ions terres rares s'écrit de façon générale :

$$H_{ech} = -2J \vec{S}(R^{3+}) \cdot \vec{S}(Fe^{3+}) \quad (I-3)$$

l'intégrale d'échange J n'est un scalaire que si tous les ions sont dans un état S ; ceci n'est réalisé que pour GdIG. L'échange est alors isotrope et peut être considéré comme résultant de l'action sur les ions Gd³⁺ d'un champ moléculaire produit par les ions Fe³⁺ comme dans le modèle colinéaire de NEEL [NEE-1948].

Par contre, pour les ions terres rares qui ne sont pas dans un état S, comme Tb^{3+} , l'intégrale d'échange J dépend de l'état orbital des électrons 4f [LEV-1964, LEV-1966], d'où :

$$H_{ech} = - 2.J(L, L_z) \cdot \vec{S}(R^{3+}) \cdot \vec{S}(Fe^{3+}) \quad (I-4)$$

Les interactions d'échange peuvent alors être extrêmement anisotropes et conduire à des réorientations de spin spontanées (structures non colinéaires et angulaires). L'intégrale d'échange J peut se développer en harmoniques sphériques [DAR-1974]:

$$J(L, L_z) = J_0 \left[1 + \sum_{1,m} T_1^m \cdot Y_1^m(L, L_z) \right] \quad (I-5)$$

le scalaire J_0 représentant la partie isotrope.

Les paramètres T_1^m dépendent de la symétrie locale de la même façon que les paramètres de champ cristallin. Pour une symétrie ponctuelle D_2 , leur nombre se réduit donc également à neuf.

En principe, il faudrait disposer de nombreuses données expérimentales faisant intervenir de façon indépendante les dix huit paramètres (neuf paramètres de champ cristallin plus neuf paramètres de potentiel d'échange) pour pouvoir trouver leur valeur. Ceci n'est malheureusement pas le cas et oblige à utiliser des modèles plus simples faisant intervenir un plus petit nombre de paramètres.

I-2-2 - Réorientations de spin spontanées

a) Structure non colinéaire spontanée : hamiltonien de spin effectif de WOLF [WOL-1959, WOL-1962, WOL-1964, WOL-1971].

On peut espérer dans certains cas utiliser un hamiltonien de spin effectif qui rend compte de toute l'anisotropie. Dans le cas par exemple où l'on peut se ramener à un doublet ou un pseudo-doublet de spin effectif $S = 1/2$ (comme pour Yb^{3+}), la contribution aux énergies Zeeman et d'échange des ions de terres rares d'un même site {i} est représentée par l'hamiltonien :

$$H_i = - \mu_B \cdot \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}_i - \vec{n} \cdot \vec{G} \cdot \vec{S}_i \quad (I-6)$$

où le vecteur unitaire $\vec{n} = - \vec{M}_{Fe} / M_{Fe}$ définit la direction de l'aimantation des fers qui sont saturés (fig. I-2). Dans le système d'axes locaux $(\vec{U}, \vec{V}, \vec{W})$ les tenseurs \vec{g} et \vec{G} sont diagonaux. Il n'y a donc à considérer dans ce modèle que six paramètres (g_α et G_α avec $\alpha = x, y, z$).

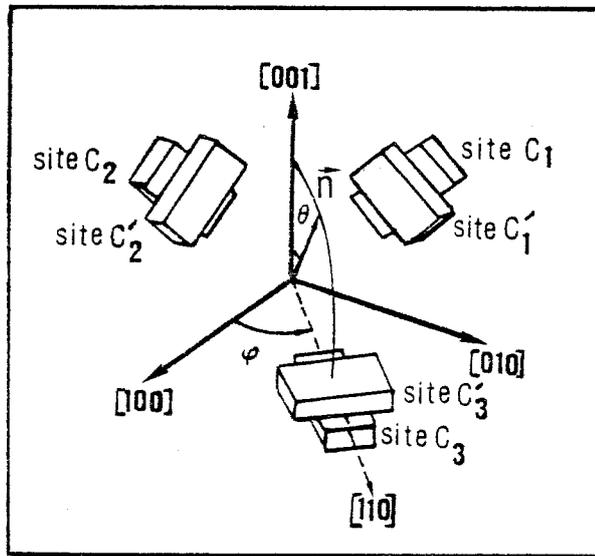


Figure (I-2) - Direction du vecteur unitaire \vec{n} par rapport aux deux systèmes d'axes : repères locaux et axes cubiques.

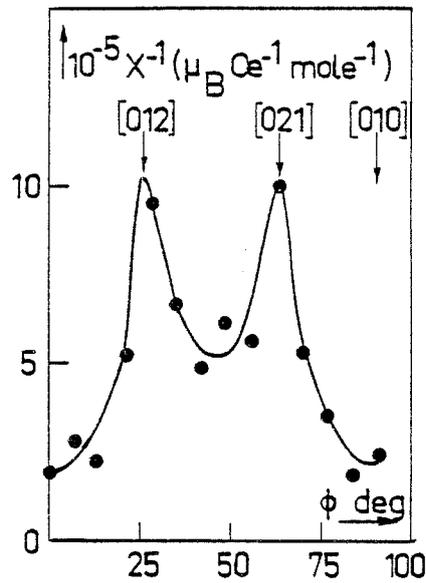


Figure (I-3) - Variation de l'inverse de la susceptibilité différentielle dans le plan {100} de SmIG montrant la phase angulaire $\langle 210 \rangle$ [GUI-1984].

. L'énergie du doublet du spin effectif $S = 1/2$ s'écrit :

$$E = E_0 \pm \Delta/2 \quad (I-7)$$

avec $\Delta = \sqrt{\Delta_x^2 + \Delta_y^2 + \Delta_z^2}$ et $\Delta_\alpha = \mu_B \cdot H_\alpha \cdot g_\alpha + n_\alpha \cdot G_\alpha$ (en omettant l'indice i).

. Les composantes du moment magnétique \vec{m}_i suivant les mêmes axes s'écrivent :

$$m_\alpha = - \frac{\partial E}{\partial H_\alpha} \quad (I-8)$$

En champ appliqué nul, elles se réduisent à :

$$\Delta_\alpha^0 = n_\alpha \cdot G_\alpha \quad \text{et} \quad m_\alpha^0 = \frac{\mu_B}{2} \cdot \frac{n_\alpha \cdot g_\alpha \cdot G_\alpha}{\sqrt{\sum_\alpha n_\alpha^2 \cdot G_\alpha^2}} \quad (I-9)$$

En conclusion, l'anisotropie des tenseurs \vec{g} et \vec{G} a pour conséquence :

- les moments magnétiques des différents sites de terres rares ne sont pas parallèles à la direction \vec{n} de l'aimantation des fers ; ils forment à basse température une structure non colinéaire spontanée [HER-1960].

- l'anisotropie de l'énergie et celle de l'aimantation totale sont des fonctions complexes du champ extérieur ; elles ne favorisent pas nécessairement les mêmes directions [WOL-1959].

b) Structure angulaire spontanée

Nous avons déjà vu que les interactions d'échange modifient peu les propriétés des sous-réseaux fer que l'on peut considérer comme se comportant comme dans le YIG. Dès lors, il est justifié d'utiliser un modèle d'anisotropie à un ion qui permet de distinguer la contribution à l'anisotropie magnétocristalline des ions fer de celle des terres rares. La première est valablement estimée d'après les résultats expérimentaux sur YIG. Etant donné que les ions Fe^{3+} sont dans un état S, leur contribution sera généralement d'un ou deux ordres de grandeur plus faible que celle des terres rares. Par conséquent, l'anisotropie du ferrite se réduit en première approximation à celle des ions de terres rares qui inclut les effets de champ cristallin et ceux de l'anisotropie de l'échange fer-terre rare.

On peut toujours admettre que l'on sait trouver en principe les directions des moments des ions de terres rares si l'on se donne la direction des moments des

ions fer (par exemple, il suffit de connaître les neuf paramètres de champ cristallin et les neuf paramètres du tenseur d'échange fer-terre rare).

Par conséquent, l'énergie totale du ferrite ne dépend en dernier ressort que de la direction du vecteur unitaire de l'aimantation des sous-réseaux fer \vec{n} qui constitue le paramètre essentiel pour discuter de la stabilité des différentes phases magnétiques.

Comme dans le cas d'un ferromagnétique, la densité d'énergie libre peut se développer en fonction des cosinus directeurs $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ du vecteur unitaire \vec{n} [AUB-1966, AUB-1968] :

$$E_a(\vec{n}, T) = K_0(T) + K_1(T) \cdot (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2(T) \cdot (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \quad (I-10) \\ + K_3(T) \cdot (\alpha_1^4 \alpha_2^4 + \alpha_2^4 \alpha_3^4 + \alpha_3^4 \alpha_1^4) + \dots$$

La détermination directe des constantes d'anisotropie K_1 ($1 = 1, 2, 3$) et de leur évolution thermique se fait généralement à partir des mesures de couple. A des températures supérieures à 80 K, les constantes K_1 et K_2 pour la plupart des ferrites grenats ont été ainsi mesurées sans ambiguïté par PEARSON et ses collaborateurs [PEA-1962a, PEA-1962b].

En dessous de 80 K, l'anisotropie devient trop grande pour que les champs appliqués disponibles (= 25 kOe) maintiennent l'échantillon monodomaine dans toutes les directions. Cependant des estimations ont été faites par extrapolation à partir des mesures sur des composés dilués (YIG dopés avec la terre rare correspondante) ; elles conduisent à des valeurs très importantes à basse température (de l'ordre de 10^8 erg/cm³ soit environ 180 K par mole $R_3Fe_5O_{12}$ équivalent à un champ d'anisotropie de 150 kOe).

On peut montrer qu'en se limitant aux deux premières constantes K_1 et K_2 , seules les directions de haute symétrie du cube peuvent être des directions de facile aimantation spontanée [KRA-1964, BEL-1975a, BEL-1975b]. De plus, les réorientations spontanées de l'une à l'autre de ces directions doivent être du premier ordre car aucune direction intermédiaire ne correspond à une situation stable. Or, dès les années 1960, plusieurs auteurs [PEA-1962a, PEA-1962b, CAL-1962] avaient constaté dans le cas du DyIG et du YIG dopé au Dy³⁺ l'existence de minima d'énergie en dehors des directions principales. Des expériences plus récentes ont confirmé ces résultats [AUB-1983, BOR-1983].

D'autre part, en étudiant des composés intermétalliques ferrimagnétiques, ATZMONY et DARIEL [ATZ-1976] ont mis en évidence des phases de base symétrique dans lesquelles les directions d'aimantation spontanée sont suivant des directions arbitraires $\langle uuw \rangle$ et $\langle uvo \rangle$ dans les plans respectifs $\{110\}$ et $\{100\}$. Ils ont montré qu'on pouvait rendre compte de l'existence de ces phases uniquement en tenant compte du terme du huitième ordre du développement de l'énergie : $K_3(T) \cdot (\alpha_1^4 \alpha_2^4 + \alpha_2^4 \alpha_3^4 + \alpha_3^4 \alpha_1^4)$.

En effet, le diagramme de phase déterminé à partir des trois constantes d'anisotropie K_1 , K_2 et K_3 prévoit ces nouvelles phases dites "angulaires" selon BELOV et al [BEL-1979] à la seule condition que K_3 soit positive. Dans ce cas, les transitions de phase de réorientation de spin (TPRS) entre les différentes phases peuvent être du second ordre et se produire sur un domaine étendu de température.

Dans DyIG, les trois constantes d'anisotropie ont été estimées par BORODIN et al [BOR-1983] à 4,2 K : $K_1 = -0,5 \cdot 10^8$; $K_2 = 1,7 \cdot 10^8$; $K_3 = 10^8$ (erg/cm³) et la TPRS $\langle 111 \rangle \rightleftharpoons \langle uuw \rangle$ observée en dessous de 16 K est du premier ordre.

SmIG constitue un autre cas encore sujet à discussion actuellement. En plus de la TPRS du premier ordre $\langle 111 \rangle \rightleftharpoons \langle 110 \rangle$ qui apparaît vers 65 K et qui s'explique bien avec K_1 et K_2 , il existe vers 18-20 K une TPRS du second ordre du type $\langle 110 \rangle \rightleftharpoons \langle uvo \rangle$ [BOR-1976, GEL-1980, BAB-1982, BOR-1984, GUI-1984, BAL-1985, NEK-1985]. A 4,2 K, les constantes d'anisotropie proposées pour rendre compte de cette transition sont : $K_1 = -10^7$; $K_2 = 10^8$; $K_3 = 2,5 \cdot 10^7$ (erg/cm³). La figure (I-3) représente la variation de l'inverse de la susceptibilité différentielle de SmIG dans le plan $\{100\}$ d'après [GUI-1984] qui montre le passage vers une phase angulaire $\langle 210 \rangle$.

Il est à remarquer que dans ces phases de basse symétrie, l'aimantation totale du ferrite n'est pas rigoureusement alignée avec l'aimantation des fers, contrairement au cas des phases de haute symétrie. Dans ce cas, bien que les moments de terres rares ne soient pas forcément colinéaires (cf I-2-2-a), ils admettent la direction de l'aimantation des fers (\vec{n}) comme axe de symétrie et leur résultante est parfaitement alignée avec celle-ci. Ceci justifie donc l'appellation de phase "coaxiale" pour les phases de type $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ [FIL-1974, FIL-1986] et l'appellation de phase "angulaire" pour celles de type $\langle uuw \rangle$ et $\langle uvo \rangle$ [BEL-1979].

Nous allons voir que le modèle microscopique simplifié de l'hamiltonien de spin effectif (paragraphe I-2-2-a) permet de remonter au développement de l'énergie libre en fonction des cosinus directeurs du vecteur unitaire \vec{n} ; on peut démontrer alors que le coefficient K_3 est obligatoirement positif. Ce modèle peut donc rendre compte de l'existence des phases angulaires spontanées.

En effet, la contribution des ions de terres rares à l'énergie libre s'écrit :

$$F_R(\vec{n}, T, \vec{H}) = - kT \sum_{i=1}^6 N_i \text{Log} [2 \text{Ch}(\vec{\Delta}_i / 2kT)] \quad (\text{I-11})$$

En champ nul, les $\vec{\Delta}_i$ sont des fonctions homogènes de degré un aussi bien des cosinus directeurs de \vec{n} que des valeurs principales du tenseur \vec{G} . Ainsi, à partir d'un développement limité au huitième ordre ($O[\Delta_i^{10}]$), valable à haute température, on peut faire apparaître dans l'expression de F_R , les polynômes symétriques qui sont la base du développement habituel de l'anisotropie magnétocristalline [FIL-1974] :

$$F_R(\vec{n}, T) = - 6 kT \text{Log} 2 + \sum_{l=0}^3 K_l(T) P_{2l+2}(\vec{n}) \quad (\text{I-12})$$

$$\text{avec } K_l(T) = \sum_{m>1} (kT)^{-2m+1} Q_{m, l+1} \quad (\text{I-13})$$

Les P_{2l+2} sont tels que :

$$\begin{aligned} P_2 &= \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1 & ; & \quad P_4 = \alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2 \\ P_6 &= \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 & ; & \quad P_8 = \alpha_1^4 \alpha_2^4 + \alpha_2^4 \alpha_3^4 + \alpha_3^4 \alpha_1^4 \end{aligned} \quad (\text{I-14})$$

Les constantes d'anisotropie K_0, K_1, K_2, K_3 s'écrivent :

$$\begin{aligned} K_0(T) &= \frac{Q_{1,1}}{(kT)} + \frac{Q_{2,1}}{(kT)^3} + \frac{Q_{3,1}}{(kT)^5} + \frac{Q_{4,1}}{(kT)^7} + \dots \\ K_1(T) &= \frac{Q_{2,2}}{(kT)^3} + \frac{Q_{3,2}}{(kT)^5} + \frac{Q_{4,2}}{(kT)^7} + \dots \\ K_2(T) &= \frac{Q_{3,3}}{(kT)^5} + \frac{Q_{4,3}}{(kT)^7} + \dots \\ K_3(T) &= \frac{Q_{4,4}}{(kT)^7} + \dots \end{aligned} \quad (\text{I-15})$$

Les $Q_{1,m}$ s'expriment en fonction des G_x, G_y, G_z , dont les valeurs relatives permettent la discussion des signes de K_1 et K_2 [SIV-1971, FIL-1974]. Quant au signe de K_3 , on démontre que l'expression de $Q_{4,4}$ suivante est obligatoirement positive ou nulle :

$$\begin{aligned}
 Q_{4,4}(G_x, G_y, G_z) = & \frac{+ 17}{2520 \times 256} \left[+ \frac{9}{4} (G_x^8 + G_y^8) + 4 G_z^8 \right. \\
 & - 7 G_x^2 G_y^2 (G_x^4 + G_y^4) + \frac{27}{2} G_x^4 G_y^4 - 8 G_z^6 (G_x^2 + G_y^2) - 2 G_z^2 (G_x^6 + G_y^6) \\
 & \left. + 6 G_z^4 (G_x^4 + G_y^4) + 12 G_z^4 (G_x^2 G_y^2) - 6 G_x^2 G_y^2 G_z^2 (G_x^2 + G_y^2) \right] \quad (I-16)
 \end{aligned}$$

En conclusion, en poussant le développement de l'énergie libre des terres rares au huitième ordre, la constante d'anisotropie K_3 , qui provient de l'anisotropie de l'interaction d'échange fer-terre rare est toujours positive. Ce modèle permet donc de justifier l'existence des phases angulaires spontanées et des réorientations de spin en fonction de la température.

Remarquons que la contribution de l'anisotropie des ions fer, se développant normalement en fonction des cosinus directeurs de \vec{n} , les constantes K_1, K_2, K_3 , s'ajoutent donc aux précédentes. Leurs détermination en fonction de la température a été faite avec précision par ESCUDIER [ESC-1973]. A 4,2 K, les valeurs sont : $K_1 = - 26,895.10^{+3}$; $K_2 = - 1175$; $K_3 = + 1015 \text{ erg/cm}^3$; cette dernière est positive et devient quasiment nulle au-dessus de 100 K ; elle ne peut donc modifier les conclusions précédentes.

I-2-3 - STRUCTURE OBLIQUE INDUITE PAR UN CHAMP MAGNETIQUE : INFLUENCE DE L'ANISOTROPIE

Des interactions d'échange négatives entre moments magnétiques stabilisent un arrangement antiparallèle de type antiferro ou ferrimagnétique qui s'établit spontanément en dessous de la température d'ordre T_N . Un champ magnétique intense tend au contraire à aligner tous les moments parallèlement à lui-même. Le passage de la structure magnétique spontanée à la structure ferromagnétique en champs intenses est bien connu dans le cas des antiferromagnétiques [NEE-1957, GOR-1957, HER-1968]*.

* Il est cependant intéressant d'en rappeler les mécanismes essentiels, dont la comparaison avec le cas des ferrimagnétiques est très féconde.

Dans la plupart des cas, il y a rotation de la direction d'antiferromagnétisme Δ qui tend à s'orienter perpendiculairement à la direction du champ appliqué car cette situation correspond à une susceptibilité perpendiculaire χ_{\perp} plus grande. La saturation s'opère alors par rotation progressive des moments M des sous-réseaux qui se trouvent en position "oblique" de part et d'autre du champ appliqué.

La direction spontanée Δ_0 de Δ , en l'absence de champ est fixée par l'anisotropie de l'énergie. Lorsque la direction du champ fait un angle important avec Δ_0 , la configuration oblique s'établit immédiatement dès les plus petits champs internes. Par contre, pour les directions très voisines de Δ_0 , la rotation de Δ est retardée ou même interdite selon l'importance de l'énergie d'anisotropie K , par rapport à l'énergie d'échange J .

. Si $K < J$, la rotation de Δ s'effectue brusquement pour un champ seuil $H_S = \sqrt{\frac{K}{\chi_{\perp}}} = \sqrt{\frac{JK}{M^2}}$; c'est la transition de "spin-flop"

. Si $K > J$, l'un des moments M passe brusquement d'une direction opposée au champ à une direction proche du champ ; c'est le phénomène du métamagnétisme ou "spin flip".

Dans le cas du ferrimagnétisme, l'existence d'une aimantation résultante spontanée M_S dirigée selon Δ , fait que dans des champs pas trop élevés, Δ s'oriente parallèlement au champ sous l'effet du terme $-M_S H$ de l'énergie. Dans des champs plus élevés, le terme $-\frac{1}{2} \chi_{\perp} \cdot H^2$ l'emporte et une configuration oblique des moments est plus stable. En l'absence d'anisotropie, on peut montrer qu'une seule configuration existe et que dans un modèle à deux sous-réseaux $\chi_{\perp} = -\frac{1}{n}$ où n est le coefficient de champ moléculaire qui correspond à l'interaction d'échange entre les deux sous-réseaux comme dans un antiferromagnétique. Ceci conduit à des champs de transition $H_S = -n.M_S$ du même ordre de grandeur que les champs d'échange. Ils sont inaccessibles dans la plupart des cas sauf si M_S prend des valeurs faibles près d'un point d'inversion ou dans certains grenats dilués.

Pour les champs de transition colinéaire \rightarrow oblique, la phase colinéaire est stabilisée dans les directions faciles et défavorisée pour les directions difficiles. Il s'en suit qu'à une température donnée, le champ critique H_2 d'apparition de la zone oblique en champ intense sera donc plus élevé selon une direction facile. La différence avec le diagramme (théorique) isotrope étant de l'ordre de $\frac{2K}{M_S}$.

Selon une direction "difficile", une branche inférieure H_1 peut apparaître. Elle correspond à l'établissement de la phase coaxiale à partir d'une phase oblique initiale. Ce champ critique H_1 est également de l'ordre de $\frac{2K}{M_S}$.

Près du point d'inversion, les effets de l'anisotropie sont amplifiés puisque $\frac{2K}{M_S}$ qui représente l'anisotropie effective diverge à T_I , et les branches H_1 et H_2 se rejoignent.

Si l'anisotropie est suffisamment grande, il peut y avoir autant de phases obliques stables que de directions "faciles" équivalentes en champ nul. A la limite des anisotropies très grandes devant l'échange et le champ extérieur, les seules situations d'équilibre stables sont celles qui sont très proches d'un axe facile et les transitions se ramènent à des sauts brusques d'un axe facile à un autre axe facile. Le schéma de la figure (I-4) donne les allures typiques attendues du diagramme de phase d'un ferrite grenat de terre rare près d'un point d'inversion.

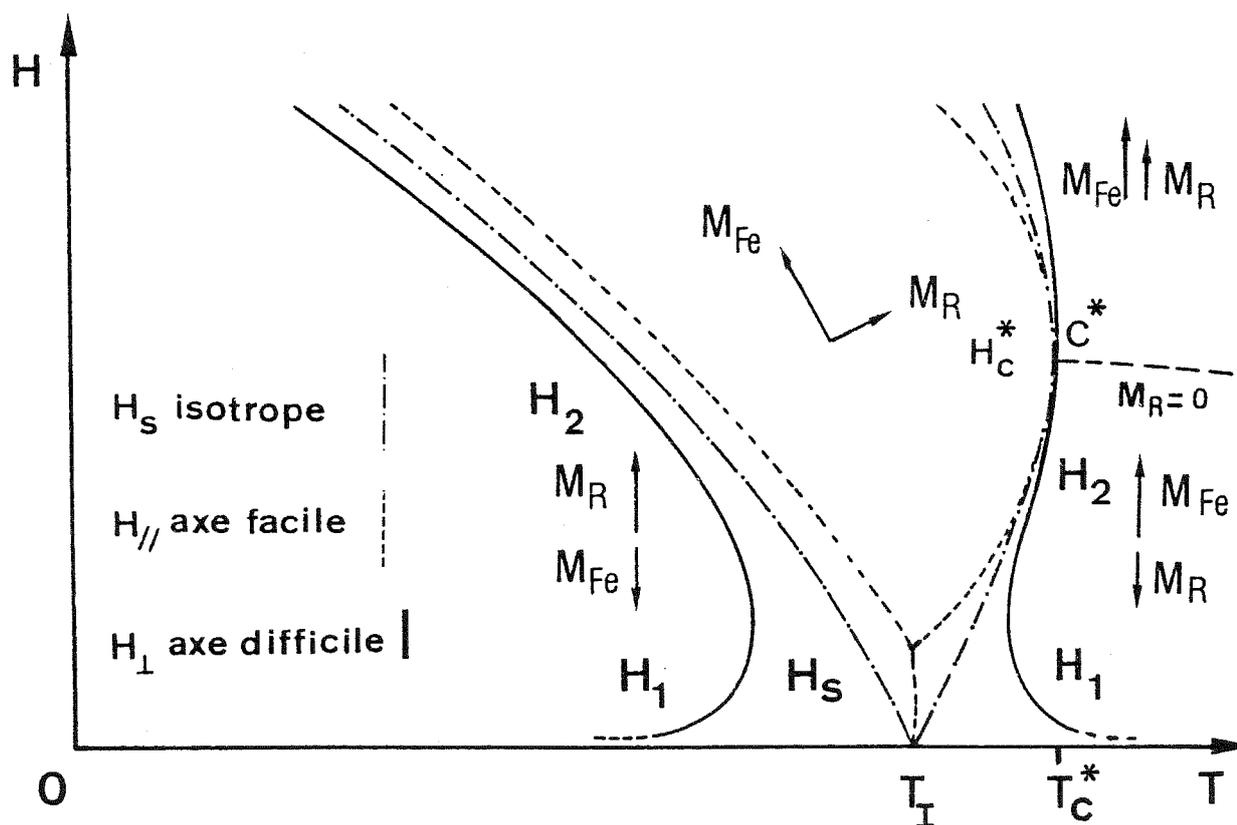


Figure (I-4) - Diagramme de phase d'un ferrite grenat de terre rare, selon une direction "facile" et une direction "difficile" ; en traits interrompus les lignes du diagramme isotrope.

A basse température, les variations rapides des constantes d'anisotropie peuvent conduire à des changements d'axe facile qui se produisent soit spontanément, soit sous l'application d'un champ ; on peut passer alors d'un type de diagramme à un autre.

De plus, l'apparition de structures non colinéaires spontanées au niveau des terres rares peut donner lieu également soit à des modifications du diagramme de phase, soit à de nouvelles transitions entre de telles structures de stabilité voisine.

P R E M I E R E P A R T I E

STRUCTURES MAGNETIQUES NON COLINEAIRES SPONTANEEES DANS LES FERRITES GRENATS DE

TERRES RARES : APPLICATION A $Tb_3Fe_5O_{12}$

C H A P I T R E II

ANALYSE DE REPRESENTATION ET STRUCTURES MAGNETIQUES CUBIQUES ET RHOMBOEDRIQUES DANS LES FERRITES GRENATS DE TERRES RARES

II - 1 - INTRODUCTION

Tout cristal non magnétique est considéré comme invariant dans l'un des 230 groupes d'espaces cristallographiques G. Autrement dit, les atomes qui forment le cristal conservent le même arrangement après chacune des opérations de symétrie de ce groupe G. Cependant ces dernières n'agissent que sur les positions moyennes des atomes, c'est à dire sur des coordonnées écrites dans un espace qui reste invariant non seulement dans G mais aussi sous les opérations de translation et de renversement du temps. En conséquence, le groupe le plus général qui va laisser le cristal invariant n'est plus G, mais un nouveau groupe G' défini comme le produit direct de G par le groupe K formé par les opérations de translation et de renversement du temps :

$$G' = G \times K \quad (\text{II-1})$$

Ce dernier groupe G' n'apporte rien de nouveau si le cristal est non magnétique. Par contre, si le cristal est magnétiquement ordonné, il ne reste plus invariant dans le groupe G' car le renversement du temps change le sens de la vitesse d'un électron et par suite renverse le moment magnétique de chaque atome. Pour un cristal chimiquement stable, une translation du temps ne change rien à sa symétrie et la dimension du groupe K se réduit à deux :

$$K = \{E, E'\} \quad (\text{II-2})$$

avec E : élément identité et E' : renversement du temps. A chaque élément R de G est associé l'élément de symétrie R' de G' appelé "anti-élément" :

$$R' = R.E' = E'.R ; E'^2 = 1 \quad (\text{II-3})$$

Ces nouveaux éléments de symétrie, anti-axes, anti-plans, anti-translations, augmentent le nombre de groupe. Cela a conduit à 1421 groupes d'espaces magnétiques ou groupes de Shubnikov décrits dans les tables de KOPTSIK [KOP-1966] et auxquels se rattachent deux notations, celle de N.V.BELOV et al [BEL-1957] et celle d'OPECHOWSKI et GUCCIONE [OPE-1965]. Si une structure magnétique peut être décrite par un groupe de Shubnikov G', elle appartient à la représentation identité de ce groupe. On dit "peut-être décrite" car il existe plusieurs exemples où des structures magnétiques connues ne sont invariantes dans aucun groupe de Shubnikov. Ces groupes décrivent uniquement des structures magnétiques appartenant à des représentations réelles unidimensionnelles et dont les caractères ne peuvent être que ± 1 .

Devant cette difficulté, BERTAUT [BER-1961a, BER-1961b, BER-1961c, BER-1962, BER-1963, BER-1968, BER-1971, BER-1972, BER-1981a] a développé une méthode macroscopique basée sur la transformation de vecteurs spins (vecteurs axiaux) situés dans une position cristallographique donnée, sous les opérations de symétrie du groupe d'espace G ou sous-groupe G(k) du cristal dans lequel se trouve la structure magnétique.

Le vecteur d'onde \vec{k} caractérisant le groupe des translations magnétiques est déduit de l'expérience de diffraction neutronique. Les équations de transformation linéaires induisent une représentation Γ de G ou de G(k) réductible. On réduit la représentation Γ en représentations irréductibles du groupe d'espace et on détermine les vecteurs de base associés à ces représentations irréductibles. Ainsi, dans le cadre d'une symétrie cristallographique donnée, à savoir, celle du groupe d'espace G observé aux rayons X, on analyse tous les couplages magnétiques compatibles avec cette symétrie. Pour cela, on construit une expression de l'énergie magnétique qui soit invariante dans :

- a) les opérations de symétrie de G ou de G(k)
- b) le renversement de tous les spins.

Cette dernière hypothèse oblige l'expression de l'hamiltonien de spin d'être paire (d'ordre deux, quatre ou six) d'où une symétrie pour cet hamiltonien généralement plus élevée que celle de Shubnikov.

En se limitant aux termes d'ordre deux, l'hamiltonien de spin effectif H traduisant les interactions magnétiques dans un cristal ionique a pour expression :

$$H = - 2 \sum_{\substack{\vec{R}, \vec{R}' \\ \alpha, \beta}} A_{\alpha\beta}(\vec{R}, \vec{R}') \cdot S_{\alpha}(\vec{R}) \cdot S_{\beta}(\vec{R}') \quad (\text{II-4})$$

$\alpha, \beta = x, y, z$ où $A_{\alpha\beta}(\vec{R}, \vec{R}')$ est un tenseur de rang deux tenant compte de toutes les interactions isotropes et anisotropes.

Cette forme quadratique dans les spins peut être transformée en une forme bilinéaire dans les composantes des vecteurs de base. Mais pour que cet hamiltonien H soit invariant dans les opérations de symétrie R du groupe G ou de G(k) (hypothèse a)) il faut que les vecteurs de base entrant dans un même terme bilinéaire appartiennent à la même représentation irréductible du groupe.

II - 2 - ANALYSE DE REPRESENTATION DE BERTAUT : THEORIE GENERALE

Nous allons tout d'abord définir les opérations de symétrie et les représentations irréductibles du groupe d'espace G et de celui du vecteur d'onde \vec{k} , G(k). Ces notions de théorie des groupes sont nécessaires d'une part. Elles sont d'autre part efficaces car elles vont nous aider à trouver les vecteurs de base qui pourront décrire des structures et des couplages magnétiques.

II-2-1 - Le groupe d'espace G

On considère le groupe d'espace cristallographique G d'un cristal, G_0 son groupe ponctuel et T son groupe des translations primitives. L'élément de symétrie le plus général de G s'écrit suivant la notation de KOSTER-SEITZ [KOS-1956, KOS-1957] : $(\alpha | \vec{t})$ avec α une rotation propre ou impropre représentée par une matrice réelle orthogonale 3 x 3 et \vec{t} une translation quelconque notée $(E | \vec{t})$. L'ensemble des éléments $(\alpha | 0)$ constitue l'un des 32 groupes ponctuels G_0 d'ordre g.

Tout cristal est invariant dans les opérations de translation primitives $(E | \vec{R}_n)$ définies par :

$$\vec{R}_n = \sum_j n_j \cdot \vec{a}_j \quad (j=1,2,3) \quad (\text{II-5})$$

avec n_j des entiers et \vec{a}_j les vecteurs de base du réseau direct. L'ensemble des éléments $(E | \vec{R}_n)$ forme le groupe des translations primitives T qui est un sous-groupe invariant de G.

Les vecteurs de translation \vec{t} étant définis à un vecteur du réseau direct près \vec{R}_n , tout élément de symétrie de G se met sous la forme :

$$(\alpha | \vec{t}) = (\alpha | \vec{\tau}_\alpha + \vec{R}_n) = (E | \vec{R}_n) \cdot (\alpha | \vec{\tau}_\alpha) \quad (\text{II-6})$$

avec $\vec{\tau}_\alpha$ une translation fractionnaire. L'ensemble des éléments $(\alpha | \vec{\tau}_\alpha)$ forme le groupe facteur G/T qui est isomorphe au groupe ponctuel G_0 .

Les représentations irréductibles du groupe T sont à une dimension et sont caractérisées par un vecteur d'onde \vec{k} . Le caractère d'une translation primitive $(E | \vec{R}_n)$ est :

$$\chi (E | \vec{R}_n) = \exp (2\pi i \vec{k} \cdot \vec{R}_n) \quad (\text{II-7a})$$

$$\text{et } \vec{k} = \sum_{j=1,2,3} k_j \cdot \vec{b}_j ; \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij} \quad (\text{II-7b})$$

avec k_j des nombres fractionnaires et \vec{b}_j les vecteurs de base du réseau réciproque.

Le vecteur d'onde \vec{k} est déterminé à partir des résultats de diffraction neutronique comme c'est le cas en diffraction des rayons X en considérant les règles d'extinction générales. Si $(E | \vec{R}_n)$ est une translation primitive du réseau cristallographique, alors $\chi (E | \vec{R}_n) = + 1$ signifie que $(E | \vec{R}_n)$ est aussi une translation primitive du réseau magnétique. Par contre, si le caractère $\chi (E | \vec{R}_n)$ est égal à $- 1$, alors $(E | \vec{R}_n)$ est une anti-translation magnétique. D'autre part, si l'on peut indexer toutes les raies magnétiques d'un diagramme de neutron dans la maille chimique, alors le vecteur d'onde \vec{k} peut prendre deux valeurs : [000] et [001] :

• $\vec{k} = [000]$: il se trouve à l'origine de la première zone de Brillouin comme c'est le cas des grenats et correspond à la règle : $h+k+l = 2n$. Le réseau cristallographique (I) représenté par la translation primitive $(1 | 1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ est aussi un réseau magnétique centré (I).

• $\vec{k} = [001]$: ce cas correspond à la règle $h+k+l = 2n + 1$ et le réseau magnétique anti-centré correspondant est noté I_p par OPECHOWSKI et GUCCIONE [OPE-1965] et P_I par N.V.BELOV et al [BEL-1957].

L'ensemble des matrices $D^\Gamma(R)$ forme une représentation Γ du groupe $G(k)$ qui a pour base les f fonctions linéairement indépendantes S_1 . Pour un site magnétique donné, la dimension de la représentation f est égale au produit du nombre d'atomes n par les trois composantes du spin, soit $3n$. Notons que cette représentation est le plus souvent réductible et il s'agit donc de la décomposer en représentations irréductibles (paragraphe II-2-4).

Pour un vecteur d'onde \vec{k} donné, la transformation $R.S_{k,i,\gamma}$ consiste à agir sur :

- l'indice γ de cette composante sachant qu'un spin est un vecteur axial,
- la position de l'atome en \vec{r}_i telle que $R.\vec{r}_i = \vec{r}_j$ où \vec{r}_j est un autre atome du même site magnétique. Ces deux opérations de transformation étant indépendantes, on peut écrire la représentation Γ comme le produit direct des deux représentations $\tilde{\Gamma}$ et $\Gamma(\text{perm})$ associées respectivement aux opérations de transformation de l'indice γ en γ' et de permutation de l'atome \vec{r}_i en \vec{r}_j :

$$\Gamma = \tilde{\Gamma} \times \Gamma(\text{perm}) \quad (\text{II-14})$$

Nous allons définir successivement ces deux représentations.

a) La représentation de permutation $\Gamma(\text{perm})$

Une opération $R = (\beta \mid \vec{\tau}_\beta)$ du groupe $G(k)$ agissant sur un atome \vec{r} d'un site magnétique donné s'exprime de la façon suivante :

$$R.\vec{r} = (\beta \mid \vec{\tau}_\beta).\vec{r} = \beta.\vec{r} + \vec{\tau}_\beta = \vec{r}' \quad (\text{II-15})$$

En notant x_q les coordonnées rectangulaires de \vec{r} , celles de \vec{r}' , x'_q , sont alors définies par les équations linéaires suivantes :

$$x'_q = \sum_{m=1}^3 M_{qm}(R).x_m = \sum_{m=1}^3 M_{qm}(\beta).x_m + \tau_\beta^q \quad ; (q = 1, 2, 3) \quad (\text{II-16})$$

Les matrices $M(\beta)$ de dimension trois, sont tabulées dans les tables internationales [HEN-1952] et forment ainsi une représentation du groupe ponctuel $G_0(k)$. Pour n atomes $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n$, n équation de ce type sont ainsi obtenues. Comme les n vecteurs

positions \vec{r}_i forment une base, \vec{r}'_i se présente comme une combinaison linéaire de n vecteurs de base \vec{r}_i :

$$\vec{r}'_i = \sum_{j=1}^n D_{ij}^{\Gamma(\text{perm})}(R) \cdot \vec{r}_j = \sum_{j=1}^n D_{ij}^{\Gamma(\text{perm})}(\beta | \tau_\beta) \cdot \vec{r}_j \quad (\text{II-17})$$

Les matrices représentatives des éléments R de G(k) notées $D^{\Gamma(\text{perm})}(R)$ déterminent la représentation de permutation $\Gamma(\text{perm})$ de dimension n.

b) La représentation $\Gamma\tilde{V}$

Les composantes S_x, S_y, S_z du spin \vec{S} forment une base pour la représentation $\Gamma\tilde{V}$ dont la dimension est trois lorsqu'il s'agit du groupe ponctuel O_h . Dans la relation (II-15), l'élément de symétrie R opère sur la position \vec{r} de l'atome magnétique considéré du site choisi ; \vec{r} étant un vecteur polaire. Par contre dans la relation (II-13), R est un opérateur qui agit sur une fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ représentée par la composante $S_\gamma(\vec{r})$ du vecteur axial \vec{S} qui se transforme comme un vecteur polaire dans les opérations de rotations mais qui reste invariant dans l'opération d'inversion. La transformation $R \cdot \psi(\vec{r})$ conduit à une nouvelle fonction $\psi'(\vec{r}')$. Cependant $\psi(\vec{r})$ doit demeurer inchangée, d'où :

$$\psi'(\vec{r}') = \psi(\vec{r}) \quad (\text{II-18a})$$

ou encore

$$R \cdot \psi(R \cdot \vec{r}) = \psi(\vec{r}) \quad (\text{II-18b})$$

Cette dernière relation est valable quel que soit \vec{r} ; en particulier pour l'atome magnétique en $R^{-1} \cdot \vec{r}$, on obtient :

$$R \cdot \psi(\vec{r}) = R \cdot S_\gamma(\vec{r}) = \psi(R^{-1} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II-18c})$$

exemple : soit $R = (3 | 000)$, un élément du groupe ponctuel O_h , (rotation autour d'un axe ternaire), l'élément R^{-1} est $(3^{-1} | 000)$ ou encore $(3^2 | 000)$. Les matrices représentatives sont :

$$(3) = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 1 \\ 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \end{pmatrix} ; \quad (3^{-1}) = \begin{pmatrix} \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \\ 1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

La relation (II-18c) devient :

$$R. \psi(\vec{x}i + \vec{y}j + \vec{z}k) = \psi(\vec{y}i + \vec{z}j + \vec{x}k) \quad (\text{II-18d})$$

La projection de l'argument de la fonction ψ sur chacune des directions unitaires $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ conduit à :

$$\begin{aligned} R \cdot S_x &= S_y \\ R \cdot S_y &= S_z \\ R \cdot S_z &= S_x \end{aligned} \quad (\text{II-18e})$$

D'une manière générale, cette transformation de la composante S_y s'obtient en multipliant la matrice ligne de la base (S_x, S_y, S_z) par les éléments de la γ ème colonne de la matrice de représentation $D^{\Gamma\vec{V}}(R)$ de l'élément R du groupe $G(k)$, soit :

$$R \cdot S_\gamma(\vec{r}) = \sum_{\lambda=x,y,z} D^{\Gamma\vec{V}}_{\lambda\gamma}(R) \cdot S_\lambda(\vec{r}) \quad (\text{II-18f})$$

Dans cette relation, la sommation s'effectue sur le premier indice de l'élément de matrice tandis que dans (II-16,17), elle intervient sur le second indice. Les matrices $D^{\Gamma\vec{V}}(R)$ forment une représentation $\Gamma\vec{V}$ du vecteur axial \vec{S} dont les composantes S_x, S_y, S_z constituent la base de la représentation. On montre que pour le groupe O_h , elle est identique à la représentation T_{1g} .

La relation (II-14) devient alors un produit direct :

entre matrices :

$$D^\Gamma(R) = D^{\Gamma\vec{V}}(R) \times D^{\Gamma(\text{perm})}(R)$$

ou encore :

$$D^\Gamma(\beta | \vec{\tau}_\beta) = D^{\Gamma\vec{V}}(\beta) \times D^{\Gamma(\text{perm})}(\beta | \vec{\tau}_\beta) \quad (\text{II-19})$$

entre caractères :

$$\chi^\Gamma(\beta | \vec{\tau}_\beta) = \chi^{\Gamma\vec{V}}(\beta) \cdot \chi^{\Gamma(\text{perm})}(\beta | \vec{\tau}_\beta) \quad (\text{II-20})$$

Finalement, nous remarquons que pratiquement et heureusement la construction directe des matrices $D^\Gamma(\beta | \vec{\tau}_\beta)$ n'est pas indispensable lorsque le nombre d'ions d'un site magnétique donné est très élevé (c'est le cas des ferrites grenats de terres rares). Nous verrons plus loin qu'il suffit de connaître les caractères $\chi^\Gamma(\beta | \vec{\tau}_\beta)$ de chaque élément de symétrie du groupe d'espace.

II-2-4 - Réduction de la représentation Γ

La réduction de la représentation Γ qui nécessite à présent la connaissance des différentes représentations irréductibles $\Gamma^{(k_v)}$ du groupe d'espace $G(k)$, s'effectue suivant la relation :

$$\Gamma = \sum_v a_v \cdot \Gamma^{(k_v)} \quad (\text{II-21})$$

dans laquelle k est fixé et les a_v étant les multiplicités des représentations irréductibles $\Gamma^{(k_v)}$.

Si $\chi^\Gamma(R)$ sont les caractères de la représentation Γ et $\chi^{\Gamma^{(k_v)}}(R)$ ceux de $\Gamma^{(k_v)}$, les a_v s'obtiennent à partir de :

$$a_v = \frac{1}{g_k} \cdot \sum_R \chi^\Gamma(R) \cdot \chi^{\Gamma^{(k_v)}}(R)^* \quad (\text{II-22})$$

où la sommation s'étend en principe aux g_k éléments de symétrie R du groupe d'espace $G(k)$. Cependant, plusieurs simplifications peuvent apparaître et rendre la réduction de la représentation Γ plus simple. Ainsi, la représentation $\Gamma^{\vec{V}}$ du vecteur axial \vec{S} s'identifie à la représentation $\Gamma_{4g} (T_{1g})$ du groupe ponctuel $O_h (m\bar{3}m)$. Cette représentation étant dans ce cas irréductible, la réduction de Γ se limite à celle de $\Gamma^{(\text{perm})}$. D'autre part, lorsque $k = [000]$, les représentations irréductibles $\Gamma^{(k_v)}$ de $G(k)$ se confondent avec celles du groupe ponctuel G_0 (exemple des grenats). Il suffit d'établir la table des caractères de G_0 pour réaliser la décomposition de la représentation réductible $\Gamma^{(\text{perm})}$.

II-2-5 - Les vecteurs de base : la méthode de l'opérateur de projection [HEI-1960]

La construction des vecteurs de base nécessite la connaissance des matrices $D^{(k_v)}(R)$ des représentations irréductibles $\Gamma^{(k_v)}$ de dimension d_v . Si $\psi_{pm}^{(k_v)}$ est un vecteur de base de la représentation irréductible $\Gamma^{(k_v)}$ alors $R \cdot \psi_{pm}^{(k_v)}$ a pour expression :

$$R \cdot \psi_{pm}^{(k_v)} = \sum_{l=1}^{d_v} D_{lp}^{(k_v)}(R) \cdot \psi_{lm}^{(k_v)} \quad (\text{II-23})$$

L'ensemble des d_ν fonctions $\psi_{pm}^{(k_\nu)}$ (l'indice m étant fixé) qui se transforment comme la p ème colonne de la matrice représentative $D^{(k_\nu)}(R)$ forme une base pour la représentation irréductible $\Gamma^{(k_\nu)}$. Le problème ne consiste pas à trouver une seule base mais l'ensemble complet des bases. On peut ainsi établir d_ν bases indépendantes associées aux différentes valeurs du second indice m .

Pour cela, on applique la méthode de l'opérateur de projection que l'on définit par :

$$W_{pm}^{(k_\nu)} = \frac{d_\nu}{g_k} \sum_R D_{pm}^{(k_\nu)}(R)^* \cdot R \quad (\text{II-24})$$

En notant comme précédemment ψ une composante de spin, l'application de l'opérateur de projection sur cette fonction peut donner soit zéro, soit une autre fonction de base appartenant à la même représentation irréductible :

$$\psi_{pm}^{(k_\nu)} = W_{pm}^{(k_\nu)} [\psi] \quad (\text{II-25})$$

Ainsi, lorsque cette relation est différente de zéro et que m étant fixé, les fonctions $\psi_{pm}^{(k_\nu)}$ ($p = 1, \dots, d_\nu$) forment une base de la représentation $\Gamma^{(k_\nu)}$; on dit alors que ψ est la fonction génératrice de la fonction de base $\psi_{pm}^{(k_\nu)}$ adaptée à la symétrie du groupe.

Pour obtenir un autre vecteur de base appartenant à la même représentation irréductible, il suffit d'appliquer les différents (d_ν) opérateurs de projection sur la fonction génératrice pour une autre valeur fixée du second indice m .

En reprenant cette méthode pour chaque représentation irréductible qui intervient dans la réduction de la représentation Γ , on obtient l'ensemble complet des bases. La connaissance de ces vecteurs de base permet de décrire la structure magnétique. Remarquons cependant qu'il est commode d'exprimer le facteur de structure magnétique \vec{F}_M non plus en fonction des spins mais en termes de vecteurs de base, ce qui facilite la détermination de la structure magnétique.

En conclusion, pour construire l'hamiltonien de spin effectif, il suffit de former les produits de deux vecteurs de base appartenant soit à la même représentation irréductible réelle, soit à deux représentations irréductibles complexes conjuguées du groupe d'espace $G(k)$.

II-3 - STRUCTURES MAGNETIQUES CUBIQUES DU GROUPE D'ESPACE $Ia3d-(0 \begin{smallmatrix} 10 \\ h \end{smallmatrix})$

II-3-1 - Introduction

Nous verrons au Chapitre III que les raies magnétiques des diagrammes de diffraction neutronique du ferrite grenat de terbium (TbIG) s'indexent dans la maille chimique avec la règle d'extinction générale $h + k + l = 2n$: pour toute réflexion (hkl) , le vecteur d'onde qui lui correspond se trouve à l'origine de la première zone de Brillouin, $\vec{k} = [000]$. Le groupe du vecteur d'onde $G(k)$ est donc isomorphe au groupe d'espace complet, à savoir le groupe cristallographique de l'état paramagnétique $G = Ia3d-(0 \begin{smallmatrix} 10 \\ h \end{smallmatrix})$ dont les représentations irréductibles s'identifient à celles du groupe ponctuel $G_0 = G_0(k) = m3m (O_h)$. Ainsi au réseau cristallographique cubique centré (I) correspond un réseau magnétique cubique centré (I) car la translation primitive du réseau cristallographique $(1 | 1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ est aussi une translation primitive du réseau magnétique et le caractère de cette translation est égal à l'unité.

En 1972, TCHEOU [TCH-1972] a utilisé la méthode macroscopique de BERTAUT (paragraphe II-2) pour déterminer les modes magnétiques cubiques des trois sites magnétiques du groupe d'espace $Ia3d$: terre rare $R^{3+}(24c)$, fers $Fe^{3+}(24d)$ et $Fe^{3+}(16a)$. Cependant, son étude est incomplète et de plus, certains de ses résultats se sont avérés entachés d'erreurs en particulier pour les vecteurs de base des sites Fe^{3+} . C'est pourquoi il nous a paru nécessaire de reprendre intégralement l'analyse de représentation du groupe d'espace cubique $Ia3d$ pour pouvoir tenir compte des couplages permis avec les sous-réseaux fer dans le choix des modes magnétiques de la terre rare.

II-3-2 - Le groupe d'espace $Ia3d-(0 \begin{smallmatrix} 10 \\ h \end{smallmatrix})$

Les éléments de symétrie $(\alpha | \vec{t})$ (relation II-6, paragraphe II-2-1) constituent le groupe d'espace $G = Ia3d-(0 \begin{smallmatrix} 10 \\ h \end{smallmatrix})$. Le réseau de Bravais T correspondant est un réseau cubique à corps centré (I) défini par les trois vecteurs fondamentaux :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (+\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$$

(II-26)

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2} (+\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$

qui déterminent ainsi la maille élémentaire rhomboédrique : a étant l'arête du cube qui est défini par \vec{i} , \vec{j} , \vec{k} et qui contient les huit unités formulaires $R_3Fe_5O_{12}$. Les éléments de symétrie ($\alpha | 0$) forment le groupe ponctuel : $G_0 = m\bar{3}m (O_h)$ d'ordre $g = 48$. Les éléments ($\alpha | \tau_\alpha$) déterminent eux-aussi un groupe d'ordre fini G/T isomorphe à G_0 , appelé le groupe facteur. Nous discuterons successivement les propriétés du groupe ponctuel puis celles du groupe d'espace.

a) Le groupe ponctuel O_h

Il comprend toutes les opérations de symétrie qui laissent le cube invariant; 24 rotations et 24 réflexions. Pour engendrer tous les éléments de symétrie du groupe O_h , nous choisissons :

- deux rotations propres autour de deux axes quaternaires A et B
- la symétrie d'inversion I
- l'élément identité $E = (1 | 0)$

Ces éléments générateurs sont définis par :

$$A = 4_x \text{ pour lequel } x, y, z \rightarrow x, \bar{z}, y$$

$$B = 4_y \text{ pour lequel } x, y, z \rightarrow z, y, \bar{x}$$

(II-27)

$$I = (\bar{1} | 0) \text{ pour lequel } x, y, z \rightarrow \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$$

La définition complète du groupe ponctuel O_h est obtenue par les relations suivantes entre éléments générateurs [KAH-1972] :

$$\begin{aligned}
 A^4 &= B^4 = E & ; & \quad I^2 = E \\
 B.A^2 &= A^2.B^{-1} & ; & \quad A.I = I.A \\
 A.B.A &= B.A.B & ; & \quad B.I = I.B
 \end{aligned}
 \tag{II-28}$$

Le groupe O_h est le produit direct du groupe O avec le groupe de réflexion $C_i = \{E, I\}$: $O_h = O \times C_i$. Par conséquent, les 24 rotations propres du groupe O_h sont celles du groupe O et se répartissent en cinq classes (Tableau II-1) :

Classes	Eléments de symétrie
{E}	$\{A^4 = B^4\}$
$\{3C_2\}$	$\{A^2 ; B^2 ; A^2.B^2\}$
$\{6C_2'\}$	$\{A.B.A ; A.B^3.A ; A.B^2 ; B^2.A ; A^2.B ; B.A^2\}$
$\{6C_4\}$	$\{A ; B ; A^3 ; B^3 ; A.B.A^3 ; A^3.B.A\}$
$\{8C_3\}$	$\{A.B ; B.A ; A^3.B^3 ; B^3.A^3 ; A.B^3 ; B^3.A ; A^3B ; B.A^3\}$

Tableau (II-1): Répartition en classes des 24 éléments de symétrie du groupe ponctuel O .

Les 24 rotations impropres du groupe O_h s'obtiennent en multipliant chaque élément α du groupe O par l'opération d'inversion I . A l'opération $I.\alpha$ correspondra les matrices $\pm(\alpha_j)$ de trace $\pm \chi_j$ ($j = 1, 2, 3, 4, 5$). Ainsi à la représentation irréductible Γ_j du groupe O est associée deux représentations irréductibles dans le groupe O_h , Γ_{jg} et Γ_{ju} respectivement paire (gérade en langue allemande) et impaire (ungérade) par rapport à la symétrie d'inversion. Les caractères des dix représentations irréductibles du groupe ponctuel O_h sont donnés par le tableau (II-2).

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{1g} = A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_{2g} = A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_{3g} = E_g$	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
$\Gamma_{4g} = T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
$\Gamma_{5g} = T_{2g}$	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_{1u} = A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma_{2u} = A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$\Gamma_{3u} = E_u$	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0
$\Gamma_{4u} = T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
$\Gamma_{5u} = T_{2u}$	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1

Tableau (II-2)- Table des caractères du groupe ponctuel O_h . (Il ne faut pas confondre la représentation irréductible Γ_3 notée E avec l'élément identité noté également E).

Nous déterminons uniquement les matrices des représentations Γ_j du groupe cubique O. Celles correspondant à l'opération d'inversion du groupe O_h sont les mêmes pour les représentations paires Γ_{jg} mais changent de signe pour les représentations impaires Γ_{ju} . Pour cela, considérons les matrices de représentation $D^j(A)$ et $D^j(B)$ des éléments générateurs A et B ; au produit $A.B. = C$ (C est un élément du symétrie du groupe O) correspond la règle de multiplication entre les matrices :

$$D^j(A) \cdot D^j(B) = D^j(C) \quad (II-29)$$

Pour chacune des représentations irréductibles Γ_j du groupe ponctuel O, on a :

- $\Gamma_1 = A_1$ et $\Gamma_2 = A_2$: les 24 matrices pour ces deux représentations irréductibles à une dimension s'identifient avec leurs caractères

- $\Gamma_3 = E$: les matrices $D^E(A)$ et $D^E(B)$ sont des matrices complexes (2x2) définies par :

$$A = 4_x ; D^E(A) = D^E(4_x) = \begin{pmatrix} \cdot & \varepsilon^2 \\ \varepsilon & \cdot \end{pmatrix}$$

$$B = 4_y ; D^E(B) = D^E(4_y) = \begin{pmatrix} \cdot & \varepsilon \\ \varepsilon^2 & \cdot \end{pmatrix}$$

(II-30)

avec $\varepsilon = 2\pi i/3$

Les relations (II-28, 29), associées à celles liant les éléments générateurs, déterminent l'ensemble des matrices $D^E(\alpha)$ pour les 24 éléments de symétrie du groupe O (Tableau II-3).

- $\Gamma_4 = T_1$: Cette représentation irréductible est de dimension trois. les matrices $D^{T1}(A)$ et $D^{T1}(B)$ s'identifient aux matrices réelles (3 x 3) suivantes :

$$A = 4_x ; D^{T1}(A) = D^{T1}(4_x) = \begin{pmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & 1 & \cdot \end{pmatrix}$$

(II-31)

$$B = 4_y ; D^{T1}(B) = D^{T1}(4_y) = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & 1 & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

Dans le (tableau II-4) sont réunies les matrices $D^{T1}(\alpha)$ de la représentation T_1 du groupe O.

- $\Gamma_5 = T_2$: Cette représentation irréductible est également de dimension trois. Les matrices $D^{T2}(A)$ et $D^{T2}(B)$ sont des matrices réelles (3x3) définies par :

$$A = 4_x ; D^{T2}(A) = D^{T2}(4_x) = \begin{pmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & 1 & \cdot \end{pmatrix}$$

(II-32)

$$B = 4_y ; D^{T2}(B) = D^{T2}(4_y) = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & 1 & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

Dans le tableau (II-5) sont réunies les matrices $D^{T2}(\alpha)$ de la représentation T_2 du groupe O.

Notation de Koster-Seitz	Notation simplifiée	Transformation de x, y, z	Notation de Koster-Seitz	Notation simplifiée	Transformation de x, y, z
(1 000)	E	x ; y ; z	($\bar{1}$ 000)	I	\bar{x} ; \bar{y} ; \bar{z}
(3 _{xyz} 000)	3 _{xyz}	z ; x ; y	($\bar{1}$.3 _{xyz} 000)	I.3 _{xyz}	\bar{z} ; \bar{x} ; \bar{y}
(3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$)	3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$	$\bar{z} + \frac{1}{2}$; \bar{x} ; $y + \frac{1}{2}$	($\bar{1}$.3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$)	I.3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$	$z + \frac{1}{2}$; x ; $\bar{y} + \frac{1}{2}$
(3 _{xyz} $\bar{\bar{y}}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0)	3 _{xyz} $\bar{\bar{y}}$	$z + \frac{1}{2}$; $\bar{x} + \frac{1}{2}$; \bar{y}	($\bar{1}$.3 _{xyz} $\bar{\bar{y}}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0)	I.3 _{xyz} $\bar{\bar{y}}$	$\bar{z} + \frac{1}{2}$; $x + \frac{1}{2}$; y
(3 _{xyz} $\bar{\bar{x}}$ 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)	3 _{xyz} $\bar{\bar{x}}$	\bar{z} ; $x + \frac{1}{2}$; $\bar{y} + \frac{1}{2}$	($\bar{1}$.3 _{xyz} $\bar{\bar{x}}$ 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)	I.3 _{xyz} $\bar{\bar{x}}$	z ; $\bar{x} + \frac{1}{2}$; $y + \frac{1}{2}$
(3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ 0 0 0)	3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$	y ; z ; x	($\bar{1}$.3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ 0 0 0)	I.3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$	\bar{y} ; \bar{z} ; \bar{x}
(3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\bar{\bar{x}}$ 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)	3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\bar{\bar{x}}$	\bar{y} ; $z + \frac{1}{2}$; $\bar{x} + \frac{1}{2}$	($\bar{1}$.3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\bar{\bar{x}}$ 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)	I.3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\bar{\bar{x}}$	y ; $\bar{z} + \frac{1}{2}$; $x + \frac{1}{2}$
(3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\bar{\bar{x}}$ $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$)	3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\bar{\bar{x}}$	$\bar{y} + \frac{1}{2}$; \bar{z} ; $x + \frac{1}{2}$	($\bar{1}$.3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\bar{\bar{x}}$ $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$)	I.3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\bar{\bar{x}}$	$y + \frac{1}{2}$; z ; $\bar{x} + \frac{1}{2}$
(3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\bar{\bar{x}}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0)	3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\bar{\bar{x}}$	$y + \frac{1}{2}$; $\bar{z} + \frac{1}{2}$; \bar{x}	($\bar{1}$.3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\bar{\bar{x}}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0)	I.3 _{xyz} $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\bar{\bar{x}}$	$\bar{y} + \frac{1}{2}$; $z + \frac{1}{2}$; x
(2 _x $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0)	2 _x	$x + \frac{1}{2}$; $\bar{y} + \frac{1}{2}$; \bar{z}	($\bar{1}$.2 _x $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0)	I.2 _x	$\bar{x} + \frac{1}{2}$; $y + \frac{1}{2}$; z
(2 _y 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)	2 _y	\bar{x} ; $y + \frac{1}{2}$; $\bar{z} + \frac{1}{2}$	($\bar{1}$.2 _y 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)	I.2 _y	x , $\bar{y} + \frac{1}{2}$; $z + \frac{1}{2}$
(2 _z $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$)	2 _z	$\bar{x} + \frac{1}{2}$; \bar{y} ; $z + \frac{1}{2}$	($\bar{1}$.2 _z $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$)	I.2 _z	$x + \frac{1}{2}$; y ; $\bar{z} + \frac{1}{2}$
(4 _x $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$)	4 _x	$x + \frac{1}{4}$; $\bar{z} + \frac{1}{4}$; $y + \frac{3}{4}$	($\bar{1}$.4 _x $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$)	I.4 _x	$\bar{x} + \frac{3}{4}$; $z + \frac{3}{4}$; $\bar{y} + \frac{1}{4}$
(4 _y $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)	4 _y	$z + \frac{3}{4}$; $y + \frac{1}{4}$; $\bar{x} + \frac{1}{4}$	($\bar{1}$.4 _y $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$)	I.4 _y	$\bar{z} + \frac{1}{4}$; $\bar{y} + \frac{3}{4}$; $x + \frac{3}{4}$
(4 _z $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$)	4 _z	$\bar{y} + \frac{1}{4}$; $x + \frac{3}{4}$; $z + \frac{1}{4}$	($\bar{1}$.4 _z $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$)	I.4 _z	$y + \frac{3}{4}$; $\bar{x} + \frac{1}{4}$; $\bar{z} + \frac{3}{4}$
(4 _x $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)	4 _x $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$	$x + \frac{3}{4}$; $z + \frac{1}{4}$; $\bar{y} + \frac{1}{4}$	($\bar{1}$.4 _x $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$)	I.4 _x $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$	$\bar{x} + \frac{1}{4}$; $\bar{z} + \frac{3}{4}$; $y + \frac{3}{4}$
(4 _y $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$)	4 _y $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$	$\bar{z} + \frac{1}{4}$; $y + \frac{3}{4}$; $x + \frac{1}{4}$	($\bar{1}$.4 _y $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$)	I.4 _y $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$	$z + \frac{3}{4}$; $\bar{y} + \frac{1}{4}$; $\bar{x} + \frac{3}{4}$
(4 _z $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$)	4 _z $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$	$y + \frac{1}{4}$; $\bar{x} + \frac{1}{4}$; $z + \frac{3}{4}$	($\bar{1}$.4 _z $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$)	I.4 _z $\bar{\bar{z}}$ $\bar{\bar{y}}$	$\bar{y} + \frac{3}{4}$; $x + \frac{3}{4}$; $\bar{z} + \frac{1}{4}$
(2 _{xy} $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$)	2 _{xy}	$y + \frac{1}{4}$; $x + \frac{3}{4}$; $\bar{z} + \frac{3}{4}$	($\bar{1}$.2 _{xy} $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$)	I.2 _{xy}	$\bar{y} + \frac{1}{4}$; $\bar{x} + \frac{3}{4}$; $z + \frac{3}{4}$
(2 _{yz} $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$)	2 _{yz}	$\bar{x} + \frac{3}{4}$; $z + \frac{1}{4}$; $y + \frac{3}{4}$	($\bar{1}$.2 _{yz} $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$)	I.2 _{yz}	$x + \frac{3}{4}$; $\bar{z} + \frac{1}{4}$; $\bar{y} + \frac{3}{4}$
(2 _{zx} $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$)	2 _{zx}	$z + \frac{3}{4}$; $\bar{y} + \frac{3}{4}$; $x + \frac{1}{4}$	($\bar{1}$.2 _{zx} $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$)	I.2 _{zx}	$\bar{z} + \frac{3}{4}$; $y + \frac{3}{4}$; $\bar{x} + \frac{1}{4}$
(2 _{xy} $\bar{\bar{z}}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)	2 _{xy} $\bar{\bar{z}}$	$\bar{y} + \frac{1}{4}$; $\bar{x} + \frac{1}{4}$; $\bar{z} + \frac{1}{4}$	($\bar{1}$.2 _{xy} $\bar{\bar{z}}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)	I.2 _{xy} $\bar{\bar{z}}$	$y + \frac{1}{4}$; $x + \frac{1}{4}$; $z + \frac{1}{4}$
(2 _{yz} $\bar{\bar{z}}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)	2 _{yz} $\bar{\bar{z}}$	$\bar{x} + \frac{1}{4}$; $\bar{z} + \frac{1}{4}$; $\bar{y} + \frac{1}{4}$	($\bar{1}$.2 _{yz} $\bar{\bar{z}}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)	I.2 _{yz} $\bar{\bar{z}}$	$x + \frac{1}{4}$; $z + \frac{1}{4}$; $y + \frac{1}{4}$
(2 _{zx} $\bar{\bar{z}}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)	2 _{zx} $\bar{\bar{z}}$	$\bar{z} + \frac{1}{4}$; $\bar{y} + \frac{1}{4}$; $\bar{x} + \frac{1}{4}$	($\bar{1}$.2 _{zx} $\bar{\bar{z}}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)	I.2 _{zx} $\bar{\bar{z}}$	$z + \frac{1}{4}$; $y + \frac{1}{4}$; $x + \frac{1}{4}$

TABLEAU (II-6)

Transformation d'une position x,y,z dans les opérations de symétrie de Ia3d

b) Eléments de symétrie et représentations irréductibles du groupe d'espace Ia3d

L'ensemble des 48 éléments de symétrie ($\alpha \mid \vec{\tau}_\alpha$) du groupe facteur est obtenu à partir des éléments générateurs introduits précédemment. Ils sont définis à présent par :

$$R_1 = (A \mid \vec{\tau}_A) \text{ qui est placé en } x, \frac{\bar{1}}{4}, \frac{1}{2} \text{ avec } A = 4_x \text{ et } \vec{\tau}_A = \frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{3}{4}$$

$$R_2 = (B \mid \vec{\tau}_B) \text{ qui est placé en } \frac{1}{2}, y, \frac{1}{4} \text{ avec } B = 4_y \text{ et } \vec{\tau}_B = \frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4}$$

$$\text{L'inversion } I = (\bar{1} \mid 000) \quad (\text{II-33 a})$$

$$\text{L'élément identité } E = (1 \mid 000)$$

$$\text{La translation } \vec{t} = (1 \mid \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$$

La définition complète du groupe d'espace Ia3d est obtenue par les relations suivantes entre éléments générateurs :

$$(R_1)^4 = (A \mid \vec{\tau}_A)^4 = (1 \mid 100)$$

$$(R_2)^4 = (B \mid \vec{\tau}_B)^4 = (1 \mid 010)$$

$$(R_2 \cdot R_1^2)^2 = (1 \mid 200)$$

$$(R_1 \cdot R_2 \cdot R_1)^2 = (1 \mid 220) \quad (\text{II-33 b})$$

$$I^2 = (\bar{1} \mid 000)^2 = (1 \mid 000)$$

$$R_1 \cdot I = (A \mid \vec{\tau}_A) \cdot (\bar{1} \mid 000) = \vec{t} \cdot (I \cdot R_1)$$

$$R_2 \cdot I = (B \mid \vec{\tau}_B) \cdot (\bar{1} \mid 000) = \vec{t} \cdot (I \cdot R_2)$$

Toutes les transformations d'une position atomique x, y, z dans les opérations de symétrie du groupe d'espace Ia3d constituent le tableau (II-6).

Remarque : L'élément de groupe d'espace ($\alpha \mid \vec{\tau}_\alpha$) est noté, pour simplifier, par α : par exemple $(2_x \mid \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) = 2_x$.

Les matrices représentatives des représentations irréductibles de Ia3d s'obtiennent à l'aide de la relation (II-11) dans laquelle \vec{k} doit être porté comme égal à zéro pour les grenats, d'où :

$$D^{(k\nu)}(\alpha | \vec{\tau}_\alpha) = 1 \cdot D^{(\nu)}(\alpha) \quad (\text{II-34})$$

où, rappelons le, α est un élément de symétrie du groupe ponctuel O_h et $\vec{\tau}_\alpha$ une translation fractionnaire.

D'où la conclusion :

Les représentations irréductibles $\Gamma^{(k\nu)}$ du groupe d'espace Ia3d avec $\vec{k} = [000]$ sont celles du groupe ponctuel O_h .

Cependant, ces dernières peuvent être déterminées au moyen de la méthode d'identification [BER-1969], puisque \vec{k} et la relation (II-33) sont connus. La matrice $D^{(k\nu)}(E | \vec{R}_n)$ de toute translation primitive ($E | \vec{R}_n$ 'relation (II-9)) s'identifie à + 1 puisque $\vec{k} = [000]$ et particulièrement pour les translations avec \vec{R}_n égal à 100, 010, 200, 220, 000 et 1/2 1/2 1/2, d'où les relations entre matrices :

$$D(R_1^4) = D(R_2^4) = D(I^2) = D((R_2 \cdot R_1^2)^2) = D(R_1 \cdot R_2 \cdot R_1)^2 = 1$$

$$D(R_1 \cdot I) = D(I \cdot R_1) \quad (\text{II-35})$$

$$D(R_2 \cdot I) = D(I \cdot R_2)$$

Cet ensemble est identique à celui rencontré pour le groupe ponctuel O_h (relation (II-28)), identité qui confirme la conclusion préalablement établie.

Remarquons que si $\vec{k} = [001]$, alors $D(\vec{t}) = -1$ puisque :

$$D(R_1 \cdot I) = - D(I \cdot R_1)$$

et

$$D(R_2 \cdot I) = - D(I \cdot R_2) \quad (\text{II-36})$$

ce qui entraîne la non commutation de R_1 et de R_2 avec I . Il n'y a plus de représentations irréductibles à une dimension, d'où l'utilité de la méthode d'identification dans la détermination des représentations irréductibles d'un groupe d'espace.

II-3-3 - La représentation $\Gamma_{\vec{V}}$

Le vecteur axial \vec{S} se transforme comme un vecteur polaire dans les opérations de rotation mais reste invariant sous l'inversion I. Si l'élément α appartient au groupe cubique O, on a :

$$\Gamma_{\vec{V}}(\alpha, I) = \Gamma_{\vec{V}}(\alpha)$$

$$\chi^{\Gamma_{\vec{V}}}(\alpha, I) = \chi^{\Gamma_{\vec{V}}}(\alpha) = 1 + 2 \cos \alpha \quad (\text{II-37})$$

$$I \cdot \alpha(S_{\gamma}) = \alpha(S_{\gamma}) ; \gamma = x, y, z$$

La transformation des composantes S_x, S_y, S_z du spin \vec{S} dans les 24 opérations ($\alpha \neq 0$) du groupe ponctuel O s'obtiennent aisément en tenant compte des relations ci-dessus (tableau (II-7)).

E	3_{xyz}	$3_{\bar{xyz}}$	$3_{\bar{xyz}}$	3_{xyz}	3_{xyz}^{-1}	$3_{\bar{xyz}}^{-1}$	$3_{\bar{xyz}}^{-1}$	3_{xyz}^{-1}	2_x	2_y	2_z
S_x	S_y	$-S_y$	$-S_y$	S_y	S_z	$-S_z$	S_z	$-S_z$	S_x	$-S_x$	$-S_x$
S_y	S_z	S_z	$-S_z$	$-S_z$	S_x	$-S_x$	$-S_x$	S_x	$-S_y$	S_y	$-S_y$
S_z	S_x	$-S_x$	S_x	$-S_x$	S_y	S_y	$-S_y$	$-S_y$	$-S_z$	$-S_z$	S_z
4_x	4_y	4_z	4_x^{-1}	4_y^{-1}	4_z^{-1}	2_{xy}	2_{yz}	2_{zx}	$2_{\bar{xy}}$	$2_{\bar{yz}}$	$2_{\bar{zx}}$
S_x	$-S_z$	S_y	S_x	S_z	$-S_y$	S_y	$-S_x$	S_z	$-S_y$	$-S_x$	$-S_z$
S_z	S_y	$-S_x$	$-S_z$	S_y	S_x	S_x	S_z	$-S_y$	$-S_x$	$-S_z$	$-S_y$
$-S_y$	S_x	S_z	S_y	$-S_x$	S_z	$-S_z$	S_y	S_x	$-S_z$	$-S_y$	$-S_x$

Tableau (II-7) : Transformation des composantes S_x, S_y, S_z du spin \vec{S} dans les opérations du groupe ponctuel O.

Les caractères non nuls de la représentation $\Gamma^{\tilde{V}}$ sont :

$$\chi^{\Gamma^{\tilde{V}}}(\text{E}) = \chi^{\Gamma^{\tilde{V}}}(\text{I}) = 3$$

$$\chi^{\Gamma^{\tilde{V}}}(6\text{C}_4) = \chi^{\Gamma^{\tilde{V}}}(6\text{S}_4) = 1 \quad (\text{II-38})$$

$$\chi^{\Gamma^{\tilde{V}}}(3\text{C}_2) = \chi^{\Gamma^{\tilde{V}}}(3\sigma_h) = \chi^{\Gamma^{\tilde{V}}}(6\text{C}'_2) = \chi^{\Gamma^{\tilde{V}}}(6\sigma_d) = -1$$

d'où la conclusion :

Les matrices $D^{\Gamma^{\tilde{V}}}(\alpha)$ de la représentation $\Gamma^{\tilde{V}}$ du vecteur axial \vec{S} s'identifient à celles, $D^{\text{T}_{1g}}(\alpha)$ de la représentation irréductible T_{1g} dans le groupe ponctuel O_h .

II-3-4 - Les ions de terre rare en sites dodécaédriques (24c)

Nous numérotons comme il suit les 24 ions de terre rare en sites dodécaédriques 24c (222) , (tableau (II-8)) :

(1) $\frac{1}{8}$; 0 ; $\frac{1}{4}$	(7) $\frac{7}{8}$; 0 ; $\frac{3}{4}$	(13) $\frac{5}{8}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}$	(19) $\frac{3}{8}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}$
(4) $\frac{3}{8}$; 0 ; $\frac{3}{4}$	(10) $\frac{5}{8}$; 0 ; $\frac{1}{4}$	(16) $\frac{7}{8}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}$	(22) $\frac{1}{8}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}$
(2) $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{8}$; 0	(8) $\frac{3}{4}$; $\frac{7}{8}$; 0	(14) $\frac{3}{4}$; $\frac{5}{8}$; $\frac{1}{2}$	(20) $\frac{1}{4}$; $\frac{3}{8}$; $\frac{1}{2}$
(5) $\frac{3}{4}$; $\frac{3}{8}$; 0	(11) $\frac{1}{4}$; $\frac{5}{8}$; 0	(17) $\frac{1}{4}$; $\frac{7}{8}$; $\frac{1}{2}$	(23) $\frac{3}{4}$; $\frac{1}{8}$; $\frac{1}{2}$
(3) 0 ; $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{8}$	(9) 0 ; $\frac{3}{4}$; $\frac{7}{8}$	(15) $\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}$; $\frac{5}{8}$	(21) $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}$; $\frac{3}{8}$
(6) 0 ; $\frac{3}{4}$; $\frac{3}{8}$	(12) 0 ; $\frac{1}{4}$; $\frac{5}{8}$	(18) $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}$; $\frac{7}{8}$	(24) $\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}$; $\frac{1}{8}$

Tableau (II-8) : Positions des atomes de terre rare en sites dodécaédriques 24c (222) dans $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$.

Les ions en \vec{r}_{i+12} ($i = 1, \dots, 12$) se déduisent de ceux en \vec{r}_i par la translation primitive du réseau (I), $\vec{t} = (1 \mid \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Ainsi les 24 ions de terre rare se répartissent en 12 sous-réseaux: chaque sous-réseau ayant deux ions magnétiquement équivalents. Les 12 vecteurs positions \vec{r}_i engendrent la représentation de permutation $\Gamma^{\text{perm}}(24c)$. Les transformations de permutation dans les opérations du groupe d'espace Ia3d constituent le tableau (II-9).

Les caractères non nuls de la représentation $\Gamma^{\text{perm}}(24c)$ sont :

$$\chi^{\text{perm}}(E) = 12 \quad ; \quad \chi^{\text{perm}}(3C_2) = \chi^{\text{perm}}(6C'_2) = 4 \quad (\text{II-39})$$

La dimension de cette représentation est donnée par le caractère de l'élément identité. Elle est donc réductible puisque sa dimension (12) est supérieure à celle (3) du groupe O_h . Sa réduction est obtenue en utilisant les relations (II-21, 22) :

$$\Gamma^{\text{perm}}(24c) = A_{1g} + A_{1u} + E_g + E_u + T_{2g} + T_{2u} \quad (\text{II-40})$$

La représentation réductible $\Gamma(24c)$ de dimension 36, est définie par le produit direct des deux représentations $\Gamma^{\text{perm}}(24c)$ et T_{1g} :

$$\Gamma(24c) = \Gamma^{\text{perm}}(24c) \times T_{1g} \quad (\text{II-41 a})$$

Les règles de multiplication des représentations irréductibles [FLU-1980] terminent complètement la réduction de la représentation $\Gamma(24c)$:

$$\Gamma(24c) = A_{2g} + A_{2u} + E_g + E_u + 2T_{2g} + 2T_{2u} + 3T_{1g} + 3T_{1u} \quad (\text{II-41 b})$$

a) Les vecteurs de base de la représentation $\Gamma(24c)$

La translation $\vec{t} = (1 \mid \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ étant une translation magnétique, nous pouvons dire que toutes les représentations irréductibles qui entrent dans la réduction de $\Gamma(24c)$ sont paires par rapport à cette translation. Nous utiliserons par conséquent l'abréviation suivante :

$$S_{j\gamma} = (S_j + S_{j+12})_{\gamma} \quad ; \quad \gamma = x, y, z \quad ; \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{II-42})$$

E	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12)	E	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12)
3_{xyz}	(1,2,3) (4,5,6) (7,8,9) (10,11,12)	I	(1,7) (2,8) (3,9) (4,10) (5,11) (6,12)
$3_{\overline{xyz}}$	(1,5,6) (2,3,4) (7,11,12) (8,9,10)	$I.3_{xyz}$	(1,8,3,7,2,9) (4,11,6,10,5,12)
$3_{\overline{\overline{xyz}}}$	(1,5,3) (2,6,4) (7,11,9) (8,12,10)	$I.3_{\overline{\overline{xyz}}}$	(1,11,6,7,5,12) (2,9,4,8,3,10)
$3_{\overline{\overline{\overline{xyz}}}}$	(1,2,6) (3,4,5) (7,8,12) (9,10,11)	$I.3_{\overline{\overline{\overline{xyz}}}}$	(1,11,3,7,5,9) (2,12,4,8,6,10)
3_{xyz}^{-1}	(1,3,2) (4,6,5) (7,9,8) (10,12,11)	$I.3_{\overline{\overline{\overline{xyz}}}}^{-1}$	(1,8,6,7,2,12) (3,10,5,9,4,11)
$3_{\overline{xyz}}^{-1}$	(1,6,5) (2,4,3) (7,12,11) (8,10,9)	$I.3_{xyz}^{-1}$	(1,9,2,7,3,8) (4,12,5,10,6,11)
$3_{\overline{\overline{xyz}}}$	(1,3,5) (2,4,6) (7,9,11) (8,10,12)	$I.3_{\overline{\overline{xyz}}}^{-1}$	(1,12,5,7,6,11) (2,10,3,8,4,9)
$3_{\overline{\overline{\overline{xyz}}}}$	(1,6,2) (3,5,4) (7,12,8) (9,11,10)	$I.3_{\overline{\overline{\overline{xyz}}}}^{-1}$	(1,9,5,7,3,11) (2,10,6,8,4,12)
2_x	(1) (2,5) (3,6) (4) (7) (8,11) (9,12) (10)	$I.3_{\overline{\overline{\overline{xyz}}}}^{-1}$	(1,12,2,7,6,8) (3,11,4,9,5,10)
2_y	(1,4) (2) (3,6) (5) (7,10) (8) (9,12) (11)	$I.2_x$	(1,7) (2,11) (3,12) (4,10) (5,8) (6,9)
2_z	(1,4) (2,5) (3) (6) (7,10) (8,11) (9) (12)	$I.2_y$	(1,10) (2,8) (3,12) (4,7) (5,11) (6,9)
4_x	(1,4) (2,6,5,3) (7,10) (8,12,11,9)	$I.2_z$	(1,10) (2,11) (3,9) (4,7) (5,8) (6,12)
4_y	(1,3,4,6) (2,5) (7,9,10,12) (8,11)	$I.4_x$	(1,10) (2,12,5,9) (3,8,6,11) (4,7)
4_z	(1,5,4,2) (3,6) (7,11,10,8) (9,12)	$I.4_y$	(1,9,4,12) (2,11) (3,10,6,7) (5,8)
4_x^{-1}	(1,4) (2,3,5,6) (7,10) (8,9,11,12)	$I.4_z$	(1,11,4,8) (2,7,5,10) (3,12) (6,9)
4_y^{-1}	(1,6,4,3) (2,5) (7,12,10,9) (8,11)	$I.4_x^{-1}$	(1,10) (2,9,5,12) (3,11,6,8) (4,7)
4_z^{-1}	(1,2,4,5) (3,6) (7,8,10,11) (9,12)	$I.4_y^{-1}$	(1,12,4,9) (2,11) (3,7,6,10) (5,8)
2_{xy}	(1,5) (2,4) (3) (6) (7,11) (8,10) (9) (12)	$I.4_z^{-1}$	(1,8,4,11) (2,10,5,7) (3,12) (6,9)
2_{yz}	(1) (2,6) (3,5) (4) (7) (8,12) (9,11) (10)	$I.2_{xy}$	(1,11) (2,10) (3,9) (4,8) (5,7) (6,12)
2_{zx}	(1,6) (2) (3,4) (5) (7,12) (8) (9,10) (11)	$I.2_{yz}$	(1,7) (2,12) (3,11) (4,10) (5,9) (6,8)
$2_{\overline{xy}}$	(1,2) (3) (4,5) (6) (7,8) (9) (10,11) (12)	$I.2_{zx}$	(1,12) (2,8) (3,10) (4,9) (5,11) (6,7)
$2_{\overline{yz}}$	(1) (2,3) (4) (5,6) (7) (8,9) (10) (11,12)	$I.2_{\overline{xy}}$	(1,8) (2,7) (3,9) (4,11) (5,10) (6,12)
$2_{\overline{zx}}$	(1,3) (2) (4,6) (5) (7,9) (8) (10,12) (11)	$I.2_{\overline{yz}}$	(1,7) (2,9) (3,8) (4,10) (5,12) (6,11)
		$I.2_{\overline{zx}}$	(1,9) (2,8) (3,7) (4,12) (5,11) (6,10)

Tableau (II-9)

Permutations des atomes de terres rares en sites dodécaédriques (24c) dans $Ia\bar{3}d$

→ → → D' autre part, nous utiliserons les combinaisons linéaires de spin (F, G, C, A) introduites par BERTAUT, adaptées aux ions de terres rares des ferrites grenats. Elles s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 \vec{F}_j &= + \vec{S}_j + \vec{S}_{j+3} + \vec{S}_{j+6} + \vec{S}_{j+9} \\
 \vec{G}_j &= + \vec{S}_j - \vec{S}_{j+3} + \vec{S}_{j+6} - \vec{S}_{j+9} \\
 \vec{C}_j &= + \vec{S}_j + \vec{S}_{j+3} - \vec{S}_{j+6} - \vec{S}_{j+9} \\
 \vec{A}_j &= + \vec{S}_j - \vec{S}_{j+3} - \vec{S}_{j+6} + \vec{S}_{j+9}
 \end{aligned}
 \quad (j = 1, 2, 3) \quad (\text{II-43})$$

La méthode de l'opération de projection (paragraphe II-2-5) nous permet d'énumérer l'ensemble complet des vecteurs de base des représentations irréductibles qui apparaissent dans l'expression réduite de $\Gamma(24c)$. A titre d'exemple, nous déterminerons les vecteurs de base de la représentation impaire T_{1u} du groupe O_h . Elle est de dimension trois et intervient trois fois dans la réduction de $\Gamma(24c)$ (relation (II-41 b)) ; il s'agit de trouver trois vecteurs de base, chacun d'eux ayant trois fonctions de base. Pour cela, nous utilisons la relation (II-25) dans laquelle la fonction ψ , est par exemple, la composante S_{1x} . A l'aide du tableau de transformation des composantes du spin \vec{S} (tableau (II-7)) et de permutation des 12 ions de terres rares (tableau II-9)), on obtient :

$$W_{11}^{T_{1u}} [S_{1x}] = \psi_{11} = (\vec{S}_1 + \vec{S}_4 - \vec{S}_7 - \vec{S}_{10})_x = C_{1x} \quad (\text{II-44 a})$$

Pour trouver les partenaires à ψ_{11} pour la même base, l'indice p de la relation (II-25) prend les valeurs 2 et 3 (l'indice m étant fixé) :

$$W_{11}^{T_{1u}} [S_{1x}] = \psi_{21} = (\vec{S}_2 + \vec{S}_5 - \vec{S}_8 - \vec{S}_{11})_y = C_{2y} \quad (\text{II-44 b})$$

$$W_{31}^{T_{1u}} [S_{1x}] = \psi_{31} = (\vec{S}_3 + \vec{S}_6 - \vec{S}_9 - \vec{S}_{12})_z = C_{3z} \quad (\text{II-44 c})$$

une première base de T_{1u} est donc :

$$\begin{aligned} \psi_{11} &= C_{1x} \\ \psi_{21} &= C_{2y} \\ \psi_{31} &= C_{3z} \end{aligned} \quad (\text{II-45 a})$$

Les deux autres bases s'obtiennent de la même façon et s'écrivent :

$$\begin{aligned} \psi_{11} &= C_{2x} + C_{3x} & \psi_{13} &= A_{2z} + A_{3y} \\ \psi_{21} &= C_{1y} + C_{3y} & \psi_{23} &= A_{1z} + A_{3x} \\ \psi_{31} &= C_{1z} + C_{2z} & \psi_{33} &= A_{1y} + A_{2x} \end{aligned} \quad (\text{II-45 b}) \quad (\text{II-45 c})$$

Les vecteurs de base de la représentation $\Gamma(24c)$ des ions de terres rares en sites dodécaédriques constituent le tableau (II-10 a,b).

$\Gamma_{1g} = A_{1g}$			
$\Gamma_{2g} = A_{2g}$	$\psi_{11} = G_{1x} + G_{2y} + G_{3z}$		
$\Gamma_{3g} = E_g$	$\psi_{11} = G_{1x} + \epsilon \cdot G_{2y} + \epsilon^2 \cdot G_{3z}$ $\psi_{21} = -\epsilon \cdot (\psi_{11})^*$		
$\Gamma_{4g} = T_{1g}$	$\psi_{11} = F_{1x}$ $\psi_{21} = F_{2y}$ $\psi_{31} = F_{3z}$	$\psi_{11} = F_{2x} + F_{3x}$ $\psi_{21} = F_{1y} + F_{3y}$ $\psi_{31} = F_{1z} + F_{2z}$	$\psi_{13} = G_{2z} + G_{3y}$ $\psi_{23} = G_{3x} + G_{1z}$ $\psi_{33} = G_{1y} + G_{2x}$
$\Gamma_{5g} = T_{2g}$	$\psi_{11} = F_{3x} - F_{2x}$ $\psi_{21} = F_{1y} - F_{3y}$ $\psi_{31} = F_{2z} - F_{1z}$		$\psi_{13} = G_{3y} - G_{2z}$ $\psi_{23} = G_{1z} - G_{3x}$ $\psi_{33} = G_{2x} - G_{1y}$

Tableau (II-10 a) - Les vecteurs de base des représentations paires de $\Gamma(24c)$

$\Gamma_{1u} = A_{1u}$			
$\Gamma_{2u} = A_{2u}$	$\psi_{11} = A_{1x} + A_{2y} + A_{3z}$		
$\Gamma_{3u} = E_u$	$\psi_{11} = A_{1x} + \epsilon \cdot A_{2y} + \epsilon^2 \cdot A_{3z}$ $\psi_{21} = -\epsilon \cdot (\psi_{11})^*$		
$\Gamma_{4u} = T_{1u}$	$\psi_{11} = C_{1x}$ $\psi_{21} = C_{2y}$ $\psi_{31} = C_{3z}$	$\psi_{11} = C_{2x} + C_{3x}$ $\psi_{21} = C_{1y} + C_{3y}$ $\psi_{31} = C_{1z} + C_{2z}$	$\psi_{13} = A_{2z} + A_{3y}$ $\psi_{23} = A_{1z} + A_{3x}$ $\psi_{33} = A_{1y} + A_{2x}$
$\Gamma_{5u} = T_{2u}$	$\psi_{11} = C_{2x} - C_{3x}$ $\psi_{21} = C_{3y} - C_{1y}$ $\psi_{31} = C_{1z} - C_{2z}$		$\psi_{13} = A_{3y} - A_{2z}$ $\psi_{23} = A_{1z} - A_{3x}$ $\psi_{33} = A_{2x} - A_{1y}$

Tableau (II-10 b) - Les vecteurs de base des représentations impaires de $\Gamma(24c)$

b) Les configurations de spin

Nous utilisons la règle générale suivante :

Un mode magnétique appartient à une représentation irréductible $\Gamma^{(kv)}$ de vecteur d'onde \vec{k} si tous les vecteurs de base des représentations $\Gamma^{(kv)}$ et $\Gamma^{(kv)*}$ relatifs à un site d'ions magnétiques équivalents sont les seuls non nuls.

On obtient ainsi un nombre d'équations suffisant pour déterminer la configuration magnétique du site considéré. On remarque sur les tableaux (II-10 a,b) que les

modes \vec{F} et \vec{G} apparaissent dans la définition des vecteurs de base des représentations paires tandis que les modes \vec{A} et \vec{C} entrent dans la définition des vecteurs de base des représentations impaires. Aux représentations paires correspondent des configurations de spin dans un modèle à six sous réseaux magnétiques C_j et C'_j avec $j = 1, 2, 3$; ces configurations sont centrées puisque l'opération d'inversion $I = (\bar{1} | 000)$ est un centre (et non un anti-centre) d'inversion. Aux représentations impaires correspondent des configurations de spin dans un modèle à douze sous réseaux magnétiques : les spins des ions de terre rare de coordonnées symétriques par rapport à l'origine sont alors différenciés.

Nous analyserons successivement les vecteurs de base des représentations paires et impaires.

i) Configurations de spin des représentations paires

- $\Gamma_{1g} = A_{1g}$: elle donne un vecteur de base nul car il n'entre pas dans l'expression réduite de la représentation $\Gamma(24c)$.

- $\Gamma_{2g} = A_{2g}$: son vecteur de base est unique (Tableau (II-10 a)) : le mode magnétique correspondant est décrit par les égalités :

$$\begin{aligned} S_{1x} &= - S_{4x} = + S_{7x} = - S_{10x} = c \\ S_{2y} &= - S_{5y} = + S_{8y} = - S_{11y} = c \\ S_{3z} &= - S_{6z} = + S_{9z} = - S_{12z} = c \end{aligned} \tag{II-46}$$

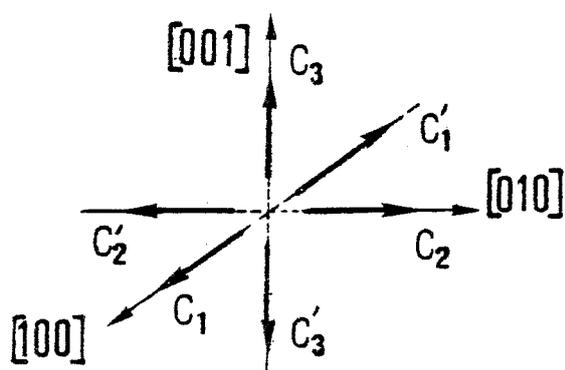


Figure (II-1)

qui représentent un ordre anti-ferromagnétique suivant les axes quaternaires du cristal. Cette structure est celle de $Dy_3Al_5O_{12}$ [HER-1964], $Tb_3Al_5O_{12}$, $Ho_3Al_5O_{12}$, $Er_3Ga_5O_{12}$ [HAM-1969], et $Dy_3Ga_5O_{12}$ [FIL-1981], (Fig. II-1).

- $\Gamma_{3g} = E_g$: Cette représentation ne peut donner lieu à des spins constants et pour cette raison elle n'aura pas de signification physique [TCH-1970a].

- $\Gamma_{4g} = T_{1g}$: Le premier vecteur de base ($\psi_{11} = F_{1x}, \dots$) du tableau (II-10 a) conduit à un mode magnétique tel que :

$$\begin{aligned} S_{1x} &= + S_{4x} = + S_{7x} = + S_{10x} = f \\ S_{2y} &= + S_{5y} = + S_{8y} = + S_{11y} = f \\ S_{3z} &= + S_{6z} = + S_{9z} = + S_{12z} = f \end{aligned} \quad (\text{II-47})$$

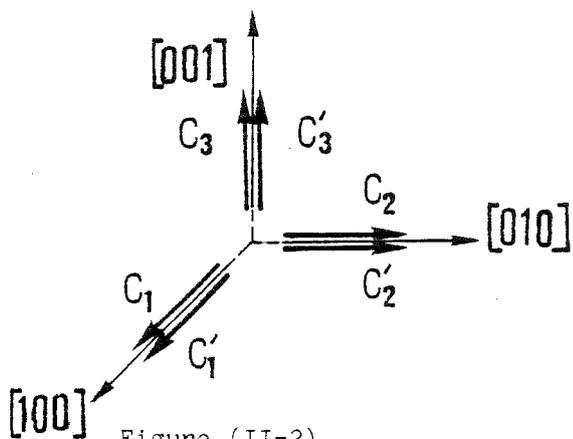


Figure (II-2)

C'est un ferromagnétisme non colinéaire de la terre rare dans les directions [100], [010] et [001]. C'est la structure magnétique induite par un champ de 3700 Oe appliqué selon [111] dans $Dy_3Al_5O_{12}$ [KEE-1966] (Fig II-2).

. Le second vecteur de base ($\psi_{11} = F_{2x} + F_{3x}, \dots$) décrit un ferromagnétisme non colinéaire dans les directions [110], [011] et [101] ; on obtient pour les spins des sous réseaux magnétiques C_1 et C_1' la relation :

$$\vec{S}_1 = + \vec{S}_4 = + \vec{S}_7 = + \vec{S}_{10} = (0, F, F) ; \text{PC} \quad (\text{II-48})$$

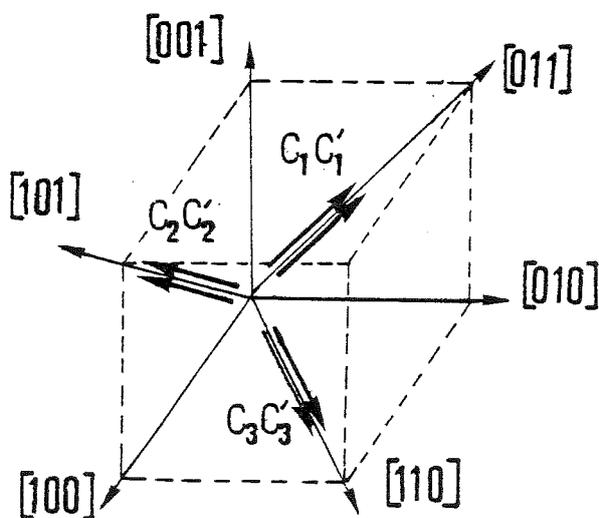


Figure (II-3)

Celles associées aux sous-réseaux C_2, C_2' et C_3, C_3' s'obtiennent par permutation circulaire (PC) de la relation (II-48) (Fig. II-3). (Remarquons qu'il ne faut pas confondre F avec F_{1x}).

. Le troisième vecteur de base ($\psi_{13} = G_{2z} + G_{3y}, \dots$) détermine un ordre antiferromagnétique non colinéaire des spins de terre rare dans les directions [110], [011] et [101] :

$$\vec{S}_1 = + \vec{S}_7 = (0, G, G) \text{ et } \vec{S}_4 = + \vec{S}_{10} = (0, \bar{G}, \bar{G}) ; \text{ PC} \quad (\text{II-49})$$

. Le mode "en simple parapluie"

L'addition des deux premiers vecteurs de base conduit à la configuration générale de spin suivante :

$$\vec{S}_1 = + \vec{S}_4 = + \vec{S}_7 = + \vec{S}_{10} = (f, F, F) ; \text{ PC} \quad (\text{II-50})$$

C'est une structure magnétique non colinéaire des ions de terre rare autour de la direction [111] qui forment un sous-réseau magnétique $C' = C(C_1, C_2, C_3)$ de module $\sqrt{f^2+2F^2}$. Une représentation élégante de cette structure est obtenue en choisissant le plan principal contenant [111] et les axes principaux du tenseur d'anisotropie \vec{g} , [011] et [100]. Remarquons que [211] direction hexagonale qui est perpendiculaire à l'axe ternaire appartient au plan principal choisi et au plan (111). Nous verrons que dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$, (§ II-4), elle coïncide avec la projection de l'axe rhomboédrique [$\bar{1}11$] sur le plan (111).

Dans la configuration magnétique établie ci-dessus, les spins des sites C_1 et C'_1 sont situés dans le plan principal (π) ; ceux de C_2, C'_2 et C_3, C'_3 se trouvent dans les plans principaux équivalents. Il est aussi pratique de définir pour C_1 et C'_1 , le repère local orthonormé, (fig. II-4) :

$$\vec{p}_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (-2\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) ; \vec{q}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (-\vec{j} + \vec{k}) ; \vec{n} = \frac{1}{\sqrt{3}} (+\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \quad (\text{II-51})$$

. le mode "en parapluie I"

La combinaison du premier et du dernier vecteur de base conduit à la configuration de spin :

$$\vec{S}_1 = + \vec{S}_7 = (f, G, G) \quad \text{et} \quad \vec{S}_4 = + \vec{S}_{10} = (f, \bar{G}, \bar{G}) ; \text{PC} \quad (\text{II-53})$$

caractérisée par deux sous réseaux magnétiques distincts (fig. II-5) :

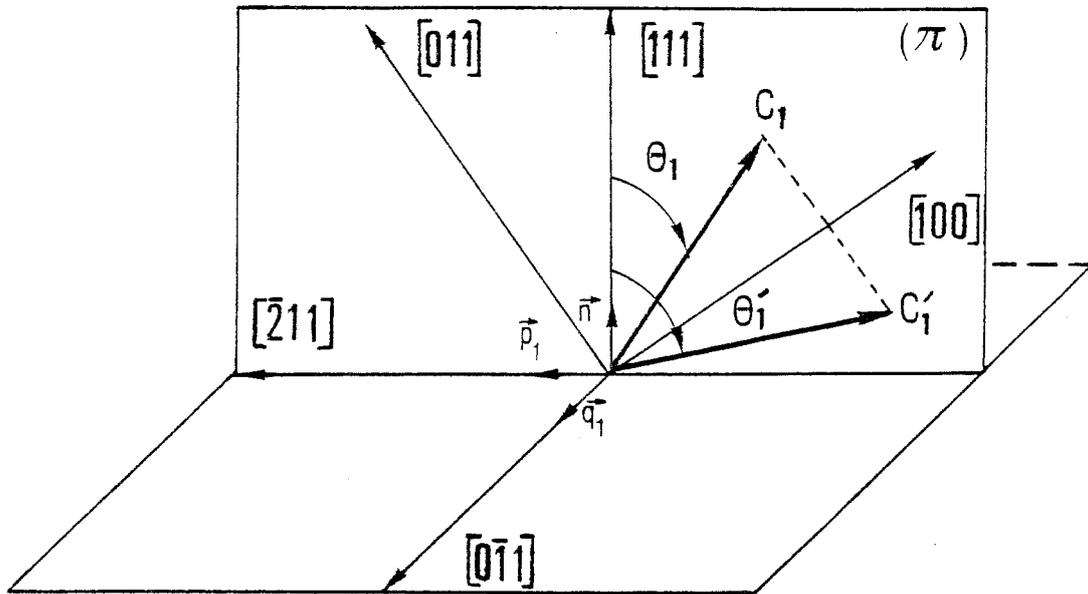


Figure (II-5) - Structure magnétique "en parapluie I" d'après TCHEOU [TCH-1972]

Les spins des sous réseaux C_1 et C'_1 font un même angle avec l'axe $[100]$ et ont un même module. Cependant les angles respectifs θ_1 et θ'_1 par rapport à $[111]$ sont différents. Le mode magnétique "en parapluie I" décrit une structure non colinéaire des ions de terres rares. Cette structure, caractérisant un double parapluie autour de $[111]$ est en première approximation la configuration de spin trouvée dans $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ par HERPIN et al [HER-1960] : ($m_1 = m'_1 = 8 \mu_B$; $\theta_1 = 29^\circ$; $\theta'_1 = 63^\circ$; $\phi_1 = \phi'_1 = 180^\circ$).

. En combinant les deuxième et troisième vecteurs de base, on obtient :

$$\vec{S}_1 = + \vec{S}_7 = (0, F+G, F+G) \text{ et } \vec{S}_4 = + \vec{S}_{10} = (0, F-G, F-G) ; \text{PC} \quad (\text{II-54})$$

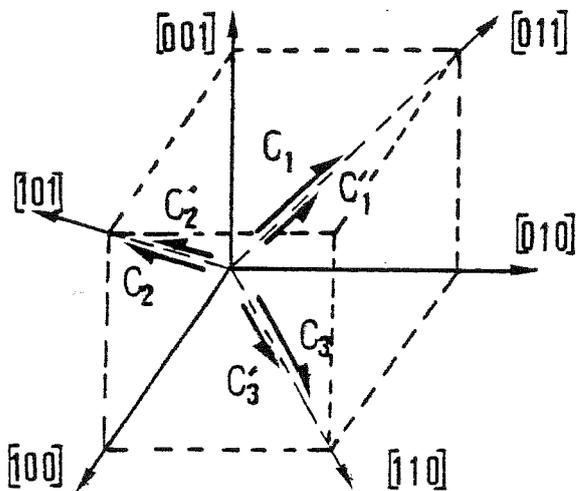


Figure (II-6)

Le mode magnétique résultant décrit un ordre non colinéaire des spins des sous réseaux distincts C_j et C'_j suivant les directions $[110]$, $[011]$ et $[101]$ (Fig. II-6).

. Le mode "en parapluie II"

Le couplage des trois vecteurs de base de la représentation T_{1g} permet d'écrire le vecteur de base résultant :

$$V_x = (F_1 + F_2 + F_3)_x + G_{2z} + G_{3y}$$

$$V_y = (F_1 + F_2 + F_3)_y + G_{3x} + G_{1z} \quad (\text{II-55 a})$$

$$V_z = (F_1 + F_2 + F_3)_z + G_{1y} + G_{2x}$$

Ces trois composantes s'expriment à l'aide de fonctions de base caractérisant chaque paire de sous réseaux (C_1, C'_1) , (C_2, C'_2) et (C_3, C'_3) , d'où :

$$V_x = V_{1x} + V_{2x} + V_{3x}$$

$$V_y = V_{1y} + V_{2y} + V_{3y} \quad (\text{II-55 b})$$

$$V_z = V_{1z} + V_{2z} + V_{3z}$$

Pour les sous réseaux C_1 et C'_1 , on doit remplir les conditions suivantes :

$$V_{1x} = F_{1x} ; V_{1y} = F_{1y} + G_{1z} ; V_{1z} = F_{1z} + G_{1y} \quad (\text{II-56 a})$$

Le vecteur de base (V_{1x}, V_{1y}, V_{1z}) sera maximum pour :

$$F_{1x} = f ; F_{1y} = F_{1z} = F ; G_{1y} = G_{1z} = G \quad (\text{II-56 b})$$

Pour les deux autres paires de sous réseaux, le même raisonnement aboutit à :

$$(C_2 ; C'_2) : F_{2y} = f ; F_{2x} = F_{2z} = F ; G_{2x} = G_{2z} = G \quad (\text{II-57})$$

$$(C_3 ; C'_3) : F_{3z} = f ; F_{3x} = F_{3y} = F ; G_{3x} = G_{3y} = G \quad (\text{II-58})$$

La configuration de spin la plus générale s'exprime donc par :

$$\begin{aligned} C_1 : \vec{S}_1 = + \vec{S}_7 = (f, F+G, F+G) ; PC \\ C'_1 : \vec{S}_4 = + \vec{S}_{10} = (f, F-G, F-G) ; PC \end{aligned} \quad (\text{II-59})$$

Les moments sont dans les plans principaux (π) précédemment définis. Sur la figure (II-7), les quatre configurations possibles pour C_1 et C'_1 sont représentées : \vec{m}_1 et \vec{m}'_1 peuvent être par rapport à $[111]$ soit du même côté, soit de part et d'autre. D'une façon générale, ces quatre modèles "en parapluie II" caractérisent une structure magnétique en double parapluie autour de l'axe $[111]$. Notons que contrairement au modèle "en parapluie I", non seulement les angles mais aussi les modules sont différents : $(m_1 = \sqrt{2 |F + G|^2 + f^2}$ et $m'_1 = \sqrt{2 |F - G|^2 + f^2})$. Pour ces quatre modèles de structure, les composantes des moments doivent respecter les contraintes dites "contraintes cubiques", à savoir :

- composantes des moments \vec{m}_1 et \vec{m}'_1 suivant l'axe cubique $[100]$ nécessairement égales (même chose pour les composantes de \vec{m}_2 , \vec{m}'_2 suivant $[010]$ et \vec{m}_3 , \vec{m}'_3 suivant $[001]$).

- composantes du moment \vec{m}_1 suivant $[010]$ et $[001]$ obligatoirement égales, de même pour \vec{m}'_1 : (même chose pour \vec{m}_2 , \vec{m}'_2 suivant $[100]$ et $[001]$ et pour \vec{m}_3 , \vec{m}'_3 , suivant $[100]$ et $[010]$).

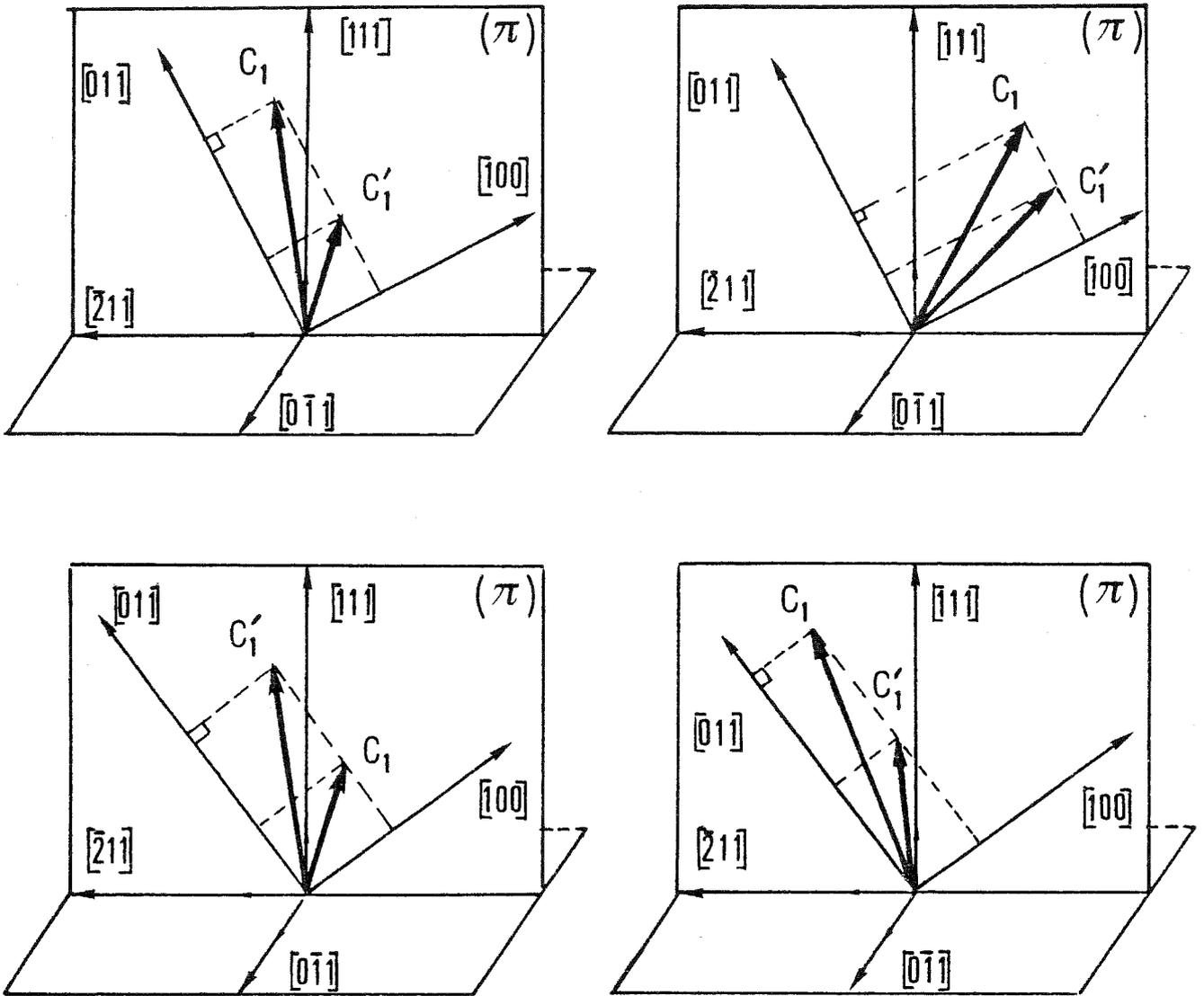


Figure (II-7) - Quatre modèles de structures magnétiques "en parapluie II"
TCHEOU [TCH-1972].

- $\Gamma_{5g} = T_{2g}$: le premier vecteur de base ($\psi_{11} = F_{3x} - F_{2x}, \dots$) du tableau (II-10 a) conduit à un mode magnétique tel que :

$$\vec{S}_1 = + \vec{S}_4 = + \vec{S}_7 = \vec{S}_{10} = (0, \mu, \bar{\mu}) ; \text{PC} \quad (\text{II-60})$$

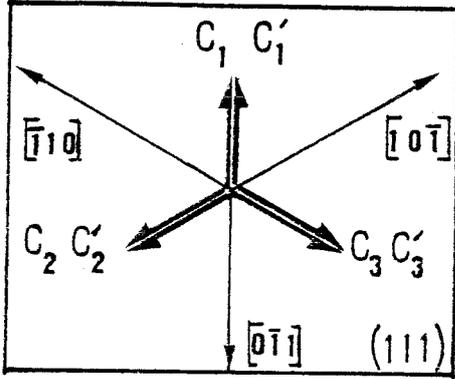


Figure (II-8)

C'est un ferromagnétisme non colinéaire suivant les directions $[01\bar{1}]$, $[\bar{1}01]$ et $[1\bar{1}0]$; les moments des six sous réseaux C_j et C'_j sont dans le plan (111) en étant perpendiculaires aux trois plans principaux (π) (Fig. II-8).

. Le mode magnétique associé au second vecteur de base ($\psi_{13} = G_{3y} - G_{2z}, \dots$) est tel que :

$$\vec{S}_1 = + \vec{S}_7 = (0, \bar{\nu}, \nu) \text{ et } \vec{S}_4 = + \vec{S}_{10} = (0, \nu, \bar{\nu}) ; \text{PC} \quad (\text{II-61})$$

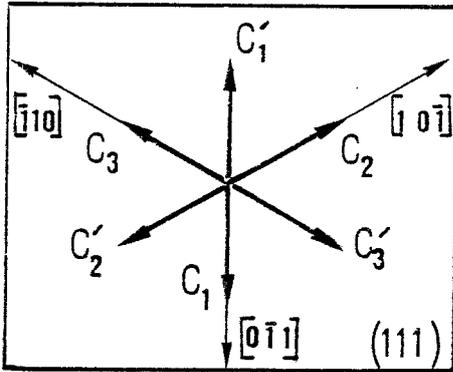
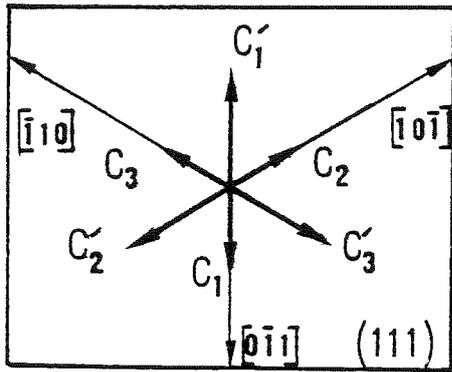


Figure (II-9)

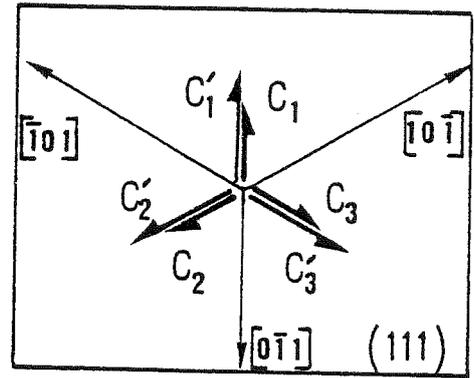
Les moments de terres rares sont ordonnés dans le plan (111) suivant trois sous-réseaux antiferromagnétiques à 120° dans les directions $[01\bar{1}]$, $[\bar{1}01]$ et $[1\bar{1}0]$ (Fig. II-9).

. Le couplage des deux vecteurs de base de T_{2g} conduit à la configuration générale de spin :

$$\vec{S}_1 = + \vec{S}_7 = (0, \mu - \nu, \bar{\mu} + \nu) \text{ et } \vec{S}_4 = + \vec{S}_{10} = (0, \mu + \nu, \bar{\mu} - \nu) ; \text{PC} \quad (\text{II-62})$$



(a) $\mu < \nu$



(b) $\mu > \nu$

Figure (II-10)

Le mode magnétique résultant décrit un ordre non colinéaire des spins des sous-réseaux C_j et C'_j dans le plan (111), suivant les directions $[01\bar{1}]$, $[\bar{1}01]$ et $[1\bar{1}0]$ (Fig. II-10 a, b).

ii) Configurations de spin des représentations impaires

- $\Gamma_{1u} = A_{1u}$: étant absente dans le développement de la représentation $\Gamma(24c)$, son vecteur de base est nul.

- $\Gamma_{2u} = A_{2u}$: son vecteur de base est unique (tableau (II-10 b)) ; il permet d'écrire :

$$\vec{S}_1 = +\vec{S}_{10} = (c, 0, 0) \text{ et } \vec{S}_4 = +\vec{S}_7 = (\bar{c}, 0, 0) ; \text{ PC} \quad (\text{II-63})$$

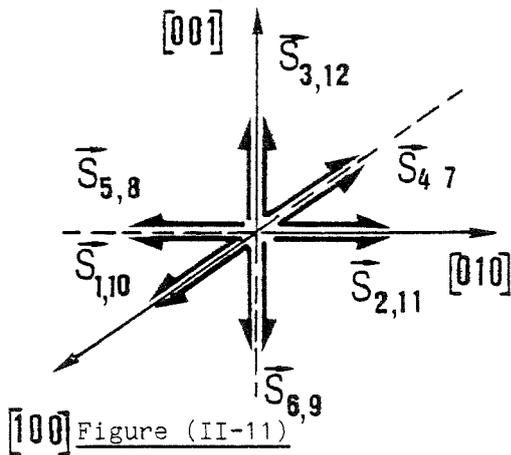


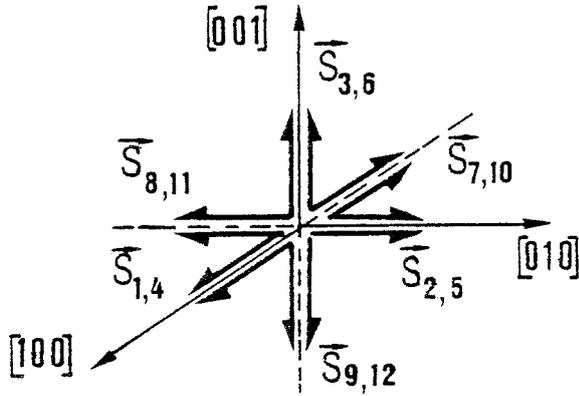
Figure (II-11)

relations qui déterminent un ordre anti-ferromagnétique non colinéaire suivant les directions $[100]$, $[010]$ et $[001]$. Cette structure est celle proposée pour $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ par HAMMAN [HAM - 1969], (Fig. II-11).

- $\Gamma_{3u} = E_u$: la signification physique de cette représentation complexe est en contradiction avec la constance des spins [TCH - 1970a].

- $\Gamma_{4u} = T_{1u}$: le mode magnétique associé au premier vecteur de base ($\psi_{11} = C_{1x}, \dots$) est défini par la relation :

$$\vec{S}_1 = \vec{S}_4 = (m, 0, 0) \quad \text{et} \quad \vec{S}_7 = + \vec{S}_{10} = (\bar{m}, 0, 0) ; \text{ PC} \quad (\text{II-64})$$



La structure est de nouveau un antiferromagnétique non colinéaire suivant les axes quaternaires du cristal (Fig. II-12).

Figure (II-12)

. Le second vecteur de base ($\psi_{11} = C_{2x} + C_{3x}, \dots$) détermine aussi un mode antiferromagnétique non colinéaire, mais son orientation est suivant les directions [110], [101] et [011] puisque :

$$\vec{S}_1 = + \vec{S}_4 = (0, p, p) \quad \text{et} \quad \vec{S}_7 = + \vec{S}_{10} = (0, \bar{p}, \bar{p}) ; \text{ PC} \quad (\text{II-65})$$

. Le troisième vecteur de base ($\psi_{13} = A_{2z} + A_{3y}, \dots$) conduit à la même configuration de spin puisque :

$$\vec{S}_1 = + \vec{S}_{10} = (0, r, r) \quad \text{et} \quad \vec{S}_4 = + \vec{S}_7 = (0, \bar{r}, \bar{r}) ; \text{ PC} \quad (\text{II-66})$$

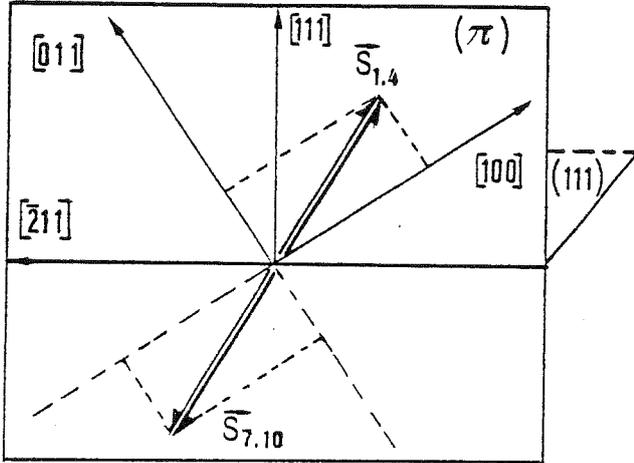
. Le couplage de ces deux derniers vecteurs de base définit toujours un ordre antiferromagnétique suivant les axes [110], [101] et [011] :

$$\begin{aligned} \vec{S}_1 &= (0, p+r, p-r) & ; & \quad \vec{S}_7 = (0, \bar{p}-r, \bar{p}-r) \\ \vec{S}_4 &= (0, p-r, p-r) & ; & \quad \vec{S}_{10} = (0, \bar{p}+r, \bar{p}+r) \end{aligned} \quad \text{PC} \quad (\text{II-67})$$

. Le mode en "parapluie III" : en combinant les deux premiers vecteurs de base, on obtient :

$$\vec{S}_1 = + \vec{S}_4 = (m, p, p) \quad \text{et} \quad \vec{S}_7 = + \vec{S}_{10} = (\bar{m}, \bar{p}, \bar{p}) ; \text{ PC} \quad (\text{II-68})$$

Ces relations définissent la structure magnétique "en parapluie III" dans laquelle les moments \vec{S}_1 et \vec{S}_7 du site magnétique C_1 forment deux sous réseaux couplés antiferromagnétiquement dans le plan principal (π) précédemment défini (même chose pour les moments de C'_1 , \vec{S}_4 et \vec{S}_{10}).

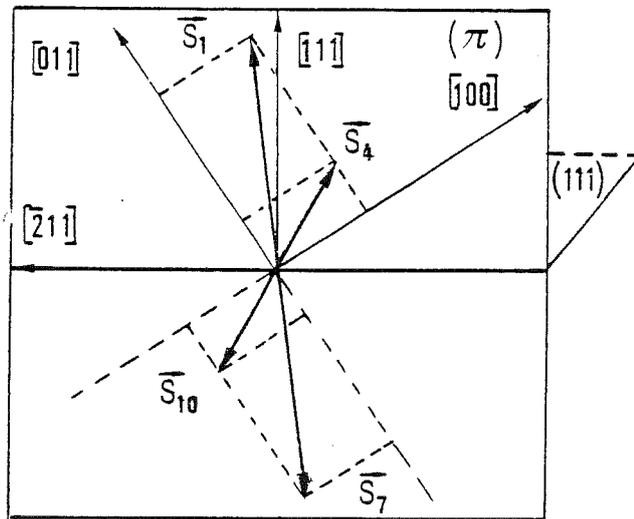


Les moments des 12 ions terre rare forment ainsi deux cônes symétriques par rapport au plan de base (111) avec une aimantation résultante suivant l'axe [111] nulle (Fig. II-13).

Figure (II-13)

. Le mode en "parapluie IV" : Le couplage des trois vecteurs de base détermine la configuration de spin la plus générale :

$$\begin{aligned} \vec{S}_1 &= (m, p+r, p+r) & ; & & \vec{S}_7 &= (\bar{m}, \bar{p}-r, \bar{p}-r) \\ \vec{S}_4 &= (m, p-r, p-r) & ; & & \vec{S}_{10} &= (\bar{m}, \bar{p}+r, \bar{p}+r) \end{aligned} \quad \text{PC} \quad (\text{II-69})$$



Les 12 sous réseaux terre rare sont disposés sur deux doubles parapluies symétriques par rapport au plan de base (111). Les moments \vec{S}_1 et \vec{S}_7 du site C_1 forment un sous réseau antiferromagnétique dans le plan principal (π), (Fig. II-14); l'aimantation résultante suivant l'axe ternaire [111] reste nulle.

Figure (II-14)

- $\Gamma_{5u} = \Gamma_{2u}$: le premier vecteur de base ($\psi_{11} = C_{2x} - C_{3x}, \dots$) conduit à un mode magnétique caractérisé par la relation :

$$\vec{S}_1 = + \vec{S}_4 = (0, \bar{\gamma}, \gamma) \quad \text{et} \quad \vec{S}_7 = + \vec{S}_{10} = (0, \gamma, \bar{\gamma}) ; \text{PC} \quad (\text{II-70})$$

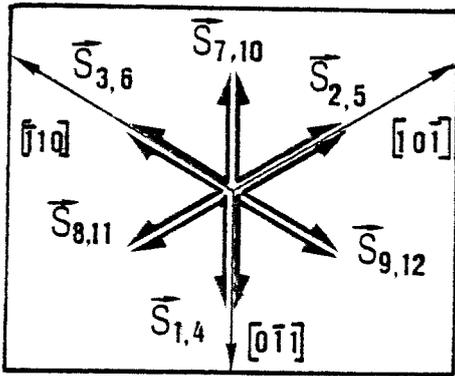


Figure (II-15)

. Au second vecteur de base ($\psi_{13} = A_{3y} - A_{2z}, \dots$) est associée la relation :

$$\vec{S}_1 = + \vec{S}_{10} = (0, \bar{\lambda}, \lambda) \text{ et } \vec{S}_4 = + \vec{S}_7 = (0, \lambda, \bar{\lambda}) ; \text{PC} \quad (\text{II-71})$$

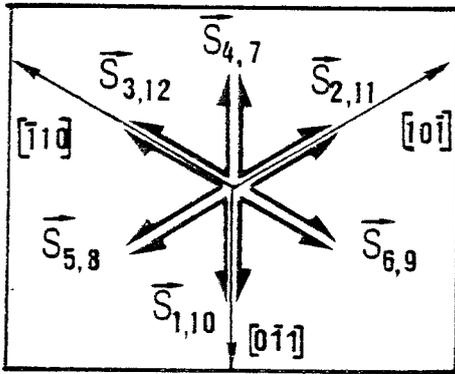


Figure (II-16)

elle détermine encore un ordre antiferromagnétique non colinéaire suivant les mêmes directions (Fig. II-16).

. Le couplage des deux vecteurs de base de T_{2u} définit toujours un ordre antiferromagnétique non colinéaire suivant les directions $[0\bar{1}1]$, $[10\bar{1}]$ et $[\bar{1}10]$, avec une aimantation résultante suivant $[111]$ nulle :

$$\begin{aligned} \vec{S}_1 &= (0, \bar{\gamma}-\lambda, \gamma+\lambda) & ; & & \vec{S}_7 &= (0, \gamma+\lambda, \bar{\gamma}-\lambda) \\ \vec{S}_4 &= (0, \bar{\gamma}+\lambda, \gamma-\lambda) & ; & & \vec{S}_{10} &= (0, \gamma-\lambda, \bar{\gamma}+\lambda) \end{aligned} \quad \text{PC} \quad (\text{II-72})$$

Conclusion

Le tableau (II-11) présente les configurations de spin des diverses représentations irréductibles de $\Gamma(24c)$ qui correspondent soit à six (Γ_{jg} paires), soit à douze (Γ_{ju} impaires) sous réseaux terre rare. L'ordre ferrimagnétique non colinéaire des moments terre rare est décrit par la représentation irréductible à trois dimensions Γ_{4g} (T_{1g}) du groupe d'espace $Ia3d$.

Représentations	Configurations de spin du site dodécaédrique (24c)	Appellation et nature de la structure magnétique générale
$\Gamma_{2g} = A_{2g}$	$\vec{S}_1 = +\vec{S}_7 = (c, 0, 0)$; $\vec{S}_4 = +\vec{S}_{10} = (\bar{c}, 0, 0)$ $\vec{S}_2 = +\vec{S}_8 = (0, c, 0)$; $\vec{S}_5 = +\vec{S}_{11} = (0, \bar{c}, 0)$ $\vec{S}_3 = +\vec{S}_9 = (0, 0, c)$; $\vec{S}_6 = +\vec{S}_{12} = (0, 0, \bar{c})$	Antiferromagnétique non colinéaire dite A.F.A. d'après HAMMAN [HAM-1969] (fig.II-1) : moments suivant les axes $\langle 100 \rangle$
$\Gamma_{3g} = E_g$	Incompatible avec la constance des spins [TCH-1970a] $\vec{S}_1 = +\vec{S}_7 = (f, 0, 0)$; $\vec{S}_4 = +\vec{S}_{10} = (f, 0, 0)$; PC $\vec{S}_1 = +\vec{S}_4 = +\vec{S}_7 = +\vec{S}_{10} = (0, f, f)$; PC $\vec{S}_1 = +\vec{S}_7 = (0, g, g)$; $\vec{S}_4 = +\vec{S}_{10} = (0, \bar{g}, \bar{g})$; PC	Ferromagnétique non colinéaire : moments suivant les axes $\langle 100 \rangle$ (fig.II-2) Ferromagnétique non colinéaire : moments suivant les axes $\langle 110 \rangle$ (fig.II-3) Antiferromagnétique non colinéaire : moments suivant les axes $\langle 110 \rangle$
$\Gamma_{4g} = T_{1g}$	$\vec{S}_1 = +\vec{S}_4 = +\vec{S}_7 = +\vec{S}_{10} = (f, f, f)$; PC $\vec{S}_1 = +\vec{S}_7 = (f, g, g)$; $\vec{S}_4 = +\vec{S}_{10} = (f, \bar{g}, \bar{g})$; PC $\vec{S}_1 = +\vec{S}_7 = (0, f+g, f+g)$; $\vec{S}_4 = +\vec{S}_{10} = (0, f-g, f-g)$; PC $\vec{S}_1 = +\vec{S}_7 = (f, f+g, f+g)$; $\vec{S}_4 = +\vec{S}_{10} = (f, f-g, f-g)$; PC $\vec{S}_1 = +\vec{S}_4 = +\vec{S}_7 = +\vec{S}_{10} = (0, \mu, \bar{\mu})$; PC	Ferrimagnétique non colinéaire dite "en simple parapluie" (fig.II-4) Ferrimagnétique non colinéaire dite "en parapluie I" d'après TCHEOU [TCH-1972] (fig.II-5) Ferromagnétique non colinéaire : moments suivant les axes $\langle 110 \rangle$ (fig.II-6) Ferrimagnétique non colinéaire dite "en parapluie II" d'après TCHEOU [TCH-1972] (fig.II-7) Ferromagnétique non colinéaire : moments suivant les axes $\langle 01\bar{1} \rangle$ (fig.II-8)
$\Gamma_{5g} = T_{2g}$	$\vec{S}_1 = +\vec{S}_7 = (0, \bar{\nu}, \nu)$; $\vec{S}_4 = +\vec{S}_{10} = (0, \nu, \bar{\nu})$; PC $\vec{S}_1 = +\vec{S}_7 = (0, \mu-\nu, \bar{\mu}+\nu)$; $\vec{S}_4 = +\vec{S}_{10} = (0, \mu+\nu, \bar{\mu}-\nu)$; PC	Antiferromagnétique non colinéaire : moments suivant les axes $\langle 01\bar{1} \rangle$ (fig.II-9) Antiferromagnétique ($\mu < \nu$) et ferromagnétique ($\mu > \nu$) non colinéaires : moments suivant les axes $\langle 01\bar{1} \rangle$ (fig.II-10a,b)

Représentations	Configurations de spin du site dodécaédrique (24c)	Appellation et nature de la structure magnétique générale
$\Gamma_{2u} = A_{2u}$	$\vec{S}_1 = +\vec{S}_{10} = (c, 0, 0)$; $\vec{S}_4 = +\vec{S}_7 = (\bar{c}, 0, 0)$ $\vec{S}_2 = +\vec{S}_{11} = (0, c, 0)$; $\vec{S}_5 = +\vec{S}_8 = (0, \bar{c}, 0)$ $\vec{S}_3 = +\vec{S}_{12} = (0, 0, c)$; $\vec{S}_6 = +\vec{S}_9 = (0, 0, \bar{c})$	Antiferromagnétique non colinéaire dite A.F.A. d'après HAMMAN [HAM-1969] (fig.II-11) : moments suivant les axes $\langle 100 \rangle$
$\Gamma_{3u} = E_u$	Incompatible avec la constance des spins [TCH-1970a] $\vec{S}_1 = +\vec{S}_4 = (m, 0, 0)$; $\vec{S}_7 = +\vec{S}_{10} = (\bar{m}, 0, 0)$; PC $\vec{S}_1 = +\vec{S}_4 = (0, p, p)$; $\vec{S}_7 = +\vec{S}_{10} = (0, \bar{p}, \bar{p})$; PC $\vec{S}_1 = +\vec{S}_{10} = (0, r, r)$; $\vec{S}_4 = +\vec{S}_7 = (0, \bar{r}, \bar{r})$; PC	Antiferromagnétique non colinéaire : moments suivant les axes $\langle 100 \rangle$ (fig.II-12) Antiferromagnétique non colinéaire : moments suivant les axes $\langle 110 \rangle$ Antiferromagnétique non colinéaire : moments suivant les axes $\langle 110 \rangle$
$\Gamma_{4u} = T_{1u}$	$\vec{S}_1 = (0, p+r, p+r)$; $\vec{S}_7 = (0, \bar{p}-r, \bar{p}-r)$ $\vec{S}_4 = (0, p-r, p-r)$; $\vec{S}_{10} = (0, \bar{p}+r, \bar{p}+r)$; PC $\vec{S}_1 = +\vec{S}_4 = (m, p, p)$; $\vec{S}_7 = +\vec{S}_{10} = (\bar{m}, \bar{p}, \bar{p})$; PC $\vec{S}_1 = (m, p+r, p+r)$; $\vec{S}_7 = (\bar{m}, \bar{p}-r, \bar{p}-r)$ $\vec{S}_4 = (m, p-r, p-r)$; $\vec{S}_{10} = (\bar{m}, \bar{p}+r, \bar{p}+r)$; PC	Antiferromagnétique non colinéaire dite "en parapluie III" suivant $[111]$ nulle (fig.II-13) Antiferromagnétique non colinéaire dite "en parapluie IV" : aimantation résultante suivant $[111]$ nulle (fig.II-14)
$\Gamma_{5u} = T_{2u}$	$\vec{S}_1 = +\vec{S}_4 = (0, \bar{\gamma}, \gamma)$; $\vec{S}_7 = +\vec{S}_{10} = (0, \gamma, \bar{\gamma})$; PC $\vec{S}_1 = +\vec{S}_{10} = (0, \bar{\lambda}, \lambda)$; $\vec{S}_4 = +\vec{S}_7 = (0, \lambda, \bar{\lambda})$; PC $\vec{S}_1 = (0, \bar{\gamma}-\lambda, \gamma+\lambda)$; $\vec{S}_7 = (0, \gamma+\lambda, \bar{\gamma}-\lambda)$ $\vec{S}_4 = (0, \bar{\gamma}+\lambda, \gamma-\lambda)$; $\vec{S}_{10} = (0, \gamma-\lambda, \bar{\gamma}+\lambda)$; PC	Antiferromagnétiques non colinéaires : moments suivant les axes $\langle 01\bar{1} \rangle$ (fig.II-15, 16)

TABLEAU (II-11)

Configurations de spin du site dodécaédrique (24c)

II-3-5 - Les ions de fer en sites tétraédriques (24d)

Nous numérotons comme il suit les 24 ions de fer en sites tétraédriques $24d(\bar{4})$ (Tableau II-12) :

(1) $\frac{3}{8} ; 0 ; \frac{1}{4}$	(7) $\frac{5}{8} ; 0 ; \frac{3}{4}$	(13) $\frac{7}{8} ; \frac{1}{2} ; \frac{3}{4}$	(19) $\frac{1}{8} ; \frac{1}{2} ; \frac{1}{4}$
(4) $\frac{1}{8} ; 0 ; \frac{3}{4}$	(10) $\frac{7}{8} ; 0 ; \frac{1}{4}$	(16) $\frac{5}{8} ; \frac{1}{2} ; \frac{1}{4}$	(22) $\frac{3}{8} ; \frac{1}{2} ; \frac{3}{4}$
(2) $\frac{1}{4} ; \frac{3}{8} ; 0$	(8) $\frac{3}{4} ; \frac{5}{8} ; 0$	(14) $\frac{3}{4} ; \frac{7}{8} ; \frac{1}{2}$	(20) $\frac{1}{4} ; \frac{1}{8} ; \frac{1}{2}$
(5) $\frac{3}{4} ; \frac{1}{8} ; 0$	(11) $\frac{1}{4} ; \frac{7}{8} ; 0$	(17) $\frac{1}{4} ; \frac{5}{8} ; \frac{1}{2}$	(23) $\frac{3}{4} ; \frac{3}{8} ; \frac{1}{2}$
(3) $0 ; \frac{1}{4} ; \frac{3}{8}$	(9) $0 ; \frac{3}{4} ; \frac{5}{8}$	(15) $\frac{1}{2} ; \frac{3}{4} ; \frac{7}{8}$	(21) $\frac{1}{2} ; \frac{1}{4} ; \frac{1}{8}$
(6) $0 ; \frac{3}{4} ; \frac{1}{8}$	(12) $0 ; \frac{1}{4} ; \frac{7}{8}$	(18) $\frac{1}{2} ; \frac{1}{4} ; \frac{5}{8}$	(24) $\frac{1}{2} ; \frac{3}{4} ; \frac{3}{8}$

Tableau (II-12) : Positions des atomes de fer en sites tétraédriques $24d(\bar{4})$ dans $Ia\bar{3}d$.

Les ions en \vec{r}_{i+12} ($i = 1, \dots, 12$) se déduisent de ceux en \vec{r}_i par la translation $\vec{t} = (1 \mid \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. La détermination des vecteurs de base des 24 ions Fe^{3+} se réduit à celle des vecteurs de base associés à douze sous réseaux (chaque sous réseau a deux ions équivalents du point de vue de l'analyse de représentation). Ces douze positions constituent la base de la représentation de permutation $\Gamma^{\text{perm}}(24d)$; leurs transformations de permutation dans les 48 opérations de symétrie constituent le tableau (II-13).

Les caractères non nuls de $\Gamma^{\text{perm}}(24d)$ sont :

$$\chi^{\text{perm}}(E) = 12 \quad ; \quad \chi^{\text{perm}}(3C_2) = \chi^{\text{perm}}(6S_4) = 4 \quad (\text{II-73})$$

Cette représentation est nécessairement réductible et sa réduction en représentations irréductibles de O_h s'obtient au moyen des relations (II-21 et 22, § II-2) :

$$\Gamma^{\text{perm}}(24d) = A_{1g} + E_g + T_{1g} + A_{2u} + E_u + T_{2u} \quad (\text{II-74})$$

E	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12)	E	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12)
3_{xyz}	(1,2,3) (4,5,6) (7,8,9) (10,11,12)	I	(1,7) (2,8) (3,9) (4,10) (5,11) (6,12)
$3_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}}$	(1,5,6) (2,3,4) (7,11,12) (8,9,10)	$I.3_{xyz}$	(1,8,3,7,2,9) (4,11,6,10,5,12)
$3_{\bar{x}\bar{y}z}$	(1,5,3) (2,6,4) (7,11,9) (8,12,10)	$I.3_{x\bar{y}\bar{z}}$	(1,11,6,7,5,12) (2,9,4,8,3,10)
$3_{\bar{x}y\bar{z}}$	(1,2,6) (3,4,5) (7,8,12) (9,10,11)	$I.3_{\bar{x}y\bar{z}}$	(1,11,3,7,5,9) (2,12,4,8,6,10)
$3_{x\bar{y}\bar{z}}$	(1,3,2) (4,6,5) (7,9,8) (10,12,11)	$I.3_{\bar{x}\bar{y}z}$	(1,8,6,7,2,12) (3,10,5,9,4,11)
$3_{x\bar{y}z}$	(1,6,5) (2,4,3) (7,12,11) (8,10,9)	$I.3_{x\bar{y}\bar{z}}$	(1,9,2,7,3,8) (4,12,5,10,6,11)
$3_{\bar{x}y\bar{z}}$	(1,3,5) (2,4,6) (7,9,11) (8,10,12)	$I.3_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}}$	(1,12,5,7,6,11) (2,10,3,8,4,9)
$3_{\bar{x}yz}$	(1,6,2) (3,5,4) (7,12,8) (9,11,10)	$I.3_{\bar{x}y\bar{z}}$	(1,9,5,7,3,11) (2,10,6,8,4,12)
2_x	(1) (2,5) (3,6) (4) (7) (8,11) (9,12) (10)	$I.3_{\bar{x}yz}$	(1,12,2,7,6,8) (3,11,4,9,5,10)
2_y	(1,4) (2) (3,6) (5) (7,10) (8) (9,12) (11)	$I.2_x$	(1,7) (2,11) (3,12) (4,10) (5,8) (6,9)
2_z	(1,4) (2,5) (3) (6) (7,10) (8,11) (9) (12)	$I.2_y$	(1,10) (2,8) (3,12) (4,7) (5,11) (6,9)
4_x	(1,7) (2,9,5,12) (3,11,6,8) (4,10)	$I.2_z$	(1,10) (2,11) (3,9) (4,7) (5,8) (6,12)
4_y	(1,12,4,9) (2,8) (3,7,6,10) (5,11)	$I.4_x$	(1) (2,3,5,6) (4) (7) (8,9,11,12) (10)
4_z	(1,8,4,11) (2,10,5,7) (3,9) (6,12)	$I.4_y$	(1,6,4,3) (2) (5) (7,12,10,9) (8) (11)
4_x^{-1}	(1,7) (2,12,5,9) (3,8,6,11) (4,10)	$I.4_z$	(1,2,4,5) (3) (6) (7,8,10,11) (9) (12)
4_y^{-1}	(1,9,4,12) (2,8) (3,10,6,7) (5,11)	$I.4_x^{-1}$	(1) (2,6,5,3) (4) (7) (8,12,11,9) (10)
4_z^{-1}	(1,11,4,8) (2,7,5,10) (3,9) (6,12)	$I.4_y^{-1}$	(1,3,4,6) (2) (5) (7,9,10,12) (8) (11)
2_{xy}	(1,8) (2,7) (3,12) (4,11) (5,10) (6,9)	$I.4_z^{-1}$	(1,5,4,2) (3) (6) (7,11,10,8) (9) (12)
2_{yz}	(1,10) (2,9) (3,8) (4,7) (5,12) (6,11)	$I.2_{xy}$	(1,2) (3,6) (4,5) (7,8) (9,12) (10,11)
2_{zx}	(1,9) (2,11) (3,7) (4,12) (5,8) (6,10)	$I.2_{yz}$	(1,4) (2,3) (5,6) (7,10) (8,9) (11,12)
$2_{\bar{x}\bar{y}}$	(1,11) (2,10) (3,12) (4,8) (5,7) (6,9)	$I.2_{zx}$	(1,3) (2,5) (4,6) (7,9) (8,11) (10,12)
$2_{\bar{y}\bar{z}}$	(1,10) (2,12) (3,11) (4,7) (5,9) (6,8)	$I.2_{\bar{x}\bar{y}}$	(1,5) (2,4) (3,6) (7,11) (8,10) (9,12)
$2_{\bar{z}\bar{x}}$	(1,12) (2,11) (3,10) (4,9) (5,8) (6,7)	$I.2_{\bar{y}\bar{z}}$	(1,4) (2,6) (3,5) (7,10) (8,12) (9,11)
		$I.2_{\bar{z}\bar{x}}$	(1,6) (2,5) (3,4) (7,12) (8,11) (9,10)

TABLEAU (II-13)

Permutation des atomes de fer en sites tétraédriques (24d) dans Ia3d.

La représentation réductible $\Gamma(24d)$ de dimension 36 s'écrit :

$$\Gamma(24d) = \Gamma^{\text{perm}}(24d) \times T_{1g} \quad (\text{II-75a})$$

Les règles de multiplication entre représentations irréductibles [FLU-1980] conduisent à l'expression réduite de la représentation $\Gamma(24d)$:

$$\Gamma(24d) = A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u + 3 T_{1g} + 2 T_{1u} + 2 T_{2g} + 3 T_{2u} \quad (\text{II-75b})$$

a) Les vecteurs de base de la représentation $\Gamma(24d)$

Nous utiliserons pour les ions de fer en sites tétraédriques (24d) la même abréviation concernant la translation $\vec{t} \left(1 \mid \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$ (relation II-42) ainsi que les mêmes combinaisons linéaires de spin ($\vec{F}_j, \vec{G}_j, \vec{C}_j, \vec{A}_j$) (relation II-43). Finalement, la méthode de l'opérateur de projection (§ II-2-5) nous a permis de déterminer l'ensemble des vecteurs de base de la représentation $\Gamma(24d)$ (Tableaux II-14 a,b).

$\Gamma_{1g} = A_{1g}$	$\psi = G_{1x} + G_{2y} + G_{3z}$		
$\Gamma_{2g} = A_{2g}$			
$\Gamma_{3g} = E_g$	$\psi_{11} = G_{1x} + \epsilon \cdot G_{2y} + \epsilon^2 \cdot G_{3z}$ $\psi_{21} = + \epsilon \cdot (\psi_{11})^*$		
$\Gamma_{4g} = T_{1g}$	$\psi_{11} = F_{1x}$ $\psi_{21} = F_{2y}$ $\psi_{31} = F_{3z}$	$\psi_{11} = F_{2x} + F_{3x}$ $\psi_{21} = F_{1y} + F_{3y}$ $\psi_{31} = F_{1z} + F_{2z}$	$\psi_{13} = G_{3y} - G_{2z}$ $\psi_{23} = G_{1z} - G_{3x}$ $\psi_{33} = G_{2x} - G_{1y}$
$\Gamma_{5g} = T_{2g}$	$\psi_{11} = F_{3x} - F_{2x}$ $\psi_{21} = F_{1y} - F_{3y}$ $\psi_{31} = F_{2z} - F_{1z}$	$\psi_{12} = G_{3y} + G_{2z}$ $\psi_{22} = G_{1z} + G_{3x}$ $\psi_{32} = G_{2x} + G_{1y}$	

Tableau (II-14 a) - Les vecteurs de base des représentations paires de $\Gamma(24d)$

Représentations	Configurations de spin du site tétraédrique (24d)	Appellation et nature de la structure magnétique générale
$\Gamma_{1g} = A_{1g}$	$\vec{S}_1 = + \vec{S}_7 = (d, 0, 0)$; $\vec{S}_4 = + \vec{S}_{10} = (\bar{d}, 0, 0)$ $\vec{S}_2 = + \vec{S}_8 = (0, d, 0)$; $\vec{S}_5 = + \vec{S}_{11} = (0, \bar{d}, 0)$ $\vec{S}_3 = + \vec{S}_9 = (0, 0, d)$; $\vec{S}_6 = + \vec{S}_{12} = (0, 0, \bar{d})$	Antiferromagnétique non colinéaire N° 1 : moments suivant les axes $\langle 100 \rangle$
$\Gamma_{3g} = E_g$	Incompatible avec la constance des spins [TCH-1970a]	
$\Gamma_{4g} = T_{1g}$	$\vec{S}_1 = + \vec{S}_7 = (D, H-h, H+h)$ $\vec{S}_4 = + \vec{S}_{10} = (D, H+h, H-h)$ $\vec{S}_2 = + \vec{S}_8 = (H+h, D, H-h)$ $\vec{S}_5 = + \vec{S}_{11} = (H-h, D, H+h)$ $\vec{S}_3 = + \vec{S}_9 = (H-h, H+h, D)$ $\vec{S}_6 = + \vec{S}_{12} = (H+h, H-h, D)$	Ferrimagnétique non colinéaire N° 2 dite "en parapluie" : aimantation résultante suivant un axe ternaire $\langle 111 \rangle$ du cristal
$\Gamma_{5g} = T_{2g}$	$\vec{S}_1 = + \vec{S}_4 = + \vec{S}_7 = + \vec{S}_{10} = (0, q, \bar{q})$ $\vec{S}_2 = + \vec{S}_5 = + \vec{S}_8 = + \vec{S}_{11} = (\bar{q}, 0, q)$ $\vec{S}_3 = + \vec{S}_6 = + \vec{S}_9 = + \vec{S}_{12} = (q, \bar{q}, 0)$ $\vec{S}_1 = + \vec{S}_7 = (0, \bar{g}, \bar{g})$; $\vec{S}_4 = + \vec{S}_{10} = (0, \bar{g}, \bar{g})$ $\vec{S}_2 = + \vec{S}_8 = (\bar{g}, 0, \bar{g})$; $\vec{S}_5 = + \vec{S}_{11} = (\bar{g}, 0, \bar{g})$ $\vec{S}_3 = + \vec{S}_9 = (\bar{g}, \bar{g}, 0)$; $\vec{S}_6 = + \vec{S}_{12} = (\bar{g}, \bar{g}, 0)$	Ferromagnétique non colinéaire N° 3 : moments suivant les axes $\langle 01\bar{1} \rangle$ Antiferromagnétique non colinéaire N° 4 : moments suivant les axes $\langle 011 \rangle$.

Représentations	Configurations de spin du site tétraédrique (24d)	Appellation et nature de la structure magnétique générale
$\Gamma_{2u} = A_{2u}$	$\vec{S}_1 = + \vec{S}_{10} = (e, 0, 0)$; $\vec{S}_4 = + \vec{S}_7 = (\bar{e}, 0, 0)$ $\vec{S}_2 = + \vec{S}_{11} = (0, e, 0)$; $\vec{S}_5 = + \vec{S}_8 = (0, \bar{e}, 0)$ $\vec{S}_3 = + \vec{S}_{12} = (0, 0, e)$; $\vec{S}_6 = + \vec{S}_9 = (0, 0, \bar{e})$	Antiferromagnétique non colinéaire N° 5 : moments suivant les axes $\langle 100 \rangle$
$\Gamma_{3u} = E_u$	Incompatible avec la constance des spins [TCH-1970a]	
$\Gamma_{4u} = T_{1u}$	$\vec{S}_1 = + \vec{S}_4 = (0, \omega, \bar{\omega})$; $\vec{S}_7 = + \vec{S}_{10} = (0, \bar{\omega}, \omega)$ $\vec{S}_2 = + \vec{S}_5 = (\bar{\omega}, 0, \omega)$; $\vec{S}_8 = + \vec{S}_{11} = (\omega, 0, \bar{\omega})$ $\vec{S}_3 = + \vec{S}_6 = (\omega, \bar{\omega}, 0)$; $\vec{S}_9 = + \vec{S}_{12} = (\bar{\omega}, \omega, 0)$ $\vec{S}_1 = + \vec{S}_{10} = (0, \delta, \delta)$; $\vec{S}_4 = + \vec{S}_7 = (0, \bar{\delta}, \bar{\delta})$ $\vec{S}_2 = + \vec{S}_{11} = (\delta, 0, \delta)$; $\vec{S}_5 = + \vec{S}_8 = (\bar{\delta}, 0, \bar{\delta})$ $\vec{S}_3 = + \vec{S}_{12} = (\delta, \delta, 0)$; $\vec{S}_6 = + \vec{S}_9 = (\bar{\delta}, \bar{\delta}, 0)$	Antiferromagnétique non colinéaire n° 6 : moments suivant les axes $\langle 01\bar{1} \rangle$ Antiferromagnétique non colinéaire n° 7 : moments suivant les axes $\langle 011 \rangle$.
$\Gamma_{5u} = T_{2u}$	$\vec{S}_1 = (\alpha, \sigma+\beta, \sigma-\beta) = - \vec{S}_7$ $\vec{S}_4 = (\alpha, \sigma-\beta, \sigma+\beta) = - \vec{S}_{10}$ $\vec{S}_2 = (\sigma-\beta, \alpha, \sigma+\beta) = - \vec{S}_8$ $\vec{S}_5 = (\sigma+\beta, \alpha, \sigma-\beta) = - \vec{S}_{11}$ $\vec{S}_3 = (\sigma+\beta, \sigma-\beta, \alpha) = - \vec{S}_9$ $\vec{S}_6 = (\sigma-\beta, \sigma+\beta, \alpha) = - \vec{S}_{12}$	Antiferromagnétique non colinéaire N° 8 dite "en parapluie" : l'aimantation résultante suivant l'axe $\langle 111 \rangle$ est nulle

TABLEAU (II-15)

Configurations de spin du site tétraédrique (24d)

E	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
3_{xyz}	(1)	(2,3,4)	(5)	(6,7,8)				
$3_{xy\bar{z}}$	(1,3,2)	(4)	(5,6,8)	(7)				
$3_{\bar{x}yz}$	(1,4,3)	(2)	(5,7,6)	(8)				
$3_{\bar{x}\bar{y}z}$	(1,2,4)	(3)	(5,8,7)	(6)				
3_{xyz}^{-1}	(1)	(2,4,3)	(5)	(6,8,7)				
$3_{xy\bar{z}}^{-1}$	(1,2,3)	(4)	(5,8,6)	(7)				
$3_{\bar{x}yz}^{-1}$	(1,3,4)	(2)	(5,6,7)	(8)				
$3_{\bar{x}\bar{y}z}^{-1}$	(1,4,2)	(3)	(5,7,8)	(6)				
2_x	(1,4)	(2,3)	(5,7)	(6,8)				
2_y	(1,2)	(3,4)	(5,8)	(6,7)				
2_z	(1,3)	(2,4)	(5,6)	(7,8)				
4_x	(1,8,4,6)	(2,7,3,5)						
4_y	(1,6,2,7)	(3,8,4,5)						
4_z	(1,7,3,8)	(2,5,4,6)						
4_x^{-1}	(1,6,4,8)	(2,5,3,7)						
4_y^{-1}	(1,7,2,6)	(3,5,4,8)						
4_z^{-1}	(1,8,3,7)	(2,6,4,5)						
2_{xy}	(1,6)	(2,8)	(3,5)	(4,7)				
2_{yz}	(1,7)	(2,8)	(3,6)	(4,5)				
2_{zx}	(1,8)	(2,5)	(3,6)	(4,7)				
2_{xy}^-	(1,5)	(2,7)	(3,6)	(4,8)				
2_{yz}^-	(1,5)	(2,6)	(3,8)	(4,7)				
2_{zx}^-	(1,5)	(2,8)	(3,7)	(4,6)				

Tableau (II-17) : Permutations des ions de fer en sites octaédriques dans les opérations de symétrie du groupe d'espace Ia3d.

II-3-6 - Les ions de fer en sites octaédriques (16a)

Les 16 ions de fer en sites octaédriques $16a(\bar{3})$ sont numérotés de la façon suivante (tableau II-16) :

(1)	0 ; 0 ; 0	(9)	$\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$
(2)	0 ; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$	(10)	$\frac{1}{2}$; 0 ; 0
(3)	$\frac{1}{2}$; 0 ; $\frac{1}{2}$	(11)	0 ; $\frac{1}{2}$; 0
(4)	$\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; 0	(12)	0 ; 0 ; $\frac{1}{2}$
(5)	$\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$	(13)	$\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}$
(6)	$\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}$	(14)	$\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$
(7)	$\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}$	(15)	$\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}$
(8)	$\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}$	(16)	$\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}$

Tableau (II-16) : Positions des atomes de fer en sites octaédriques $16a(\bar{3})$ dans $Ia\bar{3}d$

Les ions en \vec{r}_{i+8} ($i = 1, \dots, 8$) se déduisent de ceux en \vec{r}_i par la translation $\vec{t} = (1 \mid \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Ces huit positions constituent la base de la représentation de permutation $\Gamma^{\text{perm}}(16a)$; leurs transformations de permutation dans les opérations de symétrie du groupe d'espace $Ia\bar{3}d$ forment le tableau (II-17).

Les caractères non nuls de $\Gamma^{\text{perm}}(16a)$ sont :

$$\chi^{\text{perm}}(8C_3) = \chi^{\text{perm}}(8S_6) = 2 ; \chi^{\text{perm}}(E) = \chi^{\text{perm}}(I) = 8 \quad (\text{II-76})$$

Cette représentation est réductible et sa réduction en représentations irréductibles de O_h est donnée par :

$$\Gamma^{\text{perm}}(16a) = A_{1g} + A_{2g} + T_{1g} + T_{2g} \quad (\text{II-77})$$

La représentation réductible $\Gamma(16a)$ de dimension 24 est définie par :

$$\Gamma(16a) = \Gamma^{\text{perm}}(16a) \times T_{1g} \quad (\text{II-78 a})$$

Sa réduction complète s'écrira :

$$\Gamma(16a) = A_{1g} + A_{2g} + 2 E_g + 3 T_{1g} + 3 T_{2g} \quad (\text{II-78 b})$$

a) Les vecteurs de base de la représentation $\Gamma(16 a)$

Pour les ions de fer en sites octaédriques, la translation $\vec{t} = (1 \mid \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ entraîne :

$$S_{i\gamma} = (S_i + S_{i+8})_{\gamma} \quad ; \quad \gamma = x, y, z \quad (\text{II-79})$$

$\Gamma_{1g} = A_{1g}$	$\psi_{11} = (A_x + C_y + G_z) - (G'_x + A'_y + C'_z)$		
$\Gamma_{1g} = A_{2g}$	$\psi_{11} = (A_x + C_y + G_z) + (G'_x + A'_y + C'_z)$		
$\Gamma_{3g} = E_g$	$\psi_{11} = A_x + \epsilon.C_y + \epsilon^2.G_z$ $\psi_{21} = - (A'_y + \epsilon.G'_x + \epsilon^2.C'_z)$	$\psi_{12} = - (A'_y + \epsilon^2.G'_x + \epsilon.C'_z)$ $\psi_{22} = A_x + \epsilon^2.C_y + \epsilon.G_z$	
$\Gamma_{4g} = T_{1g}$	$\psi_{11} = F_x + F'_x$ $\psi_{21} = F_y + F'_y$ $\psi_{31} = F_z + F'_z$	$\psi_{12} = C_z + C'_y$ $\psi_{22} = G_x + G'_z$ $\psi_{32} = A_y + A'_x$	$\psi_{13} = G_y + A'_z$ $\psi_{23} = A_z + C'_x$ $\psi_{33} = C_x + G'_y$
$\Gamma_{5g} = T_{2g}$	$\psi_{11} = F_x - F'_x$ $\psi_{21} = F_y - F'_y$ $\psi_{31} = F_z - F'_z$	$\psi_{12} = C_z - C'_y$ $\psi_{22} = G_x - G'_z$ $\psi_{32} = A_y - A'_x$	$\psi_{13} = G_y - A'_z$ $\psi_{23} = A_z - C'_x$ $\psi_{33} = C_x - G'_y$

Tableau (II-18) : Les vecteurs de base de la représentation $\Gamma(16a)$

Nous utiliserons pour les ions de fer octaédriques, les combinaisons linéaires de spin, \vec{F} , \vec{G} , \vec{C} , \vec{A} :

- les modes non primés correspondent aux atomes,

$$(1) 0, 0, 0 ; (2) 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; (3) \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} ; (4) \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$$

- les modes primés correspondent aux atomes,

$$(5) \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ; (6) \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} ; (7) \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} ; (8) \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$$

L'expression réduite de $\Gamma(16a)$ ne fait intervenir que des représentations paires ; l'ensemble des vecteurs de base correspondants constitue le tableau (II-18).

b) Configurations de spin

Le tableau (II-19) contient les configurations de spin les plus générales associées aux diverses représentations irréductibles. On les décrit ainsi :

i) Structure antiferromagnétique non colinéaire N° 1 : Les moments sont dirigés suivant les quatre axes ternaires du cube et sont antiparallèles deux à deux.

ii) Structure ferromagnétique non colinéaire N° 2 : Les moments sont dirigés suivant les quatre axes ternaires du cube et sont parallèles deux à deux.

iii) Structures non colinéaires ferrimagnétiques N° 3 et 4 et antiferromagnétiques N° 5 et 6 dites "en parapluie" : Aux structures antiferromagnétiques correspond une aimantation nulle suivant $\langle 111 \rangle$ et n'ont donc que peu d'intérêt. Par contre, les structures ferrimagnétiques retiennent notre attention : les spins \vec{S}_1 et \vec{S}_5 sont colinéaires à la direction $\langle 111 \rangle$ et forment l'axe du "parapluie" composé des spins $\vec{S}(2,3,4,6,7,8)$ qui sont situés deux à deux dans les plans principaux (π) des ions de terre rare. Ce mode ferrimagnétique non colinéaire des fers octaédriques suivant $\langle 111 \rangle$ devient le mode de Néel lorsque $t = 0$ (ou $u = 0$) (Tableau II-19).

En conclusion :

Comme pour les ions de fer en sites tétraédriques (24d), la description des configurations de spin appartenant aux diverses représentations de $\Gamma(16a)$ nous permet d'affirmer que la seule représentation T_{1g} du groupe d'espace $Ia3d$ suffit pour déterminer la structure magnétique des ferrites grenats de terres rares et de comprendre par conséquent tous les couplages entre les trois espèces d'ions magnétiques.

Représentations	Configurations de spin du site octaédrique (16a)	Appellation et nature de la structure magnétique générale
$\Gamma_{1g} = A_{1g}$	$\uparrow\hat{S}_1 = (+a_1, +a_1, +a_1) = -\hat{S}_5$ $\uparrow\hat{S}_2 = (-a_1, +a_1, -a_1) = -\hat{S}_8$ $\uparrow\hat{S}_3 = (-a_1, -a_1, +a_1) = -\hat{S}_6$ $\uparrow\hat{S}_4 = (+a_1, -a_1, -a_1) = -\hat{S}_7$	Antiferromagnétique non colinéaire N° 1 : moments parallèles aux axes diagonaux du cristal.
$\Gamma_{2g} = A_{2g}$	$\uparrow\hat{S}_1 = (+a_2, +a_2, +a_2) = +\hat{S}_5$ $\uparrow\hat{S}_2 = (-a_2, +a_2, -a_2) = +\hat{S}_8$ $\uparrow\hat{S}_3 = (-a_2, -a_2, +a_2) = +\hat{S}_6$ $\uparrow\hat{S}_4 = (+a_2, -a_2, -a_2) = +\hat{S}_7$	Ferrromagnétique non colinéaire N° 2 : moments parallèles aux axes diagonaux du cristal.
$\Gamma_{3g} = E_g$	Incompatible avec la constance des spins [TCH-1970a]	
$\Gamma_{4g} = T_{1g}$	$\uparrow\hat{S}_1 = (A+t, A+t, A+t) = +\hat{S}_5 ; \uparrow\hat{S}_2 = (A+u, A+u, A+u) = +\hat{S}_5$ $\uparrow\hat{S}_2 = (A-t, A-t, A-t) = +\hat{S}_7 ; \uparrow\hat{S}_3 = (A+u, A-u, A-u) = +\hat{S}_6$ $\uparrow\hat{S}_3 = (A+t, A-t, A-t) = +\hat{S}_8 ; \uparrow\hat{S}_4 = (A-u, A+u, A-u) = +\hat{S}_7$ $\uparrow\hat{S}_4 = (A-t, A+t, A-t) = +\hat{S}_6 ; \uparrow\hat{S}_5 = (A-u, A-u, A+u) = +\hat{S}_8$	Ferrimagnétiques non colinéaires N° 3 et 4 dites "en parapluie" : l'aimantation résultante est suivant l'axe ternaire $\langle 111 \rangle$.
$\Gamma_{5g} = T_{2g}$	$\uparrow\hat{S}_1 = (P+1, P+1, P+1) = -\hat{S}_5 ; \uparrow\hat{S}_2 = (P+k, P+k, P+k) = -\hat{S}_5$ $\uparrow\hat{S}_2 = (P-1, P-1, P+1) = -\hat{S}_7 ; \uparrow\hat{S}_3 = (P+k, P-k, P-k) = -\hat{S}_6$ $\uparrow\hat{S}_3 = (P+1, P-1, P-1) = -\hat{S}_8 ; \uparrow\hat{S}_4 = (P-k, P+k, P-k) = -\hat{S}_7$ $\uparrow\hat{S}_4 = (P-1, P+1, P-1) = -\hat{S}_6 ; \uparrow\hat{S}_5 = (P-k, P-k, P+k) = -\hat{S}_8$	Antiferromagnétiques non colinéaires N° 5 et 6 dites "en parapluie" : l'aimantation résultante suivant $\langle 111 \rangle$ est nulle.

TABLEAU (II-19)

Configurations de spin du site octaédrique (16a)

II-3-7 - Conclusion

L'analyse de représentation du groupe d'espace Ia $\bar{3}$ d nous indique que les structures magnétiques non colinéaires dans les ferrites grenats de terres rares doivent appartenir à la seule représentation irréductible $\Gamma_{4g}(T_{1g})$. Nous montrons ainsi que les représentations irréductibles à trois dimensions sont nécessaires pour rendre compte de l'existence de ces structures. D'autre part, nous établissons que la symétrie dans les opérations du groupe d'espace complet est plus riche que celle Shubnikov.

Des déformations cristallographiques peuvent exister et être suffisamment faibles pour ne pas être observées aux neutrons ni même aux rayons X. Cependant, lorsque les mesures magnétiques sur des échantillons monocristallins mettent de mettre en évidence les directions de "facile" ou de "difficile" aimantation, le groupe d'espace dans lequel se trouve la structure magnétique est alors un sous-groupe du groupe d'espace Ia $\bar{3}$ d. Nous donnons dans le tableau (II-20) les sous-groupes d'espace compatibles avec le groupe d'espace Ia $\bar{3}$ d par ordre de symétrie décroissante [HAH-1983]. Nous remarquons que les groupes d'espace rhomboédrique $R\bar{3}c$ (axe de facile aimantation $\langle 111 \rangle$) et quadratique $I4_1/acd$ (axe de facile aimantation $\langle 100 \rangle$) sont les sous-groupes les plus élevés du groupe d'espace Ia $\bar{3}$ d. D'autre part, nous verrons que les propriétés magnétiques des composés du système $Tb_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$ ($x = 0,37 ; 1,0 ; 1,98 ; 3,0$) sont remarquables lorsque le champ magnétique est appliqué suivant ces deux directions.

Ia $\bar{3}$ d(O_h^{10})	Sous-groupes compatibles avec le groupe d'espace Ia $\bar{3}$ d				
$I4_1/acd(D_{4h}^{20})$	$I4_1 22(D_4^{10})$	$I4_1/a(C_{4h}^6)$	$I4_1 cd(C_{4v}^{12})$	$I\bar{4}2d(D_{2d}^{12})$	$I\bar{4}c2(D_{2d}^{10})$ $Ibca(D_{2h}^{27})$ $Fddd(D_{2h}^{24})$
$R\bar{3}c(D_{3d}^6)$	$R32(D_3^7)$	$R\bar{3}(C_{3i}^2)$	$R3c(C_{3v}^6)$	$C2/c(C_{2h}^6)$	
$Ia\bar{3}(T_h^7)$	$Ibca(D_{2h}^{27})$	$R\bar{3}(C_{3i}^2)$	$I2_1 3(T^5)$	$Pa\bar{3}(T_h^6)$	
$I4_1 32(O^8)$	$I4_1 22(D_4^{10})$	$R32(D_3^7)$	$I2_1 3(T^5)$	$P4_1 32(O^7)$	$P4_3 32(O^6)$
$I\bar{4}3d(T_d^6)$	$I\bar{4}2d(D_{2d}^{12})$	$R3c(C_{3v}^6)$	$I2_1 3(T^5)$		

Tableau (II-20) : Sous-groupes du groupe d'espace Ia $\bar{3}$ d-(O_h^{10}) (notons que le symbole $\bar{3}$ dans la classe $m\bar{3}$ et $m\bar{3}_m$ a été retenu à la place de 3 [HAH-1983]).

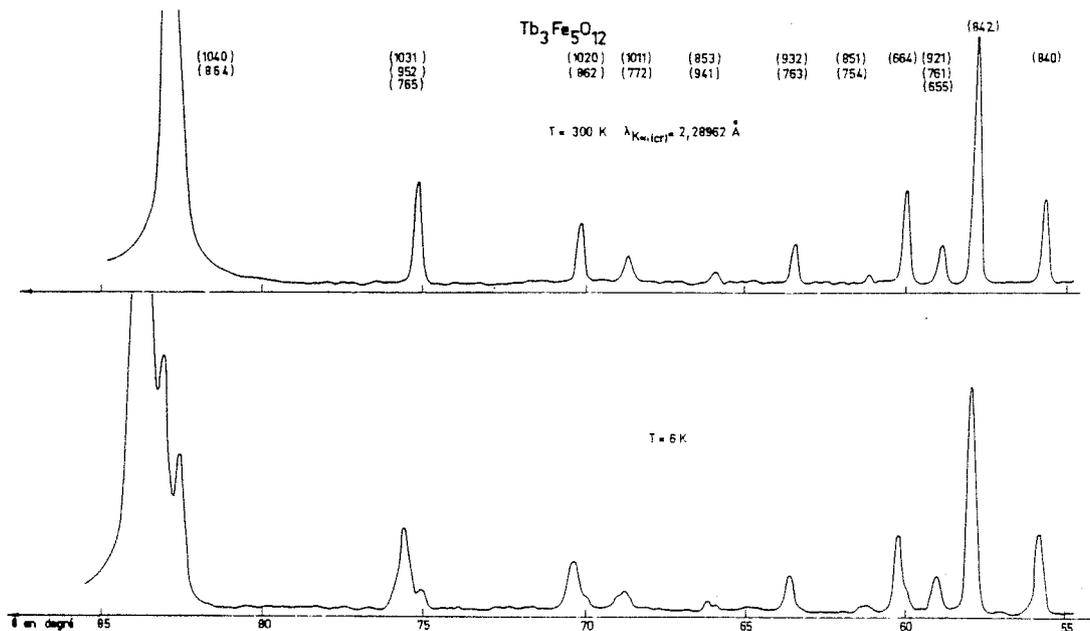


Figure (II-17 a) - Comparaison des diagrammes de diffraction X à 6 K et 300 K de $Tb_3Fe_5O_{12}$ [SAY-1974]

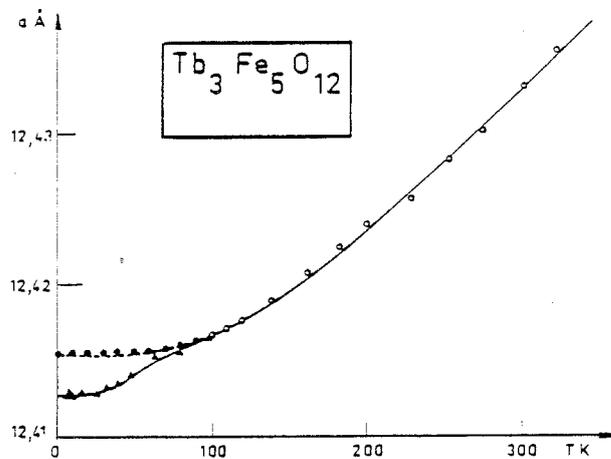


Figure (II-17 b) - Evolution du paramètre de maille de $Tb_3Fe_5O_{12}$ avec la température [SAY-1974]

II- 4 - STRUCTURES MAGNETIQUES RHOMBOEDRIQUES DU GROUPE D'ESPACE $R\bar{3}c-(D_{3d}^6)$

II-4-1 - Justification expérimentale du groupe d'espace rhomboédrique

La réalisation par SAYETAT [SAY - 1974] d'un appareillage de diffraction de rayons X sur des échantillons polycristallins, a permis de mettre en évidence une déformation rhomboédrique dans les ferrites grenats de terres rares.

Le principe de la méthode consiste à mesurer à partir de raies d'un diagramme de Debye-Scherrer, situées à des angles de diffraction élevés, le côté a_R de la maille cubique étirée suivant la direction $\langle 111 \rangle$ et l'angle α_R (inférieur à 90°) appelés "angle du rhomboèdre". Toutes les raies d'angles de diffraction supérieurs à 56° enregistrées pour le composé $Tb_3Fe_5O_{12}$ à 6,75 K sont déformées par rapport aux mêmes raies enregistrées à 300 K (figure II-17 a). De plus les raies éloignées apparaissent élargies et dédoublées, ce qui permet de montrer qu'il s'agit bien d'une distorsion rhomboédrique. Remarquons cependant que la modification de la structure cristallographique est très faible puisqu'elle n'est sensible que pour des raies d'angles de diffraction élevés puisqu'aucune raie nouvelle n'apparaît. Une raie de multiplicité 48 dans le système cubique se décompose en 4 raies de multiplicité 12 dans le système rhomboédrique.

Cet effet a été observé pour les raies (1040) et (864), et l'analyse de leur profil a conduit à la détermination des paramètres de la déformation rhomboédrique de $Tb_3Fe_5O_{12}$ [SAY - 1974] : à 6,75 K, $a_R = 12,4137 \text{ \AA}$; $\alpha_R = 89^\circ 52' \frac{1}{2}''$. Ces valeurs correspondent à une maille cubique étirée selon la direction $\langle 111 \rangle$; celles correspondant à la maille rhomboédrique sont : $A_{Rh} = 10,7430 \text{ \AA}$; $\alpha_{Rh} = 109^\circ 24' 40''$. L'évolution thermique de ces paramètres a été effectuée pour tous les ferrites grenats. Ainsi pour $Tb_3Fe_5O_{12}$, la déformation rhomboédrique apparaît sans ambiguïté à partir de 100 K (figure II-17 b) avec plus de netteté au voisinage de 45 K.

C'est pourquoi, la détermination des structures magnétiques du groupe d'espace $R\bar{3}c$ nous permettra de comprendre non seulement les propriétés magnétiques spontanées des composés monocristallins du système $Tb_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$ ($x = 0,37 ; 1,0 ; 1,98 ; 3,0$) mais aussi celles obtenues en présence d'un champ magnétique appliqué suivant la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$ (Chapitres V et VI).

II-4-2 - Le groupe d'espace $R\bar{3}c-(D_{3d}^6)$

Son réseau de Bravais est un réseau rhomboédrique (trigonal R) défini par les trois vecteurs de base $\vec{A}_1, \vec{A}_2, \vec{A}_3$ de même longueur A_{Rh} et faisant un angle ($\alpha_{Rh} < 120^\circ$ et $\neq 90^\circ$). Ils sont liés aux axes cubiques $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ par la relation (II-26) dans laquelle le paramètre a correspond au côté a_R de la maille cubique étirée selon sa diagonale principale.

La matrice de transformation :

$$(D) = \begin{pmatrix} . & 1 & 1 \\ 1 & . & 1 \\ 1 & 1 & . \end{pmatrix} \quad (\text{II-80 a})$$

permet le passage entre les coordonnées cubiques x, y, z à celles rhomboédriques X, Y, Z , à savoir :

$$X = y + z$$

$$Y = x + z \quad (\text{II-80 b})$$

$$Z = x + y$$

Notons que la maille rhomboédrique ne contient que la moitié des atomes de la maille cubique. Le tableau (II-21) résume la correspondance entre les sites des deux groupes d'espace ; par exemple le site de terre rare ($24c$) de $Ia\bar{3}d$ se décompose dans $R\bar{3}c$ en deux sites notés $(6e)$ et $(6e')$.

Ia3d-(O _h ¹⁰)				R3c-(D _{3d} ⁶)			
	Sites	Symétrie	Positions	Sites	Symétrie	Positions	
R ³⁺	24c	222	Site C ± (1/8, 0, 1/4); PC	6e	2	± (X, 1/2 X, 1/4); PC	avec X = 3/8
			Site C' ± (3/8, 0, 3/4); PC	6e'	2	± (X, 1/2 X, 1/4); PC	
Fe ³⁺	24d	4̄	± (3/8, 0, 1/4); PC ± (1/8, 0, 3/4); PC	12f	1	± (X, Y, Z); PC ± (1/2+Y, 1/2+X, 1/2+Z); PC	avec X=5/8, Y=3/8, Z=1/4
Fe ³⁺	16a	3̄	0, 0, 0 ; 1/4, 1/4, 1/4	2b	3̄	0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 1/2	0, 1/2, 1/2; PC
			0, 1/2, 1/2; PC	6d	1̄	1/2, 0, 0; PC	
O ²⁻	96h	1		12f	1	O _I O _{II} O _{III} O _{IV}	

Tableau (II-21) : Correspondance entre les sites du groupe cubique Ia3d-(O_h¹⁰) et ceux du groupe rhomboédrique R3c-(D_{3d}⁶)

a) le groupe ponctuel D_{3d}

Il est formé de l'ensemble des opérations de symétrie qui laisse invariant un rhomboèdre ; c'est aussi le groupe d'invariance d'un octaèdre déformé selon un axe ternaire. Ce groupe D_{3d} est le produit direct de D₃ avec C_i : D_{3d} = D₃ x C_i. Il contient douze éléments de symétrie qui sont engendrés à partir de trois d'entre eux : à savoir, un axe ternaire 3, un axe binaire 2_{XY} et la symétrie d'inversion I. Ces éléments sont définis par les matrices de transformation des coordonnées rhomboédriques d'un atome :

- Axe ternaire 3 (rotation de $2\pi/3$ autour de $[XXX]$); $(3) = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & 1 \\ 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \end{bmatrix}$
- Axe binaire $2_{\bar{X}\bar{Y}}$ (rotation de π autour de $[X\bar{X}0]$); $(2_{\bar{X}\bar{Y}0}) = \begin{bmatrix} \cdot & \bar{1} & \cdot \\ \bar{1} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \bar{1} \end{bmatrix}$ (II-81a)
- la symétrie d'inversion $I = (\bar{1} | 0)$; $(I) = \begin{bmatrix} \bar{1} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \bar{1} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \bar{1} \end{bmatrix}$

Ainsi les douze opérations de symétrie du groupe ponctuel D_{3d} s'obtiennent à partir de ces définitions et des relations ci-dessous liant les éléments générateurs :

$$3^3 = 2_{\bar{X}\bar{Y}}^2 = I^2 = E \qquad 3 \cdot I = I \cdot 3 \qquad \text{(II-81b)}$$

$$2_{\bar{X}\bar{Y}} \cdot 3 = 3^{-1} \cdot 2_{\bar{X}\bar{Y}} \qquad 2_{\bar{X}\bar{Y}} \cdot I = I \cdot 2_{\bar{X}\bar{Y}}$$

avec $E = (1 | 0)$ l'élément identité.

Lorsqu'on passe du groupe cubique O_h au groupe axial D_{3d} (l'axe de plus haute symétrie est l'axe ternaire), les 48 éléments $(\alpha | 0)$ se réduisent à 12. Dans le tableau (II-22), nous avons reporté la correspondance entre éléments de symétrie des deux groupes ponctuels répartis en classes, répartition qui détermine les six représentations irréductibles Γ_{jg} et Γ_{ju} ($j = 1, 2, 3$) de D_{3d} (tableau II-23).

groupe ponctuel O_h	groupe ponctuel D_{3d}
{E}	{E}
{ $8C_3$ }	{ $2C_3$ } = { $3, 3^2$ }
{ $6C_2$ }	{ $3C_2$ } = { $2_{\bar{X}\bar{Y}}, 2_{\bar{X}\bar{Y}} \cdot 3, 2_{\bar{X}\bar{Y}} \cdot 3^2$ }
{I}	{I}
{ $8IC_3 = 8S_6$ }	{ $2IC_3 = 2S_6$ } = { $I \cdot 3, I \cdot 3^2$ }
{ $6\sigma_d$ }	{ $3\sigma_d$ } = { $I \cdot 2_{\bar{X}\bar{Y}}, I \cdot 2_{\bar{X}\bar{Y}} \cdot 3, I \cdot 2_{\bar{X}\bar{Y}} \cdot 3^2$ }

Tableau (II-22) - Correspondance entre éléments de symétrie de O_h et ceux de D_{3d} : répartition en classes.

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	I	$2IC_3$	$3\sigma_d$
$\Gamma_{1g} = A_{1g}$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_{2g} = A_{2g}$	1	1	-1	1	1	-1
$\Gamma_{3g} = E_g$	2	-1	0	2	-1	0
$\Gamma_{1u} = A_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_{2u} = A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	1
$\Gamma_{3u} = E_u$	2	-1	0	-2	1	0

Tableau (II-23) : Table des caractères de D_{3d}

b) Éléments de symétrie et représentations irréductibles du groupe d'espace $R\bar{3}c$

Pour obtenir les éléments générateurs du groupe d'espace $R\bar{3}c$, on conserve ceux du groupe ponctuel D_{3d} avec les définitions suivantes :

$$\begin{aligned}
 - (3) &= (3 | 000) \\
 - I &= (\bar{1} | 000) \text{ et } E = (1 | 000) \\
 - 2_d &= (2_{\bar{XY}} | \vec{\tau}) \quad \text{avec } \vec{\tau} = \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}
 \end{aligned}
 \tag{II-82 a}$$

Pour passer du groupe ponctuel D_{3d} au groupe d'espace $R\bar{3}c$, les relations entre éléments générateurs du groupe ponctuel (relation II-81 b) doivent être vérifiées à une translation primitive près du réseau rhomboédrique, d'où :

$$\begin{aligned}
 (3 | 000)^3 &= (2_{\bar{XY}} | \vec{\tau})^2 = (\bar{1} | 000)^2 = (1 | 000) \\
 (3 | 000) \cdot (\bar{1} | 000) &= (\bar{1} | 000) \cdot (3 | 000) \\
 (2_{\bar{XY}} | \vec{\tau}) &= (3^{-1} \cdot 2_d)^2 = (1 | 000)
 \end{aligned}
 \tag{II-82 b}$$

relations qui définissent totalement le groupe d'espace $R\bar{3}c$.

Pour un vecteur d'onde \vec{k} nul, les représentations irréductibles du groupe d'espace $R\bar{3}c$ sont celles du groupe ponctuel D_{3d} (tableau II-24). Dans le même tableau, sont aussi représentées les transformations des coordonnées rhomboédriques dans les douze opérations de symétrie ($\alpha | \vec{\tau}_\alpha$) du groupe d'espace.

passé d'une symétrie $D_2(222)$ orthorhombique dans $Ia3d$ à une symétrie $C_2(2)$ monoclinique dans $R\bar{3}c$. Il ne reste plus qu'un seul axe binaire (2_d) comme axe local parmi les trois axes principaux de la terre rare. Cet axe binaire est perpendiculaire au plan de glissement ($c = I.2_d$) du symbole $R\bar{3}c$ qui reste un plan principal du tenseur d'anisotropie \vec{g} du champ cristallin. Les six sous-réseaux cubiques C_j et C'_j ne forment plus que deux sous-réseaux que l'on note C et C' en supprimant l'indice j (tableau II-21).

La représentation de permutation $\Gamma(C, C')^{perm}$ est sous-tendue d'une façon générale par les douze ions de terres rares \vec{r}_i ($i = 1, \dots, 12$) des sites (6e) et (6e') ; sa dimension est donc 12. Remarquons que la numérotation adoptée ici est toujours celle que nous avons utilisée pour ces mêmes ions (voir tableau II-8) (par exemple l'ion de terre-rare (1) $\frac{1}{8}$; 0 ; $\frac{1}{4}$ de $Ia3d$ s'écrit (1) $\frac{1}{4}$; $\frac{3}{8}$; $\frac{1}{8}$ dans $R\bar{3}c$).

Les transformations de permutation des ions de terres rares dans les douze opérations de $R\bar{3}c$ sont présentées dans le tableau (II-26). On retrouve évidemment certaines transformations de ces ions dans $Ia3d$ (Tableau II-9) ; ce sont celles associées aux éléments de symétrie communs aux deux groupes.

E	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12)
3	(1,2,3) (4,5,6) (7,8,9) (10,11,12)
3^2	(1,3,2) (4,6,5) (7,9,8) (10,12,11)
2_d	(1,2) (3) (4,5) (6) (7,8) (9) (10,11) (12)
$2_d.3$	(1) (2,3) (4) (5,6) (7) (8,9) (10) (11,12)
$2_d.3^2$	(1,3) (2) (4,6) (5) (7,9) (8) (10,12) (11)
I	(1,7) (2,8) (3,9) (4,10) (5,11) (6,12)
$I.3$	(1,8,3,7,2,9) (4,11,6,10,5,12)
$I.3^2$	(1,9,2,7,3,8) (4,12,5,10,6,11)
$I.2_d = c$	(1,8) (2,7) (3,9) (4,11) (5,10) (6,12)
$c.3$	(1,7) (2,9) (3,8) (4,10) (5,12) (6,11)
$c.3^2$	(1,9) (2,8) (3,7) (4,12) (5,11) (6,10)

Tableau (II-26) : Permutations des douze ions de terres rares en sites (6e) et (6e') dans les opérations de symétrie du groupe d'espace $R\bar{3}c$.

On constate que les deux opérations de symétrie (I.3 et I.3²) décomposent ces douze ions en deux sous-réseaux distincts : chacun ayant six ions puisque :

$$I.3 \quad (1,8,3,7,2,9) ; (4,11,6,10,5,12)$$

$$I.3^2 \quad (1,9,2,7,3,8) ; (4,12,5,10,6,11)$$

D'autre part, la symétrie locale C₂(2) de l'ion de terre rare favorise une telle décomposition. Ainsi, les six ions de chaque sous-réseau permutent entre eux dans les six transformations de permutation associées aux trois axes binaires (2_d, 2_d.3, 2_d.3²) et aux trois plans de glissement (c, c.3, c.3²). Ces deux sous-réseaux forment les deux sites cristallographiques (6e) et (6e'). Par conséquent, nous constatons que l'inéquivalence cristallographique des sous réseaux de terres rares C et C' provient essentiellement du rôle remarquable de la symétrie de permutation dans les opérations du groupe d'espace R $\bar{3}c$.

Les caractères non nuls de la représentation de permutation $\Gamma^{\text{perm}}(C,C')$ sont:

$$\chi^{\text{perm}}(E) = 12 \quad ; \quad \chi^{\text{perm}}(2_d) = \chi^{\text{perm}}(2_d.3) = \chi^{\text{perm}}(2_d.3^2) = 4 \quad (\text{II-85})$$

d'où sa réduction complète :

$$\Gamma^{\text{perm}}(C,C') = 2 (A_{1g} + A_{1u} + E_g + E_u) \quad (\text{II-86 a})$$

Compte-tenu de la relation (II-84), la représentation $\Gamma(C,C')$:

$$\Gamma(C,C') = \Gamma^{\text{perm}}(C,C') \times (A_{2g} + E_g) \quad (\text{II-86 b})$$

a pour expression réduite :

$$\Gamma(C,C') = 2 (A_{1g} + 2A_{2g} + 3E_g + A_{1u} + 2A_{2u} + 3E_u) \quad (\text{II-86 c})$$

La réduction de la représentation $\Gamma(C,C')$ aurait pu se faire également en diagonalisant la représentation de permutation $\Gamma^{\text{perm}}(C,C')$ suivant chacun des deux sites de terres rares (6e) et (6e') : chaque représentation de permutation induite étant de dimension six. Nous avons en effet :

$$\begin{aligned} \Gamma^{\text{perm}}(C,C') &= \Gamma^{\text{perm}}(6e) + \Gamma^{\text{perm}}(6e') && (\text{II-86 d}) \\ (12 \times 12) & \quad (6 \times 6) \quad (6 \times 6) \end{aligned}$$

$$\Gamma(C, C') = \Gamma(6e) + \Gamma(6e') \quad (\text{II-86 e})$$

(36x36) (18x18) (18x18)

Les représentations induites sur chaque site sont équivalentes ; elles ont pour expression réduite :

$$\Gamma(6e) = \Gamma(6e') = A_{1g} + 2A_{2g} + 3E_g + A_{1u} + 2A_{2u} + 3E_u \quad (\text{II-86 f})$$

Remarquons d'autre part que ce résultat aurait pu s'obtenir rapidement en substituant chaque représentation irréductible de O_h qui entre dans l'expression réduite de la représentation cubique $\Gamma(24c)$ de $Ia3d$ par le ou les représentations irréductibles de D_{3d} qui lui correspondent (Tableau II-27) :

O_h	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	E_u	T_{1u}	T_{2u}
D_{3d}	A_{1g}	A_{2g}	E_g	$A_{2g} + E_g$	$A_{1g} + E_g$	A_{1u}	A_{2u}	E_u	$A_{2u} + E_u$	$A_{1u} + E_u$

Tableau (II-27) - Correspondance entre les représentations irréductibles de O_h et celles de D_{3d}

Il s'agit de trouver les vecteurs de base de toutes les représentations irréductibles qui interviennent dans l'expression réduite des représentations $\Gamma(6e)$ et $\Gamma(6e')$. Ces dernières sont engendrées respectivement par les bases $\{S_{i\gamma}\}$ ($i=1,2,3,7,8,9$) et $\{S_{i'\gamma}\}$ ($i' = 4,5,6,10,11,12$) avec $\gamma = X, Y, Z$. L'ensemble complet des vecteurs de base des deux sites de terre-rare ($6e$) et ($6e'$) est présenté dans les tableaux (II-28 a,b). Rappelons que les vecteurs de base de la représentation cubique $\Gamma(24c)$ du groupe $Ia3d$ faisaient intervenir les combinaisons linéaires de spin $\vec{F}_j, \vec{G}_j, \vec{C}_j, \vec{A}_j$ ($j=1,2,3$) (relation II-43). Ces dernières ne sont plus valables pour décrire les vecteurs de base des représentations rhomboédriques $\Gamma(6e)$ et $\Gamma(6e')$ du groupe $R\bar{3}c$. Cependant, il est possible de trouver deux combinaisons linéaires appropriées pour les deux sites de terre rare :

- un mode ferromagnétique : $\vec{f}_j = \vec{S}_j + \vec{S}_{j+6} \quad (\text{II-87})$

- un mode antiferromagnétique : $\vec{a}_j = \vec{S}_j - \vec{S}_{j+6} \quad (\text{II-88})$

avec ($j=1,2,3$) pour le site ($6e$) et ($j=4,5,6$) pour le site ($6e'$). Nous remarquons que le mode ferromagnétique (\vec{f}_j) apparaît dans l'expression des vecteurs de base des représentations irréductibles paires tandis que le mode antiferromagnétique (\vec{a}_j) entre dans la définition des vecteurs de base des représentations irréductibles impaires.

Γ_{Jg}	Vecteurs de base du site de terre rare (6e)	Γ_{Jg}	Vecteurs de base du site de terre rare (6e)
A _{1g}	$\psi_{11}(VI) = +[S_4+S_{10}]_Y - [S_4+S_{10}]_Z + [S_5+S_{11}]_Z - [S_5+S_{11}]_X + [S_6+S_{12}]_X - [S_6+S_{12}]_Y$	A _{1g}	$\psi_{11}(III) = [S_1+S_7]_Y - [S_1+S_7]_Z + [S_2+S_8]_Z - [S_2+S_8]_X + [S_3+S_9]_X - [S_3+S_9]_Y$
2A _{2g}	$\psi_{11}(IV) = +[S_4+S_{10}]_X + [S_4+S_{10}]_Y + [S_4+S_{10}]_Z + [S_5+S_{11}]_Z + [S_5+S_{11}]_X + [S_5+S_{11}]_Y + [S_6+S_{12}]_Z + [S_6+S_{12}]_X + [S_6+S_{12}]_Y$	2A _{2g}	$\psi_{11}(I) = +[S_1+S_7]_X + [S_1+S_7]_Y + [S_1+S_7]_Z + [S_2+S_8]_Z + [S_2+S_8]_X + [S_2+S_8]_Y + [S_3+S_9]_Z + [S_3+S_9]_X + [S_3+S_9]_Y$
3E _g	$\psi_{11}(IV) = +[S_4+S_{10}]_X + [S_4+S_{10}]_Y + [S_4+S_{10}]_Z + [S_5+S_{11}]_Z + [S_5+S_{11}]_X + [S_5+S_{11}]_Y + [S_6+S_{12}]_Z + [S_6+S_{12}]_X + [S_6+S_{12}]_Y$ $\psi_{21}(IV) = -\epsilon \cdot [\psi_{11}(IV)]^*$	3E _g	$\psi_{11}(I) = +[S_1+S_7]_X + [S_1+S_7]_Y + [S_1+S_7]_Z + [S_2+S_8]_Z + [S_2+S_8]_X + [S_2+S_8]_Y + \epsilon^2[S_3+S_9]_Z + \epsilon^2[S_3+S_9]_X + \epsilon^2[S_3+S_9]_Y$ $\psi_{21}(II) = [S_2+S_8]_X + [S_2+S_8]_Y + [S_2+S_8]_Z + [S_3+S_9]_Z + [S_3+S_9]_X + [S_3+S_9]_Y$ $\psi_{21}(III) = +[S_3+S_9]_X + [S_3+S_9]_Y + [S_3+S_9]_Z$ $\psi_{21}(I) = -\epsilon \cdot [\psi_{11}(I)]^*$
Γ_{Ju}	Vecteurs de base du site de terre rare (6e')	Γ_{Ju}	Vecteurs de base du site de terre rare (6e)
A _{1u}	$\psi_{11}(VI) = +[S_4-S_{10}]_Y - [S_4-S_{10}]_Z + [S_5-S_{11}]_Z - [S_5-S_{11}]_X + [S_6-S_{12}]_X - [S_6-S_{12}]_Y$	A _{1u}	$\psi_{11}(III) = +[S_1-S_7]_Y - [S_1-S_7]_Z + [S_2-S_8]_Z - [S_2-S_8]_X + [S_3-S_9]_X - [S_3-S_9]_Y$
2A _{2u}	$\psi_{11}(IV) = +[S_4-S_{10}]_X + [S_4-S_{10}]_Y + [S_4-S_{10}]_Z + [S_5-S_{11}]_Z + [S_5-S_{11}]_X + [S_5-S_{11}]_Y + [S_6-S_{12}]_Z + [S_6-S_{12}]_X + [S_6-S_{12}]_Y$	2A _{2u}	$\psi_{11}(I) = +[S_1-S_7]_X + [S_1-S_7]_Y + [S_1-S_7]_Z + [S_2-S_8]_Z + [S_2-S_8]_X + [S_2-S_8]_Y + [S_3-S_9]_Z + [S_3-S_9]_X + [S_3-S_9]_Y$
3E _u	$\psi_{11}(IV) = +[S_4-S_{10}]_X + [S_4-S_{10}]_Y + [S_4-S_{10}]_Z + [S_5-S_{11}]_Z + [S_5-S_{11}]_X + [S_5-S_{11}]_Y + [S_6-S_{12}]_Z + [S_6-S_{12}]_X + [S_6-S_{12}]_Y$ $\psi_{21}(IV) = -\epsilon \cdot [\psi_{11}(IV)]^*$	3E _u	$\psi_{11}(I) = +[S_1-S_7]_X + [S_1-S_7]_Y + [S_1-S_7]_Z + [S_2-S_8]_Z + [S_2-S_8]_X + [S_2-S_8]_Y + \epsilon^2[S_3-S_9]_Z + \epsilon^2[S_3-S_9]_X + \epsilon^2[S_3-S_9]_Y$ $\psi_{21}(II) = [S_2-S_8]_X + [S_2-S_8]_Y + [S_2-S_8]_Z + [S_3-S_9]_Z + [S_3-S_9]_X + [S_3-S_9]_Y$ $\psi_{21}(III) = +[S_3-S_9]_X + [S_3-S_9]_Y + [S_3-S_9]_Z$ $\psi_{21}(I) = -\epsilon \cdot [\psi_{11}(I)]^*$

Tableau (II-28a) - Les vecteurs de base du site de terre rare (6e)

Tableau (II-28b) - Les vecteurs de base du site de terre rare (6e')

II-4-5 - Les vecteurs de base des ions de fer en site (12f)

Dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$, les ions de fer tétraédriques du site (24d) ($\bar{4}$) de $Ia\bar{3}d$, occupent à présent les douze positions \vec{r}_i ($i = 1, \dots, 12$) du site (12f) (1) qui forment la base de la représentation de permutation $\Gamma^{\text{perm}}(12f)$. Les transformations de permutation de ces ions dans les opérations de symétrie du groupe d'espace $R\bar{3}c$ sont indiquées dans le tableau (II-29) ; $\Gamma^{\text{perm}}(12f)$ est de dimension 12 car $\chi^{\text{perm}}(E) = 12$; de plus nous constatons que le caractère de l'élément identité est le seul non nul parmi tous les éléments de symétrie du groupe $R\bar{3}c$: la représentation $\Gamma^{\text{perm}}(12f)$ est donc régulière.

E	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12)
3	(1,2,3) (4,5,6) (7,8,9) (10,11,12)
3^2	(1,3,2) (4,6,5) (7,9,8) (10,12,11)
2_d	(1,11) (2,10) (3,12) (4,8) (5,7) (6,9)
$2_d \cdot 3$	(1,10) (2,12) (3,11) (4,7) (5,9) (6,8)
$2_d \cdot 3^2$	(1,12) (2,11) (3,10) (4,9) (5,8) (6,7)
I	(1,7) (2,8) (3,9) (4,10) (5,11) (6,12)
I.3	(1,8,3,7,2,9) (4,11,6,10,5,12)
$I \cdot 3^2$	(1,9,2,7,3,8) (4,12,5,10,6,11)
$I \cdot 2_d = c$	(1,5) (2,4) (3,6) (7,11) (8,10) (9,12)
$c \cdot 3$	(1,4) (2,6) (3,5) (7,10) (8,12) (9,11)
$c \cdot 3^2$	(1,6) (2,5) (3,4) (7,12) (8,11) (9,10)

Tableau (II-29) : Permutations des douze ions de fer en sites (12f) dans les opérations de symétrie du groupe d'espace $R\bar{3}c$.

Nous remarquons que les éléments I.3 et $I \cdot 3^2$ décomposent les douze ions de fer en deux sous-réseaux distincts. Cependant la symétrie de permutation par les trois axes binaires et les trois plans de glissement nous indique qu'une telle décomposition en sous-réseaux distincts n'est pas possible.

Par conséquent chacune des six représentations irréductibles ayant une multiplicité égale à sa dimension, on obtient aisément la réduction complète de la représentation régulière $\Gamma^{\text{perm}}(12f)$:

$$\Gamma^{\text{perm}}(12f) = A_{1g} + A_{2g} + 2E_g + A_{1u} + A_{2u} + 2E_u \quad (\text{II-89a})$$

puis celle de la représentation $\Gamma^{\text{perm}}(12f)$ en tenant compte de l'expression de $\Gamma^{\tilde{V}}$ (relation II-84) :

$$\Gamma(12f) = 3A_{1g} + 3A_{2g} + 6E_g + 3A_{1u} + 3A_{2u} + 6E_u \quad (\text{II-89b})$$

Tous les vecteurs de base des ions de fer en site (12f) sont indiqués dans le tableau (II-30). Nous constatons qu'ils s'écrivent également à l'aide d'un mode ferromagnétique ($\vec{m}_j = \vec{S}_j + \vec{S}_{j+6}$) et d'un mode antiferromagnétique ($\vec{l}_j = \vec{S}_j - \vec{S}_{j+6}$) avec ($j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) qui interviennent respectivement dans les représentations paires et impaires.

II-4-6 - Les vecteurs de base des ions de fer en sites (2b) et (6d)

Dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$, les ions de fer octaédriques du site (16a) ($\bar{3}$) de $Ia\bar{3}d$ occupent maintenant deux sites cristallographiques distincts (2b) ($\bar{3}$) et (6d) ($\bar{1}$) (tableau II-21). Ainsi, nous prévoyons une modification importante de leurs modes magnétiques cubiques. En effet, les moments des ions du site (2b) doivent être dirigés le long de l'axe ternaire. Par contre, il n'existe aucun argument de symétrie pouvant contraindre la direction des moments des ions du site (6d). La représentation de permutation $\Gamma^{\text{perm}}(2b;6d)$ est sous-tendue d'une façon générale par les huit positions \vec{r}_i ($i = 1, \dots, 8$) des sites (2b) et (6d). Les transformations de ces ions dans les opérations de symétrie du groupe d'espace $R\bar{3}c$ sont indiquées dans le tableau (II-31). Les caractères non nuls de $\Gamma^{\text{perm}}(2b;6d)$ sont :

$$\chi^{\text{perm}}(E) = \chi^{\text{perm}}(I) = 8 \quad (\text{II-90})$$

$$\chi^{\text{perm}}(3) = \chi^{\text{perm}}(I.3) = \chi^{\text{perm}}(3^2) = \chi^{\text{perm}}(I.3^2) = 2$$

d'où sa réduction :

$$\Gamma^{\text{perm}}(2b ; 6d) = 2A_{1g} + 2A_{2g} + 2E_g \quad (\text{II-91a})$$

Compte-tenu de l'expression de $\Gamma^{\tilde{V}}$ (relation II-84), la représentation $\Gamma(2b;6d)$ se réduit ainsi :

$$\Gamma(2b;6d) = 4A_{1g} + 4A_{2g} + 8E_g \quad (\text{II-91b})$$

Γ_{Jg}	Vecteurs de base des ions Fer en site (12f)	Γ_{Ju}	Vecteurs de base des ions Fer en site (12f)
$3A_{1g}$	$\psi_{11}(I) = +(S_1+S_7)X + (S_2+S_8)Y + (S_3+S_9)Z - (S_4+S_{10})X - (S_5+S_{11})Y - (S_6+S_{12})Z$ $\psi_{11}(II) = +(S_2+S_8)X + (S_3+S_9)Y + (S_1+S_7)Z - (S_4+S_{10})X - (S_5+S_{11})Y - (S_6+S_{12})Z$ $\psi_{11}(III) = +(S_3+S_9)X + (S_1+S_7)Y + (S_2+S_8)Z - (S_4+S_{10})X - (S_5+S_{11})Y - (S_6+S_{12})Z$	$3A_{1u}$	$\psi_{11}(I) = +(S_1-S_7)X + (S_2-S_8)Y + (S_3-S_9)Z + (S_4-S_{10})X + (S_5-S_{11})Y + (S_6-S_{12})Z$ $\psi_{11}(II) = +(S_2-S_8)X + (S_3-S_9)Y + (S_1-S_7)Z + (S_4-S_{10})X + (S_5-S_{11})Y + (S_6-S_{12})Z$ $\psi_{11}(III) = +(S_3-S_9)X + (S_1-S_7)Y + (S_2-S_8)Z + (S_4-S_{10})X + (S_5-S_{11})Y + (S_6-S_{12})Z$
$3A_{2g}$	$\psi_{11}(I) = +(S_1+S_7)X + (S_2+S_8)Y + (S_3+S_9)Z + (S_4+S_{10})X + (S_5+S_{11})Y + (S_6+S_{12})Z$ $\psi_{11}(II) = +(S_2+S_8)X + (S_3+S_9)Y + (S_1+S_7)Z + (S_4+S_{10})X + (S_5+S_{11})Y + (S_6+S_{12})Z$ $\psi_{11}(III) = +(S_3+S_9)X + (S_1+S_7)Y + (S_2+S_8)Z + (S_4+S_{10})X + (S_5+S_{11})Y + (S_6+S_{12})Z$	$3A_{2u}$	$\psi_{11}(I) = +(S_1-S_7)X + (S_2-S_8)Y + (S_3-S_9)Z - (S_4-S_{10})X - (S_5-S_{11})Y - (S_6-S_{12})Z$ $\psi_{11}(II) = +(S_2-S_8)X + (S_3-S_9)Y + (S_1-S_7)Z - (S_4-S_{10})X - (S_5-S_{11})Y - (S_6-S_{12})Z$ $\psi_{11}(III) = +(S_3-S_9)X + (S_1-S_7)Y + (S_2-S_8)Z - (S_4-S_{10})X - (S_5-S_{11})Y - (S_6-S_{12})Z$
$6E_g$	$\psi_{11}(I) = +(S_1+S_7)X + \epsilon(S_2+S_8)Y + \epsilon^2(S_3+S_9)Z$ $\psi_{21}(I) = -\epsilon(S_4+S_{10})X - (S_5+S_{11})Y - \epsilon^2(S_6+S_{12})Z$ $\psi_{11}(II) = +(S_2+S_8)X + \epsilon(S_3+S_9)Y + \epsilon^2(S_1+S_7)Z$ $\psi_{21}(II) = -\epsilon(S_6+S_{12})X - (S_4+S_{10})Y - \epsilon^2(S_5+S_{11})Z$ $\psi_{11}(III) = +(S_3+S_9)X + \epsilon(S_1+S_7)Y + \epsilon^2(S_2+S_8)Z$ $\psi_{21}(III) = -\epsilon(S_5+S_{11})X - (S_6+S_{12})Y - \epsilon^2(S_4+S_{10})Z$ $\psi_{11}(IV) = +(S_4+S_{10})X + \epsilon(S_5+S_{11})Y + \epsilon^2(S_6+S_{12})Z$ $\psi_{21}(IV) = -\epsilon(S_1+S_7)X - (S_2+S_8)Y - \epsilon^2(S_3+S_9)Z$ $\psi_{11}(V) = +(S_5+S_{11})X + \epsilon(S_6+S_{12})Y + \epsilon^2(S_4+S_{10})Z$ $\psi_{21}(V) = -\epsilon(S_3+S_9)X - (S_1+S_7)Y - \epsilon^2(S_2+S_8)Z$ $\psi_{11}(VI) = +(S_6+S_{12})X + \epsilon(S_4+S_{10})Y + \epsilon^2(S_5+S_{11})Z$ $\psi_{21}(VI) = -\epsilon(S_2+S_8)X - (S_3+S_9)Y - \epsilon^2(S_1+S_7)Z$	$6E_u$	$\psi_{11}(I) = +(S_1-S_7)X + \epsilon(S_2-S_8)Y + \epsilon^2(S_3-S_9)Z$ $\psi_{21}(I) = +\epsilon(S_4-S_{10})X + (S_5-S_{11})Y + \epsilon^2(S_6-S_{12})Z$ $\psi_{11}(II) = +(S_2-S_8)X + \epsilon(S_3-S_9)Y + \epsilon^2(S_1-S_7)Z$ $\psi_{21}(II) = +\epsilon(S_6-S_{12})X + (S_4-S_{10})Y + \epsilon^2(S_5-S_{11})Z$ $\psi_{11}(III) = +(S_3-S_9)X + \epsilon(S_1-S_7)Y + \epsilon^2(S_2-S_8)Z$ $\psi_{21}(III) = +\epsilon(S_5-S_{11})X + (S_6-S_{12})Y + \epsilon^2(S_4-S_{10})Z$ $\psi_{11}(IV) = +(S_4-S_{10})X + \epsilon(S_5-S_{11})Y + \epsilon^2(S_6-S_{12})Z$ $\psi_{21}(IV) = +\epsilon(S_1-S_7)X + (S_2-S_8)Y + \epsilon^2(S_3-S_9)Z$ $\psi_{11}(V) = +(S_5-S_{11})X + \epsilon(S_6-S_{12})Y + \epsilon^2(S_4-S_{10})Z$ $\psi_{21}(V) = +\epsilon(S_3-S_9)X + (S_1-S_7)Y + \epsilon^2(S_2-S_8)Z$ $\psi_{11}(VI) = +(S_6-S_{12})X + \epsilon(S_4-S_{10})Y + \epsilon^2(S_5-S_{11})Z$ $\psi_{21}(VI) = +\epsilon(S_2-S_8)X + (S_3-S_9)Y + \epsilon^2(S_1-S_7)Z$

Tableau (II-30) - Vecteurs de base des représentations paires et impaires

E	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8)
3	(1) (2,3,4) (5) (6,7,8)
3 ²	(1) (2,4,3) (5) (6,8,7)
2 _d	(1,5) (2,7) (3,6) (4,8)
2 _d .3	(1,5) (2,6) (3,8) (4,7)
2 _d .3 ²	(1,5) (2,8) (3,7) (4,6)
I	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8)
I.3	(1) (2,3,4) (5) (6,7,8)
I.3 ²	(1) (2,4,3) (5) (6,8,7)
I.2 _d = c	(1,5) (2,7) (3,6) (4,8)
c.3	(1,5) (2,6) (3,8) (4,7)
c.3 ²	(1,5) (2,8) (3,7) (4,6)

Tableau (II-31) - Permutation des huit ions de fer en sites (2b) et (6d) dans les opérations du groupe d'espace R $\bar{3}c$.

La représentation $\Gamma(2b;6d)$ est diagonalisable suivant chacun des deux sites (2b) et (6d):

$$\Gamma(2b;6d) = \Gamma(2b) + \Gamma(6d) \quad (\text{II-91c})$$

$$(24 \times 24) \quad (6 \times 6) \quad (18 \times 18)$$

avec :

$$\Gamma(2b) = A_{1g} + A_{2g} + 2E_g \quad (\text{II-91d})$$

$$\Gamma(6d) = 3A_{1g} + 3A_{2g} + 6E_g$$

L'ensemble des vecteurs de base de ions de fer des sites (2b) et (6d) est présenté dans le tableau (II-32). Remarquons que ces vecteurs de base ne peuvent s'écrire en fonction des combinaisons linéaires de spin (\vec{F} , \vec{G} , \vec{C} , \vec{A}) qui ont caractérisées les modes magnétiques cubiques des ions fer du site octaédrique (16a) de Ia $\bar{3}d$.

Γ_{jg}	sites 2b ($\bar{3}$)	sites 6d ($\bar{1}$)
$4 A_{1g}$	$\psi_{11}(I) = + (S_1 - S_5)_X$ $+ (S_1 - S_5)_Y$ $+ (S_1 - S_5)_Z$	$\psi_{11}(II) = + (S_2 - S_6)_X + (S_3 - S_7)_Y + (S_4 - S_8)_Z$ $\psi_{11}(III) = + (S_3 - S_8)_X + (S_4 - S_6)_Y + (S_2 - S_7)_Z$ $\psi_{11}(IV) = + (S_4 - S_7)_X + (S_2 - S_9)_Y + (S_3 - S_6)_Z$
$4 A_{2g}$	$\psi_{11}(I) = + (S_1 + S_5)_X$ $+ (S_1 + S_5)_Y$ $+ (S_1 + S_5)_Z$	$\psi_{11}(II) = + (S_2 + S_6)_X + (S_3 + S_7)_Y + (S_4 + S_8)_Z$ $\psi_{11}(III) = + (S_3 + S_8)_X + (S_4 + S_6)_Y + (S_2 + S_7)_Z$ $\psi_{11}(IV) = + (S_4 + S_7)_X + (S_2 + S_9)_Y + (S_3 + S_6)_Z$
$8 E_g$	$\psi_{11}(I) = + S_{1X} + \epsilon S_{1Y} + \epsilon^2 S_{1Z}$ $\psi_{21}(I) = - S_{5Y} - \epsilon S_{5X} - \epsilon^2 S_{5Z}$ $\psi_{11}(V) = + S_{5X} + \epsilon S_{5Y} + \epsilon^2 S_{5Z}$ $\psi_{21}(V) = - S_{1Y} - \epsilon S_{1X} - \epsilon^2 S_{1Z}$	$\psi_{11}(II) = + S_{2X} + \epsilon S_{3Y} + \epsilon^2 S_{4Z}$ $\psi_{21}(II) = - S_{7Y} - \epsilon S_{6X} - \epsilon^2 S_{8Z}$ $\psi_{11}(III) = + S_{3X} + \epsilon S_{4Y} + \epsilon^2 S_{2Z}$ $\psi_{21}(III) = - S_{9Y} - \epsilon S_{8X} - \epsilon^2 S_{7Z}$ $\psi_{11}(IV) = + S_{4X} + \epsilon S_{2Y} + \epsilon^2 S_{3Z}$ $\psi_{21}(IV) = - S_{3Y} - \epsilon S_{7X} - \epsilon^2 S_{6Z}$ $\psi_{11}(VI) = + S_{6X} + \epsilon S_{7Y} + \epsilon^2 S_{8Z}$ $\psi_{21}(VI) = - S_{3Y} - \epsilon S_{2X} - \epsilon^2 S_{4Z}$ $\psi_{11}(VII) = + S_{7X} + \epsilon S_{8Y} + \epsilon^2 S_{6Z}$ $\psi_{21}(VII) = - S_{2Y} - \epsilon S_{4X} - \epsilon^2 S_{3Z}$ $\psi_{11}(VIII) = + S_{8X} + \epsilon S_{6Y} + \epsilon^2 S_{7Z}$ $\psi_{21}(VIII) = - S_{4Y} - \epsilon S_{3X} - \epsilon^2 S_{2Z}$

Tableau (II-32) - Les vecteurs de base des ions de fer en sites (2b) et (6d)

Sites	Structures magnétiques de la représentation A_{2g} de $R\bar{3}c$	Nature et Appellation de la structure magnétique
24o 6a'	$\vec{S}_1 = \vec{S}_7 = (F \bar{F} A, F \bar{F} A, F \bar{F} A) = (\alpha, \beta, \alpha)$ $\vec{S}_2 = \vec{S}_8 = (F \bar{F} A, F \bar{F} A, F \bar{F} A) = (\beta, \alpha, \beta)$ $\vec{S}_3 = \vec{S}_9 = (F \bar{F} A, F \bar{F} A, F \bar{F} A) = (\beta, \beta, \alpha)$ $\vec{S}_4 = \vec{S}_{10} = (F' \bar{F} A', F' \bar{F} A', F' \bar{F} A') = (\alpha', \beta', \beta')$ $\vec{S}_5 = \vec{S}_{11} = (F' \bar{F} A', F' \bar{F} A', F' \bar{F} A') = (\beta', \alpha', \beta')$ $\vec{S}_6 = \vec{S}_{12} = (F' \bar{F} A', F' \bar{F} A', F' \bar{F} A') = (\beta', \beta', \alpha')$	<p>Ferrimagnétique non collinéaire dite "en parapluie o" Aimantation résultante suivant l'axe [111].</p> <p>Ferrimagnétique non collinéaire dite "en parapluie o" Aimantation résultante suivant l'axe [111].</p>
24d 12f	$\vec{S}_1 = \vec{S}_7 = (\lambda, \nu, \mu) \quad \vec{S}_4 = \vec{S}_{10} = (\lambda, \mu, \nu)$ $\vec{S}_2 = \vec{S}_8 = (\mu, \lambda, \nu) \quad \vec{S}_5 = \vec{S}_{11} = (\nu, \lambda, \mu)$ $\vec{S}_3 = \vec{S}_9 = (\nu, \mu, \lambda) \quad \vec{S}_6 = \vec{S}_{12} = (\mu, \nu, \lambda)$	<p>Ferrimagnétique non collinéaire dite "en parapluie r" Aimantation résultante suivant l'axe [111].</p>
16a 6d	$\vec{S}_1 = (\rho, \mu, \rho) = \vec{S}_5$ $\vec{S}_2 = (\sigma, \omega, \gamma) \quad \vec{S}_6 = (\sigma, \gamma, \omega)$ $\vec{S}_3 = (\gamma, \sigma, \omega) \quad \vec{S}_7 = (\omega, \sigma, \gamma)$ $\vec{S}_4 = (\omega, \gamma, \sigma) \quad \vec{S}_8 = (\gamma, \omega, \sigma)$	<p>Ferrimagnétique "b" collinéaire à l'axe [111].</p> <p>Ferrimagnétique non collinéaire dite "en parapluie d" Aimantation résultante suivant l'axe [111].</p>

Tableau (II-33) - Structures magnétiques de la représentation A_{2g} de $R\bar{3}c$

II-4-7 - Structures magnétiques rhomboédriques dans les ferrites grenats de terres rares

La représentation Γ_{4g} (T_{1g}) du groupe O_h se décompose dans le groupe D_{3d} en deux représentations : A_{2g} et E_g . Dans les ferrites grenats de terres rares, les structures ferrimagnétiques rhomboédriques appartiennent nécessairement à la représentation irréductible A_{2g} (les modes magnétiques cubiques n'ont pas fait intervenir la représentation E_g complexe). Nous présentons successivement les configurations de spin des ions de fer en sites (12f), (2b), (6d) puis celles des ions de terres rares en site (6e) et (6e').

a) Structures magnétiques des ions fer

- Structure ferrimagnétique en "parapluie f" des ions fer du site (12f)

Ce mode magnétique décrit un arrangement non colinéaire autour de l'axe [111] des ions Fe^{3+} (12f) issus du site tétraédrique Fe^{3+} (24d), (tableau II-33). Lorsque $m_d = \lambda = \nu = \mu$, on obtient le mode colinéaire de Néel. Les ions de fer des sites distincts Fe^{3+} (2b) et Fe^{3+} (6d) issus du site octaédrique e^{3+} (16a) ont des structures magnétiques différentes :

- Structure ferrimagnétique "b" des ions fer du site (2b) : Ce mode magnétique caractérise le ferromagnétisme colinéaire des spins de fer \vec{S}_1 (1) 0,0,0 et \vec{S}_5 (5) 1/2, 1/2, 1/2 le long de l'axe [111]. Ce résultat était prévisible puisque la symétrie locale de ces ions étant $(\bar{3})$, les spins \vec{S}_1 et \vec{S}_5 ne peuvent quitter l'axe [111], tableau (II-33).

- Structure ferrimagnétique en "parapluie d" des ions fer du site (6d) : Ce mode magnétique décrit un arrangement non colinéaire autour de l'axe [111] des ions Fe^{3+} (6d) (tableau II-33) :

* le couplage ferromagnétique de Néel Fe^{3+} (2b) - Fe^{3+} (6d) s'obtient lorsque $\sigma = \omega = \gamma = m_a = \rho$,

* le couplage antiferromagnétique Fe^{3+} (12f) - $\{Fe^{3+}$ (2b) - Fe^{3+} (6d) $\}$ suivant l'axe [111] est tel que : $\vec{m}_d = -\vec{m}_a$; c'est le cas par exemple du ferrite grenat d'yttrium dont la structure ferrimagnétique de Néel a été mise en évidence par BERTAUT et al [BER-1956 b] par des expériences de diffraction des neutrons sur poudres.

b) Structures magnétiques des ions de terres rares

Nous présentons dans le détail l'analyse des vecteurs de base de la représentation A_{2g} pour les ions de terres rares du site (6e) qui sera utile ultérieurement pour ceux du site (6e').

- Structure magnétique en "parapluie e" des ions terres rares en sites (6e)

On considère les deux combinaisons linéaires des vecteurs de base ψ_{11} (I) et ψ_{11} (II) du tableau (II-28a) :

$$V_f(A_{2g}) = \psi_{11}(I) + \psi_{11}(II) \quad (II-92)$$

$$V_a(A_{2g}) = + [\phi_{11}(I) - \psi_{11}(II)]$$

. Le vecteur de base résultant $V_f(A_{2g})$: il s'écrit :

$$\begin{aligned} V_f(A_{2g}) &= (S_1+S_7)_X + (S_1+S_7)_Y + (S_1+S_7)_Z \\ &+ (S_2+S_8)_X + (S_2+S_8)_Y + (S_2+S_8)_Z \\ &+ (S_3+S_9)_X + (S_3+S_9)_Y + (S_3+S_9)_Z \end{aligned} \quad (II-93a)$$

Il est maximum si tout autre vecteur de base d'une représentation (autre que A_{2g}) intervenant dans $\Gamma(6e)$ est nul ; d'où l'égalité totale des différentes composantes :

$$\begin{aligned} F &= S_{1X} = S_{1Y} = S_{1Z} = S_{7X} = S_{7Y} = S_{7Z} \\ &= S_{2X} = S_{2Y} = S_{2Z} = S_{8X} = S_{8Y} = S_{8Z} \\ &= S_{3X} = S_{3Y} = S_{3Z} = S_{9X} = S_{9Y} = S_{9Z} \end{aligned} \quad (II-93b)$$

ou encore :

$$\begin{aligned} \vec{S}_{j,f} &= \vec{S}_{j+6,f} = f \cdot \vec{n} \\ j &= 1, 2, 3 ; f = F \cdot \sqrt{3} \end{aligned} \quad (II-93c)$$

C'est un mode ferromagnétique suivant l'axe [111]. (On retrouve le ferrimagnétisme de Néel pour la moitié des ions de terre-rare).

. Le vecteur de base résultant $V_a(A_{2g})$: il s'écrit (en se limitant au signe +) :

$$\begin{aligned} V_a(A_{2g}) &= + (S_1+S_7)_X - (S_1+S_7)_Y - (S_1+S_7)_Z \\ &- (S_2+S_8)_X + (S_2+S_8)_Y - (S_2+S_8)_Z \\ &- (S_3+S_9)_X - (S_3+S_9)_Y + (S_3+S_9)_Z \end{aligned} \quad (II-94a)$$

Il est maximum pour :

$$\begin{aligned} A &= S_{1X} = -S_{1Y} = -S_{1Z} = S_{7X} = -S_{7Y} = -S_{7Z} \\ &= -S_{2X} = +S_{2Y} = -S_{2Z} = -S_{8X} = +S_{8Y} = -S_{8Z} \\ &= -S_{3X} = -S_{3Y} = +S_{3Z} = -S_{9X} = -S_{9Y} = +S_{9Z} \end{aligned} \quad (II-94b)$$

ou encore :

$$\begin{aligned}\vec{S}_{1,a} = \vec{S}_{7,a} &= \mp A.(\vec{i}-\vec{j}-\vec{k}) \\ \vec{S}_{2,a} = \vec{S}_{8,a} &= \mp A.(-\vec{i}+\vec{j}-\vec{k}) \\ \vec{S}_{3,a} = \vec{S}_{9,a} &= \mp A.(-\vec{i}-\vec{j}+\vec{k})\end{aligned}\quad (\text{II-94c})$$

C'est un mode ferromagnétique non colinéaire suivant les trois axes rhomboédriques $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$ et $[11\bar{1}]$ de vecteurs unitaires respectifs \vec{g}_1 , \vec{g}_2 et \vec{g}_3 . On obtient finalement :

$$\begin{aligned}\vec{S}_{j,a} = \vec{S}_{j+6,a} &= \pm a.\vec{g}_j \\ j=1,2,3 \quad ; \quad a &= A\sqrt{3}\end{aligned}\quad (\text{II-94d})$$

avec les définitions suivantes de \vec{g}_1 , \vec{g}_2 , \vec{g}_3 :

$$\begin{aligned}\vec{g}_1 &= 1/\sqrt{3} (-\vec{i}+\vec{j}+\vec{k}) \quad ; \quad \vec{g}_2 = 1/\sqrt{3} (\vec{i}-\vec{j}+\vec{k}) \quad ; \quad \vec{g}_3 = 1/\sqrt{3} (\vec{i}+\vec{j}-\vec{k}) \\ \text{et } \vec{n} &= \vec{g}_1 + \vec{g}_2 + \vec{g}_3\end{aligned}\quad (\text{II-95})$$

Les spins \vec{S}_j et \vec{S}_{j+6} du sous-réseau de terre rare C_j vont se mettre sous la forme d'une composante ferromagnétique et d'une composante antiferromagnétique :

$$\vec{S}_j = \vec{S}_{j+6} = \vec{S}_{j,f} + \vec{S}_{j,a} = f.\vec{n} \pm a.\vec{g}_j \quad (\text{II-96a})$$

C'est la structure ferrimagnétique en "parapluie e" (tableau II-33). Dans cet arrangement non colinéaire autour de l'axe ternaire $[111]$, les spins \vec{S}_j (et \vec{S}_{j+6}) sont situés dans les trois plans de glissement c , $c.3$ et $c.3^2$ du groupe d'espace $R3c$: chacun contenant l'axe ternaire $[111]$ (vecteur unitaire \vec{n}) et une direction rhomboédrique (vecteur unitaire \vec{g}_j) tel que $c = (\vec{n}, \vec{g}_3)$; $c.3 = (\vec{n}, \vec{g}_1)$ et $c.3^2 = (\vec{n}, \vec{g}_2)$ (figure II-18). D'autre part, la direction $[\bar{1}11]$ (\vec{g}_1) se projette sur le plan (111) suivant la direction hexagonale $[\bar{2}11]$ (\vec{p}_1). Le plan principal (π) où évoluent les spins \vec{S}_1 et \vec{S}_7 du sous-réseau C_1 contient les directions suivantes : $[\bar{2}11]$, $[\bar{1}11]$, $[011]$, $[111]$ et $[100]$. La structure ferrimagnétique non colinéaire en "parapluie e" est représentée sur la figure (II-19a), dans laquelle nous avons supposé que \vec{S}_1 et \vec{S}_7 étaient du côté de $[100]$.

Dans le repère local orthonormé $(\vec{p}_j, \vec{q}_j, \vec{n})$, les spins \vec{S}_j et \vec{S}_{j+6} du sous-réseau c_j s'écrivent donc :

$$\vec{S}_j = \vec{S}_{j+6} = (f \pm a/3).\vec{n} \pm (2\sqrt{2}/3)a.\vec{p}_j \quad (\text{II-96b})$$

- Structure magnétique en "parapluie e'" des ions terres rares en sites (6e')

L'étude faite pour le site (6e) s'applique au site (6e') ; les deux combinaisons linéaires des vecteurs de base $\psi_{11}(\text{IV})$ et $\psi_{11}(\text{V})$ (tableau II-28 b) étant :

$$V'_f(A_{2g}) = \psi_{11}(\text{IV}) + \psi_{11}(\text{V}) \quad (\text{II-97})$$

$$V'_a(A_{2g}) = \mp [\psi_{11}(\text{IV}) - \psi_{11}(\text{V})]$$

Elles conduisent à la structure ferrimagnétique en "parapluie e'" du tableau (II-33). Nous avons en effet :

- Le vecteur de base résultant $V'_f(A_{2g})$ qui caractérise le mode ferromagnétique des spins \vec{S}'_j et \vec{S}'_{j+6} du sous-réseau C'_j suivant l'axe $[111]$:

$$\begin{aligned} \vec{S}'_{j,f} &= \vec{S}'_{j+6,f} = f' \cdot \vec{n} \\ j=1,2,3 \quad ; \quad f' &= F' \cdot \sqrt{3} \end{aligned} \quad (\text{II-98})$$

- Le vecteur de base résultant $V'_a(A_{2g})$ qui caractérise le ferromagnétisme non colinéaire des spins \vec{S}'_j et \vec{S}'_{j+6} de C'_j suivant les directions rhomboédriques $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$ et $[11\bar{1}]$:

$$\begin{aligned} \vec{S}'_{j,a} &= \vec{S}'_{j+6,a} = \pm a' \cdot \vec{g}_j \\ j=1,2,3 \quad ; \quad a' &= A' \cdot \sqrt{3} \end{aligned} \quad (\text{II-99})$$

Le couplage de ces deux composantes conduit à l'expression générale des spins du sous-réseau magnétique C'_j :

$$\vec{S}'_j = \vec{S}'_{j+6} = \vec{S}'_{j,f} + \vec{S}'_{j,a} = f' \cdot \vec{n} \pm a' \cdot \vec{g}_j \quad (\text{II-100a})$$

qui s'écrit encore dans le repère local $(\vec{p}_j, \vec{q}_j, \vec{n})$ ainsi :

$$\vec{S}'_j = \vec{S}'_{j+6} = (f' \pm a'/3) \cdot \vec{n} \pm (2\sqrt{2}/3)a' \cdot \vec{p}_j \quad (\text{II-100b})$$

Nous avons représenté cette structure ferrimagnétique en "parapluie e'" sur la figure (II-19 b) (nous avons supposé C'_j du côté de $[100]$). Dans cet arrangement non colinéaire autour de l'axe $[111]$, les spins \vec{S}'_j (et \vec{S}'_{j+6}) sont aussi contenus dans les trois plans de glissement définis précédemment.

Les relations (II-96) et (II-100) conduisent à quatre structures magnétiques possibles associées aux modes magnétiques des sites de terre-rare (6e) et (6e') de l'unique représentation irréductible A_{2g} du groupe d'espace $R\bar{3}c$ avec $\vec{k} = [000]$ (Figure II-20). D'une façon générale, ces quatre modèles caractérisent des arrangements en "double parapluie" autour de l'axe $[111]$. Nous remarquons également que l'inéquivalence cristallographique et magnétique des sites de terres rares (6e) et (6e') signifie que les spins C_1 et C'_1 sont en général tels que $f \neq f'$ et $a \neq a'$. Nous constatons finalement que dans la symétrie $R\bar{3}c$, le plan (π) noté c.3 où sont contenus C_1 et C'_1 demeure un plan principal du tenseur d'anisotropie \vec{g} ; par contre les axes cubiques $[100]$ et $[011]$ ne sont plus des axes principaux.

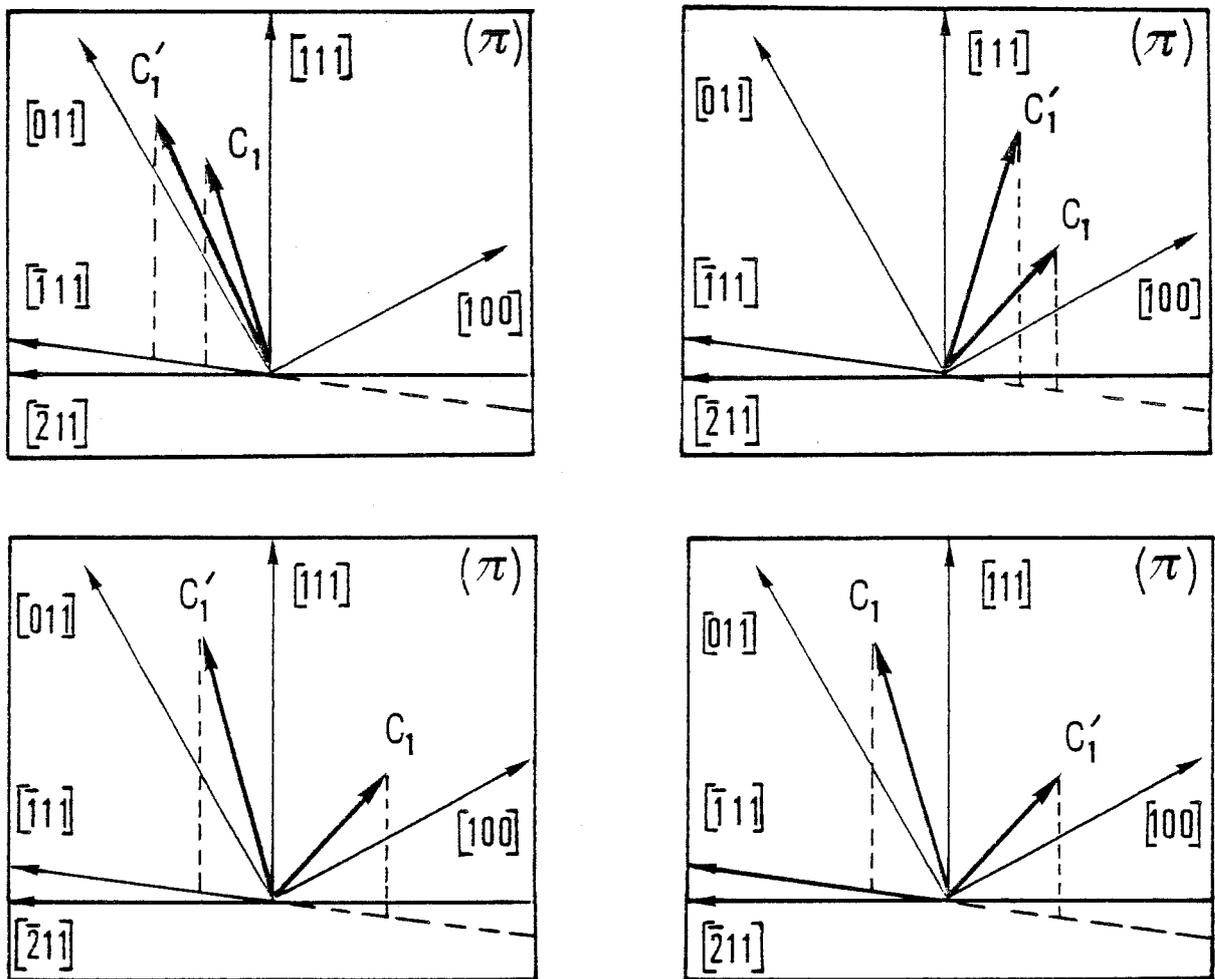


Figure (II-20) - Structures magnétiques des sites de terre-rare (6e) et (6e') de A_{2g} avec $\vec{k} = [000]$. LAHOUBI et al [LAH-1984].

II-4-8 - Conclusion

les structures magnétiques rhomboédriques des ferrites grenats de terres rares appartiennent à la représentation à une dimension A_{2g} du groupe d'espace $R\bar{3}c - (D_{3d}^6)$ avec $\vec{k} [000]$; le groupe de Shubnikov correspondant est donc $R\bar{3}c'$.

II-5 - CONCLUSION

Etant donné que dans l'approximation d'un hamiltonien de spin d'ordre deux, seuls sont autorisés les couplages entre configurations de spin appartenant à une même représentation irréductible, les structures magnétiques non colinéaires des ferrites grenats de terres rares appartiendront nécessairement soit à $\Gamma_{4g}(\Gamma_{1g})$ pour le groupe d'espace $Ia\bar{3}d$ soit à $\Gamma_{2g}(A_{2g})$ pour le groupe d'espace $R\bar{3}c$ dans le cas d'une déformation rhomboédrique importante.

C H A P I T R E III

ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE DU FERRITE GRENAT DE TERBIUM : $Tb_3Fe_5O_{12}$

III-1 - INTRODUCTION

En 1972, TCHEOU [TCH-1972] a proposé un modèle de structure magnétique à 4,2K pour $Tb_3Fe_5O_{12}$. Les moments magnétiques de terbium \vec{m}_1 et \vec{m}'_1 qui forment un cône, sont défini par l'égalité des modules ($m_1 = m'_1 = 8,5\mu_B$) et l'égalité des angles ($\theta_1 = \theta'_1 = 30^\circ$). Ce modèle, qui est décrit par deux représentations irréductibles $\Gamma_{4g}(T_{1g})$ et $\Gamma_{5g}(T_{2g})$ de $Ia3d(0_h^{10})$, constitue seulement une première approximation. De plus, l'étude de l'évolution thermique de la structure magnétique par diffraction neutronique n'a pas été faite. C'est pourquoi, nous avons enregistré une dizaine de diagrammes de neutrons entre 4,2K et 650K pour confronter les différents modèles de structures ferrimagnétiques cubiques (§ II-3) et rhomboédriques (§ II-4) du chapitre II.

Après un bref rappel du principe et de l'aspect expérimental de la diffraction des neutrons (§ III-2) on se propose d'étudier le passage entre l'ordre colinéaire existant à haute température (§ III-3) et l'ordre non colinéaire des moments de terbium qui apparait à basse température (paragraphe III-4-5-6). La connaissance des paramètres de la structure magnétique qui appartiendra nécessairement à une seule représentation irréductible permettra d'analyser d'autre part les propriétés magnétiques de $Tb_3Fe_5O_{12}$ sous champs magnétiques intenses (chapitre V).

III-2 - LA DIFFRACTION DES NEUTRONS : PRINCIPE ET ASPECT EXPERIMENTAL

Nous présentons successivement le principe de la mesure des intensités diffractées dans le cas de neutrons non polarisés et l'aspect expérimental des expériences de diffraction neutronique effectuées sur TbIG avec l'assistance de MM. Guillot, Tchéou et Roudaut.

a) Principe : [BAC-1962, MAR-1971, DAC-1978]

L'interaction des neutrons avec un atome se compose essentiellement de deux termes :

- . une interaction nucléaire, neutron-noyau qui donne lieu à la diffraction nucléaire.
- . une interaction magnétique, neutron-électron ; le neutron possède un spin, donc un moment magnétique susceptible d'interagir avec les électrons "magnétiques" (électrons non appariés) des atomes par l'intermédiaire d'une interaction "dipôle-dipôle" qui donne lieu à la diffraction magnétique. C'est essentiellement ce type d'interaction qui nous intéressera.

Lorsqu'on utilise des neutrons non polarisés, les rayonnements nucléaires et magnétiques sont incohérents et l'on mesure dans l'état magnétiquement ordonné, c'est à dire au-dessous de la température d'ordre T_N , l'intensité totale, somme de l'intensité nucléaire I_N et de l'intensité magnétique I_M :

$$I(T < T_N) = I_N + I_M \quad (\text{III-1a})$$

Au-dessus de T_N , il n'y a pas d'ordre magnétique : la contribution magnétique disparaît et seule subsiste la diffraction nucléaire. On mesure donc :

$$I(T > T_N) = I_N \quad (\text{III-1b})$$

Au-dessous de T_N on évalue l'intensité magnétique I_M par différence. Cette méthode s'applique lorsque l'on a une bonne statistique de comptage et que I_M ne soit pas trop faible par rapport à I_N . Lorsque par contre I_M est très faible, on sait dans le cas des ferro- et ferrimagnétiques "maîtriser la cohérence" grâce à l'utilisation de neutrons polarisés [BER-1981b].

A présent, nous allons rappeler très brièvement l'expression des intensités nucléaires et magnétiques diffractées par un échantillon polycristallin.

- Intensités nucléaires, I_N

Dans l'état paramagnétique, les intensités nucléaires $I_N(\vec{H})$ concentrées dans les pics de Bragg définis par le vecteur de diffusion \vec{H} (vecteur du réseau réciproque) sont proportionnelles au carré du module du facteur de structure nucléaire $F_N(\vec{H})$ et ont l'expression suivante :

$$I_N(\vec{H}) = P(\vec{H}) \cdot |F_N(\vec{H})|^2 \quad (\text{III-2})$$

et

$$F_N(\vec{H}) = \sum b_j \cdot \exp(2\pi i \cdot \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \cdot \exp(-B_j \cdot \frac{|\vec{H}|^2}{2})$$

avec $P(\vec{H})$: multiplicité du plan réflecteur ; B_j et b_j étant respectivement le facteur de Debye-Waller et la longueur de diffusion nucléaire ou longueur de Fermi de l'atome \vec{r}_j dans la maille cristallographique pour un site donné. Le facteur de structure ainsi

défini est un scalaire et la sommation s'étend aux atomes des différents sites de la maille.

- intensité magnétiques, I_M

Lorsque les substances sont magnétiquement ordonnées, l'intensité magnétique $I_M(\vec{H})$ associée à un vecteur de diffusion \vec{H} a la même forme que celle de $I_N(\vec{H})$ mais en ne considérant uniquement la composante perpendiculaire à \vec{H} du facteur de structure magnétique $\vec{F}_M(\vec{H})$. Elle s'écrit,

$$I_M(\vec{H}) = \left| \left| \vec{F}_M(\vec{H}) \right|^2 - \frac{|\vec{H} \cdot \vec{F}_M(\vec{H})|^2}{|\vec{H}|^2} \right| \quad (\text{III-3})$$

et

$$\vec{F}_M(\vec{H}) = \eta \cdot \sum_{\substack{\text{atomes } j \\ \text{sites}}} \vec{S}_j \cdot f_j(\vec{H}) \cdot \exp(2\pi i \cdot \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \cdot \exp(-B_j \cdot \frac{|\vec{H}|^2}{2})$$

avec $f_j(\vec{H})$ le facteur de forme magnétique du spin \vec{S}_j , $\eta = |\gamma| \frac{e^2}{2m_0 c} = +0,2696 \times 10^{-1}$ cm, la longueur de diffusion magnétique ($\gamma = -1,9135$). Le facteur de structure magnétique est vectoriel. Le principe de la mesure en neutrons non polarisés consiste à comparer une intensité totale calculée I_{cal} à une intensité expérimentale observée I_{obs} (en barns) intégrée en nombre de coups, corrigée du facteur de Lorentz $L(\vec{H})$ et normalisée par le facteur d'échelle K que l'on obtient par l'affinement de la structure nucléaire :

$$L(\vec{H}) = \frac{1}{\sin(\theta) \cdot \sin(2\theta)} \quad (\text{III-4})$$

$$K = \frac{I_{\text{cal}}}{I_{\text{obs}}} \quad (\text{III-5})$$

A chaque intensité observée I_{obs} , on attribue une erreur absolue ΔI_{obs} qui est la somme de l'erreur statistique et de celle appréciée sur le bruit de fond continu ; l'erreur relative observée étant notée $\frac{\Delta I}{I}$ obs.

Le meilleur accord à considérer est celui qui conduit à un facteur de confiance R (facteur de véracité) n'excédant pas 10% dans une situation très défavorable pour l'ensemble des raies observées (de 15 à 20 raies par diagramme). Le facteur de confiance s'écrit :

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}|}{\sum |I_{\text{obs}}|} \quad (\text{III-6})$$

Pour chaque réflexion on définit une erreur relative calculée notée $(\Delta I/I)_{\text{cal}}$.

b) Aspect expérimental : le multicompteur [ROU-1986]

Les expériences de diffraction des neutrons ont été réalisées sur le détecteur "P.S.D." (Position-Sensitive-Detector) installé au réacteur "Siloé" du Centre d'Etude

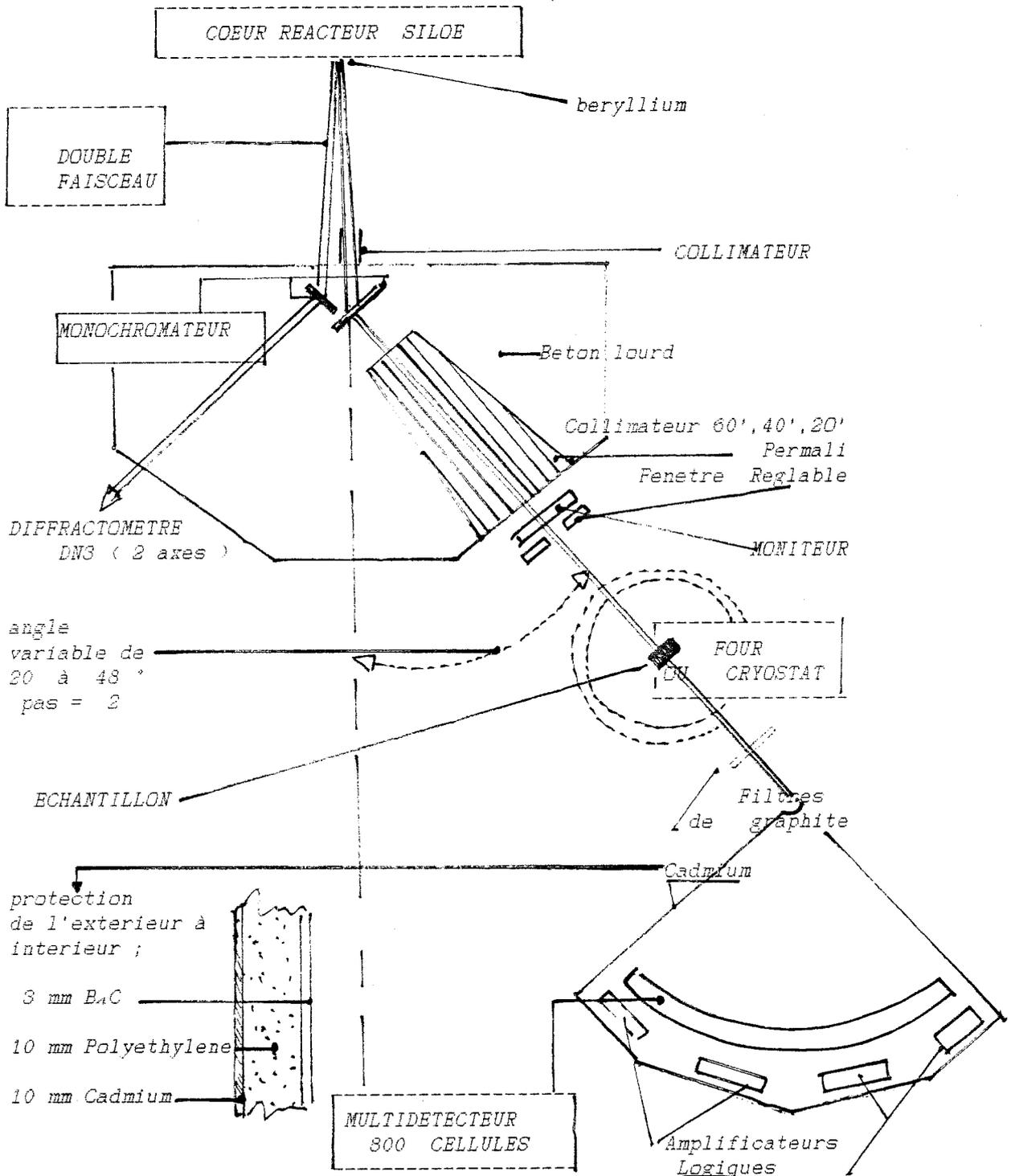


Figure (III-1) : Principe de l'appareillage de diffraction des neutrons et du détecteur "P.S.D." au réacteur Siloé [ROU-1986].

Nucléaire de Grenoble. Dans cette installation, utilisée pour des échantillons polycristallins, le faisceau diffracté est recueilli par 800 canaux disposés circulairement et couvrant une zone angulaire de 80° environ soit 40° en theta de Bragg (fig.III-1). La résolution angulaire de cet appareil est de 20 points par degré d'angle de Bragg ($2\theta_B$). Les mesures ont été effectuées sur un échantillon de TbIG constitué de poudres monocristallines contenues dans un porte-échantillon en vanadium (diamètre = 8mm) en utilisant un faisceau de neutrons monochromatique ayant $2,49 \text{ \AA}$ pour longueur d'onde.

Dans un premier temps, l'utilisation d'un appareillage cryogénique assurant d'une bonne stabilité thermique ($\Delta T/T = 5\%$ à 1% pour des températures comprises entre 2 K et 200 K) nous a permis d'enregistrer plusieurs diagrammes (une dizaine) dans la zone de température 4,2 K - 300 K. De plus, des précautions ont été prises afin d'éviter la contamination des diagrammes par des raies parasites dues aux réflexions sur les parois du cryostat.

Dans un deuxième temps, l'utilisation d'un four construit par D. FRUCHART, nous a permis d'obtenir des diagrammes de neutrons à des températures comprises entre 300 et 650K avec une stabilité thermique de (± 5 K). Des précautions ont été prises afin de réduire la contamination des diagrammes obtenus par des raies associées à la réflexion de l'harmonique $\frac{\lambda}{2}$ (filtres en graphique) et qui sont non négligeables aux faibles angles.

Finalement la détection des neutrons par la technique du détecteur "P.S.D." nous a assuré lors de ces deux séries d'expériences d'une grande stabilité temporelle (1%) avec des temps d'exposition de plusieurs heures (dix heures environ).

c) Expérience préliminaire à 614 K

Nous avons enregistré un diagramme de diffraction des neutrons à une température (614K) supérieure à la température de Néel ($T_N = 550 \pm 10$ K) des ferrites grenat de terre rare afin de déterminer l'intensité nucléaire I_N de TbIG (fig.III-2a). Ce diagramme "test" nous a permis de vérifier tout d'abord la structure cristallographique cubique de groupe d'espace Ia $\bar{3}$ d des grenats dont la règle d'extinction générale pour toutes les réflexions nucléaires observées (hkl) est $h+k+l = 2n$, avec $a = 12,47 \pm 0,004 \text{ \AA}$ comme paramètre de maille. Nous tenons compte des vibrations des atomes des différents sites dans TbIG en attribuant aux atomes d'un site le même facteur de température B. Pour les atomes de fer des sites tétraédrique (24d) et octaédrique (16a), nous supposons qu'ils ont un paramètre de vibration thermique identique [TCH-1970a, TCH-1970b, TCH-1970c] : $B_h(0) = 0,88$; $B_d(\text{Fe}) = B_a(\text{Fe}) = 0,82$; $B_c(\text{Tb}) = 0,81$.

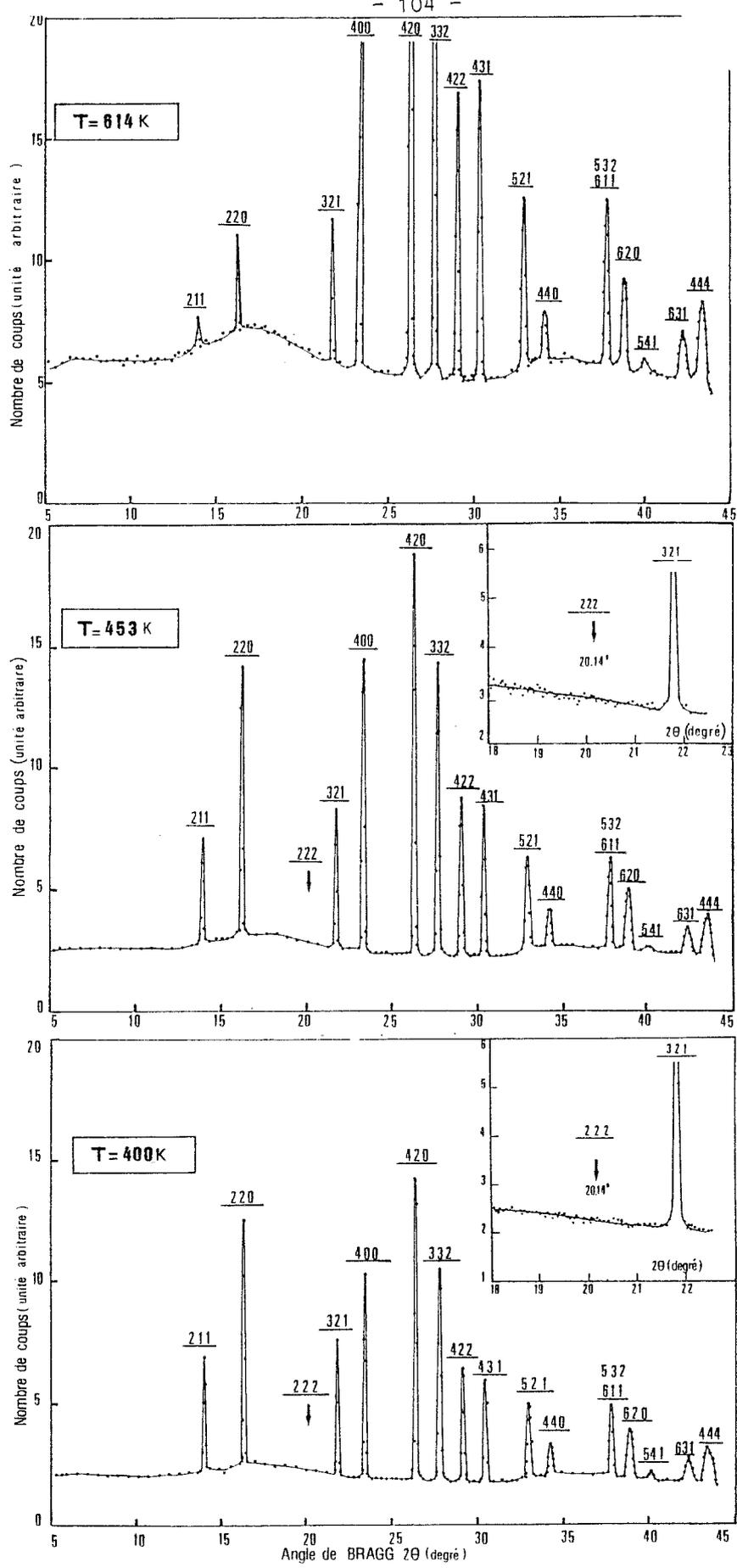


Figure (III-2) - Comparaison des diagrammes de neutrons de $Tb_3Fe_5O_{12}$ à 614, 453 et 400K.

Pour la détermination de l'intensité calculée des raies nucléaires nous utilisons pour tous les diagrammes de neutrons les longueurs de Fermi suivantes [BAC-1969b, BAC-1972] : $b(\text{Fe}) = 0,95$; $b(\text{Tb}) = 0,76$; $b(0) = 0,580$ (en 10^{-12} cm/atome).

Le programme d'affinement par moindres carrés utilisé [BUS-1962] nous permet de déterminer le nombre de cycles d'affinement, et de choisir pour chacun d'entre eux, les variables qu'il faut affiner avec un nombre suffisant d'itérations. Tous ces calculs d'affinement n'ont pu se faire que grâce à l'utilisation de l'ordinateur du Laboratoire de Calcul de l'Institut des Sciences Nucléaires du C.N.R.S de Grenoble.

Dans la structure cristallographique des grenats de groupe d'espace $Ia\bar{3}d$, seuls les atomes d'oxygène sont en positions générales $(96h(1) x,y,z)$. L'affinement de ces positions dans TbIG a été fait par TCHEOU [TCH-1972] sur un échantillon élaboré à partir de poudres et pour un enregistrement de neutrons à 693K. Le meilleur accord (facteur de véracité 4,5%) est obtenu pour les valeurs suivantes des paramètres : $x = -0,0279$; $y = 0,0555$; $z = 0,1505$. A partir de ces paramètres, on s'est proposé donc d'affiner les variables dans l'ordre suivant : facteur d'échelle K ; facteur de température B ; paramètres x,y,z de l'oxygène. La comparaison des intensités calculées et observées aux neutrons à 614K a permis la détermination de la constante de normalisation : $K = 0,42 \pm 0,02$ avec un facteur de véracité de 10,8%. On constate que les intensités observées des réflexions (400) et (420) sont faibles par rapport aux intensités calculées correspondantes.

En affinant sur les douze premières raies du spectre (c'est à dire en ne tenant pas compte des réflexions (541), (631) et (444) associées au domaine $2\theta > 40^\circ$), la précision sur la constante de normalisation reste de l'ordre 5% bien que le facteur de véracité soit de 9,8% ce qui ne constitue pas une amélioration significative. L'affinement des paramètres de température modifie très peu la valeur des intensités observées par exemple lorsque $B_o(\text{Tb})$ change de 0,80 à 0,30.

En conclusion, toute tentative d'affinement des paramètres x,y,z de l'oxygène s'étant avérée négative, nous avons préféré conserver ceux préalablement établis par TCHEOU [TCH-1972] puisqu'ils conduisent à un accord (4,5%) meilleur que le notre (à notre connaissance, ces paramètres n'ont jamais été déterminés par rayons X ; la fiche A.S.T.M. de TbIG n'existant pas). Enfin, il est utile de préciser que l'échantillon de TbIG utilisé est constitué d'une poudre monocristalline de bonne qualité ; celle-ci peut conduire éventuellement à des phénomènes d'extinction étudiés dans le détail par BONNET [BON-1976] dans le cas du YIG. En effet, la présence de mosaïques engendre une

diffusion incohérente du rayonnement incident et les valeurs des intensités observées des réflexions fortement nucléaires sont plus faibles que celles des intensités calculées correspondantes.

III-3 - STRUCTURE MAGNETIQUE A HAUTE TEMPERATURE

Nous avons enregistré deux diagrammes de diffraction neutronique à des températures inférieures à la température de Néel (T_N) et supérieures à la température ambiante : 400K et 453K (fig. III-2b,c). Une intensité magnétique I_M se superpose à l'intensité nucléaire I_N : nous avons donc $I = I_N + I_M$. Sur ces diagrammes aucune raie nouvelle n'apparaît et l'on a indexé l'ensemble des réflexions (hkl) observées dans la maille chimique. La règle d'extinction générale étant toujours $h+k+l = 2n$, le vecteur d'onde qui caractérise le réseau magnétique est donc nul : $\vec{k} = [000]$. De plus, la translation $\vec{t} = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ étant une translation primitive du réseau magnétique, on associe au réseau cristallographique centré (I) un réseau magnétique également centré (I).

Pour décrire la structure magnétique de $Tb_3Fe_5O_{12}$, on utilise les modes magnétiques adaptés à la symétrie paramagnétique du groupe d'espace $Ia3d-(0_h^{10})$ avec $\vec{k} = [000]$. Pour cela nous devons donc exprimer le facteur de structure magnétique des trois sites magnétiques ($Fe^{3+}(16a)$, $Fe^{3+}(24d)$, $R^{3+}(24c)$) en fonction des quatre combinaisons linéaires de spin \vec{F} , \vec{G} , \vec{C} , \vec{A} qui forment la base des représentations irréductibles du groupe d'espace $Ia3d-(0_h^{10})$ (chapitre II, §II-3). Ainsi donc, on pourra choisir la "bonne" représentation irréductible qui autorise le ferrimagnétisme observé à 400 et 453K.

III-3-1 - Expression des facteurs de structures magnétiques

Nous présentons successivement les expressions des facteurs de structures magnétique des trois sites magnétiques. Les réflexions (hkl) qui apparaissent sur les diagrammes de neutrons sont de deux types suivant la parité des indices h, k, l :

- . (h = impair ; k = impair ; l = pair) et permutation circulaire des indices h, k, l.
- . (h = pair ; k = pair ; l = pair)

Par conséquent, on aura pour un site magnétique donné des expressions différentes du facteur de structure magnétique associées aux deux types de réflexions.

a) Le facteur de structure magnétique du site octaédrique

Il se présente sous la forme générale suivante :

$$\begin{aligned} \vec{F}_M^{(a)}(hkl) = & (\vec{S}_1 + (i)^{-2h} \cdot \vec{S}_2 + (i)^{-2k} \cdot \vec{S}_3 + (i)^{-2l} \cdot \vec{S}_4) \\ & + (-1)^{h+k+l/2} \cdot (\vec{S}_5 + (i)^{-2h} \cdot \vec{S}_6 + (i)^{-2k} \cdot \vec{S}_7 + (i)^{-2l} \cdot \vec{S}_8) \end{aligned} \quad (\text{III-7a})$$

. Cas d'une réflexion (h = impair ; k = impair ; l = pair)

$$\vec{F}_M^{(a)}(h = \text{impair} ; k = \text{impair} ; l = \text{pair}) = \vec{A} + (-1)^{h+k+l/2} \cdot \vec{A} \quad (\text{III-7b}).$$

Par permutation circulaire des indices h,k,l, on obtient les relations suivantes :

$$\vec{F}_M^{(a)}(h = \text{pair} ; k = \text{impair} ; l = \text{impair}) = \vec{C} + (-1)^{h+k+l/2} \cdot \vec{C} \quad (\text{III-7c})$$

$$\vec{F}_M^{(a)}(h = \text{impair} ; k = \text{pair} ; l = \text{impair}) = \vec{G} + (-1)^{h+k+l/2} \cdot \vec{G} \quad (\text{III-7d})$$

. Cas d'une réflexion (h = pair ; k = pair ; l = pair)

$$\vec{F}_M^{(a)}(h = \text{pair} ; k = \text{pair} ; l = \text{pair}) = \vec{F} + (-1)^{h+k+l/2} \cdot \vec{F} \quad (\text{III-7e})$$

b) Le facteur de structure magnétique du site tétraédrique

Il se présente sous la forme générale suivante :

$$\begin{aligned} \vec{F}_M^{(d)}(hkl) = & \exp(+2\pi i h u) \cdot [(i)^{+(h+1)} \cdot \vec{S}_1 + (i)^{-1} \cdot \vec{S}_4] \\ & + \exp(-2\pi i h u) \cdot [(i)^{-(h+1)} \cdot \vec{S}_7 + (i)^{+1} \cdot \vec{S}_{10}] \\ & + \exp(+2\pi i k u) \cdot [(i)^{+(h+k)} \cdot \vec{S}_2 + (i)^{-h} \cdot \vec{S}_5] \\ & + \exp(-2\pi i k u) \cdot [(i)^{-(h+k)} \cdot \vec{S}_8 + (i)^{+h} \cdot \vec{S}_{11}] \\ & + \exp(+2\pi i l u) \cdot [(i)^{+(k+1)} \cdot \vec{S}_3 + (i)^{-k} \cdot \vec{S}_6] \\ & + \exp(-2\pi i l u) \cdot [(i)^{-(k+1)} \cdot \vec{S}_9 + (i)^{+k} \cdot \vec{S}_{12}] \end{aligned} \quad (\text{III-8a})$$

avec $u = 1/8$

. Cas d'une réflexion (h = impair ; k = impair ; l = pair)

$$\begin{aligned} \vec{F}_M^{(d)} (h = \text{impair} ; k = \text{impair} ; l = \text{pair}) &= (i)^{+1} \cdot [-(\cos 2\pi hu) \cdot \vec{G}_1 + i \cdot (\sin 2\pi hu) \cdot \vec{C}_1] \\ &+ (i)^{+h} \cdot [-(\cos 2\pi ku) \cdot \vec{C}_2 + i \cdot (\sin 2\pi ku) \cdot \vec{G}_2] \quad (\text{III-8b}) \\ &+ (i)^{+k} \cdot [(\cos 2\pi lu) \cdot \vec{A}_3 - i \cdot (\sin 2\pi lu) \cdot \vec{F}_3] \end{aligned}$$

Pour les réflexions (h = pair ; k = impair ; l = impair) et (h = impair ; k = pair ; l = impair), le facteur de structure magnétique $\vec{F}_M^{(d)}(hkl)$ s'obtient à partir de la relation (III-8b) par permutation circulaire des indices h,k,l et 1,2,3.

. Cas d'une réflexion (h = pair ; k = pair ; l = pair)

$$\begin{aligned} \vec{F}_M^{(d)} (h = \text{pair} ; k = \text{pair} ; l = \text{pair}) &= (i)^{+1} \cdot [-(\cos 2\pi hu) \cdot \vec{F}_1 + i \cdot (\sin 2\pi hu) \cdot \vec{A}_1] \\ &+ (i)^{+h} \cdot [(\cos 2\pi ku) \cdot \vec{F}_2 - i \cdot (\sin 2\pi ku) \cdot \vec{A}_2] \quad (\text{III-8c}) \\ &+ (i)^{+k} \cdot [(\cos 2\pi lu) \cdot \vec{F}_3 - i \cdot (\sin 2\pi lu) \cdot \vec{A}_3] \end{aligned}$$

c) Le facteur de structure magnétique du site dodécaédrique

Il se présente sous la forme générale suivante :

$$\begin{aligned} \vec{F}_M^{(c)}(hkl) &= \exp(+2\pi i hu) \cdot [(i)^{+1} \cdot \vec{S}_1 + (i)^{+(h-1)} \cdot \vec{S}_4] \\ &+ \exp(-2\pi i hu) \cdot [(i)^{-1} \cdot \vec{S}_7 + (i)^{-(h-1)} \cdot \vec{S}_{10}] \\ &+ \exp(+2\pi i ku) \cdot [(i)^{+h} \cdot \vec{S}_2 + (i)^{+(k-h)} \cdot \vec{S}_5] \\ &+ \exp(-2\pi i ku) \cdot [(i)^{-h} \cdot \vec{S}_8 + (i)^{-(k-h)} \cdot \vec{S}_{11}] \quad (\text{III-9a}) \\ &+ \exp(+2\pi i lu) \cdot [(i)^{+k} \cdot \vec{S}_3 + (i)^{+(l-k)} \cdot \vec{S}_6] \\ &+ \exp(-2\pi i lu) \cdot [(i)^{-k} \cdot \vec{S}_9 + (i)^{-(l-k)} \cdot \vec{S}_{12}] \end{aligned}$$

avec $u = 1/8$.

. Cas d'une réflexion (h = impair ; k = impair ; l = pair)

$$\begin{aligned} \vec{F}_M^{(c)} (h = \text{impair} ; k = \text{impair} ; l = \text{pair}) &= (i)^{+1} \cdot [(\cos 2\pi hu) \cdot \vec{G}_1 + i \cdot (\sin 2\pi hu) \cdot \vec{C}_1] \\ &+ (i)^{+h} \cdot [(\cos 2\pi ku) \cdot \vec{C}_2 + i \cdot (\sin 2\pi ku) \cdot \vec{G}_2] \quad (\text{III-9b}) \\ &+ (i)^{+k} \cdot [(\cos 2\pi lu) \cdot \vec{A}_3 + i \cdot (\sin 2\pi lu) \cdot \vec{F}_3] \end{aligned}$$

Pour les réflexions (h = pair ; k = impair ; l = impair) et (h = impair ; k = pair ; l = impair), le facteur de structure magnétique $\vec{F}_M^{(c)}(hkl)$ s'obtient à partir de la relation (III-9b) par permutation circulaire des indices h,k,l et 1,2,3.

. Cas d'une réflexion (h = pair ; k = pair ; l = pair)

$$\begin{aligned} \vec{F}_M^{(c)} \quad (h = \text{pair} ; k = \text{pair} ; l = \text{pair}) &= (i)^{+l} \cdot [+(\cos 2\pi hu) \cdot \vec{F}_1 + i \cdot (\sin 2\pi hu) \cdot \vec{A}_1] \\ &+ (i)^{+h} \cdot [(\cos 2\pi ku) \cdot \vec{F}_2 + i \cdot (\sin 2\pi ku) \cdot \vec{A}_2] \\ &+ (i)^{+k} \cdot [(\cos 2\pi lu) \cdot \vec{F}_3 - i \cdot (\sin 2\pi lu) \cdot \vec{A}_3] \end{aligned} \quad (\text{III-9c})$$

III-3-2 - Justification expérimentale du choix de la représentation irréductible

$\Gamma_{4g}(T_{1g})$ de $Ia3d-(O_h^{10})$ avec $\vec{k} = [000]$

Nous ayons montré au chapitre II (§II-3) que la représentation irréductible à trois dimensions $\Gamma_{4g}(T_{1g})$ était celle qui pouvait rendre compte de l'arrangement ferrimagnétique colinéaire ou non colinéaire entre les trois espèces d'ions magnétiques. A présent, on se propose de montrer que ce choix est justifié expérimentalement par l'absence sur les diagrammes (fig. III-2 b,c) de la raie de surstructure (222)* ($r(321) = 2,5\%$, r est défini au paragraphe III-4-1), interdite par le groupe nucléaire $Ia3d-(O_h^{10})$. Les facteurs de structure magnétique associés à cette raie de surstructure s'écrivent :

$$\begin{aligned} \cdot \vec{F}_M^{(a)}(222)^* &= \vec{F} - \vec{F}' \\ \cdot \vec{F}_M^{(d)}(222)^* &= + i \cdot (\vec{A}_1 + \vec{A}_2 + \vec{A}_3) \\ \cdot \vec{F}_M^{(e)}(222)^* &= - i \cdot (\vec{A}_1 + \vec{A}_2 + \vec{A}_3) \end{aligned} \quad (\text{III-10})$$

Tout d'abord, la nullité de l'intensité magnétique de cette raie de surstructure (222)* nous indique que l'opération $I = (\bar{1} | 000)$ est un centre et non un anti-centre d'inversion pour les ions de terres rares $Tb^{3+}(24c)$ et les ions de fer $Fe^{3+}(24d)$: les spins \vec{S}_j et \vec{S}_{j+6} sont couplés ferromagnétiquement. Cette propriété remarquable rend nuls tous les vecteurs de base \vec{A}_j et \vec{C}_j . En effet, ces derniers définissent les parties imaginaires des facteurs de structures magnétiques des sites tétraédriques (relation III-8) et dodécaédriques (relation III-9) dans lesquels seuls les vecteurs de base \vec{F}_j et \vec{G}_j interviendront.

Par conséquent, il apparaît clairement que seules les représentations paires (Γ_{jg} ; $j = 1, \dots, 5$) pourront être utilisées. D'autre part, pour les ions de fer du site octaédrique $Fe^{3+}(16a)$, l'absence de la raie de surstructure (222)* conduit à l'égalité $\vec{F} = \vec{F}'$: cette configuration ferromagnétique n'est possible qu'à l'intérieur de la représentation irréductible $\Gamma_{4g}(T_{1g})$ du groupe d'espace $Ia3d-(O_h^{10})$.

En conclusion, conformément aux prédictions de la théorie des groupes (Chapitre II, §II-3), la représentation $\Gamma_{4g}(T_{1g})$ est la seule représentation irréductible de $Ia3d-(O_h^{10})$ avec $\vec{k} = [000]$ susceptible d'interpréter la structure ferrimagnétique de $Tb_3Fe_5O_{12}$ qui apparaît dès la température de Néel.

III-3-3 - Résultats d'affinement de la structure ferrimagnétique de $Tb_3Fe_5O_{12}$ et discussion

La structure ferrimagnétique de Néel qui caractérise le couplage isotrope $Fe^{3+}(16a) - Fe^{3+}(24d) - Tb^{3+}(24c)$ dans le composé $Tb_3Fe_5O_{12}$ est décrit par les modes magnétiques $\vec{F}^{(a)}$, $\vec{F}'^{(a)}$, $\vec{F}_j^{(d)}$ et $\vec{F}_j^{(c)}$ ($j = 1,2,3$) de la représentation irréductible T_{1g} (Chapitre II, tableaux (II-10 a, 14 a et 18). Au cours de l'affinement, nous avons constaté que les moments des trois sites magnétiques dépendent du choix des facteurs de forme introduits : par exemple, des variations importantes des moments magnétiques peuvent conduire à des aimantations calculées très imprécises sans pour autant influencer le facteur de confiance et réciproquement. Pour cela, nous avons utilisé les facteurs de forme des ions Fe^{3+} :

. théoriques, de WATSON et FREEMAN [WAT-1961], calculés à partir du modèle de l'ion libre : $f_a(Fe^{3+}) = f_d(Fe^{3+})$

. expérimentaux, de BONNET [BON-1976] déterminés dans YIG par neutrons polarisés : $f_a(Fe^{3+}) > f_d(Fe^{3+})$; celui de GUILLOT et al [GUI-1983] déterminés par diffraction neutronique sur une poudre monocristalline de HoIG : $f_a(Fe^{3+}) < f_d(Fe^{3+})$. Le facteur de forme de l'ion libre Tb^{3+} est celui calculé par BLUME et al [BLU-1962] (les effets de champ cristallin importants aux basses températures ne sont pas pris en compte).

En utilisant pour les ions fer, les facteurs de forme magnétiques déterminés expérimentalement, nous avons remarqué que des raies à forte contribution magnétique telles que (211) et (220) ont des intensités calculées faibles comparées aux intensités observées. De plus, si l'on compare les moments magnétiques obtenues à la température ambiante avec ceux déterminés par diffraction neutronique d'une part et ceux issus du magnétisme d'autre part, on constate que l'on ne peut atteindre une grande précision (tableau III-1). Les valeurs proposées par BONNET [BON-1976] semblent discutables puisqu'à 4,2 K, m_a et m_d sont respectivement égaux à 4,01 et 4,26 μ_B , résultats inférieurs au moment à saturation absolue (5 μ_B) de l'état 6S .

	Auteurs	$m_a (\mu_B)$	$m_d (\mu_B)$	$m_{Tb} (\mu_B)$
Neutrons	nos résultats	4,32	4,19	1,16
	TCHEOU [TCH-1972]	4,66	4,24	1,04
	BONNET [BON-1976]	3,73	3,57	1,15
Magnétisme	PAUTHENET [PAU-1958]	YIG:4,72	4,34	1,06
	GONANO et al [GON-1967]	YIG:4,50	4,26	-

Tableau (III-1) - Comparaison des moments magnétiques à la température ambiante

Par conséquent, nous adoptons pour les ions de fer octaédriques et tétraédriques les facteurs de forme théoriques de WATSON et FREEMAN [WAT-1961] et les moments magnétiques déterminés par GONANO et al [GON-1967] par résonance magnétique nucléaire dans YIG puisqu'ils s'interprètent parfaitement dans l'approximation du champ moléculaire par une fonction de Brillouin. Désormais, on affinera sur le moment magnétique du terbium, $m_c(Tb^{3+})$, pour toutes les températures. Nous avons reporté sur les tableaux (III-2) et (III-3) la comparaison des intensités calculées et observées aux neutrons à 400 et 453 K.

. A 400 K, la valeur du moment magnétique pour un ion Tb^{3+} est :
 $m_c = (0,60 \pm 0,10) \mu_B$ avec un facteur de véracité variant de 11,6 à 8,6 % pour un affinement des douze premières raies. L'aimantation calculée pour deux formules $Tb_3Fe_5O_{12}$, $M_{cal} = 2,02 \mu_B \cdot mole^{-1}$ est en accord avec celle obtenue expérimentalement par mesures magnétiques à 387 K par PAUTHENET [PAU-1958] : $M_{exp} = 1,50 \mu_B \cdot mole^{-1}$.

. A 453 K, la valeur du moment magnétique pour un ion Tb^{3+} est :
 $m_c = (0,50 \pm 0,10) \mu_B$ avec un facteur de véracité variant de 11,8 à 9,3 % pour un affinement des douze premières raies. L'aimantation calculée $M_{calc.} = 1,99 \mu_B \cdot mole^{-1}$ est en accord avec celle mesurée à 451 K par PAUTHENET [PAU-1958] : $M_{exp} = 1,52 \mu_B \cdot mole^{-1}$.

En conclusion : l'analyse des diagrammes de neutrons à haute température nous a permis de déterminer la structure magnétique colinéaire de $Tb_3Fe_5O_{12}$. Elle caractérise le ferrimagnétisme isotrope de Néel et appartient à la seule représentation irréductible $\Gamma_{4g}(T_{1g})$ du groupe d'espace $Ia3d-(O_h^{10})$ avec $\vec{k} = [000]$.

(hkl)	I _{cal}	I _{obs}	(ΔI/I) _{cal} %	(ΔI/I) _{obs} %
211	926,8	927,3	0	18
220	3122,6	2446,5	27	11
222 ^x	0,0	N.obs		
321	2154,4	2221,0	3	17
400	5997,4	5069,5	18	8
420	13546,2	12007,0	13	5
332	9161,3	9284,8	1	7
422	5185,8	5935,8	13	8
431	6153,3	6734,7	9	10
521	5279,0	5857,0	10	12
440	2608,1	2074,5	26	13
532	9217,1	9792,1	6	13
611				
620	6503,7	5601,0	16	7
541	524,0	796,3	34	60
631	2804,8	3425,1	18	23
444	9112,5	6943,4	31	16
$m_C = (0,50 \pm 0,10) \mu_B$ avec $R = 11,8\%$ $M_{cal} = 1,99 \mu_B \cdot \text{Mole}^{-1}$ $M_{exp} = 1,52 \mu_B \cdot \text{Mole}^{-1}$ à 451 K [PAU-1958]				

Tableau (III-3) : Comparaison des intensités calculées et observées aux neutrons à 453 K.

(hkl)	I _{cal}	I _{obs}	(ΔI/I) _{cal} %	(ΔI/I) _{obs} %
211	1141,2	1152,4	1	13
220	3472,5	2762,7	26	12
222 ^x	0,0	N.obs		
321	2511,0	2785,5	10	10
400	6026,9	5112,0	18	10
420	13781,2	12526,0	10	7
332	9350,1	9435,6	1	10
422	5252,7	5884,0	11	14
431	6179,2	6308,4	2	11
521	5531,3	5854,8	6	10
440	2795,6	2408,6	16	12
532	9562,8	9874,2	3	10
611				
620	6860,0	5908,2	16	17
541	527,5	821,4	37	50
631	3014,2	4128,6	27	26
444	9368,5	7284,6	29	15
$m_C = (0,60 \pm 0,10) \mu_B$ avec $R = 11,6\%$ $M_{cal} = 2,02 \mu_B \cdot \text{Mole}^{-1}$ $M_{exp} = 1,50 \mu_B \cdot \text{Mole}^{-1}$ à 387 K [PAU-1958]				

Tableau (III-2) : Comparaison des intensités calculées et observées aux neutrons à 400 K.

III-4 - ANALYSE DES DIAGRAMMES DE NEUTRONS A BASSE TEMPERATURE

Nous avons effectué une série de diagrammes de neutrons à des températures inférieures à la température ambiante : 4,2 ; 54 ; 68 ; 80 ; 109 ; (127±5) ; 160 ; 208 ; (244±10) et 283 K. A basse température, apparaissent des raies magnétiques pures dites de surstructure, soient : $I = I_M (hkl)^*$. Ces réflexions mettent en évidence un ordre magnétique distinct de celui que nous avons rencontré à haute température.

Nous présentons l'analyse détaillée de ces diagrammes de neutrons afin de justifier expérimentalement que la représentation irréductible $\Gamma_{4g} (T_{1g})$ de $Ia3d-(O_h^{10})$ avec $\vec{k} = [000]$ est capable de rendre compte de l'ordre non colinéaire des moments magnétiques de terbium qui apparaît à basse température.

a) Présence et absence des raies de surstructure

Nous avons reporté sur les figures (III-3,4,5,6 et 7) tous les diagrammes de neutrons réalisés entre 4,2 et 300 K. La comparaison des diagrammes à 283, (244±10) et 4,2 K (fig III-3) met en évidence à très basse température (4,2 K) la présence de raies nouvelles $(hkl)^*$ interdites par le groupe nucléaire $Ia3d-(O_h^{10})$ de $Tb_3Fe_5O_{12}$: $(110)^*$; $(310)^*$; $(411, 330)^*$ et $(530,433)^*$. Nous verrons qu'elles apparaissent aux températures inférieures à 130 K. Nous constatons d'autre part l'absence de raies de surstructure particulières : $(222)^*$, $(200)^*$ et $(600,442)^*$. Toutes ces raies de surstructure conservent la maille chimique et vérifient la règle d'extinction générale bien connue : $h^* + k^* + l^* = 2n$. Par conséquent, le vecteur d'onde qui caractérise le réseau magnétique constitué par un ordre non colinéaire des moments de terbium est nul.

remarque - La non observation d'une réflexion est bien évidemment liée à la sensibilité expérimentale que nous représenterons par le rapport $r(hkl)$ égal à l'épaisseur du bruit de fond continu moyen sur le nombre de coups, associé à une raie de référence (hkl) , pour s'affranchir de la correction de Lorentz. C'est ainsi que pour les réflexions (110) et $(200)^*$ la raie (211) est choisie comme référence, alors que pour la réflexion $(222)^*$, il s'agit de la raie (321) . Il est important de noter que la difficulté vient du fait que le bruit de fond continu est fonction non seulement de la statistique (moniteur) mais aussi de la température. Il devient donc hasardeux de définir une sensibilité unique pour l'ensemble des spectres.

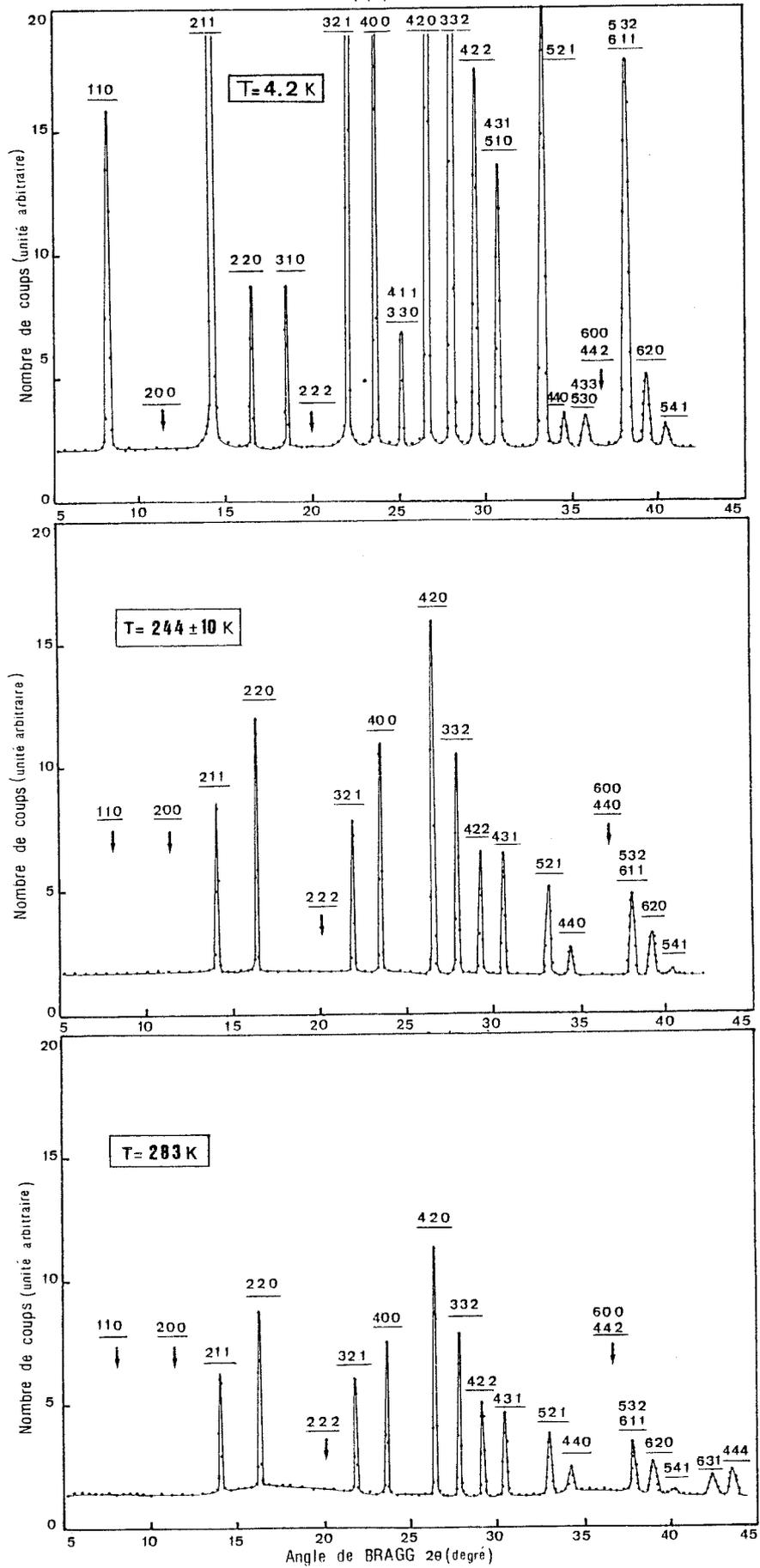


Figure (III-3) - Comparaison des diagrammes de neutrons de $Tb_3Fe_5O_{12}$ à 283, (244 ± 10) et 4,2 K.

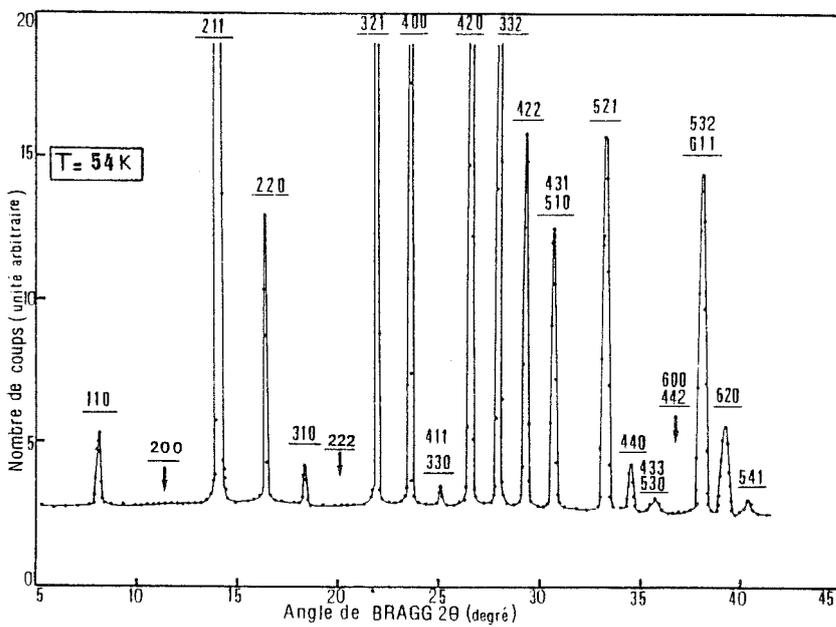
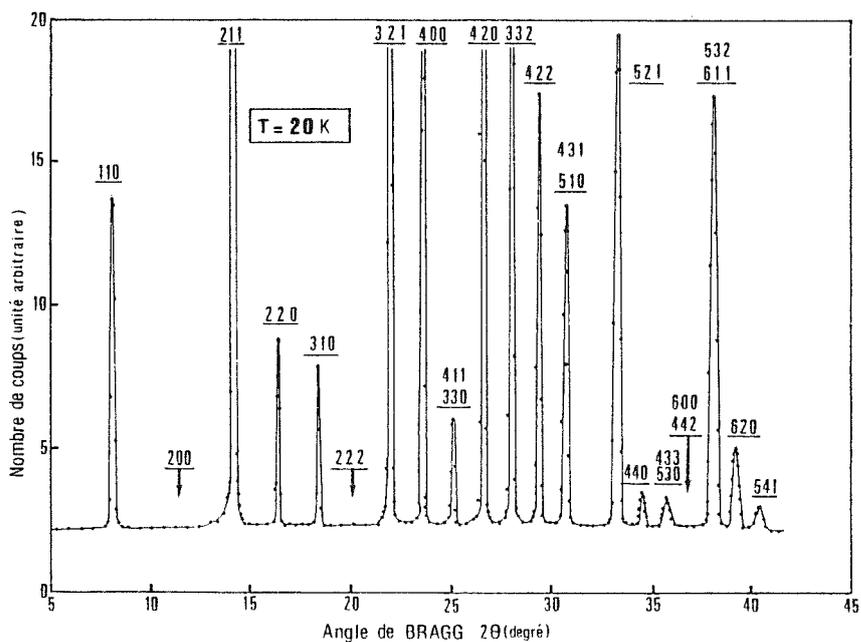


Figure (III-4) - Comparaison des diagrammes de neutrons de $Tb_3Fe_5O_{12}$ à 20 et 54 K.

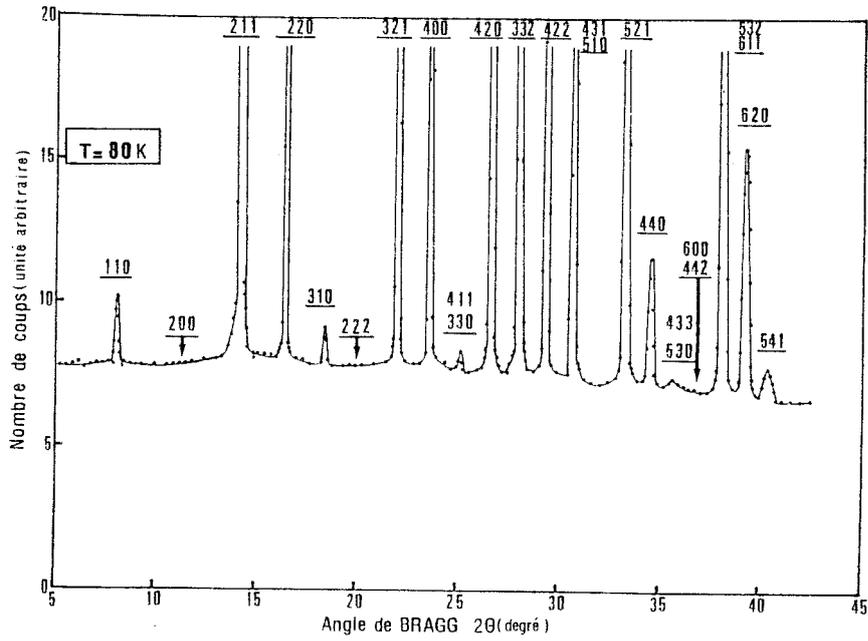
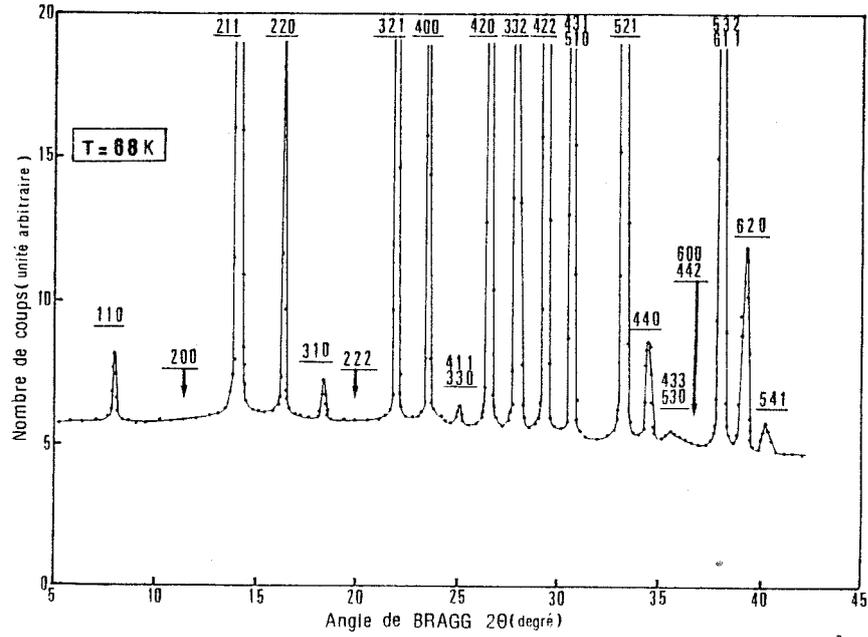


Figure (III-5) - Comparaison des diagrammes de neutrons de $Tb_3Fe_5O_{12}$ à 68 et 80 K.

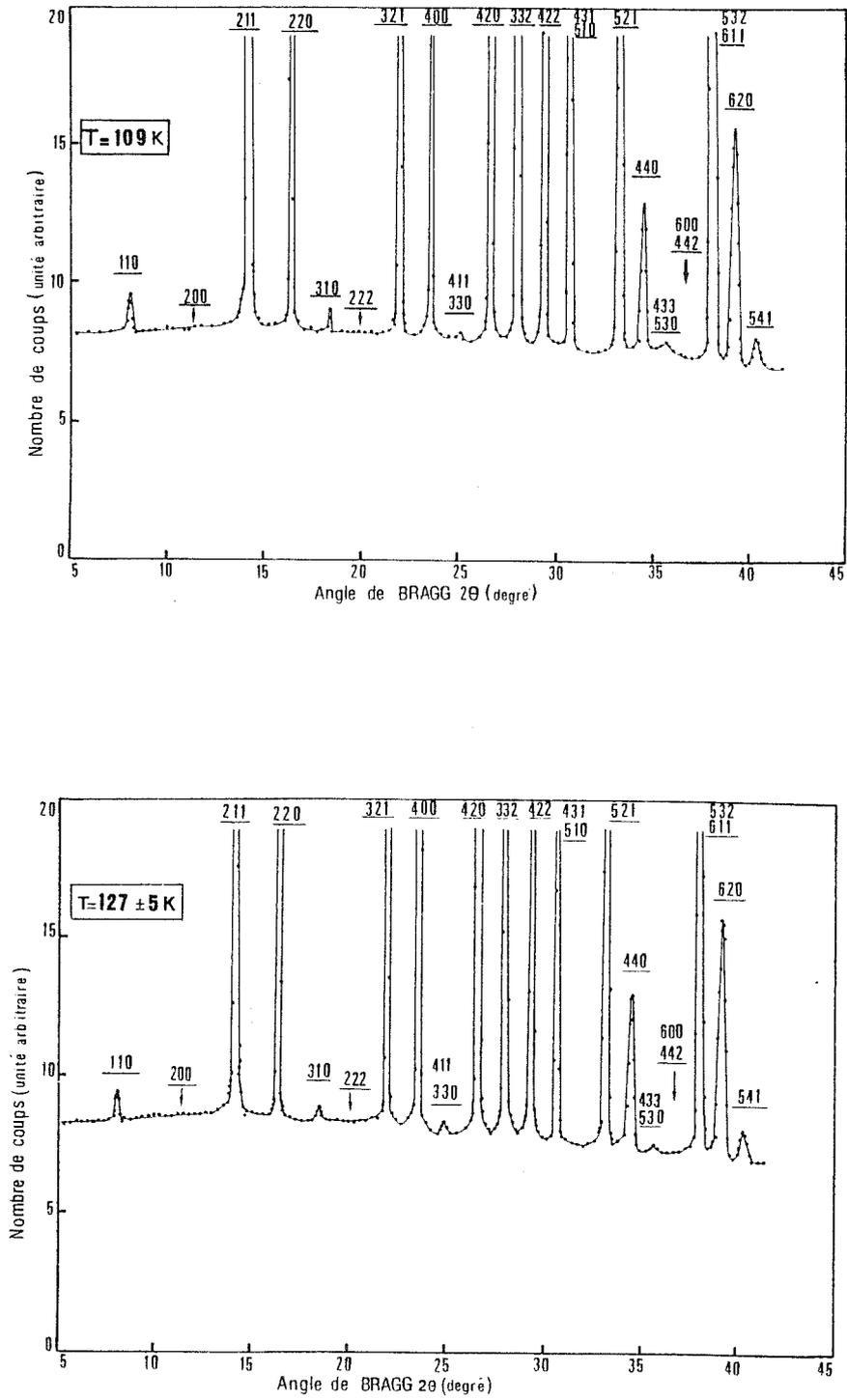


Figure (III-6) - Comparaison des diagrammes de neutrons de $Tb_3Fe_5O_{12}$ à 109 et $(127 \pm 5)\text{ K}$.

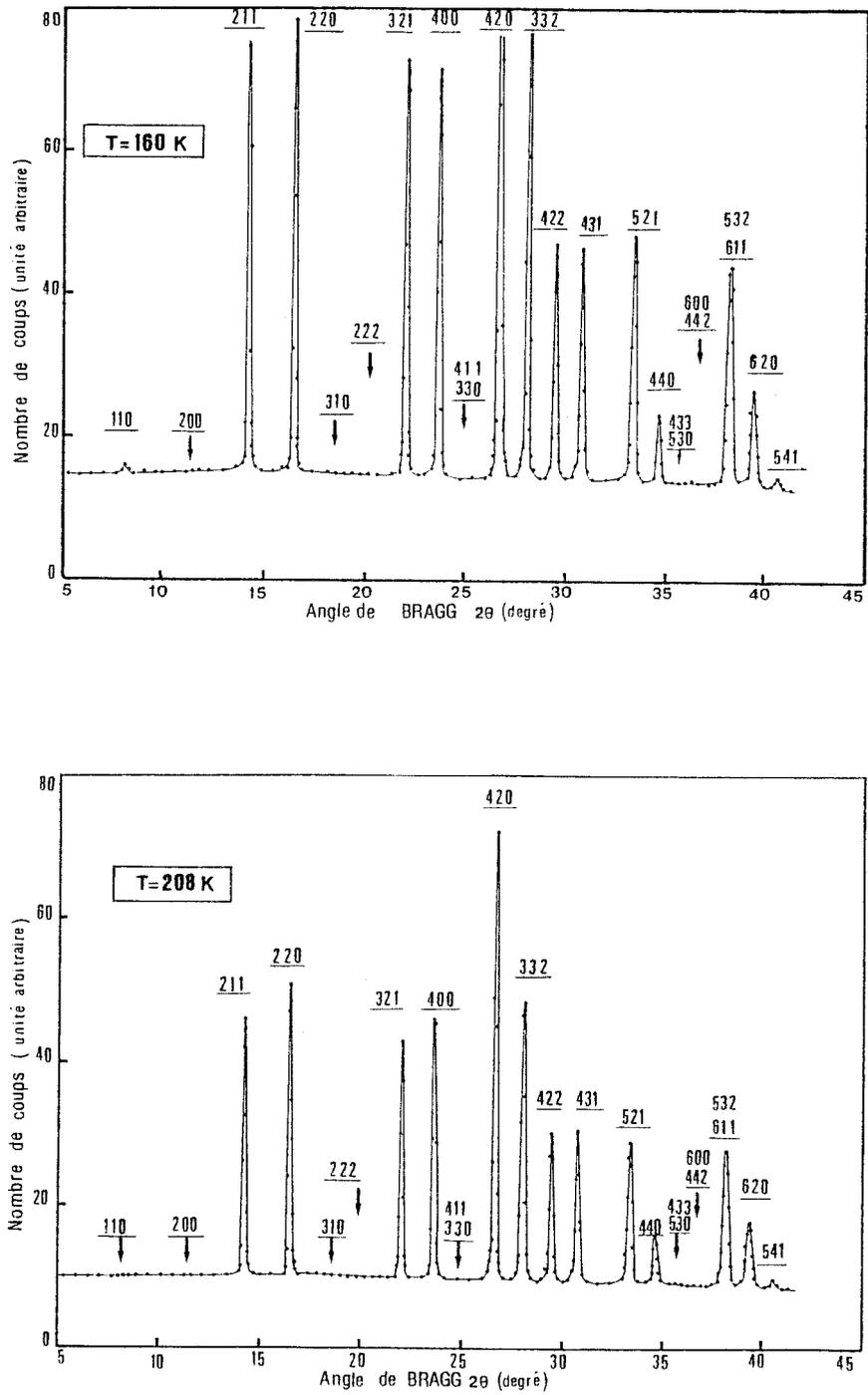


Figure (III-7) - Comparaison des diagrammes de neutrons de $Tb_3Fe_5O_{12}$ à 160 et 208 K.

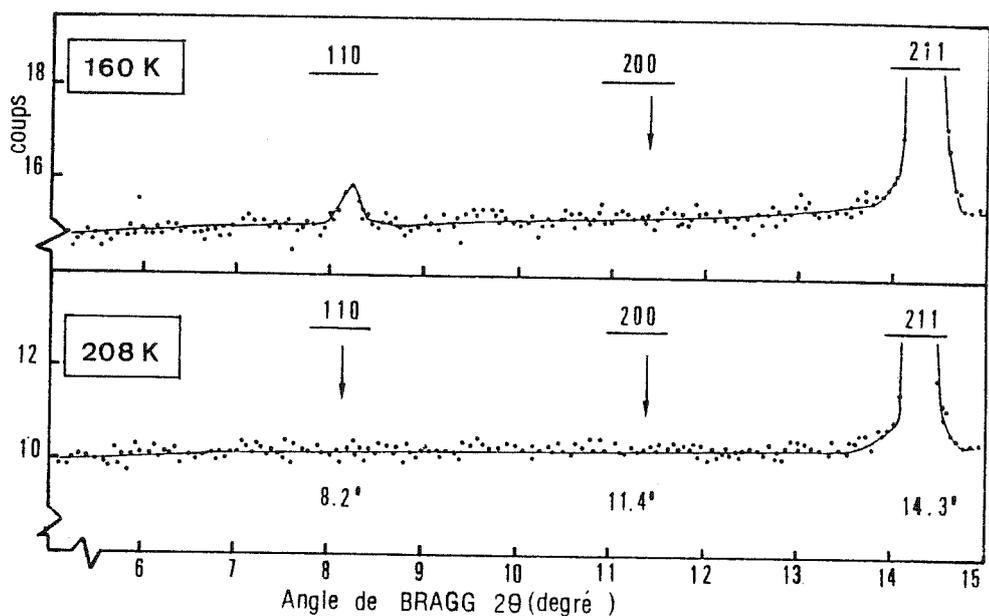


Figure (III-8)

- à 160 K : $(110)^*$ est sensiblement observable.
 - à 208 K : $(110)^*$ n'est pas du tout observable.
 - absence de la raie $(200)^*$.
- BF = 500 coups.

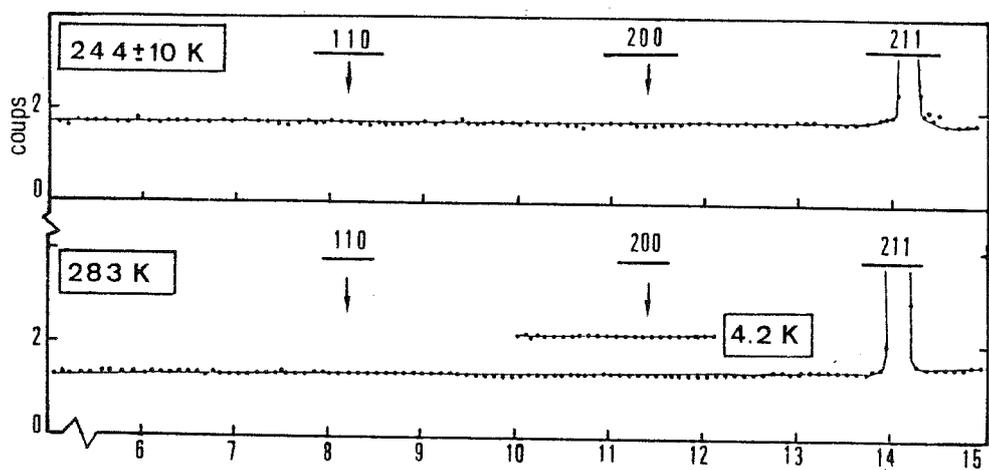


Figure (III-9)

- à (244 ± 10) et 283 K ; $(110)^*$ n'est pas observable.
 - absence de la raie $(200)^*$ entre 4,2 et 300 K.
- BF = 200 coups.

Ia3d-(O _h ¹⁰)	Contribution Nucléaire				Contribution Magnétique		
	(hkl)	O(96h)	Fe ³⁺ (24d)	Fe ³⁺ (16a)	Tb ³⁺ (24c)	Fe ³⁺ (24d)	Fe ³⁺ (16a)
110*							*
200*							*
211	+	+		+	+		+
220	+	+	+	+	+	+	+
310*							*
222*							*
321	+	+		+	+		+
400	+	-	+	+	+	+	+
411*							*
330*							*
420	+	-		+	+		+
332	+	+		+	+		+
422	+	+	+	+	+	+	+
431*	+	+		+	+		*
510*							*
521	+	+		+	+		+
440	-	-	+	+	+	+	+
433*							*
530*							*
600*							*
442*							*
532	+	+		+	+		+
611	+	+		+	+		+
620	+	+	-	+	+	-	+
541	+	+		+	+		+
622*							*
531	+	+		+	+		+
444	+	+	-	+	-	-	+

Tableau (III-4)

Contribution nucléaire et magnétique des différents sites de Ia3d-(O_h¹⁰) à l'intensité totale. Le signe * représente la contribution magnétique associée à la structure magnétique non colinéaire des ions de terbium au-dessous de 130 K.

(hkl)*	Expression de F _M ⁽⁰⁾ (hkl)* des ions Tb ³⁺
110	F _M ⁽⁰⁾ (110)* = √2/2 (δ ₁ - δ ₂) + 1/2 √2/2 (δ ₁ - δ ₂) + δ ₃
200	F _M ⁽⁰⁾ (200)* = -δ ₂ - δ ₃ + 1 δ ₁
310	F _M ⁽⁰⁾ (310)* = √2/2 (-δ ₁ - δ ₃) - 1/2 √2/2 (δ ₁ - δ ₂) + δ ₃
222	F _M ⁽⁰⁾ (222)* = -1 (δ ₁ - δ ₂ - δ ₃)
411	F _M ⁽⁰⁾ (411)* = √2/2 (δ ₂ - δ ₃) - 1/2 √2/2 (δ ₂ - δ ₃) - δ ₁
330	F _M ⁽⁰⁾ (330)* = √2/2 (-δ ₁ + δ ₂) + 1/2 √2/2 (δ ₁ + δ ₂) - δ ₃
510	F _M ⁽⁰⁾ (510)* = √2/2 (-δ ₁ - δ ₂) + 1/2 √2/2 (-δ ₁ + δ ₂) + δ ₃
433	F _M ⁽⁰⁾ (433)* = √2/2 (-δ ₂ - δ ₃) - 1/2 √2/2 (δ ₂ - δ ₃) - δ ₁
530	F _M ⁽⁰⁾ (530)* = √2/2 (-δ ₁ - δ ₂) - 1/2 √2/2 (-δ ₁ - δ ₂) - δ ₃
600	F _M ⁽⁰⁾ (600)* = -δ ₂ - δ ₃ + 1 δ ₁
442	F _M ⁽⁰⁾ (442)* = δ ₁ - δ ₂ - 1 δ ₃
622	F _M ⁽⁰⁾ (622)* = 1 (δ ₁ - δ ₂ - δ ₃)
431	F _M ⁽⁰⁾ (431)* = √2/2 (-δ ₂ + δ ₃) + 1/2 √2/2 (δ ₂ - δ ₃) - δ ₁
541	F _M ⁽⁰⁾ (541)* = √2/2 (δ ₁ + δ ₃) - 1/2 √2/2 (-δ ₁ + δ ₃) - δ ₂

Tableau (III-5) - Expression du facteur de structure magnétique des raies de sur-structure (pour les ions terres-rares) en fonction des vecteurs de base δ₁, δ₂, δ₃, δ₃, δ₃ (j = 1, 2, 3) dans Ia3d-(O_h¹⁰).

Nous constatons premièrement que les quatre raies de surstructure qui apparaissent sur le diagramme à 4,2 K sont encore observées sans aucune ambiguïté à 127^{+5} K (fig. III-3,4,5,6). A 160 K (fig III-7), nous observons au niveau de l'angle de Bragg ($\theta_B = 8,20^\circ$) de la raie $(110)^*$, une réflexion dont l'intensité magnétique très faible (estimée à 20 barns) est entachée d'une erreur relative importante (90%). Cette situation est illustrée par la figure (III-8) où nous donnons une partie dilatée du spectre. Ainsi, nous concluons qu'à 160 K, $(110)^*$ est encore sensiblement observable ($r(211) = 0,6\%$). Les autres raies $(310)^*$, $(411,330)^*$, $(433,530)^*$ ne sont pas observables puisque la raie $(110)^*$ étant située aux faibles angles est moins affectée par la correction de Lorentz. C'est ainsi qu'en valeur absolue, la réflexion $(411,330)^*$ possède une intensité magnétique observée à 4,2 K double de celle de $(110)^*$:

$I_{\text{obs}}(411,330)^* = 2035$; $I_{\text{obs}}(433,530)^* = 1501$; $I_{\text{obs}}(310)^* = 1402$ et $I_{\text{obs}}(110)^* = 937$ barns ; (résultats à comparer avec les pics correspondants de la figure (III-3)).

Par contre à 208, (244^{+10}) et 283 K (fig III-8,9) nous pouvons conclure que la raie de surstructure $(110)^*$ est non observable avec des conditions expérimentales qui conduisent à une sensibilité $r(211)$ respectivement égale environ à 1,1% ; 2,4% et 3,3%.

Nous remarquons que la raie de surstructure $(510)^*$ apparaît au même angle de Bragg ($\theta_B = 30,7^\circ$) que la réflexion nucléaire pure (431) qui possède néanmoins comme la raie (541) une contribution magnétique des ions de terres rares au-dessous de 130 K. Il est donc difficile d'isoler la contribution magnétique propre à chacune des deux raies.

Nous constatons deuxièmement que trois raies de surstructure importantes sont absentes sur tous les diagrammes de neutrons enregistrés entre 4,2 K et 300 K (fig III-3,4,5,6,7,8,9) :

- les raies $(200)^*$ et $(600,442)^*$ sont non observables ($r(211) = 0,3\%$ à 4,2 K ; 2,4% à (244^{+10}) K et 3,3% à 283 K).
- la raie $(222)^*$ est donc non observable entre 4,2 K et T_N (550^{+50}) K ($r(321) = 0,5\%$ à 4,2 K ; 3,4% à 283 K et 2,5% à 453 K).

Nous avons reporté sur le tableau (III-4) la contribution magnétique associée à la structure magnétique non colinéaire des ions de terbium qui apparaît au-dessous de 130 K.

b) Expression du facteur de structure magnétique des raies de surstructure $\vec{F}_M^{(c)}(hkl)^*$

A partir des relations (III-9) nous avons calculé l'expression du facteur de structure magnétique de l'ensemble des raies de surstructure $(hkl)^*$, (tableau III-5) : pour toutes ces réflexions, la contribution magnétique et nucléaire des sites de fer octaédriques et tétraédriques étant nulle (tableau III-4).

- . Le vecteur d'onde étant nul, la translation $\vec{t} = (1/\sqrt{2} \ 1/\sqrt{2} \ 1/\sqrt{2})$ est une translation primitive d'un réseau magnétique centré (I) : par conséquent, les spins des ions Tb^{3+} , $\vec{S}_j^{(c)}$ et $\vec{S}_{j+12}^{(c)}$ seront couplés ferromagnétiquement.
- . La nullité du facteur de structure magnétique de la raie de surstructure $(222)^*$, rend nuls les vecteurs de base des ions terres rares $\vec{A}_j^{(c)}$ et $\vec{C}_j^{(c)}$: par conséquent, les spins des ions Tb^{3+} , $\vec{S}_j^{(c)}$ et $\vec{S}_{j+6}^{(c)}$ seront couplés ferromagnétiquement par l'opération d'inversion $(\bar{1}/000)$.
- . Enfin, l'apparition à basse température ($4,2 \text{ K} \leq T \leq 130 \text{ K}$) de raies supplémentaires telles que $(110)^*$, $(310)^*$, $(411,330)^*$ et $(530,433)^*$ qui sont incompatibles avec le groupe de recouvrement de la structure nucléaire nous permet d'affirmer que les spins des ions Tb^{3+} cessent d'être colinéaires. En effet, les facteurs de structure de ces raies s'exprimeront en fonction des vecteurs de base $\vec{G}_j^{(c)}$, alors que l'absence des raies $(200)^*$ et $(600,442)^*$ élimine l'intervention des vecteurs de base $\vec{F}_j^{(c)}$.

Toutes ces considérations de symétrie impliquent donc une répartition des 24 ions Tb^{3+} en six sous-réseaux magnétiques distincts notés C_j et C'_j ($j = 1, 2, 3$) : C_2 et C_3 se déduisant de C_1 par des rotations de 120 et 240 degrés autour de l'axe $[111]$, (idem pour C'_1, C'_2, C'_3) (Chapitre I et II). La structure magnétique de $Tb_3Fe_5O_{12}$ est de ce fait non colinéaire.

En conclusion,

l'analyse des diagrammes de neutrons à basse température de $Tb_3Fe_5O_{12}$, met en évidence l'existence d'un ordre non colinéaire des moments magnétiques de terbium. Cette structure magnétique qui caractérise un ferrimagnétique anisotrope devra appartenir à priori à la seule représentation irréductible $\Gamma_{4g}(T_{1g})$ du groupe d'espace $Ia3d - (O_h^{10})$ avec $\vec{k} = [000]$.

III-5 - STRUCTURE MAGNETIQUE A 4,2 K

Dans le chapitre II, nous avons déterminé différentes structures magnétiques cubiques (§II-3) et rhomboédriques (§II-4) associées aux trois sites magnétiques. Les principaux modèles de structures magnétiques non colinéaires sont maintenant confrontés aux résultats expérimentaux obtenus à 4,2 K.

a) Structure magnétique cubique de la représentation irréductible $\Gamma_{4g}(T_{1g})$ de $Ia3d$.

Parmi les trois modèles de cette représentation (paragraphe II-3-4), ceux "en simple parapluie" et "en parapluie I" se sont avérés en total désaccord avec l'expérience. Par contre, le modèle "en parapluie II" (relation II-59 ; fig. II-7) a fait l'objet d'une attention approfondie. Ce modèle, doit évidemment tenir compte de la non observation sur tous les diagrammes de neutrons des raies de surstructure (200)* et (600,442)* (propriété particulière à TbIG). Leurs intensités magnétiques calculées s'obtiennent aisément à partir du tableau (III-5) en tenant compte de leurs multiplicités. Elles s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 \cdot I_M\{200\}_{cal}^* &= 288 \cdot \eta^2 \cdot f^2(Tb^{3+}) \cdot (m_{11} + m'_{11})^2 \\
 \cdot I_M\{600 + 442\}_{cal}^* &= 897,88 \cdot \eta^2 \cdot f^2(Tb^{3+}) \cdot (m_{11} + m'_{11})^2
 \end{aligned}
 \tag{III-11}$$

La nullité de ces intensités magnétiques calculées impose l'antiparallélisme des composantes des moments magnétiques \vec{m}_1 et \vec{m}'_1 suivant l'axe $[\bar{2}11]$, soit : $m_{11} = -m'_{11}$. Cette condition se traduit par $f = F$ dans la relation (II-59) qui s'écrit finalement ainsi :

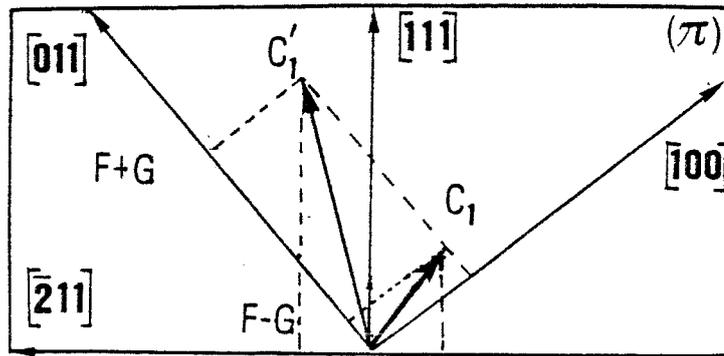
$$Tb^{3+}(24c) \left\{ \begin{array}{l} C_1 ; \vec{m}_1 = \vec{S}_1 = \vec{S}_7 = (F, F-G, F-G) \\ C'_1 ; \vec{m}'_1 = \vec{S}_4 = \vec{S}_{10} = (F, F+G, F+G) \end{array} \right.
 \tag{III-12}$$

Les ions fer des sous-réseaux tétraédriques et octaédriques dirigés suivant l'axe $[111]$ sont antiparallèles :

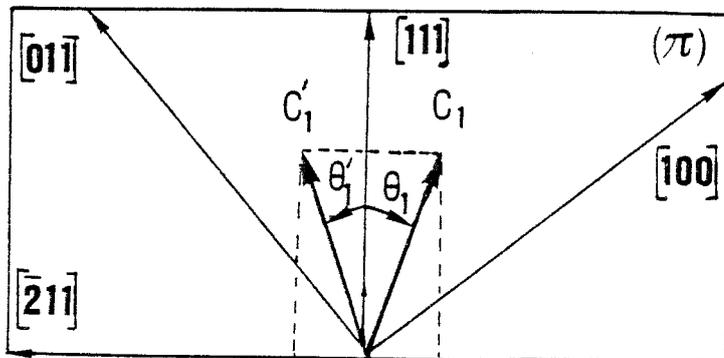
$$Fe^{3+} \left\{ \begin{array}{l} (24d) : \vec{m}_d = - (D, D, D) \\ (16a) : \vec{m}_a = + (A, A, A) \end{array} \right.
 \tag{III-13}$$

En utilisant les intensités observées obtenues par TCHEOU [TCH-1972], à partir d'un spectre de TbIG enregistré à 1,5 K, ce modèle en "parapluie II" (figure III-10 a) a conduit à un facteur de confiance peu satisfaisant (11 %). D'autre part, en utilisant nos intensités observées à 4,2 K, nous avons obtenu pour le moment magnétique m'_1 , une valeur ($\approx 10 \mu_B$) supérieure à celle de l'ion libre Tb^{3+} ($9 \mu_B$). De plus, l'affinement des moments magnétiques \vec{m}_1 et \vec{m}'_1 sur l'ensemble des raies conduisait soit à une aimantation calculée en désaccord avec celle obtenue par des mesures magnétiques sur un monocristal (chapitre V), soit à un mauvais facteur de confiance.

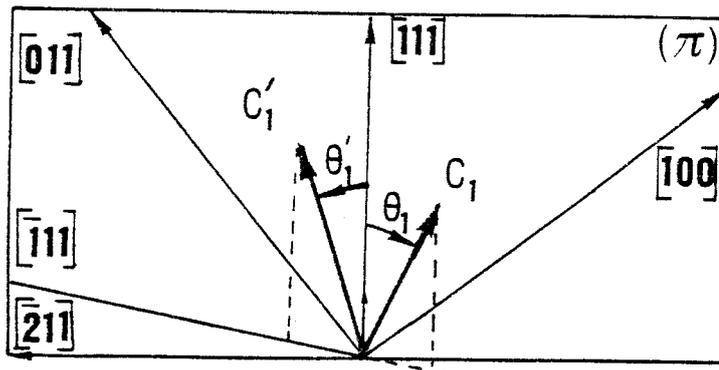
Par conséquent, le modèle de structure magnétique cubique (parapluie II) de la représentation irréductible $\Gamma_{4g}(T_{1g})$ de $Ia3d-(O_h^{10})$, interprète mal l'ensemble des intensités observées à 4,2 K. Cette conclusion confirme donc l'hypothèse selon laquelle toute



a) Structure magnétique cubique "en parapluie II" de $Tb_3Fe_5O_{12}$.



b) Structure magnétique de $Tb_3Fe_5O_{12}$ proposée par TCHEOU [TCH-1972].



c) Structure magnétique rhomboédrique "en parapluie (e) , (e')" de $Tb_3Fe_5O_{12}$ LAHOUBI et al [LAH-1984].

Figure (III-10)

déviations des modes cubiques nous fournit l'indication d'une déformation cristalline importante aux très basses températures [BER-1970, TCH-1972, SAY-1974].

b) Le modèle de structure magnétique proposé par TCHEOU [TCH-1972]

Il se caractérise par des moments magnétiques \vec{m}_1 et \vec{m}'_1 qui se trouvent sur un cône. Ils sont définis ainsi :

. égalité des modules : $m_1 = m'_1 = 8,5 \mu_B$

. égalité des angles : $\theta_1 = \theta'_1 = 30$ degrés avec l'axe [111].

avec $m_{1//} = m'_{1//} = 7,35 \mu_B$ et $m_{1\perp} = -m'_{1\perp} = 4,25 \mu_B$.

Ce modèle, dans lequel les composantes parallèles et perpendiculaires appartiennent respectivement aux deux représentations irréductibles à trois dimensions $\Gamma_{4g}(T_{1g})$ et $\Gamma_{5g}(T_{2g})$ se base d'autre part sur l'égalité des modules et des angles des moments. L'analyse de représentation du groupe d'espace $Ia3d-(O_h^{10})$ (chapitre II, §II-3) montre que cette structure magnétique pour laquelle \vec{m}_1 et \vec{m}'_1 évoluent dans des plans (perpendiculaires aux plans principaux (π)) contenant les directions $\langle 0\bar{1}1 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, constitue une première approximation. Un premier affinement a conduit à un assez bon accord entre les raies de surstructure calculées et observées aux neutrons à 1,5K avec un facteur de confiance de 7 %. Cependant, un meilleur accord est trouvé lorsque la composante perpendiculaire $m_{1\perp}$ quitte la direction $[0\bar{1}1]$ pour la direction $[2\bar{1}\bar{1}]$ ($m'_{1\perp}$ avec $[\bar{2}11]$), avec un facteur de confiance de 6 % pour l'ensemble des raies observées.

Il faut préciser à présent que ce modèle qui, certes, interprète correctement les observations expérimentales, semble toutefois criticable au moins pour trois raisons :

. le couplage $Fe^{3+} - Tb^{3+}$ (= 200 kOe [GUI-1964]) est trop important dans $Tb_3Fe_5O_{12}$ pour que les interactions d'échange $Tb^{3+} - Tb^{3+}$ (12 kOe [GUI-1964]) puissent découpler les deux sous-réseaux ; cette propriété remarquable exclut donc l'intervention de la représentation $\Gamma_{5g}(T_{2g})$ dont les modes magnétiques correspondants au sous-réseau terre rare sont dirigés suivant les directions $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ et élimine par la même occasion un mécanisme de décomposition du type YAFET - KITTEL [YAF-1952].

. l'hypothèse de l'égalité des moments \vec{m}_1 et \vec{m}'_1 est incompatible avec l'observation d'une déformation rhomboédrique [BER-1970, SAY-1974] qui entraîne une inéquivalence cristallographique et magnétique des deux sous-réseaux C_1 et C'_1 .

. en testant ce modèle par un affinement sur l'ensemble des raies, on constate qu'il correspond en effet à un minimum accidentel.

(hkl)	I_{cal}	I_{obs}	$(\Delta I/I)_{cal} \%$	$(\Delta I/I)_{obs} \%$
110*	961.7	937.4	3	5
200*	0.0	N.obs.		
211	13925.6	14222.4	2	2
220	1876.8	1128.5	66	14
310*	1429.6	1401.7	2	14
222*	0.0	N.obs		
321	15901.0	16187.6	2	2
400	8050.2	7329.5	10	5
411* 330* }	1965.2	2035.2	3	12
420	14761.3	18186.1	19	3
332	18781.6	19505.8	4	3
422	11819.1	11240.0	5	7
431* 510* }	9254.1	9632.1	4	5
521	20790.0	19232.4	8	4
440	1870.0	1458.6	28	14
433* 530* }	1341.8	1500.7	11	26
600* 442* }	0.0	N.obs.		
532* 611* }	27338.0	27118.0	1	3
620	5630.2	5158.0	9	11
541	1768.3	1812.5	2	27

Tableau (III-6) - Comparaison des intensités calculées et observées aux neutrons à 4.2 K : R = 6,71 %.

c) Structure magnétique rhomboédrique "en parapluie (e), (e')" de la représentation irréductible $\Gamma_{2g}(A_{2g})$ de $R\bar{3}c-(D_{3d}^6)$ avec $\vec{k} = [000]$.

Nous avons établi dans le chapitre II, (§II-4-7) l'ensemble des structures magnétiques rhomboédriques des ferrites grenats de terres rares (tableau II-33). La condition propre à TbIG ($m_{1\perp} = -m'_{1\perp}$) liée à l'absence des raies de surstructure (200)* et (600,442)* se traduit par $a = a'$ et $f \neq f'$ dans les relations (II-96) et (II-100) qui deviennent :

$$\begin{aligned} \text{Tb}^{3+}(6e) ; C_1 ; \vec{m}_1 = \vec{S}_1 = \vec{S}_7 = (f-a/3) \cdot \vec{n} - (2\sqrt{2}/3)a \cdot \vec{p}_1 \\ \text{Tb}^{3+}(6e') ; C'_1 ; \vec{m}'_1 = \vec{S}_4 = \vec{S}_{10} = (f'+a/3) \cdot \vec{n} + (2\sqrt{2}/3)a \cdot \vec{p}_1 \end{aligned} \quad (\text{III-14})$$

l'ordre antiferromagnétique des fers suivant [111] étant conservé.

Ce modèle de structure magnétique "rhomboédrique" en parapluie (e), (e') (fig. III-10 c) a conduit à un accord très satisfaisant : nous donnons sur le tableau (III-6) la comparaison entre les intensités calculées et observées aux neutrons à 4,2 K.

En affinant sur la totalité des raies (20), le meilleur accord (6,71 %) obtenu pour les valeurs des moments magnétiques $\vec{m}_1 (m_1, \theta_1, \phi_1)$ et $\vec{m}'_1 (m'_1, \theta'_1, \phi'_1)$ des deux sous-réseaux C_1 et C'_1 de l'ion Tb^{3+} est :

$$(6e) ; C_1 : m_1 = (8,18 \pm 0,02) \mu_B ; \theta_1 = (30,79 \pm 0,02) \text{ deg} ; \phi_1 = 180 \text{ deg.}$$

$$(6e') ; C'_1 : m'_1 = (8,90 \pm 0,02) \mu_B ; \theta'_1 = (28,07 \pm 0,05) \text{ deg} ; \phi'_1 = 0 \text{ deg.}$$

En conclusion :

la structure magnétique de $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ est "en double parapluie" autour de l'axe ternaire [111] : les moments magnétiques de terbium associés aux deux sites (6e) et (6e') sont distincts magnétiquement et sont répartis sur deux cônes (fig. III-11). Les aimantations spontanées calculées suivant les trois directions cristallographiques $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ sont égales respectivement à : 34,64, 28,28 et 20,0 $\mu_B \text{ mole}^{-1}$. Elles sont en excellent accord avec celles obtenues par nos mesures magnétiques 34,53 ; 28,35 et 20,17 $\mu_B \text{ mole}^{-1}$.

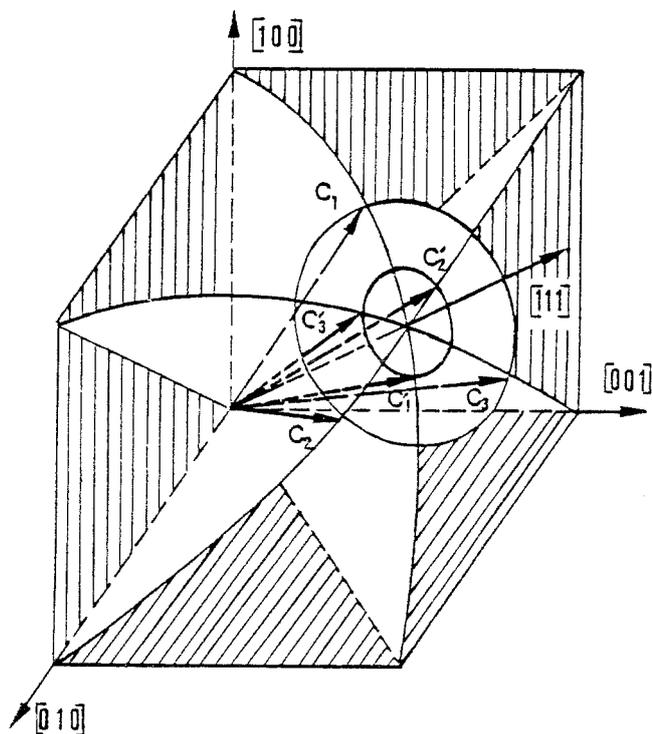


Figure (III-11) - Structure magnétique de $Tb_3Fe_5O_{12}$ en "double parapluie" à 4,2 K.

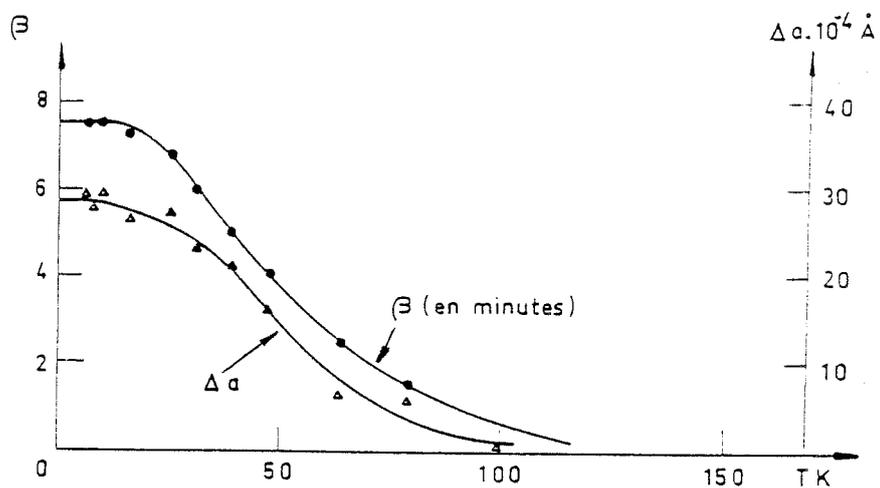


Figure (III-12) - Déformation rhomboédrique au-dessous de 100 K dans $Tb_3Fe_5O_{12}$ d'après SAYETAT [SAY-1974].

III-6 - EVOLUTION THERMIQUE DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE

a) Choix du modèle de structure magnétique

Nous venons d'obtenir à 4,2 K de nouveaux paramètres de la structure magnétique de $Tb_3Fe_5O_{12}$. Cet arrangement " multiaxial " des moments magnétiques de terbium correspond au modèle de structure magnétique rhomboédrique "en parapluie (e), (e')" de la représentation irréductible à une dimension $\Gamma_{2g}(A_{2g})$ du groupe d'espace $R\bar{3}c-(D_{3d}^6)$ avec $\vec{k} = [000]$.

Nous avons constaté au paragraphe (III-4) que l'apparition des raies de surstructure s'effectue dans la zone de température 4,2K-130K. Dans la même région de température, apparaît une déformation rhomboédrique (chapitre II, § II-4-1) comme le montre également la figure (III-12) [SAY-1974] sur laquelle est donnée l'évolution thermique des paramètres de la distorsion $\beta = 90 - \alpha_R$ et $\Delta_a = |a_c - a_R|$ (ils chiffrent l'écart entre la maille cubique non déformée et déformée). Par conséquent, nous pouvons prévoir que le passage entre l'arrangement colinéaire de Néel obtenu à haute température ($300 K < T < T_N$) (§ III-3) et l'arrangement non colinéaire " multiaxial " obtenu à 4,2 K (§ III-5) aura lieu vraisemblablement à une température caractéristique dite de réorientation de spin spontanée (T_{rs}) située aux environs de 130 K. D'autre part, comme les raies de surstructure (200), (600,442)* sont absentes à toutes températures (§ III-4-1), nous avons tenté d'interpréter les résultats expérimentaux en se plaçant à l'intérieur du modèle de structure magnétique rhomboédrique "en parapluie (e), (e')" précédemment choisi, en utilisant toujours la condition : $m_{11} = -m'_{11}$.

b) Résultats d'affinement

L'affinement de la structure magnétique s'est effectué à chaque température sur l'ensemble des 20 raies. Il se concrétise par :

. une comparaison des intensités et des erreurs relatives calculées (I_{cal} , $(\Delta I/I)_{cal}$) et observées aux neutrons (I_{obs} , $(\Delta I/I)_{obs}$) (Tableaux III-7,8,9,10,11) qui conduit à un facteur de véracité R très satisfaisant puisqu'il varie de 6 à 10 % entre 4,2 et 300 K.

. une détermination des paramètres de la structure magnétique (tableau III-12a) qui met en évidence sans aucune ambiguïté deux régions de température distinctes séparées par la température de réorientation de spin spontanée $T_{rs} = (130 \pm 30)$ K de $Tb_3Fe_5O_{12}$. Nous définissons cette température de la façon suivante:

- $4,2 \text{ K} \leq T \leq T_{rs}$: la structure ferrimagnétique est non colinéaire ; les moments de terbium forment un "double parapluie" autour de l'axe ternaire [111].

- $T_{rs} \leq T \leq 300 \text{ K}$: la structure ferrimagnétique est colinéaire ; les moments de terbium forment un seul sous-réseau suivant [111].

. une comparaison de l'aimantation spontanée calculée à partir des paramètres précédents et des valeurs de m_a , m_d [GON-1967] et de celle déduite des mesures magnétiques effectuées sur le monocristal (tableau III-12 b) qui conduit à un excellent accord suivant les trois directions cristallographiques : $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$.

Nous présentons maintenant une discussion détaillée de ces résultats expérimentaux tout à fait satisfaisants puisqu'ils confirment le choix du modèle de structure magnétique rhomboédrique de 4,2 K à 300 K.

c) Discussion

Les intensités magnétiques calculées des raies de surstructures $(110)^*$, $(310)^*$, $(411,330)^*$ et $(530,433)^*$ qui sont présentes sur les diagrammes de neutrons dans la zone de température 4,2K-130K ont été déterminées à partir du tableau (III-5) en tenant compte de leurs multiplicités. Dans le système d'axes $(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{n})$, on définit les quantités I_1, I_2, I_3 qui s'expriment en fonction des composantes parallèles et perpendiculaires des moments magnétiques $\vec{m}_1(C_1)$, $(m_{1//}, m_{1\perp})$ et $\vec{m}'_1(C'_1)$, $(m'_{1//}, m'_{1\perp})$:

$$\begin{aligned} \cdot I_1 &= (2\sqrt{2} / \sqrt{3})(m_{1//} - m'_{1//}) + (2 / \sqrt{3})(m_{1\perp} - m'_{1\perp}) \\ \cdot I_2 &= 4 / \sqrt{3} (m_{1//} - m'_{1//}) - \sqrt{2} / \sqrt{3} (m_{1\perp} - m'_{1\perp}) \\ \cdot I_3 &= -\sqrt{6} (m_{1\perp} - m'_{1\perp}) \end{aligned} \quad \text{(III-15)}$$

Les intensités magnétiques calculées s'écrivent :

$$I_M\{h,k,l\}_{cal}^* = n^2 \cdot f(\text{Tb}^{3+}) (a \cdot I_1^2 + b [I_2^2 + I_3^2]) \quad \text{(III-16)}$$

Les valeurs des coefficients a et b associées aux intensités magnétiques des quatre raies de surstructure sont indiquées dans le tableau (III-13). On comprend à présent pourquoi et comment elles sont étroitement liées à l'apparition de l'ordre non colinéaire des moments de terbium.

(hkl)	I_{cal}	I_{obs}	$(\Delta I/I)_{cal} \%$	$(\Delta I/I)_{obs} \%$
110 *	794,6	774,1	3	6
200 *	0,0	N.obs.		
211	13236,4	13378,3	1	2
220	1968,2	1135,7	73	14
310 *	1191,0	1170,3	2	17
222 *	0,0	N.obs.		
321	14940,0	16032,2	7	2
400	7900,3	7229,0	9	5
411 } * } 330 }	1565,1	1778,4	12	15
420	14355,0	18375,1	22	3
332	18141,7	19285,5	6	4
422	11433,3	11053,2	3	5
431 } * } 510 }	8605,0	9342,0	8	7
521	19634,5	18901,0	4	5
440	1879,7	1764,1	7	15
433 } * } 530 }	1117,4	1309,0	14	28
600 } * } 442 }	0,0	N.obs.		
532 } 611 }	25611,0	26570,0	4	5
620	5526,6	5515,1	0	12
541	1532,3	1774,2	14	27

Tableau (III-7a) - Comparaison des intensités calculées et observées aux neutrons à T = 20 K ; R = 7,67 %.

(hkl)	I_{cal}	I_{obs}	$(\Delta I/I)_{cal} \%$	$(\Delta I/I)_{obs} \%$
110 *	217,0	173,2	25	26
200 *	0,0	N.obs.		
211	8363,7	8551,3	2	3
220	2996,0	1706,7	76	8
310 *	333,1	291,1	14	30
222 *	0,0	N.obs.		
321	10673,0	11794,7	10	4
400	7259,6	7042,6	3	5
411 } * } 330 }	396,6	362,0	10	30
420	12735,5	15925,6	20	3
332	14773,6	16653,1	11	3
422	9235,6	8960,7	3	5
431 } * } 510 }	6957,2	7881,2	12	6
521	13904,5	13805,6	1	4
440	2440,3	1884,0	30	10
433 } * } 530 }	317,3	470,5	32	40
600 } * } 442 }	0,0	N.obs.		
532 } 611 }	19265,0	20024,3	4	3
620	6458,3	5979,4	10	8
541	821,5	1248,0	34	39

Tableau (III-7b) - Comparaison des intensités calculées et observées aux neutrons à T = 54 K ; R = 9,89 %.

(hkl)	I _{cal}	I _{obs}	(ΔI/I) _{cal} %	(ΔI/I) _{obs} %
110 *	123,4	102,7	20	27
200 *	0,0	N.obs.		
211	6900,5	7167,6	4	2
220	3413,3	2100,1	63	6
310 *	188,2	141,5	33	38
222 *	0,0	N.obs.		
321	9513,0	10243,7	7	3
400	7061,0	7111,0	1	4
411 *	229,4	223,0	3	40
330 }				
420	12582,5	15029,3	16	3
332	13727,5	15533,4	12	4
422	8554,6	8366,2	2	6
431 }				
510 }				
521	12263,7	12464,0	2	6
440	2676,7	1996,3	34	10
433 }				
530 }				
600 *	178,6	276,8	35	40
442 }				
532 }				
611 }				
620	17579,0	17785,5	1	5
541	6858,5	6172,5	11	12
	704,5	1075,1	34	46

Tableau (III-8a) - Comparaison des intensités calculées et observées aux neutrons à T = 68 K ; R = 9,35 %.

(hkl)	I _{cal}	I _{obs}	(ΔI/I) _{cal} %	(ΔI/I) _{obs} %
110 *	76,6	60,1	27	30
200 *	0,0	N.obs.		
211	6079,2	6111,2	1	3
220	3710,0	2386,0	55	6
310 *	118,8	111,1	7	35
222 *	0,0	N.obs.		
321	8609,3	8744,0	2	3
400	6927,6	6668,4	4	4
411 }				
330 }				
420	12592,2	15003,4	16	3
332	13127,0	15032,5	13	4
422	8108,0	7796,4	4	5
431 }				
510 }				
521	11285,2	11360,0	1	5
440	2838,5	2166,2	31	10
433 }				
530 }				
600 *	114,0	180,5	37	46
442 }				
532 }				
611 }				
620	16441,0	17077,7	4	4
541	7123,1	6453,0	10	7
	645,6	959,3	33	40

Tableau (III-8b) - Comparaison des intensités calculées et observées aux neutrons à T = 80 K ; R = 9,65 %.

(hkl)	I _{cal}	I _{obs}	(ΔI/I) _{cal} %	(ΔI/I) _{obs} %
110 *	28,2	22,4	26	70
200 *	0,0	N.obs.		
211	4195,3	3924,3	7	4
220	4437,0	3399,0	31	4
310 *	43,2	45,8	6	80
222 *	0,0	N.obs.		
321	6583,6	6273,3	5	4
400	6626,6	6962,1	5	4
411 *				
330 }	51,8	120,2	57	80
420	13050,0	14092,3	7	3
332	11733,2	12355,0	5	3
422	7098,4	7008,3	1	5
431 }				
510 }	6401,0	7406,5	14	5
521	9109,7	9013,2	1	5
440	3264,0	2545,0	28	12
433 *				
530 *	41,0	98,2	58	80
600 *				
442 }	0,0	N.obs.		
532 }				
611 }	13991,0	13484,0	4	4
620	7828,0	6289,2	24	6
541	582,3	900,0	35	45

Tableau (III-9b) - Comparaison des intensités calculées et observées aux neutrons à T = 127°K ; R = 8,83 %.

(hkl)	I _{cal}	I _{obs}	(ΔI/I) _{cal} %	(ΔI/I) _{obs} %
110 *	43,1	35,1	23	40
200 *	0,0	N.obs.		
211	4858,5	4603,2	6	4
220	4202,2	2960,2	42	4
310 *	67,5	63,3	7	50
222 *	0,0	N.obs.		
321	7192,2	7125,8	1	3
400	6725,8	7080,0	5	4
411 *				
330 }	73,4	71,7	2	40
420	12837,8	13799,2	7	3
332	12227,0	13949,7	12	3
422	7425,7	7283,1	2	5
431 }				
510 }	6451,3	7148,0	10	5
521	9849,5	9872,2	0	4
440	3128,0	2495,5	25	10
433 *				
530 *	65,1	121,1	46	60
600 *				
442 }	0,0	N.obs.		
532 }				
611 }	14780,0	15455,3	4	3
620	7608,0	6501,8	17	5
541	602,8	922,2	35	45

Tableau (III-9a) - Comparaison des intensités calculées et observées aux neutrons à T = 109°K ; R = 8,69 %.

(hkl)	I _{cal}	I _{obs}	(ΔI/I) _{cal} %	(ΔI/I) _{obs} %
110 *	0,0	20,1	100	90
200 *	0,0	N.obs.		
211	3278,2	3401,0	4	4
220	4647,7	3579,6	30	5
310 *	0,0	N.obs.		
222 *	0,0	N.obs.		
321	6121,0	5099,0	20	4
400	6519,5	6777,4	4	4
411 *	0,0	N.obs.		
330 *				
420	13328,1	13467,1	1	3
332	11080,0	10942,6	1	4
422	6750,0	6685,3	1	6
431 }	6308,0	7317,0	14	6
510 }				
521	3183,7	8924,4	8	5
440	3388,6	2701,8	25	12
433 }	0,0	N.obs.		
530 }				
600 }	0,0	N.obs.		
442 }				
532 }	13141,8	12420,0	6	5
611 }				
620	8024,0	6952,6	15	9
541	545,3	836,2	35	43

Tableau (III-10a) - Comparaison des intensités calculées et observées aux neutrons à T = 160 K ; R = 8,49 %.

(hkl)	I _{cal}	I _{obs}	(ΔI/I) _{cal} %	(ΔI/I) _{obs} %
110 *	0,0	N.obs.		
200 *	0,0	N.obs.		
211	2635,6	2633,0	0	4
220	4759,3	3642,0	31	4
310 *	0,0	N.obs.		
222 *	0,0	N.obs.		
321	5022,0	4106,4	22	4
400	6388,1	6711,3	5	4
411 *	0,0	N.obs.		
330 }				
420	13664,0	13423,3	2	3
332	10568,6	10476,6	1	4
422	6334,6	6453,0	2	7
431 }	6281,4	7199,5	13	6
510 }				
521	7367,5	8090,6	9	6
440	3460,2	2865,0	21	15
433 }	0,0	N.obs.		
530 }				
600 }	0,0	N.obs.		
442 }				
532 }	12045,4	11156,4	8	5
611 }				
620	8115,3	6803,6	19	10
541	541,6	902,7	40	50

Tableau (III-10b) - Comparaison des intensités calculées et observées aux neutrons à T = 208 K ; R = 9,13 %.

(hkl)	I _{cal}	I _{obs}	(ΔI/I) _{cal} %	(ΔI/I) _{obs} %
110*	0,0	N.obs.		
200*	0,0	N.obs.		
211	2202,0	2226,0	1	4
220	4792,1	3756,3	27	3
310*	0,0	N.obs.		
222*	0,0	N.obs.		
321	4284,0	3701,6	16	5
400	6299,0	6609,3	5	3
411*	0,0	N.obs.		
330*				
420	13929,0	13546,0	3	3
332	10226,0	9993,2	2	3
422	6054,3	6668,5	9	4
431*	6263,0	7460,0	16	6
510*				
521	6824,0	7920,0	14	4
440	3488,1	2910,0	20	11
433*	0,0	N.obs.		
530*				
600*	0,0	N.obs.		
442*				
532	11316,0	10683,0	6	3
611				
620	8142,2	6989,2	16	5
541	539,1	863,3	38	40

Tableau (III-11a) - Comparaison des intensités calculées et observées aux neutrons à T = (244-10) K ; R = 10 %.

(hkl)	I _{cal}	I _{obs}	(ΔI/I) _{cal} %	(ΔI/I) _{obs} %
110*	0,0	N.obs.		
200*	0,0	N.obs.		
211	1924,7	1911,0	1	10
220	4623,2	3512,5	31	8
310*	0,0	N.obs.		
222*	0,0	N.obs.		
321	3820,6	3761,4	2	12
400	6238,2	6279,4	1	10
411*	0,0	N.obs.		
330*				
420	13952,0	13604,8	3	7
332	9974,1	10003,0	6	6
422	5886,6	6019,4	2	10
431*	6231,4	6403,8	3	11
510*				
521	6483,5	7922,5	18	10
440	3395,3	2879,1	18	10
433*	0,0	N.obs.		
530*				
600*	0,0	N.obs.		
442*				
532	10854,1	10934,4	1	9
611				
620	7931,2	6759,3	17	7
541	534,7	948,0	43	50
631	3740,0	5280,0	29	21
444	9877,0	7261,0	36	14

Tableau (III-11b) - Comparaison des intensités calculées et observées aux neutrons à T = 283 K ; R = 8,5 %.

Tableau (III-12)

(6e) C_1 $\phi_1 = 180^\circ$			(6e') C_1' $\phi_1' = 0^\circ$	
T(K)	$m_1(\mu_B)$	θ_1 (degrés)	$m_1'(\mu_B)$	θ_1' (degrés)
4,2	$8,18 \pm 0,02$	$30,79 \pm 0,02$	$8,90 \pm 0,02$	$28,07 \pm 0,05$
20	$7,50 \pm 0,25$	$30,10 \pm 0,50$	$8,80 \pm 0,50$	$25,40 \pm 0,50$
54	$4,80 \pm 0,25$	$22,60 \pm 1,0$	$6,30 \pm 0,25$	$17,0 \pm 1,0$
68	$4,20 \pm 0,25$	$19,60 \pm 1,5$	$5,20 \pm 0,25$	$15,8 \pm 1,5$
80	$3,60 \pm 0,25$	$16,70 \pm 2,5$	$4,70 \pm 0,25$	$12,6 \pm 2,5$
109	$2,80 \pm 0,50$	15,0	$3,80 \pm 0,50$	11,0
	$3,20 \pm 0,50$	- 0 ($\theta_1 < 10^\circ$)	$3,20 \pm 0,50$	- 0 ($\theta_1' < 10^\circ$)
127 \pm 5	$2,60 \pm 0,50$	15,0	$3,10 \pm 0,50$	12,0
	$2,80 \pm 0,50$	0 ($\theta_1 < 5^\circ$)	$2,80 \pm 0,50$	0 ($\theta_1' < 5^\circ$)
160	$2,30 \pm 0,50$	0	$2,30 \pm 0,50$	0
208	$1,75 \pm 0,50$	0	$1,75 \pm 0,50$	0
244 \pm 10	$1,35 \pm 0,50$	0	$1,35 \pm 0,50$	0
283	$1,15 \pm 0,50$	0	$1,15 \pm 0,50$	0

a) Paramètres de la structure magnétique de $Tb_3Fe_5O_{12}$ entre 4,2 et 300 K.

T(K)	Aimantation spontanée Calculée M_S^{cal} (μ_B /mole)			Aimantation spontanée Mesurée M_S^{mes} (μ_B /mole)		
	<111>	<110>	<100>	<111>	<110>	<100>
4,2	34,64	28,28	20,00	34,53	28,35	20,17
20	33,21	27,12	19,18	33,34	27,21	19,56
54	21,32	17,41	12,31	21,24	17,24	12,80
68	17,10	13,97	9,87	17,01	13,44	10,05
80	14,25	11,63	8,23	13,97	11,70	8,38
109	9,49	7,75	5,48	8,78	7,20	5,26
127 \pm 5	7,13	5,82	4,12	6,52	5,40	3,88
160	4,65	3,80	2,70	3,71	3,40	3,53
208	1,92	1,56	1,11	1,07	1,06	1,12
244 \pm 10	0	0	0	0	0	0
283	0,66	0,54	0,38	0,79	-	0,63

b) Comparaison des aimantations spontanées calculées et mesurées.

{hkl}*	110	310	411	530
			330	433
a	24	48	264/9	1248/17
b	24	192/5	72	864/17

Tableau (III-13) - Coefficients a, b, associés à l'intensité magnétique calculée des quatre raies de sustructure.

Nous avons reporté sur la figure (III-13 a) la variation thermique des intensités magnétiques calculées et observées pour les quatre raies de sustructure. Cette comparaison montre que l'accord entre $(I_M)_{cal}$ et $(I_M)_{obs}$ est très satisfaisant, ce qui permet la détermination de la température de réorientation de spin spontanée $T_{rs} = (130 \pm 30)K$ de $Tb_3Fe_5O_{12}$ pour l'ensemble des quatre raies de surstructure dont l'intensité magnétique présente une variation rapide vers 50 K. L'intensité magnétique I_M d'une raie de structure peut se déduire aisément en retranchant la contribution nucléaire I_N (qui varie peu avec la température) à l'intensité totale I. Cette définition permet la détermination de I_M avec une précision relativement bonne pour des raies à forte contribution magnétique ; par exemple, pour les réflexions (211), (321), (521) et (532,611), le rapport $(I_M/I_N)_{cal}$ est égal respectivement à 200, 20, 4 et 2. Par conséquent, les raies (211) et (321) sont les seules réflexions fortement magnétiques ayant une faible contribution nucléaire. La comparaison des évolutions thermiques de leurs intensités magnétiques calculées et observées (fig. III-13b) montre qu'elles sont en bon accord entre 4,2 et 614 K. Les raies de structure telles que (211), (321) qui sont responsables de l'ordre ferrimagnétique colinéaire, apparaissent à la température de Néel $T_N = (550 \pm 50)K$; elles augmentent lorsque la température diminue et présentent précisément une variation rapide au voisinage de 130 K.

Parmi toutes les raies de structure, nous constatons que les variations thermiques des réflexions telles que (220) (440) (fig. III-13 b) présentent un comportement complètement différent et assez complexe. En effet, nous remarquons que l'intensité magnétique calculée est plus grande que celle observée expérimentalement. Elles augmentent simultanément entre 4,2 et T_{rs} puis présentent un palier jusqu'à la température ambiante. Au-delà de 300 K, elles diminuent progressivement jusqu'à T_N où elles s'anulent brutalement. L'explication de ce comportement très particulier semble liée à la présence de la contribution magnétique des ions fer du site octaédrique (16a) à l'intensité totale des raies (220), (440) (tableau III-4), ce qui n'est pas le cas des raies (211), (321).

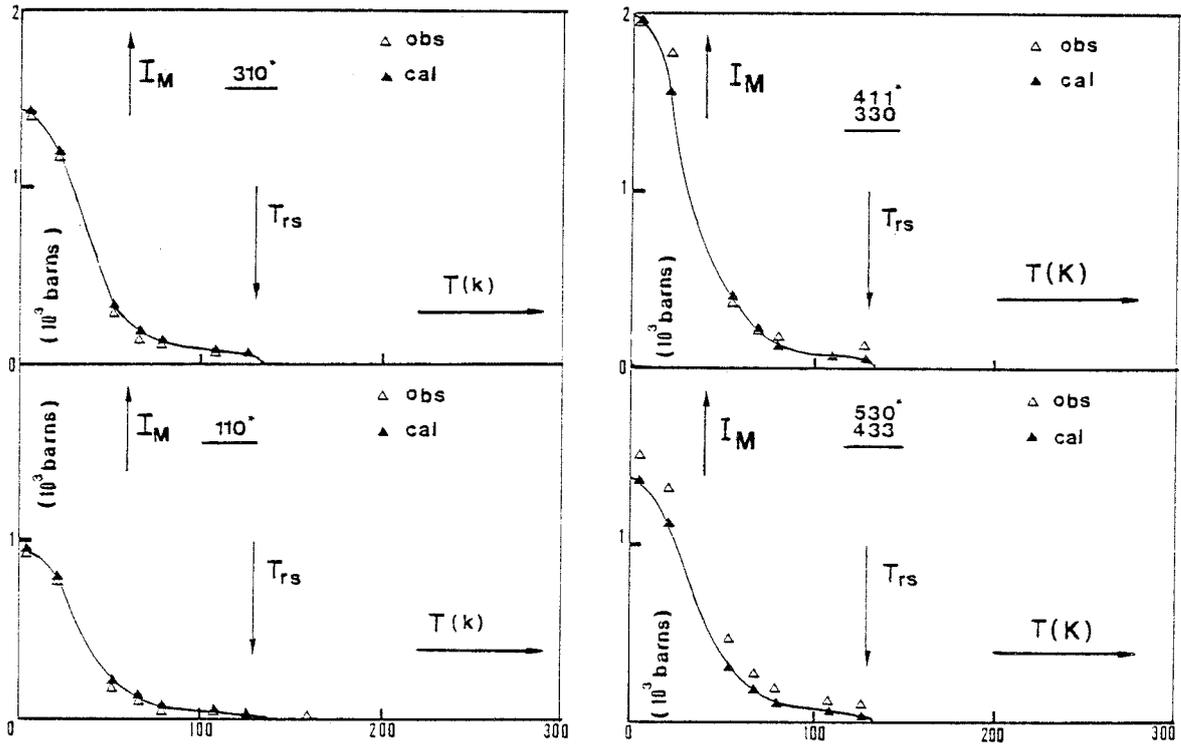


Figure (III-13a) - Variation thermique des intensités magnétiques calculées et observées des raies de surstructure : $(310)^*$, $(110)^*$, $(411, 330)^*$, $(530, 433)^*$.

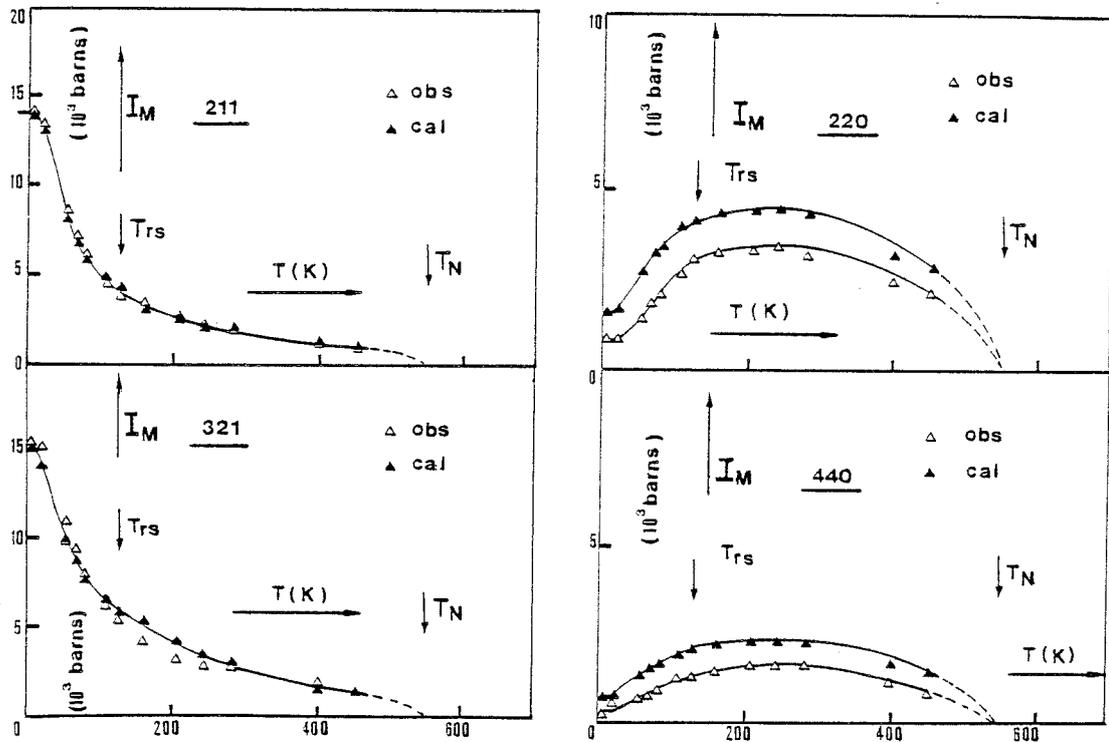


Figure (III-13b) - Variation thermique des intensités magnétiques calculées et observées des raies de structure : (211) , (321) , (220) , (440) .

Nous avons reporté sur les figures (III-14 a,b,c) les variations thermiques des paramètres de la structure magnétique de $Tb_3Fe_5O_{12}$. Elles mettent en évidence le caractère très anisotrope de chaque site $Tb^{3+}(6e)$ et $(6e')$ qui se manifeste au voisinage de $T_{rs} = (130 \pm 30)$ K.

L'évolution thermique des coordonnées sphériques des moments $\vec{m}_1(m_1, \theta_1, \phi_1)$, $\vec{m}'_1(m'_1, \theta'_1, \phi'_1)$ (fig.III-14 a) montre que ces derniers restent dans le plan local (π) puisqu'à toutes températures on a : $\phi_1 = 180^\circ$ et $\phi'_1 = 0^\circ$.

Entre 4,2 et 100 K, les modules (m_1, m'_1) et les angles (θ_1, θ'_1) diminuent et présentent une variation importante aux environs de 50 K. En effet, les écarts $\Delta m = |m'_1 - m_1|$ et $\Delta \theta = |\theta_1 - \theta'_1|$ qui sont faibles à 4,2 K ($0,72 \mu_B$ et $2,72^\circ$) atteignent leurs plus grandes valeurs à 54 K ($1,50 \mu_B$ et $5,60^\circ$) pour diminuer ensuite progressivement jusqu'à 80 K ($1,10 \mu_B$ et $4,10^\circ$). Nous pouvons donc conclure que dans cette zone de température, la structure magnétique de $Tb_3Fe_5O_{12}$ est constituée d'un "double parapluie" qui se referme autour de la direction [111].

A 109 et 127 ± 5 K, nous avons rencontré des difficultés au cours de l'affinement des paramètres. Nous avons retenu pour chacune de ces températures, les deux meilleurs résultats d'affinement (tableau III-12 a) qui ont conduit au même facteur de véracité :

	<u>moment</u> \vec{m}_1 (C_1)	<u>moment</u> \vec{m}'_1 (C'_1)
.109 K	$2,8 \pm 0,5 \mu_B \leq m_1 \leq 3,2 \pm 0,5 \mu_B$ $0^\circ \leq \theta_1 \leq 15^\circ$	$3,2 \pm 0,5 \mu_B \leq m'_1 \leq 3,8 \pm 0,5 \mu_B$ $0^\circ \leq \theta'_1 \leq 11^\circ$
.127 \pm 5K	$2,6 \pm 0,5 \mu_B \leq m_1 \leq 2,8 \pm 0,5 \mu_B$ $0^\circ \leq \theta_1 \leq \sim 15^\circ$	$2,8 \pm 0,5 \mu_B \leq m'_1 \leq 3,1 \pm 0,5 \mu_B$ $0^\circ \leq \theta'_1 \leq \sim 12^\circ$

Par conséquent, la structure magnétique non colinéaire devient instable puisque le modèle "en double parapluie" et le modèle colinéaire de Néel conduisent au même facteur de véracité : à 109 K, $R = 8,69 \%$; à 127 ± 5 K, $R = 8,83 \%$. A cause de cette incertitude, nous avons représenté en trait discontinu la variation des moments et des angles dans ce domaine de température. Par contre, au delà de 130 K, l'affinement des paramètres à l'aide du modèle de structure magnétique rhomboédrique a conduit à des résultats qui correspondent au modèle colinéaire de Néel : à 160, 208, 244 ± 10 et 283 K, le facteur de véracité est égal respectivement à 8,49, 9,13, 10 et 8,5 %.

La structure magnétique colinéaire de $Tb_3Fe_5O_{12}$ est décrite par :

$\theta_1 = \theta'_1 = 0^\circ$; $m_1 = m'_1 = m_{Tb} = 2,30 \mu_B$ (160 K), $1,75 \mu_B$ (208 K), $1,35 \mu_B$ (244 K) et $1,15 \mu_B$ (283 K).

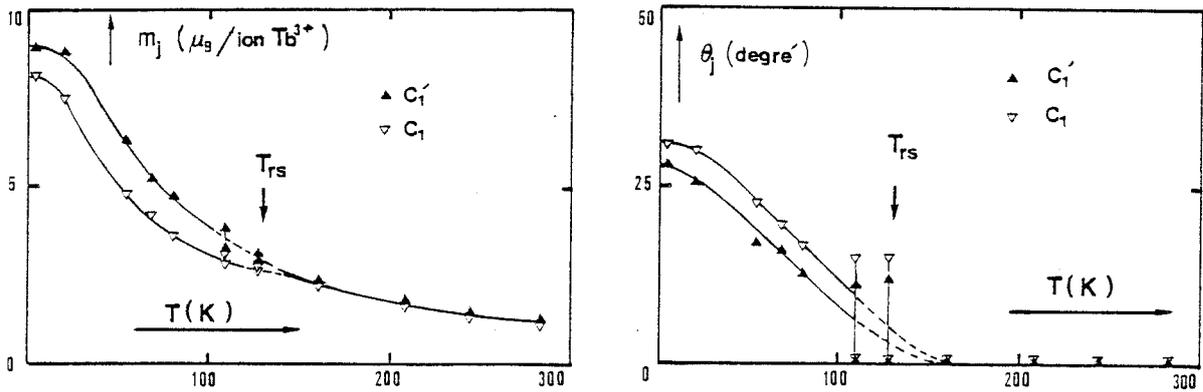


Figure (III-14a) - Variation thermique des paramètres de la structure magnétique de $Tb_3Fe_5O_{12}$: $(m_1, \theta_1, \phi_1 = 180^\circ)$, $(m'_1, \theta'_1, \phi'_1 = 0^\circ)$

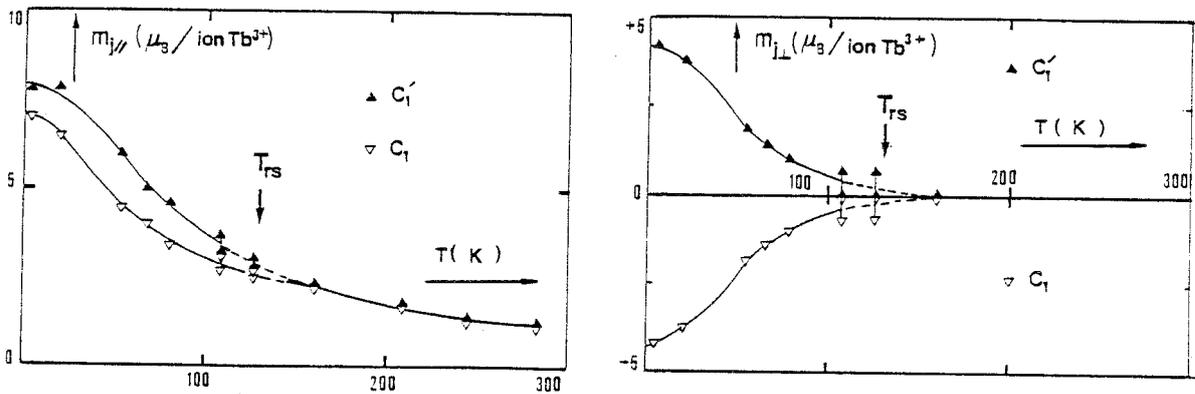


Figure (III-14b) - Variation thermique des paramètres de la structure magnétique de $Tb_3Fe_5O_{12}$: $(m_{1//}, m'_{1//})$, $(m_{1\perp}, m'_{1\perp})$

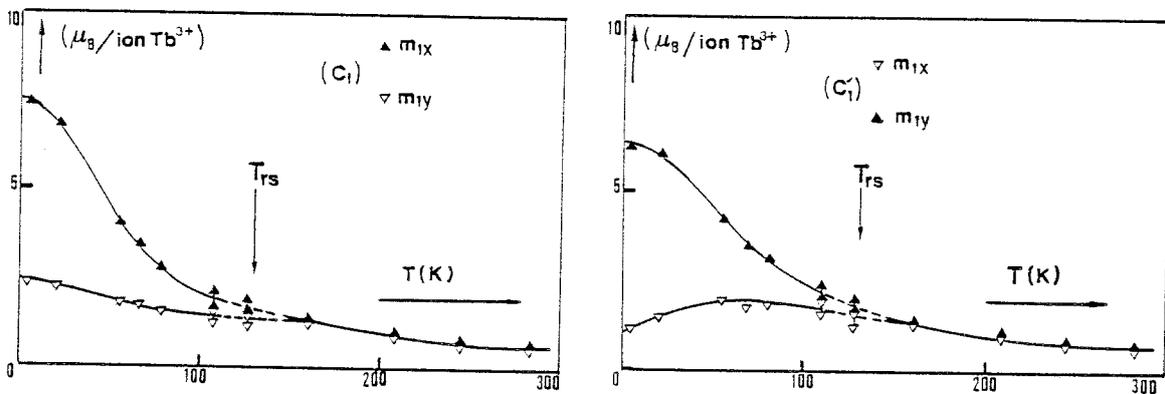


Figure (III-14c) - Variation thermique des paramètres de la structure magnétique de $Tb_3Fe_5O_{12}$: $(m_{1x}, m_{1y} = m_{1z})$, $(m'_{1x}, m'_{1y} = m'_{1z})$

Nous avons reporté sur la figure (III-14 b) la variation thermique des composantes parallèles et perpendiculaires des moments magnétiques $\vec{m}_1(C_1) : (m_{1//}, m_{1\perp})$ et $\vec{m}'_1(C'_1) : (m'_{1//}, m'_{1\perp})$.

Au-dessus de T_{rs} , les composantes $m_{1\perp}$ et $m'_{1\perp}$ sont nulles et les moments magnétiques de terbium alignés suivant [111] forment un seul sous-réseau magnétique.

Au-dessous de T_{rs} , conjointement à l'apparition des deux composantes perpendiculaires et opposées, nous constatons que les composantes $m_{1//}$ et $m'_{1//}$ qui étaient initialement égales augmentent progressivement en se différenciant lorsque la température diminue jusqu'à 4,2 K, où nous avons :

$$\cdot (6e) \quad C_1 \quad ; \quad \vec{m}_1 \quad : \quad m_{1//} = + 7,03 \mu_B \quad \text{et} \quad m_{1\perp} = - 4,19 \mu_B$$

$$\cdot (6e') \quad C'_1 \quad ; \quad \vec{m}'_1 \quad : \quad m'_{1//} = + 7,85 \mu_B \quad \text{et} \quad m'_{1\perp} = + 4,19 \mu_B$$

Nous avons représenté sur la figure (III-14 c) la variation thermique des composantes cubiques $\vec{m}_1 (m_{1x}, m_{1y} = m_{1z})$ et $\vec{m}'_1 (m'_{1x}, m'_{1y} = m'_{1z})$. On observe tout d'abord deux comportements distincts de part et d'autre $T_{rs} = (130 \pm 30)$ K.

Au-dessus de T_{rs} , on a $m_{1x} = m'_{1x} = m_{1y} = m'_{1y} = m_{1z} = m'_{1z}$; le comportement local de l'ion Tb^{3+} est isotrope.

Au-dessous de T_{rs} , une forte anisotropie locale apparaît et les composantes cubiques des deux sites se différencient. Pour le sous-réseau C_1 , l'augmentation de m_{1x} est plus rapide que celle de m_{1y} lorsque la température diminue. A 4,2 K, nous avons : (6e) ; C_1 : \vec{m}_1 ; $m_{1x} = + 7,48 \mu_B$; $m_{1y} (m_{1z}) = 2,35 \mu_B$. En revanche, pour le sous-réseau C'_1 , m'_{1x} et m'_{1y} ont un comportement très différent ; alors que m'_{1y} croît rapidement de T_{rs} à 4,2 K, m'_{1x} augmente lentement en passant par un maximum vers 50 K puis diminue de façon montone jusqu'à 4,2 K où nous avons :

$$(6e') : C'_1 : \vec{m}'_1 : m'_{1x} = 1,12 \mu_B \quad \text{et} \quad m'_{1y} (m'_{1z}) = 6,24 \mu_B$$

En conclusion :

l'étude de l'évolution thermique de la structure magnétique de $Tb_3Fe_5O_{12}$ entre 4,2 et 650 K a permis de mettre en évidence l'existence d'une température de réorientation de spin spontanée dans $Tb_3Fe_5O_{12}$: $T_{rs} = (130 \pm 30)$ K. Les résultats que nous venons de discuter nous permettent de penser que le passage au voisinage de T_{rs} , entre l'arrangement colinéaire de Néel et l'arrangement "multiaxial" des moments de terbium, ne présente pas les caractéristiques d'une transition de phase.

III-7 - CONCLUSION

Nous avons étudié par diffraction neutronique l'évolution thermique de la structure magnétique de $Tb_3Fe_5O_{12}$ en l'absence d'un champ magnétique appliqué. Nous avons montré que les différents sites des ions de terbium ne sont pas équivalents et que l'anisotropie locale induit, au-dessous d'une température de réorientation de spin spontanée (ou température d'apparition du parapluie), $T_{rs} = (130 \pm 30)$ K, un arrangement non colinéaire en "double parapluie" autour de l'axe [111] qui correspond au modèle de structure magnétique rhomboédrique "en parapluie (e), (e')" de la représentation irréductible à une dimension $\Gamma_{2g}(A_{2g})$ du groupe d'espace $R\bar{3}c-(D_{3d}^6)$ avec $\vec{k} = [000]$ pour laquelle les caractères des éléments générateurs 3, $\bar{1}$, c sont respectivement +1, +1, -1. Le groupe de Shubnikov correspondant est donc $R\bar{3}c'$.

Au-dessus de T_{rs} , les ions de terbium forment un seul sous-réseau magnétique conformément au modèle ferrimagnétique colinéaire de Néel. Cette température caractéristique, à laquelle l'ouverture spontanée des moments de terbium semble se produire, possède seulement une signification indicative car le passage du modèle colinéaire au modèle "multiaxial", ne constitue pas une transition de phase au sens habituellement défini, LANDAU [LAN-1937a, LAN-1937b]. De la température d'ordre, $T_N = 560$ K à la température de l'hélium liquide, la symétrie magnétique ne change pas avec la température, le groupe magnétique $R\bar{3}c'$ demeure invariant et l'unique représentation irréductible à une dimension $\Gamma_{2g}(A_{2g})$ permet d'expliquer la déformation rhomboédrique qui peut exister dès T_N . Lorsque les forces d'anisotropie locales deviennent grandes devant les interactions d'échange fer-terre rare, l'ouverture du "double parapluie" se produit au-dessous de T_{rs} ; elle s'accompagne d'un dépeuplement des niveaux cristallins excités du terbium [SIV-1970], et probablement d'une légère modification de ceux-ci sous l'effet de la forte déformation rhomboédrique.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE DES TRANSITIONS DE PHASES INDUITES PAR UN CHAMP MAGNETIQUE

DANS LES GRENATS FERRIMAGNETIQUES DE TERBIUM ET D'YTTRIUM : $Tb_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$

(x = 3 ; 1,98 ; 1,0 ; 0,37)

C H A P I T R E I V

MESURE D'AIMANTATION EN CHAMPS MAGNETIQUES INTENSES, ECHANTILLONS MONOCRISTALLINS

ET SITUATION HISTORIQUE DES COMPOSES $Tb_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$

IV-1 - DISPOSITIF DE MESURE D'AIMANTATION EN CHAMPS MAGNETIQUES INTENSES

Trois montages de mesure d'aimantation ont été mis à notre disposition. Tous utilisent la méthode d'extraction axiale de l'échantillon et permettent des variations thermiques entre 1,5 et 300 K.

Deux appareillages appartiennent au Service National des Champs Intenses et permettent d'effectuer des mesures soit jusqu'à 150 kOe (site B2), soit jusqu'à 200 kOe (site B8) (tableau IV-1). Le champ de 150 kOe est obtenu au moyen d'une bobine résistive de type Bitter (réalisée avec des disques de cuivre, fendus suivant un rayon, empilés les uns sur les autres avec un isolement de séparation et mis en série par un secteur de contact). La bobine produisant 200 kOe comprend deux enroulements concentriques et nécessite une puissance de l'ordre de 10 MW. Nous noterons que la majorité des expériences a été effectuée sur le site B2. Dans chacune des bobines est introduit le doigt d'un cryostat qui contient le calorimètre (fig. IV-1). Ce dernier est constitué de deux enceintes concentriques : celle extérieure est soit vidée, soit remplie d'hélium gazeux afin de réduire ou de favoriser les échanges thermiques avec le bain d'hélium liquide. Quant à l'enceinte intérieure, elle contient l'échantillon, l'enroulement chauffant, les sondes de mesure de température. Ces dernières sont : une résistance carbone (utilisées entre 4,2 et 40 K) et une résistance platine ($T \geq 40$ K). Grâce à une régulation électronique, la température de l'échantillon peut être stabilisée à 1 degré près.

Bobine	B2	B8
diamètre utile (mm)	44	50
H magnétique nominal (kOe)	155	200
Puissance au H nominal (MW)	4	8.3
Homogénéité dans 1 cm ³ au centre	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Diamètre échantillon (mm)	6	6

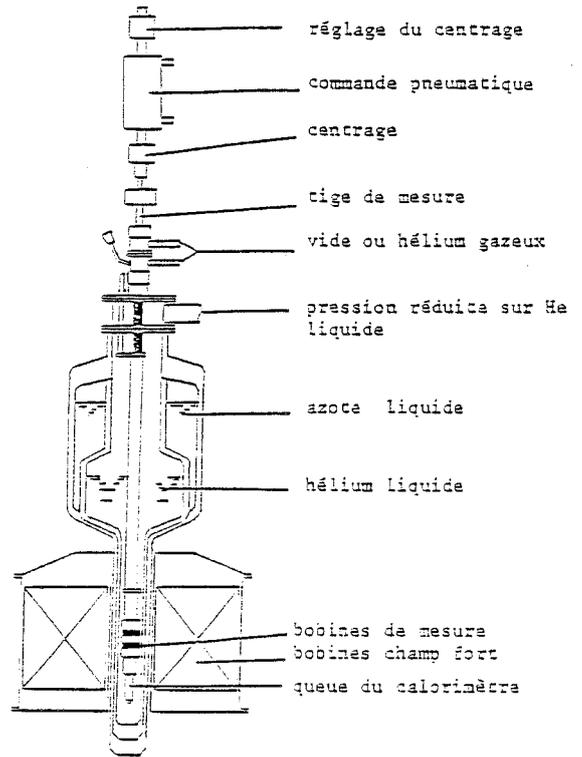


Tableau (IV-1) - Caractéristiques des bobines

Figure (IV-1) - Schéma de principe du cryostat

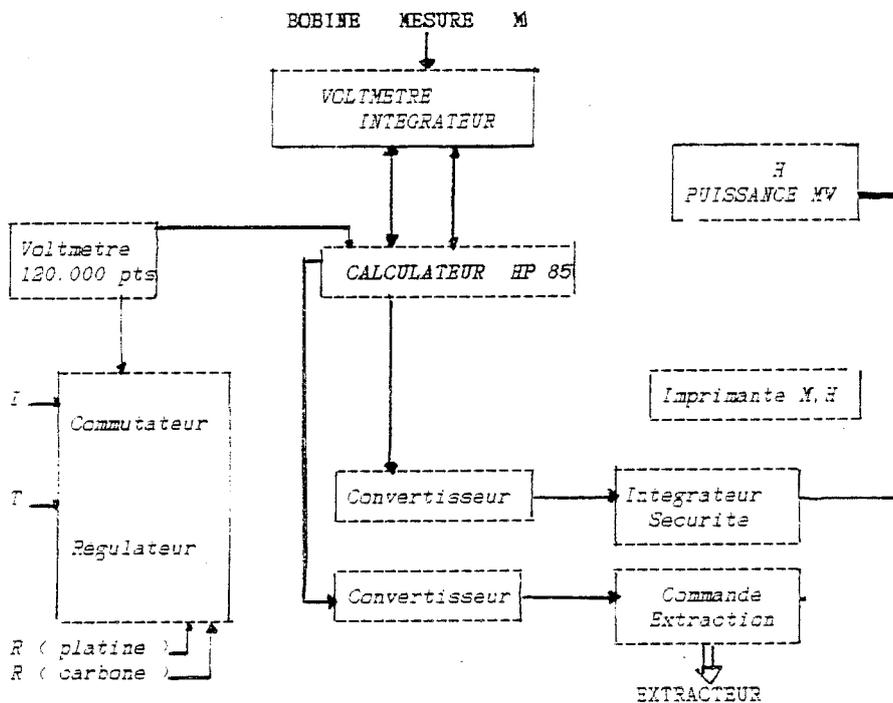


Figure (IV-2) - Synoptique général de l'expérience de mesure d'aimantation

Pour nos échantillons monocristallins dont les masses sont de l'ordre de 60 mg, l'incertitude sur la détermination absolue de l'aimantation est de l'ordre de $\pm 2 \%$. Quant à la précision relative, elle atteint 0,5 %. L'ensemble des mesures isothermes a été effectué avec l'assistance de J.C. PICOCHÉ, A. MARCHAND et M. GUILLOT. Un pilotage par micro-ordinateur nous a permis d'étudier notamment avec beaucoup de détails les champs de transition entre phase colinéaire et phase oblique (fig. IV-2).

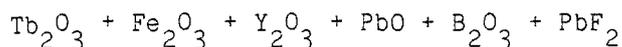
Le troisième appareillage que nous avons utilisé appartient au Laboratoire Louis Néel et a été construit par Ph. LETHUILLIER. Le champ magnétique est fourni par une bobine supraconductrice. La variation de température s'effectue au moyen d'un flux d'hélium gazeux dont la température est stabilisée. Cette technique conduit à une très bonne stabilité thermique au niveau de l'échantillon, ce qui a permis notamment une détermination très précise des champs critiques à partir de mesures d'aimantation à champ constant.

Les caractéristiques du montage sont :

- | | |
|---|---|
| - température : 4,2 - 300 K | - gamme de champ : 0 - 75 kOe |
| - sensibilité : $3,5 \cdot 10^{-4}$ uem | - précision relative : 10^{-4} |
| - précision absolue : $2 \cdot 10^{-3}$ | - volume échantillon : $0,4 \text{ cm}^3$ |

IV-2 - ECHANTILLONS MONOCRISTALLINS

Les mesures d'aimantation des composés $\text{Tb}_x \text{Y}_{3-x} \text{Fe}_5 \text{O}_{12}$ ont été effectuées sur quatre monocristaux : $x = 3,0 ; 1,98 ; 1,0 ; 0,37$. Ces échantillons ont été synthétisés au Laboratoire de Magnétisme et d'Optique des Solides (CNRS-Bellevue) par J.M. DESVIGNES en utilisant la méthode de flux. Elle consiste à chauffer à 1300°C pendant 24 heures dans un creuset en platine fermé, le mélange de produits en poudre :



La température est ensuite abaissée régulièrement en 3 étapes :

$1300^\circ \rightarrow 1200^\circ\text{C}$ ($2^\circ\text{C}/\text{heure}$) ; $1200 \rightarrow 1100^\circ\text{C}$ ($0,3^\circ\text{C}/\text{heure}$) et $1100 \rightarrow 1000^\circ\text{C}$ ($0,7^\circ\text{C}/\text{heure}$) la descente en température est poursuivie à $50^\circ\text{C}/\text{heure}$.

Les cristaux retenus ont été analysés à la sonde de Castaing. La proportion des différents ions (notamment celle du terbium) est déterminée comme la moyenne des résultats de l'analyse en différents points de l'échantillon, et les écarts par rapport à cette moyenne sont faibles et inférieurs à 2 %. Les cristaux sélectionnés sont taillés et polis en forme de sphère de manière à obtenir un champ magnétique uniforme à l'intérieur de l'échantillon. Cette forme permet une évaluation précise du champ démagnétisant et par suite du champ interne.

L'orientation des échantillons monocristallins suivant les principales directions cristallographiques s'obtient par la méthode de Laue avec une incertitude qui n'excède pas le degré. Le tableau (Tableau IV-2) résume les principales caractéristiques des échantillons monocristallins.

Formule chimique	diamètre (mm)	masse (mg)
$Tb_3Fe_5O_{12}$	5,5	427
$Tb_{1,98}Y_{1,02}Fe_5O_{12}$	3,1	76,9
$Tb_1Y_2Fe_5O_{12}$	3,1	58,2
$Tb_{0,37}Y_{2,63}Fe_5O_{12}$	3,1	41,3

Tableau (IV-2)- Caractéristiques des échantillons monocristallins

Enfin, il faut préciser qu'aucune détermination du paramètre de maille des échantillons n'a été faite (la fiche A.S.T.M. du composé pur n'existe pas, à notre connaissance). D'autre part, ces échantillons contiennent probablement un peu de plomb (Pb_y) en sites dodécaédriques. Ce dernier n'ayant pas été dosé, on peut estimer $y = 0,02$ à $0,04$ d'après la référence [LEY-1984].

IV-3 - SITUATION HISTORIQUE DES COMPOSES $Tb_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$

Depuis la première étude de PAUTHENET en 1958 [PAU-1958], le ferrite grenat de terbium et de ses dérivés substitués ont fait l'objet de nombreux travaux. Leur motivation essentielle était la très forte anisotropie des ions terbium dont les effets sur les autres propriétés étaient encore peu compris. En effet, en 1962 PEARSON et al [PEA-1962a, PEA-1962b], montrent par des mesures de couple que cette anisotropie est si grande qu'ils ne peuvent déterminer les constantes habituelles K_1 et K_2 sur le composé pur en dessous de 80 K. Ils étudient alors les composés dilués dans le but de pouvoir extrapoler leurs valeurs. Pour le composé pur TbIG, la constante K_1 est négative à toute température au-dessus de 80 K, ce qui implique un axe de facile aimantation selon $\langle 111 \rangle$. Mais sur des composés très dilués (0,19 % Tb), ils trouvent à très basse température, des minima d'énergie selon $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ avec un maximum à 25 cm^{-1} selon $\langle 110 \rangle$ en accord avec les expériences de résonance de DILLON et WALKER [DIL-1961], WALKER [WAL-1962]. La direction de facile aimantation est alors selon $\langle 100 \rangle$, la constante K_1 est devenue positive alors que la constante K_2 reste négative.

BELOV et ses collaborateurs [BEL-1966, BEL-1975a, BEL-1975b, BEL-1976, BEL-1979, KIR-1966] montrent, en étudiant l'anisotropie des composés substitués $Tb_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ que pour la concentration $x < 1$, la constante K_1 change de signe et les conditions sont réalisées pour un changement d'axe facile spontané ou transition de phase de réorientation de spin (TPRS). Ils observent effectivement de telles transitions pour $x = 0,1$; 0,26 et 0,50 par RMN sur les sites a du fer. Dans leur article de revue sur ce type de transitions dans les composés de terres rares [BEL-1979], ces auteurs remarquent que le système des ferrites grenats substitués de terbium et d'yttrium constitue un bon support pour l'étude des modèles d'anisotropie des ferromagnétiques cubiques mais également pour l'étude de la relation entre la magnétostriction et l'anisotropie.

En effet, la très forte anisotropie s'accompagne d'une magnétostriction d'un ordre de grandeur inhabituel, parmi les plus fortes connues. Il ressort de l'excellente mise au point de BELOV et al [BEL-1983] que les écarts au modèle à un ion peuvent provenir de l'importance de ces effets magnétostrictifs. Les autres raisons de variation non linéaire des diverses constantes avec la concentration sont les interactions entre terres rares et la variation du champ cristallin. Cependant, EGAMI et al [EGA-1977], FLANDERS et EGAMI [FLA-1978], en étudiant la magnétostriction forcée dans des champs magnétiques forts, montrent que la loi de variation de la constante d'anisotropie avec l'aimantation suit assez bien le modèle à un ion pour $x = 3$ et $x = 0,5$.

La forte magnétostriction conduit d'ailleurs à une déformation relativement importante du réseau cristallin due à la substitution. Dans le cas d'une déformation rhomboédrique avec un axe de facile aimantation $\langle 111 \rangle$, celle-ci peut être mise en évidence par diffraction X. Après les premières études sur poudre par SAYETAT [SAY-1974] sur le composé pur qui montrent que cette déformation devient importante au-dessous de 100 K (cf. Chapitre II et III), des études récentes sur des composés substitués monocristallins par LEVITIN et al [LEV-1983] mettent en évidence une concentration particulière ($x = 1$) pour laquelle la déformation rhomboédrique disparaît pour laisser place à une déformation quadratique non mesurable.

Les études de magnéto-optiques, effectuées par CHETKIN et SHALYGIN [CHE-1968], DILLON et al [DIL-1970] et PISAREV et al [PIS-1970] ont également fait ressortir le caractère très particulier de $TbIG$. Ces auteurs montrent que la biréfringence magnétique linéaire est corrélée à la magnétostriction et à l'effet Cotton Mouton. Des anomalies sont observées au voisinage de la température d'inversion et à plus basse température, notamment vers 110 K. Ces études ont été reprises par différents auteurs qui en ont approfondi divers aspects notamment le voisinage immédiat du point

d'inversion [LIS-1976] et la corrélation de l'effet Faraday avec l'aimantation du sous réseau de terbium [GUI-1977, TRA-1977] et avec la magnétostriction [GUI-1980].

Les premières mesures d'aimantation des ferrites grenats de terres rares sur des monocristaux ont été effectuées par HARRISON et al [HAR-1964, HAR-1965] puis par GELLER et al [GEL-1965]. Elles confirment la réduction apparente des moments de terbium dans TbIG et mettent déjà en évidence une anisotropie importante de l'aimantation entre les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ et confirment le caractère facile de $\langle 111 \rangle$. Dans des champs plus élevés, les mesures sont faites tout d'abord en champs pulsés par le groupe de LEVITIN [LEV-1971, BAR-1978] et récemment par le groupe de CHIKAZUMI (FUM-1980). Elles mettent en évidence des structures non colinéaires induites par un champ et conduisent à l'étude du diagramme de phase de TbIG en champs intenses. Cependant, les mesures en champs pulsés étant de nature adiabatique, sont difficilement comparables aux mesures en champs statiques. Les nouvelles possibilités de mesures d'aimantation en champs intenses statiques du S.N.C.I. de Grenoble ont permis de reprendre ces études sur TbIG, notamment DORMANN et TRAN-KHANH VIEN [DOR-1980].

Les ferrites grenats dilués au terbium ont surtout été étudiés dans le but de suivre les transitions de réorientation de spin par d'autres méthodes autres que les mesures d'aimantation, en particulier la RMN [BOR-1976], l'effet Faraday [VAL-1979], l'effet Mössbauer [TSI-1982], les mesures acoustiques [SMO-1985] et la diffraction des neutrons [BAA-1980]. Les seules mesures d'aimantation concernent le composé $x = 0,26$ et sont faites soit en champs pulsés [DEM-1976], soit en susceptibilité alternative [BEL-1975a, BEL-1975b, BAA-1980].

Analyse préliminaire

Dans les chapitres précédents, nous avons suivi l'évolution thermique de la structure magnétique spontanée de TbIG et en particulier celle de la structure magnétique non colinéaire des moments terre rare en double "parapluie" qui devient visible en dessous d'une température T_{rs} de 130 K environ.

Rappelons qu'à basse température ($T < T_{rs}$), il faut distinguer entre des structures coaxiales lorsque les moments fer et le champ appliqué sont dirigés suivant un axe de haute symétrie du cristal et des structures obliques ou angulaires lorsque les moments fer pointent en dehors de ces directions. Les différentes structures ou phases magnétiques sont donc désignées par la direction moyenne des moments fer.

Nous nous attacherons à déterminer par des mesures d'aimantation quelles sont les différentes phases qui existent en présence d'un champ magnétique appliqué dans TbIG et dans les trois composés dérivés à l'yttrium dont nous disposons : $(\text{Tb}_x \text{Y}_{3-x} \text{Fe}_5 \text{O}_{12})$; $x = 1,98$, $1,0$ et $0,37$). Nous nous intéresserons particulièrement aux transitions de phases qui correspondent soit à une réorientation des moments du fer, soit à une modification de la structure magnétique des terres rares en essayant d'en déterminer la nature.

D'après l'évolution de la distorsion cristallographique spontanée, il faut s'attendre à une phase spontanée du type $\langle 111 \rangle$ pour $x = 2$ comme pour TbIG ($x = 3$) et sans doute $x = 1$ alors que pour $x = 0,37$, elle doit être du type $\langle 100 \rangle$.

D'autre part, seules les interactions terres rares - terres rares qui sont généralement faibles, vont induire des effets variant de façon quadratique avec la concentration, on peut donc s'attendre à ce que la structure "en parapluie" des moments terre rare existe également dans les composés substitués avec une température d'"apparition" T_{rs} restant voisine de 100 K et séparant deux domaines de températures assez distincts. Enfin les températures d'inversion vont décroître de $x = 3$ à $x = 1$, passant du domaine haute température ($T > T_{rs}$) au domaine basse température ($T < T_{rs}$). Le composé $x = 0,37$, n'ayant pas de point d'inversion, sera très différent des autres.

C H A P I T R E V

PROPRIETES MAGNETIQUES SOUS CHAMPS MAGNETIQUES INTENSES DE $Tb_3Fe_5O_{12}$

V-1 - COMPORTEMENT DE TbIG A HAUTE TEMPERATURE (T > 125 K)

Les variations isothermes de l'aimantation de TbIG sont représentées sur la figure (V-I) pour diverses températures comprises entre 128 et 295 K et pour différentes directions du champ magnétique appliqué. On constate que dans tous les cas présentés les courbes correspondant aux différentes directions cristallographiques principales se superposent à mieux que 1 % près pour une même température. On ne décèle donc aucune anisotropie d'aimantation significative, ni aucune anomalie en fonction du champ interne pour toutes ces températures. La structure magnétique est donc bien pratiquement colinéaire dès que le champ interne est supérieur à quelques kOe. Ceci confirme les conclusions de l'étude faite aux neutrons (Chapitre III) et justifie le formalisme du champ moléculaire du modèle colinéaire de Néel qui s'applique à ces températures.

V-1-1 - Voisinage de la température d'inversion : interprétation dans le cadre du modèle du champ moléculaire.

Dans de telles phases colinéaires, l'aimantation peut visiblement se représenter par un développement du type :

$$M(T, H_i) = M_S(T, H_i = 0) + \chi_0(T) H_i + b(T) H_i^2 + O[H_i^3] \quad (V-1)$$

M_S correspond à l'aimantation spontanée et doit s'annuler pour la température d'inversion T_I ; les deux premiers coefficients du développement traduisent respectivement la pente et la légère courbure observée. Les valeurs de M_S déterminées à partir de ces isothermes expérimentales permettent déjà de situer la température d'inversion

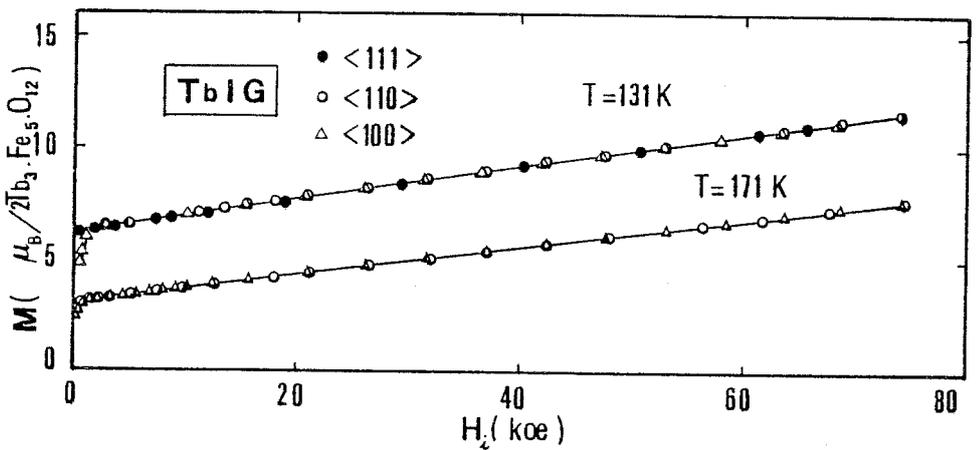
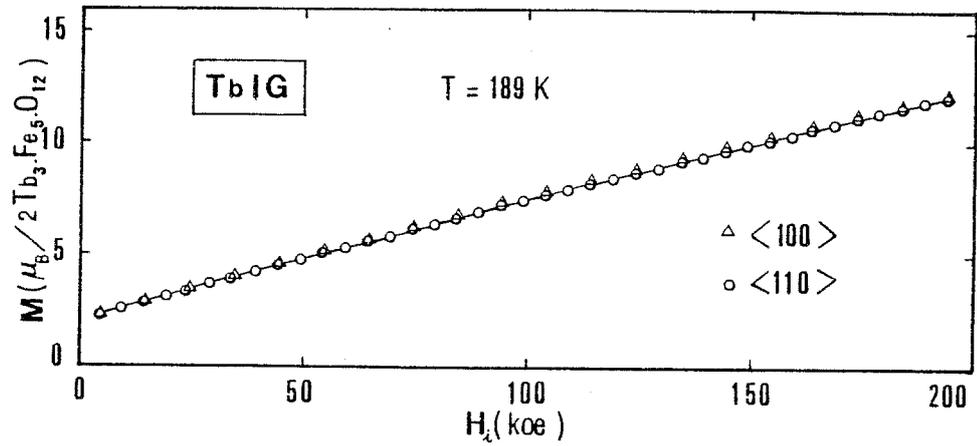
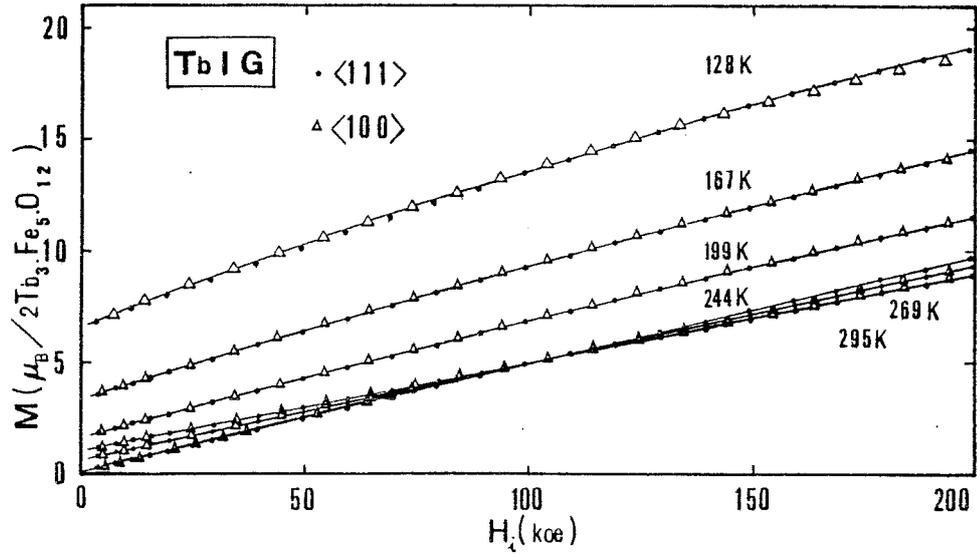


Figure (V-1) : TbIG - Variations isothermes de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense appliqué selon les directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ ($125 \text{ K} < T < 295 \text{ K}$).

de l'échantillon vers 243 K. Pour avoir une meilleure interpolation, nous avons reporté en fonction de la température les valeurs de $+M_S$ pour $T < T_I$ et de $-M_S$ pour $T > T_I$ qui se placent sur une même courbe continue (fig. V-2).

Il a été bien établi sur tous les ferrites grenats (chapitre I, § I-2-3) qui présentent une température d'inversion qu'au voisinage immédiat de celle-ci, un champ suffisamment intense stabilise des configurations "obliques" des moments, y compris sur le ferrite grenat de terbium qui a fait l'objet récemment d'une étude en champs pulsés [FUM-1980]. D'après ces résultats et compte-tenu des champs dont nous disposions, on pouvait s'attendre à un domaine d'existence de ces phases obliques de l'ordre de 25 K au maximum de part et d'autre de T_I . Le passage de la configuration colinéaire au champ à la configuration "oblique" se traduit sur les courbes isothermes par une augmentation de la susceptibilité pour un certain champ critique. Nous avons effectivement observé de tels changements de susceptibilité pour des températures comprises entre 220 et 250 K. Les isothermes correspondantes sont reportées sur la figure (V-3). A la température de 244 K très proche de T_I , aucune anomalie n'est observée, donc la configuration oblique des moments est établie dès que le champ appliqué dépasse 1 kOe aussi bien selon $\langle 111 \rangle$ que selon $\langle 100 \rangle$. Les courbes sont linéaires jusqu'en champs intenses et pratiquement confondues à l'échelle de la figure (V-1). La pente moyenne vaut $0,051 \mu_B/\text{mole.kOe}$ et son inverse $\lambda = 19.6 \text{ kOe.mole}/\mu_B$. Pour les autres températures, on observe que la légère courbure associée à la phase colinéaire tend à disparaître dans la phase oblique à champs élevés, les courbes devenant alors pratiquement des droites passant par l'origine comme le prévoit la théorie du modèle isotrope (chapitre I, § I-2-3).

En fait, pour mieux mettre en évidence les changements de susceptibilité, les écarts à la linéarité et leur évolution en température, nous avons choisi comme référence la droite $M = H_i/\lambda$ qui passe par le dernier point pour $H_{\text{max}} = 195 \text{ kOe}$. Nous avons tracé sur la figure (V-3) les courbes différences entre chaque isotherme et sa droite de référence. On constate que la précision expérimentale est suffisamment bonne pour que les courbes restent bien définies malgré un effet de grossissement d'un facteur dix.

Pour les températures $T < T_I$, les champs critiques sont bien définis par l'intersection de deux portions de courbes distinctes de part et d'autre de la transition.

Pour les températures $T > T_I$, les champs critiques sont plus difficiles à mettre en évidence car le saut de susceptibilité s'étale de plus en plus sur une large

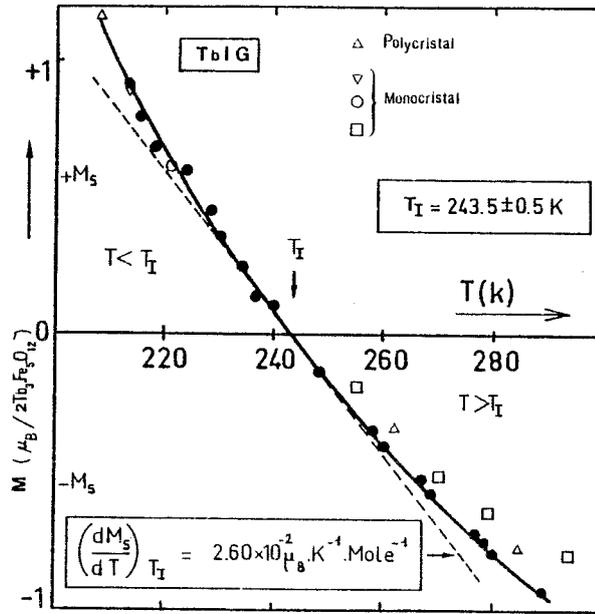


Figure (V-2) - TbIG - Variation thermique de l'aimantation spontanée $\pm M_S$ au voisinage de la température d'inversion T_I .

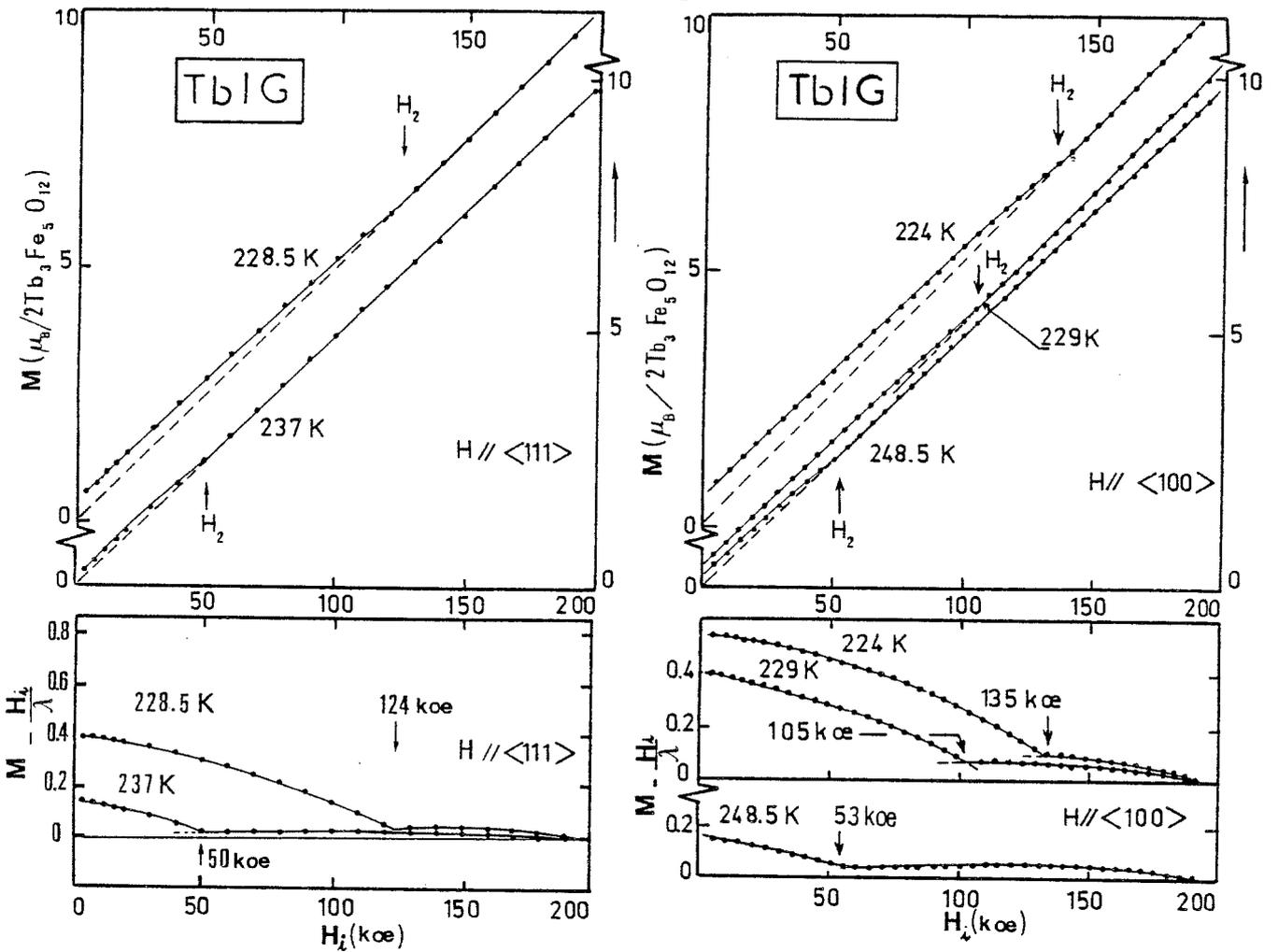


Figure (V-3) - TbIG - Variations isothermes de l'aimantation M et de la différence $M - H_i/\lambda$ en fonction d'un champ magnétique intense appliqué selon les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ au voisinage de la température d'inversion T_I .

étendue de champ magnétique. D'autant plus que l'on se rapproche de la température critique T_C^* au delà de laquelle la phase oblique ne peut exister (chapitre I, § I-2-3). La pente de la ligne de transition des champs critiques H_2 en fonction de la température devient de plus en plus grande jusqu'à devenir infinie pour $T = T_C^*$. Les isothermes ne sont donc pas bien adaptées pour mettre en évidence de telles transitions.

Néanmoins pour 248,5 K, on observe assez nettement un changement de susceptibilité autour de 53 kOe et, à notre connaissance, c'est la première fois qu'a pu être mis en évidence un tel champ de transition au-dessus de T_I par des mesures d'aimantation en champs statiques.

La qualité des mesures permet également de tracer l'évolution de la susceptibilité différentielle $(\frac{\Delta M}{\Delta H_i})_T$ en fonction du champ interne, c'est à dire de la pente des isothermes obtenues par différentiation numérique. A titre d'exemple, les résultats pour deux températures de part et d'autre de la température d'inversion sont comparés sur la figure (V-4). Les champs de transition correspondent alors au point d'inflexion de ces courbes.

Remarquons que l'évolution de $(\frac{\Delta M}{\Delta H_i})_T$ est presque linéaire dans chaque phase, ce qui justifie le terme bH_i^2 dans l'expression de M (relation V-1) et montre que le terme en H_i^3 peut être négligé. Ce développement nous permet donc également de déterminer M_S et χ_0 dans la phase colinéaire pour les températures comprises entre 220 et 250 K en ayant soin de ne considérer que les points pour lesquels H_i est compris entre 4 kOe et $H_2(T)$. Ces dernières valeurs de M_S , reportées sur la figure (V-2) nous permettent de préciser la température d'inversion de notre échantillon ainsi que la pente $(\frac{dM_S}{dT})_{T_I}$ en ce point :

$$T_I = 243,5 \pm 0,5 \text{ K} \quad \text{et} \quad (\frac{dM_S}{dT})_{T_I} = 2,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-2} \mu_B/\text{mole.K}$$

Cette valeur est à comparer avec celles trouvées par différents auteurs : sur poudre, 246 K [PAU-1958] ; sur des monocristaux, 244 K [HAR-1964], 246 K [GEL-1965], 246,2 K [HAN-1967] , 248 K [LIS-1976], 249 K [GUI-1977], 245 K [FUM-1980], 249 K [SMO-1985].

Comme la fait remarquer GELLER [GEL-1977], les flux utilisés pour la fabrication des monocristaux, contiennent du plomb qui peut substituer une faible proportion y d'atomes de terre rare sur le site (24c). L'aimantation M_R de ce sous-réseau diminue d'une quantité $dM_R = y \cdot M_R$. Avec les notations déjà utilisées, telles que :

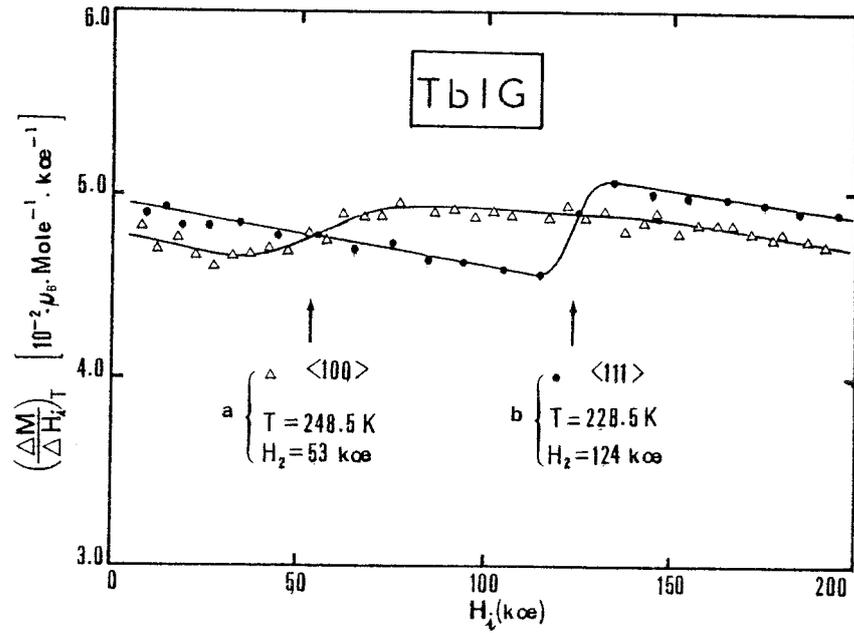


Figure (V-4) - TbIG - Anomalies de la susceptibilité différentielle à la transition phase colinéaire \rightarrow phase oblique : a) $H // \langle 100 \rangle$, $T = 248,5 \text{ K}$
 b) $H // \langle 111 \rangle$, $T = 228,5 \text{ K}$

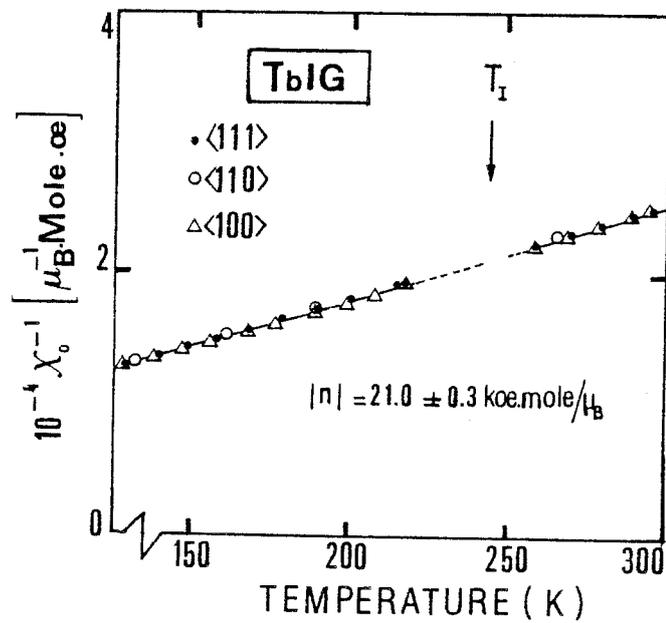


Figure (V-5) - TbIG - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité initiale χ_0^{-1} selon les directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ ($125 \text{ K} < T < 295 \text{ K}$).

$$M = M_R - M_{Fe} \approx M_R - M_{YIG}(T \leq T_I) \quad (V-2)$$

on peut démontrer que l'abaissement de la température d'inversion qui en résulte est :

$$\Delta T_I = - y \cdot M_{YIG}(T_I) / \left(\frac{dM}{dT} \right)_{T_I} \quad (V-3)$$

D'après les mesures de GELLER et al [GEL-1963], HARRISON et al [HAR-1964] et celles plus récentes de PAUTHENET [PAU-1983], on tire la valeur de $M_{YIG}(T_I)$ soit $8,5 \mu_B$ /molécule, ce qui donne finalement pour $TbIG$:

$$\Delta T_I = - 327y \quad (V-4)$$

soit environ $3,3 K$ pour une substitution de 1 % des atomes de terbium par du plomb. L'écart entre les valeurs observées par les différents auteurs sont donc en fait remarquablement groupées autour de celle de PAUTHENET [PAU-1958] qui, étant déterminée sur une poudre n'a aucune raison d'être affectée ni par une quelconque substitution, ni par des impuretés. Les valeurs les plus éloignées comme la nôtre correspondent à moins de 1 % de plomb. Néanmoins, le raisonnement précédent ne tient pas compte d'une éventuelle substitution sur les sites du fer a [ALB-1968] et suppose que le modèle à un ion est bien vérifié. Nous verrons dans le chapitre suivant que nous avons de bonnes raisons de le supposer.

Les valeurs de χ_0 déterminées par ajustement de la relation (V-1) représentent la susceptibilité superposée dans des champs faibles (5-10 kOe). Cette susceptibilité est essentiellement due au paramagnétisme des ions terres rares qui bien que soumis au champ d'échange fer-terre rare $n \cdot M_{Fe}$, sont loin de la saturation à ces températures. En effet, si l'on prend par exemple la valeur de M_{YIG} à T_I et un moment de $9 \mu_B$ pour un ion libre Tb^{3+} , l'aimantation spontanée relative M_R/M_{R_0} n'est égale qu'à $8,5/54 = 0,1574$.

Dans une approximation haute température :

$$\frac{M_R}{M_{R_0}} = \frac{C_R}{T} \cdot \bar{H}_R \quad (V-5)$$

$$\text{où } \bar{H}_R = | n \cdot \bar{M}_{Fe} + n_R \cdot \bar{M}_R + \bar{H}_i | \quad (V-6)$$

On peut démontrer alors [PAU-1958, FIL-1974] que dans le modèle colinéaire, la valeur de χ_0 à T_I est directement liée au coefficient de champ moléculaire de n :

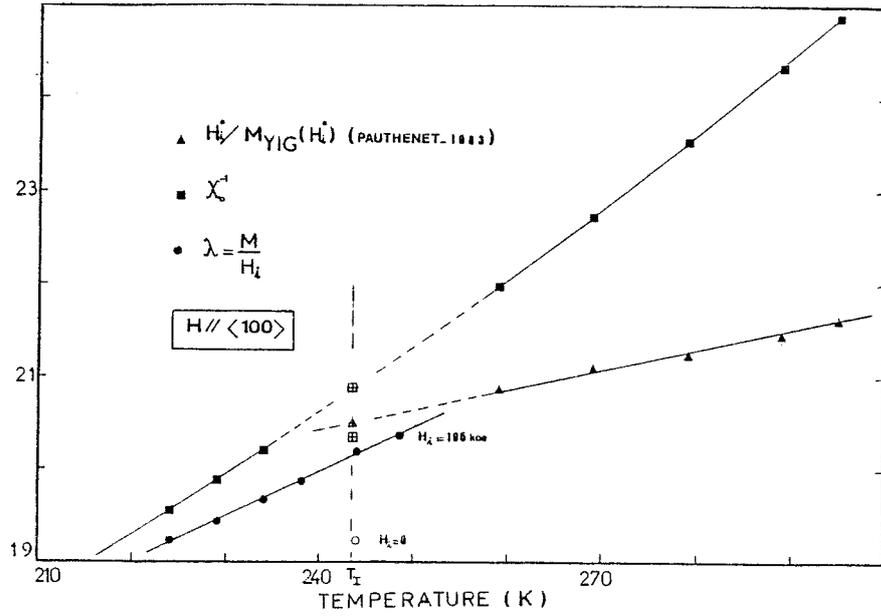


Figure (V-6) - TbIG - Variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité et du coefficient de champ moléculaire fer-terre rare au voisinage de la température d'inversion T_I .

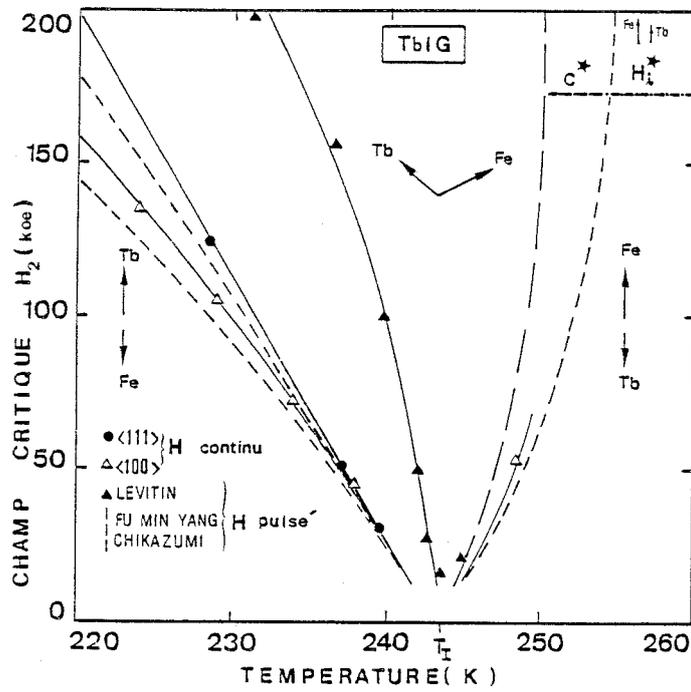


Figure (V-7) - TbIG - Variation thermique du champ critique H_2 (phase colinéaire \rightarrow phase oblique) au voisinage de la température d'inversion T_I .

$$\chi_0(T_I) = \left(\frac{dM}{dH} \right)_{H=0, T=T_I} = - \frac{1}{n} \quad (V-7)$$

Il est donc intéressant de tracer la variation de l'inverse de χ_0 en fonction de la température (figure (V-5)). Aucune anisotropie significative n'est décelable comme dans le cas de M_{S_1} . La valeur moyenne du coefficient de champ moléculaire obtenue par interpolation de χ_0^{-1} pour $T = T_I$ est :

$$|n| = \chi_0^{-1}(T_I) = 21,0 \pm 0,3 \text{ kOe.mole}/\mu_B$$

Lorsque le champ est appliqué selon [111] et que la température se rapproche de T_I , les domaines selon les autres directions $\langle 111 \rangle$ du cube deviennent aussi stables que celles du champ. L'aimantation mesurée dépend alors de la proportion en volume de ces différents domaines. Ceci peut modifier la courbe d'aimantation et notamment la partie en champs faibles correspondant à l'approche à la saturation. Cette répartition peut évoluer avec le champ puisque leur stabilité relative dépend du champ et s'inverse pour H_2 .

Quand le champ est appliqué selon [100], la stabilité de tous les domaines est la même par raison de symétrie, leurs volumes relatifs ne peuvent dépendre de l'intensité du champ et l'approche à saturation n'est donc pas affectée. Il semble donc préférable pour obtenir une valeur plus fiable de n , de ne garder que les valeurs de χ_0^{-1} selon $\langle 100 \rangle$, et pour avoir plus de précision relative, de se limiter à une seule série d'expériences consécutives faites le jour même de façon à éviter les erreurs de reposition de l'échantillon, de réaligement ou de variation de l'électronique. Comme on le voit sur la figure (V-6), la corrélation des points est bien meilleure et conduit à :

$$\chi_0^{-1} \langle 100 \rangle (T_I) = 20,9 \pm 0,1 \text{ kOe.mole}/\mu_B$$

Une autre façon de déterminer le coefficient n est de considérer les courbes en champs intenses pour les températures où la phase colinéaire est stable jusque dans les champs les plus élevés ($T > T_C^* > T_I$; $M = M_{Fe} - M_R$). Pour le sous-réseau terre rare, le champ extérieur appliqué s'oppose au champ d'échange dû au fer et il existe alors un champ H_i^* correspondant à un point de la courbe isotherme où les relations suivantes sont simultanément vérifiées :

$$M_R = 0 ; \quad M = M_{Fe} = M_{YIG}(T, H_i^*)$$

$$H_R = 0 ; \quad H_i^* = -n \cdot M_{Fe} = -n \cdot M$$

(V-8)

En remarquant que les sous réseaux fer ne sont plus soumis au champ d'échange terre rare-fer, mais seulement au champ appliqué H_i^* et correspondent exactement à YIG mesuré dans le même champ et à la même température. Nous avons la chance de disposer de mesures effectuées par PAUTHENET récemment [PAU-1983] sur le même montage expérimental à toutes les températures jusqu'à 300 K et à tous les champs jusqu'à 200 kOe. En combinant ses valeurs avec les nôtres et en procédant par interpolation et itération, chaque isotherme nous fournit un point de la courbe $|n|(T)$:

$$|n|(T) = \frac{M_{YIG}(T, H_i^*(T))}{H_i^*(T)} \quad (V-9)$$

Les valeurs trouvées sont presque alignées (fig. V-6) et permettent de trouver par extrapolation une valeur approchée de $|n|$ pour la température T_I :

$$|n|(T_I) = 20,5 \pm 0,1 \text{ kOe.mole}/\mu_B$$

On peut utiliser les relations remarquables valables à la température d'inversion pour tenter de s'affranchir de l'approximation du développement haute température utilisé précédemment dans les relations (V-5 et V-7). En effet :

$$M_R = M_{R_0} \cdot B(x_R) \quad ; \quad \text{avec } x_R = \frac{\mu_R}{kT} \cdot H_R \quad (V-10)$$

où $B(x)$ traduit la population des différents niveaux de l'ion terbium.

L'approximation haute température consiste à ne retenir que le premier terme non nul du développement en série en fonction de x . En poussant ce développement au terme suivant en x^3 , nous avons calculé les termes correctifs à apporter aux relations correspondantes, en particulier :

$$x_0 = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0} \Big|_{T=T_I} = -\frac{1}{n} \cdot \frac{x_R \cdot B'(x_R)}{B(x_R)} + O(x_R^3) \quad (V-11)$$

$$T_I = C_R (n_R - n) \frac{B(x_R)}{x_R \cdot B'(0)} \quad (V-12)$$

avec

$$C_R = \frac{\mu_R \cdot M_{R_0} \cdot B'(0)}{k} \quad (V-13)$$

A des températures aussi élevées, qui représentent une fraction importante de la séparation totale du multiplet fondamental, on peut penser qu'elle est très proche de la fonction de Brillouin $B_J(x)$ pour $J = 6$ et $\mu_R = g_J \cdot J = 9 \mu_B$ comme pour l'ion libre.

En utilisant le fait que la contribution de la terre rare au champ effectif agissant sur les ions fer, peut être assimilée à un champ extérieur agissant sur YIG, on a :

$$M_I = M_R(T_I, 0) = M_{Fe}(T_I, 0) = M_{YIG}(T_I, n.M_I) \quad (V-14)$$

Sachant que $n.M_I$ sera compris entre 165 et 175 kOe environ, il faut prendre comme valeur de départ, $M_I = M_{YIG}(243,5 \text{ K}, 170 \text{ kOe}) = 8,5 \mu_B$ /mole d'après les valeurs de PAUTHENET [PAU-1983]. Il s'en suit :

$$M_R/M_{R_0} = B_J(x_R) = 0,1574 \quad ; \quad x_R = 0,4100 \quad : \quad B'_J(x_R) = 0,3739.$$

De la valeur de $\chi_0^{-1} = 20,9 \text{ kOe.mole}/\mu_B$, on déduit d'après la relation (V-11), une nouvelle valeur plus approchée de n:

$$|n| = 20,35 \pm 0,1 \text{ kOe.mole}/\mu_B$$

Remarquons que cette valeur de n est très proche de celle trouvée précédemment par extrapolation à partir des couples $(H_i^*, M(T, H_i^*))$, ce qui montre la cohérence de nos expériences et du modèle de champ moléculaire utilisé. Elle correspond à un champ d'échange fer-terre rare de 172,9 kOe à T_I qui est plus élevé que celui de LEVITIN et al (165 kOe) [LEV-1971].

A partir de x_R et de $C_R = 6 C_{Tb} 3^+ = 12,70 \text{ K/mole.kOe}$, on peut tirer les valeurs de $H_R = 165,1 \text{ kOe}$; $n_R = \approx 0,91 \text{ kOe.mole}/\mu_B$. Le champ d'échange terre rare - terre rare $n_R.M_R$ n'est que de $7,7 \pm 0,5 \text{ kOe}$, correspondant au coefficient $n_R = \approx 0,91 \pm 0,06 \text{ kOe.mole}/\mu_B$ et à une température paramagnétique $\theta_R = n_R.C_R = \approx 11,6 \pm 0,8 \text{ K}$, valeur proche de celle de PAUTHENET (8 K) [PAU-1958]. Il faut remarquer que cette détermination indirecte des interactions terre rare - terre rare, bien que peu précise, tient compte des effets de saturation du sous-réseau terre rare contrairement à l'extrapolation de $\chi_0^{-1}(T)$ à basse température, qui de plus ne tient pas compte de la contribution $(\partial M_{Fe} / \partial H_i)_T$ à la susceptibilité totale du ferrite grenat qui n'est pas aussi négligeable qu'on le dit comme le montre les mesures récentes de PAUTHENET sur YIG [PAU-1983]. En effet, d'après nos mesures, cette extrapolation directe (fig. V-5) conduirait à une valeur surestimée de $\theta_R \approx 54 \pm 5 \text{ K}$ et des interactions terre rares - terres rares comme l'ont signalé WOLF et BOZORTH [WOL-1961].

Sur la figure (V-6), nous avons également reporté les valeurs de $\lambda = H_{\perp}/M$ correspondant aux droites passant par le point $H_{\perp} = 195$ kOe dans la zone oblique et, d'autre part, la valeur du λ initial en champs faibles pour $T = 244$ K ($\lambda_0 = 19,23$ kOe.mole/ μ_B). On observe ainsi que la susceptibilité $\chi_{\perp} = 1/\lambda$ dans la phase oblique, évolue avec la température et avec le champ appliqué, ce qui est interdit dans un modèle à deux sous réseaux dans l'approximation du champ moléculaire pourtant bien vérifiée dans notre cas. En effet la seule variation permise avec la température serait celle des interactions d'échange avec la température. Or la variation observée aussi bien pour λ que pour n est de signe contraire et d'un ordre de grandeur plus élevé :

$$\left(\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial T} = 2,4 \cdot 10^{-3} \quad \text{et} \quad \frac{1}{n} \cdot \frac{\partial n}{\partial T} = 1,0 \cdot 10^{-3}\right)$$

Ceci montre simplement qu'un modèle plus réaliste doit faire intervenir les trois sous réseaux. Malheureusement, nous ne disposons pas d'assez d'éléments fiables pour construire valablement un tel modèle.

En ce qui concerne les champs critiques observés (fig. V-7), nous ferons simplement quelques commentaires :

- Ils sont en très bon accord avec les dernières mesures d'aimantation en champs pulsés de Fu Min YANG - CHIKAZUMI et al [FUM-1980] compte tenu d'un effet magnétocalorique de l'ordre de 1 K à 100 kOe qui conduit à une pente $(dH_2/dT)_{T_I}$ à la température d'inversion supérieure pour nos mesures en champs statiques (respectivement 9,0 et 8,5 kOe/K pour les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ contre 8,7 et 7,87 kOe/K pour les mesures adiabatiques).

- à 229 K, selon $\langle 111 \rangle$, le champ H_2 est plus élevé d'environ 16 kOe au champ H_2 selon $\langle 100 \rangle$, ce qui confirme d'une part que $\langle 111 \rangle$ est une direction de facile aimantation et donne d'autre part l'ordre de grandeur du champ d'anisotropie $H_a = 8$ kOe.

- L'accord avec les valeurs de LEVITIN et al [LEV-1971] est moins bon, mais la définition des champs critiques d'après l'anomalie de la courbe de magnétostriction en champs pulsés sur des polycristaux peut être assez différente.

- Enfin, nos mesures ne semblent pas assez précises pour mettre en évidence une structure "fine" du diagramme de phase au voisinage de T_I où certains auteurs ont identifié jusqu'à 5 ou 6 lignes de transition dans un intervalle de température de ± 10 K, soit par des méthodes optiques [LIS-1976, PIS-1970], soit par des méthodes acoustiques [SMO-1985].

V-1-2 - Effet de l'anisotropie en champs faibles

Jusqu'à maintenant, nous avons négligé les processus d'aimantation qui ont lieu dans les champs faibles ($H_1 \leq 3 \text{ kOe}$) avant la "saturation technique" et qui sont caractéristiques de l'anisotropie. Ces phénomènes ont été bien étudiés sur des monocristaux ferromagnétiques dans le cas d'une anisotropie cubique. En effet, rappelons que dans un ferromagnétique cubique, il y a plusieurs directions faciles équivalentes qui donnent lieu à l'état spontané à autant de domaines ou "phases magnétiques" (règle des phases de NEEL [NEE-1944]). Dans le cas qui nous occupe où $\langle 111 \rangle$ est facile, il y a donc huit sortes de domaines. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué dans une direction quelconque, les domaines dont l'aimantation pointe dans l'hémisphère contenant la direction du champ sont favorisés par rapport aux domaines inverses. Ceux-ci sont éliminés par des déplacements de parois à 180° qui ont lieu dans des champs inférieurs à une dizaine d'Oersted liés aux imperfections du cristal. La pression qui s'exerce sur ces parois est égale à la différence d'énergie libre entre les deux phases correspondantes soit $2 |\vec{M}_S \cdot \vec{H}_1|$. Le champ n'étant pas appliqué dans une direction de symétrie du cristal, les directions des aimantations spontanées des domaines restants font des angles différents avec le champ. Celui dont la direction fait l'angle θ le plus petit avec le champ est le plus favorisé. La différence d'énergie libre avec un autre domaine d'angle θ' , $\Delta G = M_S \cdot H_1 \cdot (\cos\theta - \cos\theta')$, bien que plus faible que la précédente, va contribuer à l'élimination de ce dernier par déplacement des parois à 109° . On peut penser qu'étant donné la perfection relativement grande des cristaux de grenats, les déplacements de parois sont entièrement terminés avant $H_1 \approx 100 \text{ Oe}$ et qu'à partir de là, un seul domaine ou phase subsiste, correspondant à l'angle θ et à l'aimantation $M_S \cdot \cos\theta$.

Remarquons que si la direction du champ est selon une direction de symétrie du cristal, alors plusieurs domaines équivalents subsistent mais peuvent être considérés comme formant une même phase puisque l'énergie libre est rigoureusement identique pour chacun d'eux par raison de symétrie.

L'augmentation de l'aimantation ne peut se faire ensuite que par rotation, le champ devant vaincre l'anisotropie qui tend à maintenir l'aimantation suivant la direction facile. Il faut noter que la situation est identique à celle d'une phase oblique car les aimantations des différents sous réseaux ne peuvent plus être rigoureusement antiparallèles tant que le processus de rotation n'est pas terminé. Cette rotation se termine pour un champ bien défini H_1 [KRA-1964, REB-1972, BIR-1977, BAR-1978].

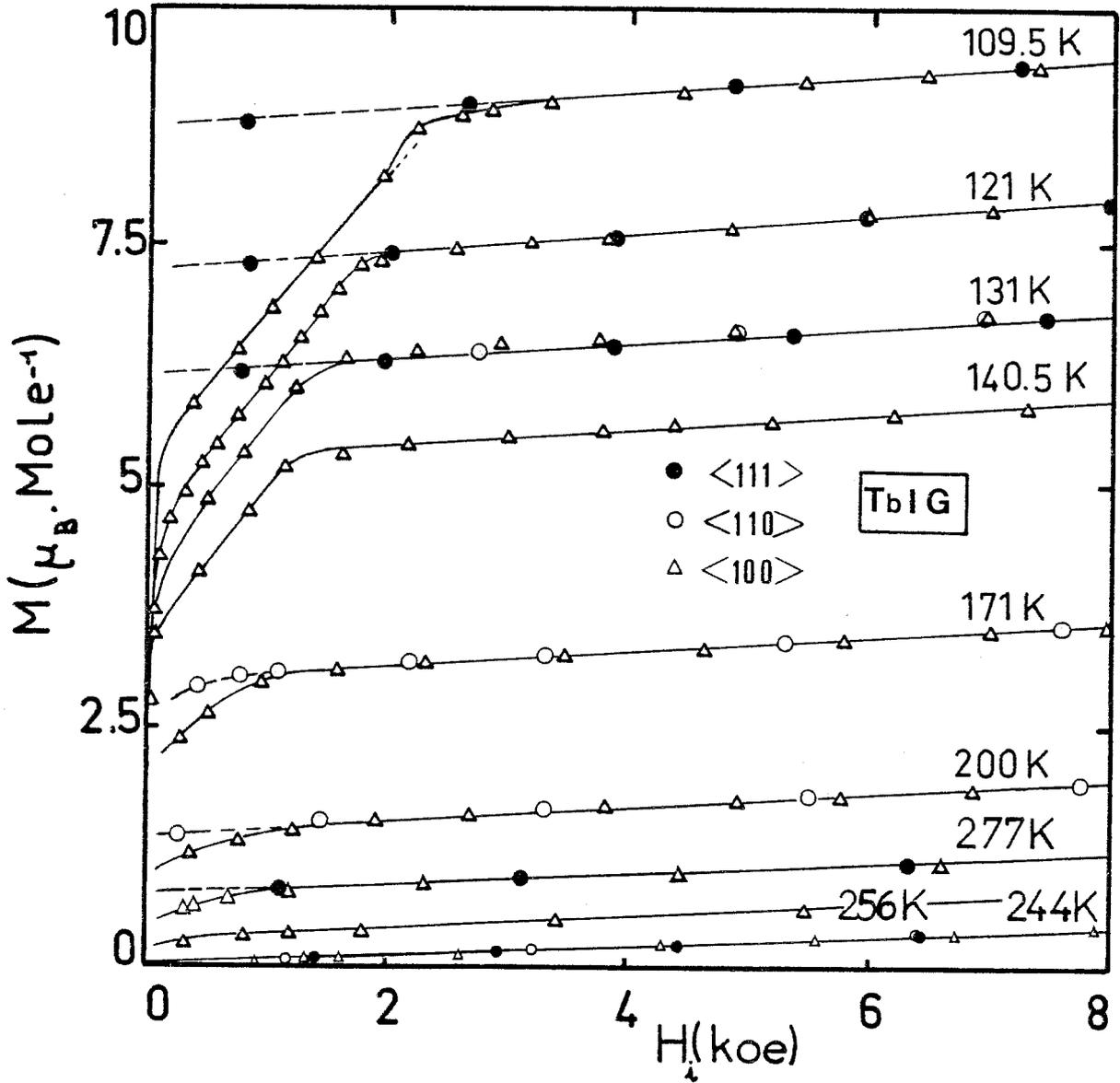


Figure (V-8) - TbIG - Variations isothermes de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique faible appliqué selon les directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ ($109,5 \text{ K} < T < 277 \text{ K}$).

Pour des champs appliqués supérieurs à H_1 , l'aimantation résultante est parfaitement alignée selon le champ, les aimantations résultantes des sous-réseaux également et l'accroissement d'aimantation ne peut se faire que par modification du module des aimantations de chaque sous-réseau par effet de saturation paramagnétique vers la saturation absolue (souvent appelée "paraprocess" dans la littérature et en particulier par les auteurs soviétiques dont K.P. BELOV).

Pour le champ H_1 , il y a changement de symétrie du système magnétique ; pour $H_1 > H_1$, la phase possède la symétrie axiale du champ alors que pour $H_1 < H_1$, cette symétrie est brisée. H_1 est donc bien un champ de transition. Nous verrons que dans notre cas, l'ordre de cette transition peut passer de second ordre à premier ordre à basse température.

Nous avons détaillé les mesures en champs faibles ($H_1 \leq 8$ kOe) sur la figure (V-8). On constate que les courbes selon la direction facile $\langle 111 \rangle$ se "saturent" effectivement dans des champs internes inférieurs à 200 Oe, alors que selon les autres directions, les courbes présentent une partie initiale d'approche à la saturation avant de rejoindre la courbe selon $\langle 111 \rangle$. Cette approche à saturation selon les directions "difficiles" et notamment $\langle 100 \rangle$ s'étend de plus en plus quand la température décroît. En dessous de 170 K environ, on distingue, après un arrondi sur 200 Oe environ, une partie rectiligne caractéristique d'un processus de rotation de l'aimantation spontanée vers la direction du champ. Elle permet de déterminer sans trop d'ambiguïté, le champ critique H_1 de fin de rotation qui passe de 0,8 kOe à 171 K à 1,8 kOe à 121 K. Malgré le peu de points expérimentaux, nous pouvons continuer à définir H_1 comme le champ à partir duquel les courbes deviennent identiques et prolonger ainsi la ligne de transition $H_1(T)$ de part et d'autre de la température d'inversion T_I (voir diagramme de phase (H,T) , fig. V-20). Comme nous l'avons déjà vu sur les courbes en champs intenses, aucune anisotropie n'est décelable entre les différentes directions au delà de H_1 à mieux que 0,5 %, même à 121 K. Cependant, à 109,5 K selon $\langle 100 \rangle$, on remarque un peu avant H_1 une augmentation notable de la susceptibilité différentielle qui traduit une accélération du processus de rotation vers H_1 . Ceci suggère déjà qu'à plus basse température, la rotation devient brusque à H_1 avec apparition d'un saut d'aimantation.

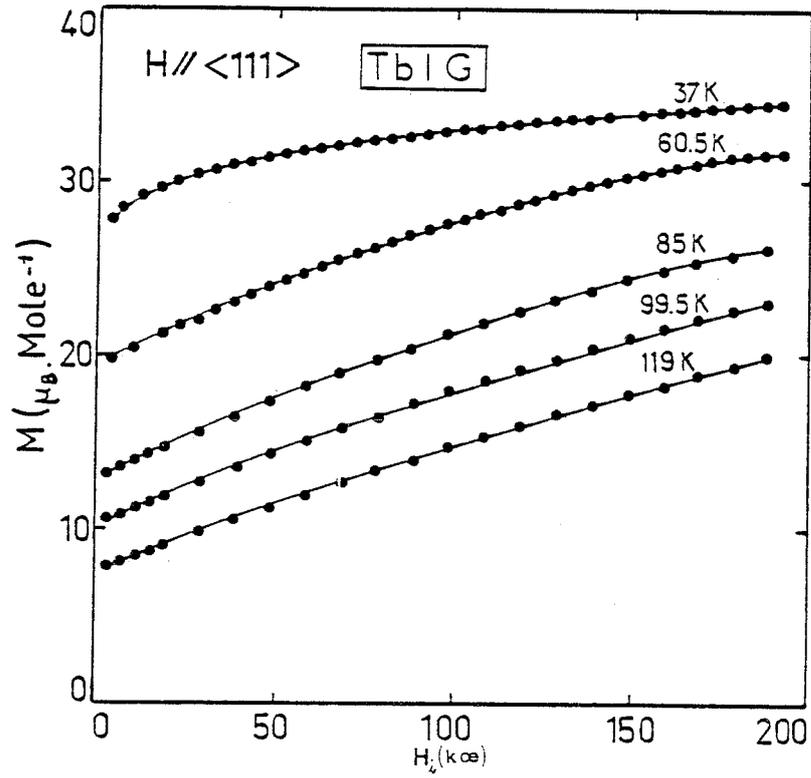


Figure (V-9) - TbIG - Variations isothermes de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense appliqué selon la direction $\langle 111 \rangle$ ($37 \text{ K} \leq T \leq 119 \text{ K}$).

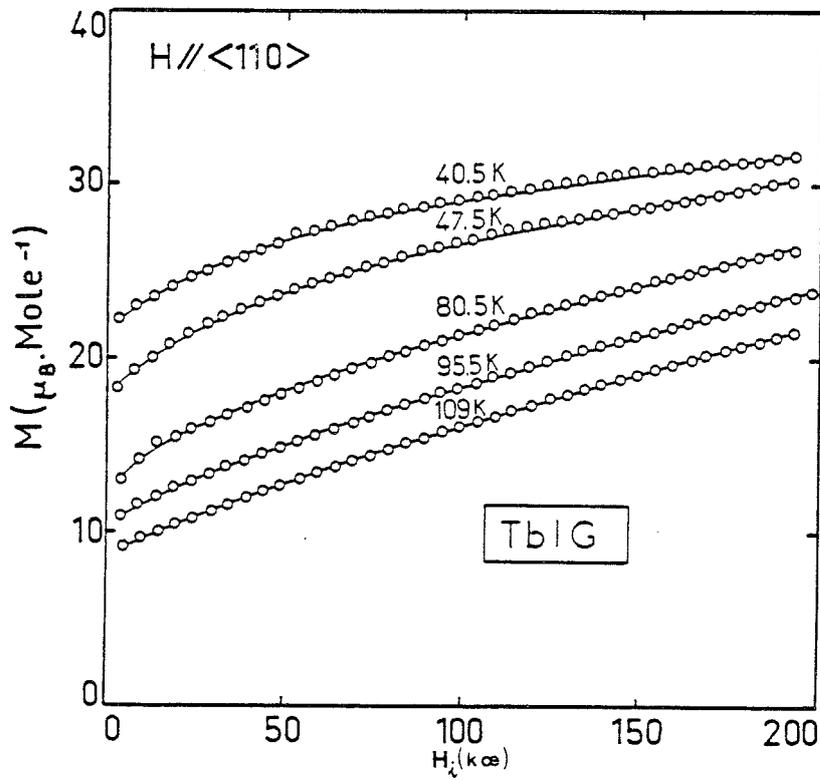


Figure (V-10) - TbIG - Variations isothermes de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense appliqué selon la direction $\langle 110 \rangle$ ($40,5 \text{ K} \leq T \leq 109 \text{ K}$).

V-2 - COMPORTEMENT DE TbIG A BASSE TEMPERATURE (T < 125 K)

L'ensemble des résultats expérimentaux est présenté sur les figures (V-9 à V-16) pour diverses gammes de températures.

V-2-1 - Champ appliqué selon <111> - (Fig. V-9, V-12 à V-15)

Les courbes ont la même forme qu'à plus haute température. Elles ne présentent aucune anomalie aussi bien en champs intenses jusqu'à 200 kOe qu'en champs faibles. On peut donc toujours définir à toute température jusqu'à 4,2 K, une aimantation spontanée M_S <111> et une susceptibilité initiale χ_0 <111>. Lorsque la température décroît, M_S <111> augmente régulièrement jusqu'à la valeur de $34,5 \mu_B \cdot \text{mole}^{-1}$. GELLER et al [GEL-1965] en laissant une sphère libre trouve une valeur nettement supérieure ($36,5 \mu_B \cdot \text{mole}^{-1}$) mais en extrapolant en champs intenses. La susceptibilité initiale χ_0 <111> et la courbure augmentent, passent par un maximum près de 60 K et rediminuent mais ne s'annulent pas à 4,2 K. L'existence d'une susceptibilité initiale χ_0 <111> à 4,2 K ($\sim 1,4 \cdot 10^{-2} \mu_B \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{kOe}^{-1}$) aussi bien que l'écart de M_S <111> avec la valeur théorique de la structure colinéaire traduisent bien l'existence de la structure non colinéaire spontanée des terres rares que nous avons précisée par diffraction neutronique dans la première partie (chapitre III) et qui apparaît aux environs de 130 K. Rappelons que l'évolution des raies de surstructure donc des paramètres de cette structure présente également un point d'inflexion (maximum de variation) vers 50 K.

Le faible gain d'aimantation dans 200 kOe à 4,2 K montre la rigidité de cette structure magnétique en "double parapluie" et l'importance de l'anisotropie des ions terbium. En effet, la structure en champ nul résulte d'un compromis entre les termes isotropes de l'énergie d'échange des ions terres rares, principalement celle de l'interaction fer-terre rare, qui tendent à rendre les moments antiparallèles au moment résultant des fers et les termes d'anisotropie, soit de champ cristallin, soit d'échange qui tendent au contraire à les éloigner de l'axe <111>. La structure magnétique en champ nul est coaxiale selon <111>. L'application du champ selon cette direction ne peut modifier sa nature car lorsque l'échantillon est monodomaine, la résultante des fers se trouve opposée au champ qui est alors dirigé dans le même sens que la résultante du "double parapluie" des terres rares. Il tend donc à refermer ce dernier en rapprochant chaque moment terre rare vers l'axe <111>, sans exclure une faible augmentation du module des moments bien qu'ils soient déjà très près de la valeur maximum permise pour le multiplet. La petitesse du χ_0 observée donne en tout état de cause une borne supérieure pour ces deux phénomènes qui vont dans le même sens.

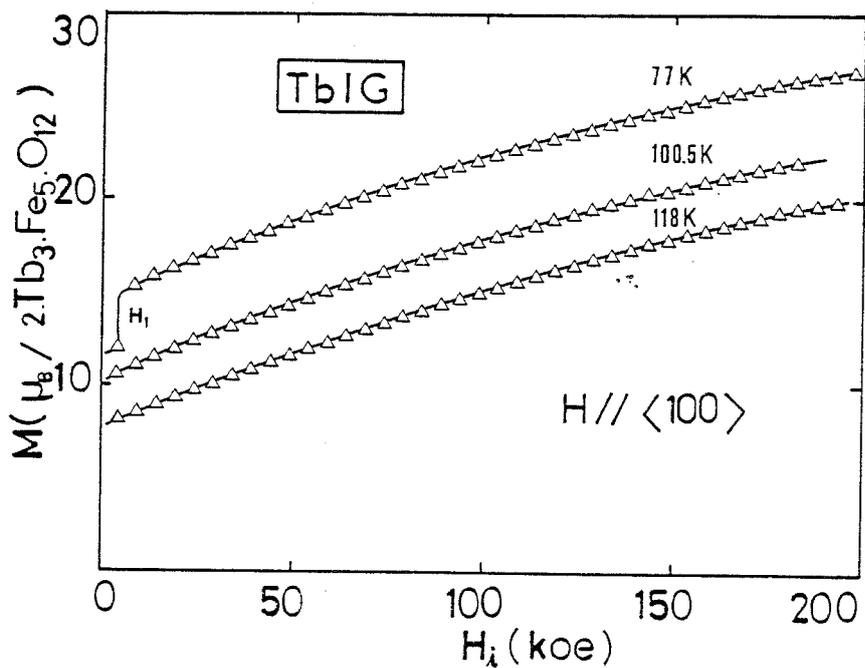


Figure (V-11) - TbIG - Variations isothermes de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense appliqué selon la direction $\langle 100 \rangle$ à 77, 100 et 118 K.

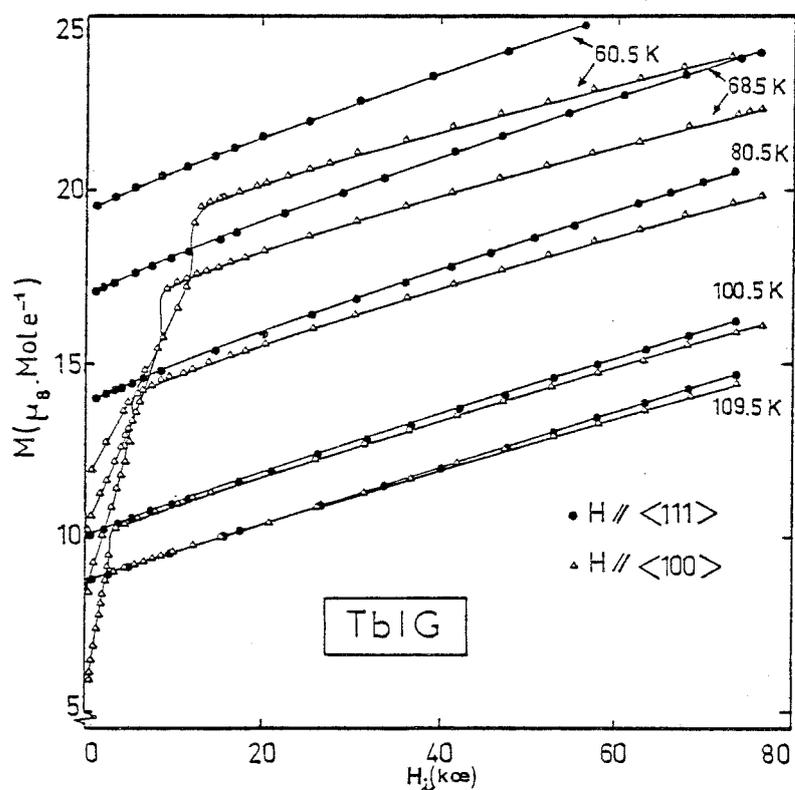
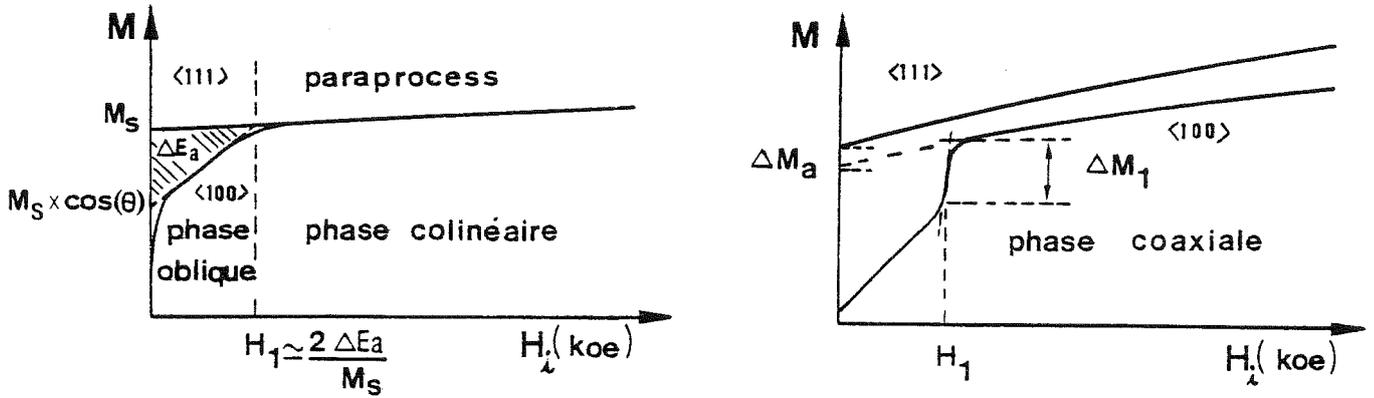


Figure (V-12) - TbIG - Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué selon $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ ($60,5 \text{ K} \leq T \leq 109,5 \text{ K}$).



$T > 120 \text{ K}$

$30 \text{ K} < T < 120 \text{ K}$

Figure (V-13 a) - TbIG - Schémas caractéristiques des courbes d'aimantation :

1) $T > 120 \text{ K}$; 2) $30 \text{ K} < T < 120 \text{ K}$.

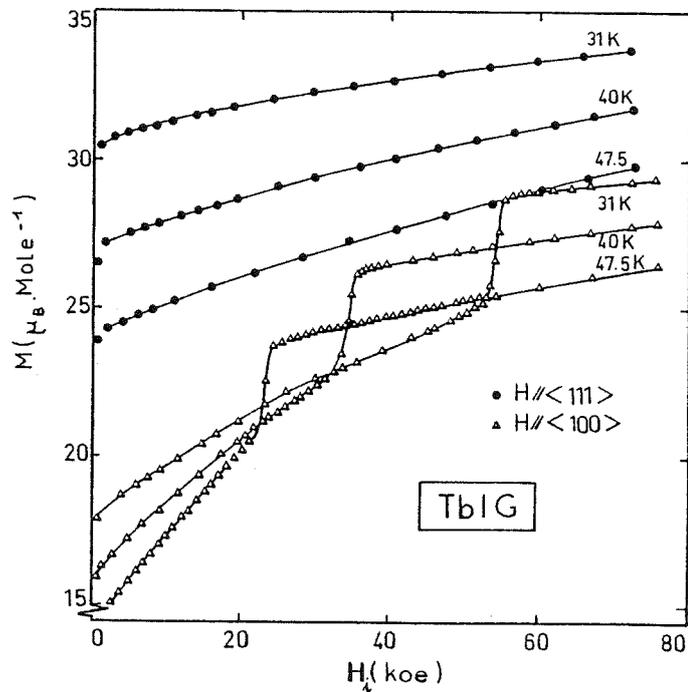


Figure (V-13 b) - TbIG - Variations isothermes de l'aimantation en fonction d'un champ appliqué selon $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ ($31 \text{ K} \leq T \leq 47,5 \text{ K}$).

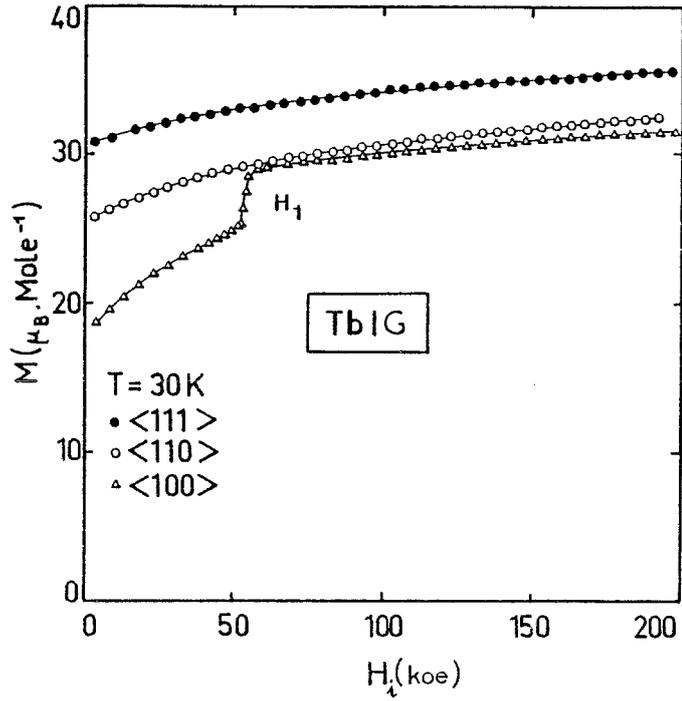


Figure (V-14) - TbIG - Variation de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense appliqué selon les directions $\langle 111 \rangle$ $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ à 30 K.

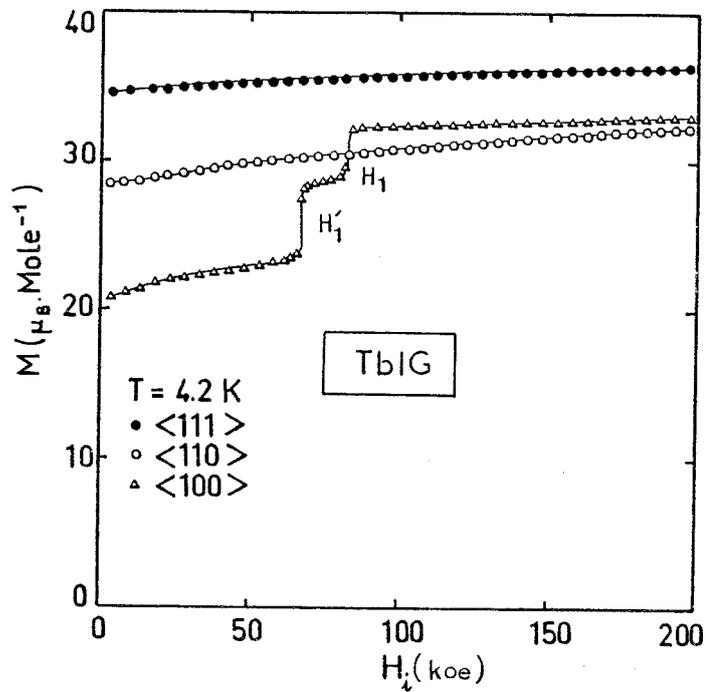


Figure (V-15) - TbIG - Variation de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense appliqué selon les directions $\langle 111 \rangle$ $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ à 4,2 K.

La variation maximum des angles sous l'effet d'un champ de 200 kOe est de l'ordre de $2,5^\circ$ pour un angle moyen des deux "parapluies" de $29,5^\circ$; or l'énergie de couplage des moments terres rares avec le champ de 200 kOe est de l'ordre de 240 cm^{-1} ou 2.10^8 erg/cm^3 et conduit donc à des énergies d'anisotropie du même ordre ou plus élevées, en accord avec les autres estimations [BEL-1975 a,b].

V-2-2 - Champ appliqué selon $\langle 110 \rangle$ (Fig. V-10, V-14, V-15)

Les courbes ont encore la même allure dans toute la gamme de champ. On observe aucune anomalie jusqu'au champ maximum (200 kOe) mais seulement une courbure plus prononcée que celle observée selon $\langle 111 \rangle$; de plus, l'aimantation est systématiquement plus faible que selon $\langle 111 \rangle$. L'absence de champ H_1 nettement défini ne permet pas de dire à partir de quel champ la structure peut être considérée comme coaxiale à la direction $\langle 110 \rangle$ et non plus constituée d'une phase oblique, issue des deux domaines où l'aimantation spontanée était selon les deux directions $\langle 111 \rangle$ les plus proches de $\langle 110 \rangle$. L'aimantation $M_0 \langle 110 \rangle$ extrapolée pour $H_1 = 0$ correspond bien à ce dernier cas puisqu'à toute température, elle coïncide avec la projection de $M_S \langle 111 \rangle$ sur $\langle 110 \rangle$ comme on le voit sur la figure (V-17 a) où sont représentées les valeurs de $M_0 \langle 110 \rangle$ et $\frac{\sqrt{2}}{3} \cdot M_S \langle 111 \rangle$ en fonction de la température.

V-2-3 - Transitions magnétiques selon $\langle 100 \rangle$ à basse température

a) Champ appliqué selon $\langle 100 \rangle$ de 30 à 120 K -

Comme pour les autres directions, les courbes en champs intenses (fig. V-11) ne présentent qu'une faible courbure et une pente moyenne qui croît d'abord lorsque la température diminue jusqu'à 60 K puis redécroît à plus basse température. En champs faibles, nous avons déjà observé à plus haute température (fig. V-8), l'existence d'un champ de transition H_1 qui marque la fin de la rotation de l'aimantation spontanée vers la direction du champ appliqué.

Pour $H_1 > H_1$, la réorientation de spin étant terminée, les moments fer sont colinéaires avec le champ appliqué, et la phase est donc axiale et monodomaine. Elle est stable jusqu'en champs intenses. Nous pouvons donc continuer à définir par extrapolation en champ interne nul de la portion de courbe $H_1 > H_1$ des valeurs de M_S et de χ_0 qui représentent l'aimantation $M_S \langle 100 \rangle$ et la susceptibilité $\chi_0 \langle 100 \rangle$ qu'aurait cette phase si elle était stable en champ nul.

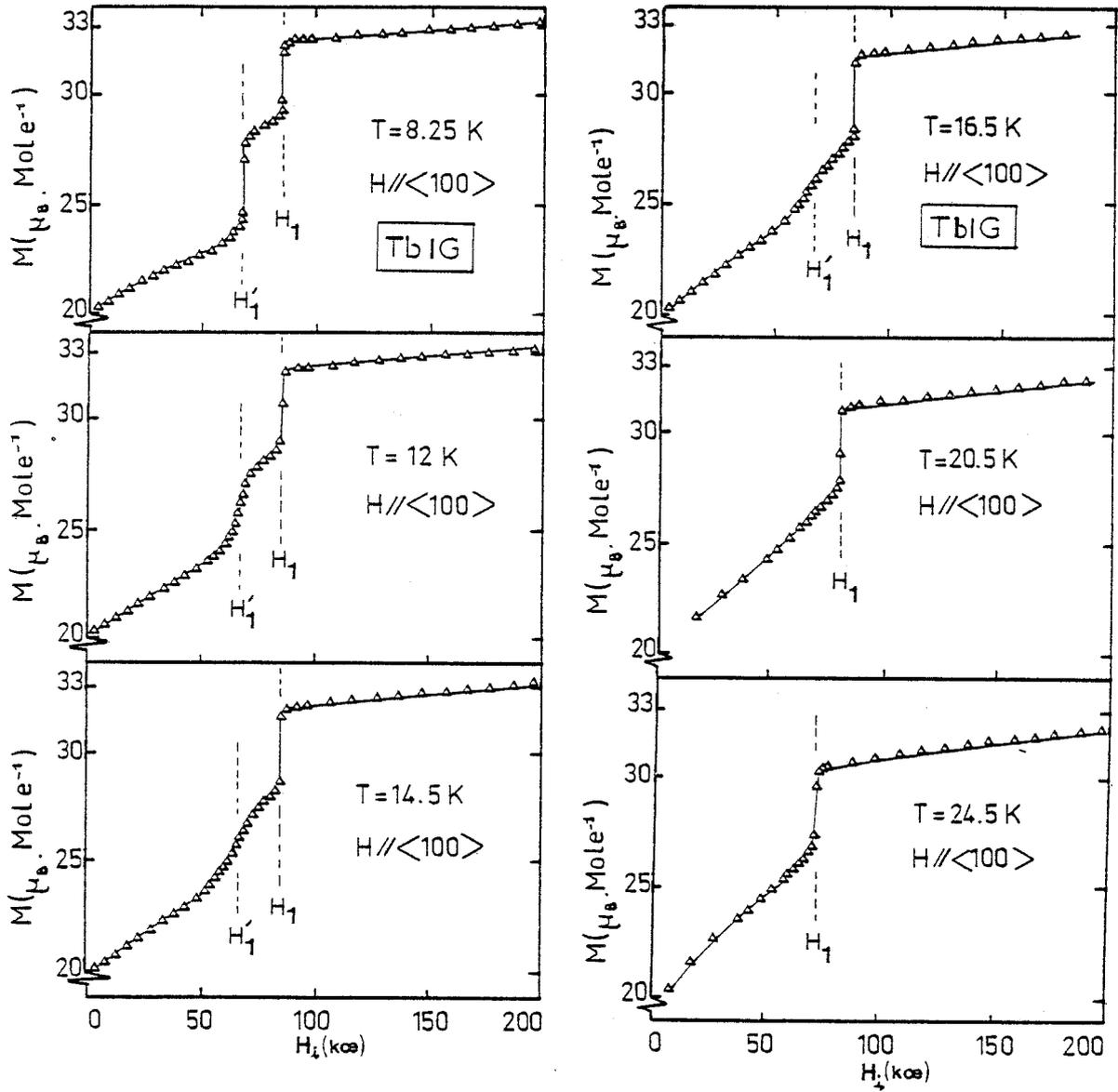


Figure (V-16) - TbIG - Variations thermiques de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense (200 kOe) appliqué selon la direction $\langle 100 \rangle$ ($8,25 \text{ K} < T < 24,5 \text{ K}$).

L'aimantation $M_0 \langle 100 \rangle$ obtenue par extrapolation en champ interne nul de la partie $H_1 < H_1$, représente la projection sur le champ de l'aimantation de la phase spontanée $\langle 111 \rangle$ constituée des quatre domaines équivalents selon les quatre directions $\langle 111 \rangle$ les plus voisines du champ. Dans toute la gamme de champ $H_1 < H_1$, ces domaines restent équivalents mais constituent une phase oblique intermédiaire où les moments fer ont une direction intermédiaire entre les axes $\langle 111 \rangle$ et la direction $\langle 100 \rangle$ du champ.

L'apparition d'une structure non colinéaire spontanée des moments de terres rares ne change pas fondamentalement la symétrie du système magnétique dans chaque phase. La nature de la réorientation entre les deux phases coaxiales $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ n'est donc pas modifiée car elle correspond toujours aux mêmes brisures de symétrie. Il est naturel, comme l'ont déjà fait remarquer plusieurs auteurs, de définir chaque phase par la direction de l'aimantation des fers.

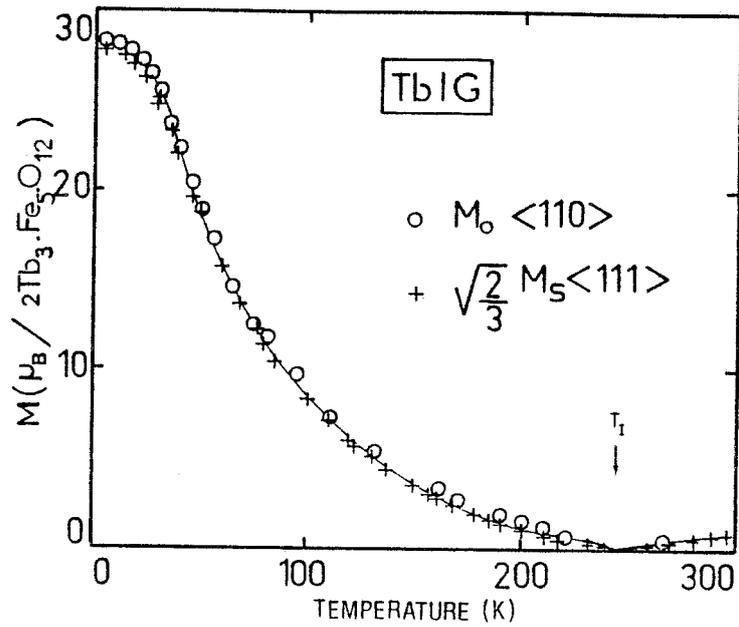
L'aimantation $M_0 \langle 100 \rangle$ correspond bien à la projection de $M_S \langle 111 \rangle$ sur l'axe $\langle 100 \rangle$, comme on le constate en comparant les valeurs de $M_0 \langle 100 \rangle$ et de $M_S \langle 111 \rangle / \sqrt{3}$ sur la figure (V-17 b).

Pour des températures supérieures à 120 K, $M_S \langle 111 \rangle$ et $M_S \langle 100 \rangle$ coïncident aux erreurs d'expériences près et la situation correspond bien au schéma N°1 de la figure (V-13 a). Il n'y a pas d'anisotropie de l'aimantation notable et la différence d'énergie libre entre les deux phases est simplement égale à l'intégrale de la différence entre les deux courbes :

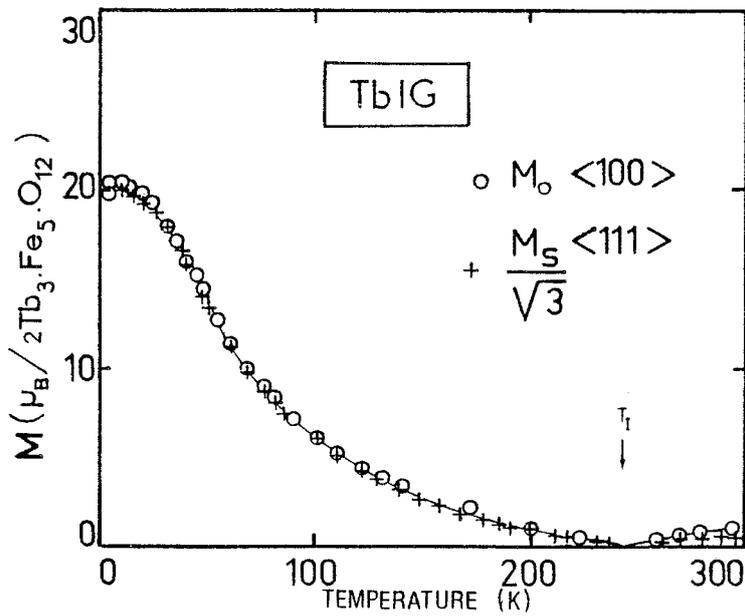
$$\Delta E_a = E \langle 100 \rangle - E \langle 111 \rangle = \frac{1}{2} (M_S - M_0) \cdot H_1 \quad (V-15)$$

ceci justifie que le champ H_1 diminue avec la température puisque ΔE_a diminue plus vite que $M_S(T)$ loin du point d'inversion T_{I2} . La pente moyenne dans la phase oblique est proche de $(M_S - M_0)/H_1$ soit $\frac{1}{2} (M_S - M_0)^2 / \Delta E_a$. Elle augmente au contraire avec la température.

Pour $T = 121$ K, on observe un début de changement de courbure à l'approche de H_1 , qui s'amplifie pour $T = 109,5$ K (Fig. V-8). Aux températures plus basses, (fig. V-11 et V-12), la réorientation $\langle 111 \rangle \rightleftharpoons \langle 100 \rangle$ se termine par un saut brusque d'aimantation ΔM_1 au champ H_1 . Les courbes pour $H_1 > H_1$ ne coïncident plus et des différences entre $M_S \langle 111 \rangle$ et $M_S \langle 100 \rangle$ et entre les susceptibilités apparaissent :



a



b

Figure (V-17) - TbIG - Comparaison des variations d'aimantations M_0 et M_S :
a) selon la direction $\langle 110 \rangle$, $M_0 \langle 110 \rangle$ et $\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot M_S \langle 111 \rangle$
b) selon la direction $\langle 100 \rangle$, $M_0 \langle 100 \rangle$ et $M_S \langle 111 \rangle / \sqrt{3}$.

l'anisotropie de l'aimantation :

$$\Delta M_a = M_S \langle 111 \rangle - M_S \langle 100 \rangle \quad (V-16)$$

n'est plus négligeable, de même que celle de la susceptibilité :

$$\Delta \chi_0 = \chi_0 \langle 111 \rangle - \chi_0 \langle 100 \rangle \quad (V-17)$$

Les courbes correspondent au schéma N° 2 de la figure (V-13 a).

Nous savons par l'étude aux neutrons, que les angles de la structure spontanée en "double parapluie" des moments de terre rare commencent à devenir notables en dessous de 130 K environ. Nous avons vu que le champ appliqué selon $\langle 111 \rangle$ tend à refermer ce "parapluie", cette fermeture contribuant faiblement à la susceptibilité. L'effet essentiel de cette non colinéarité des moments est une réduction apparente du moment terre rare.

Dans la phase coaxiale $\langle 100 \rangle$, la résultante des moments fer est opposée au champ appliqué alors que la résultante des moments terre rare est dans le même sens. Or, le moment total mesuré est toujours plus faible que celui selon $\langle 111 \rangle$. On en déduit de la même manière que pour $\langle 111 \rangle$ que les moments terre rare ne sont plus colinéaires au champ mais forment également une structure non colinéaire en "parapluie". Cette structure est différente, comme nous le verrons plus loin dans le détail, car la décomposition des six sites C_j et C'_j ($j = 1, 2, 3$) en sous réseaux équivalents n'est plus la même : pour l'axe de symétrie ternaire, ils se subdivisaient en deux groupes de trois (caractérisés par un moment et un angle) mais pour un axe de symétrie quaternaire, il y aura un groupe de deux sites dont les deux moments sont selon le champ et un groupe de quatre sites dont les moments forment un angle α avec le champ, c'est à dire l'axe $\langle 100 \rangle$. Il est donc vraisemblable qu'en dessous de 100 K environ, l'anisotropie de l'aimantation ΔM_a observée provienne plus d'une différence de moment résultant entre deux structures "en parapluie" qui deviennent de plus en plus distinctes à basse température, plutôt que de l'anisotropie du moment terre rare proprement dite.

Les variations de $M_S \langle 111 \rangle$ et $M_S \langle 100 \rangle$ en fonction de la température sont reportées sur la figure (V-18) et comparées aux valeurs des autres auteurs. L'accord est satisfaisant et on note que $M_S \langle 111 \rangle$ et $M_S \langle 100 \rangle$ se rejoignent vers 100 K et sont en très bon accord avec les résultats obtenus sur poudre par PAUTHENET [PAU-1958]. Les variations thermiques de ΔM_a et du saut d'aimantation ΔM_1 en fin de rotation sont représentées sur la figure (V-19). Les deux quantités augmentent quand la température décroît, pour atteindre la même valeur de $3,5 \mu_B \cdot \text{mole}^{-1}$ à 30 K mais de façon différente :

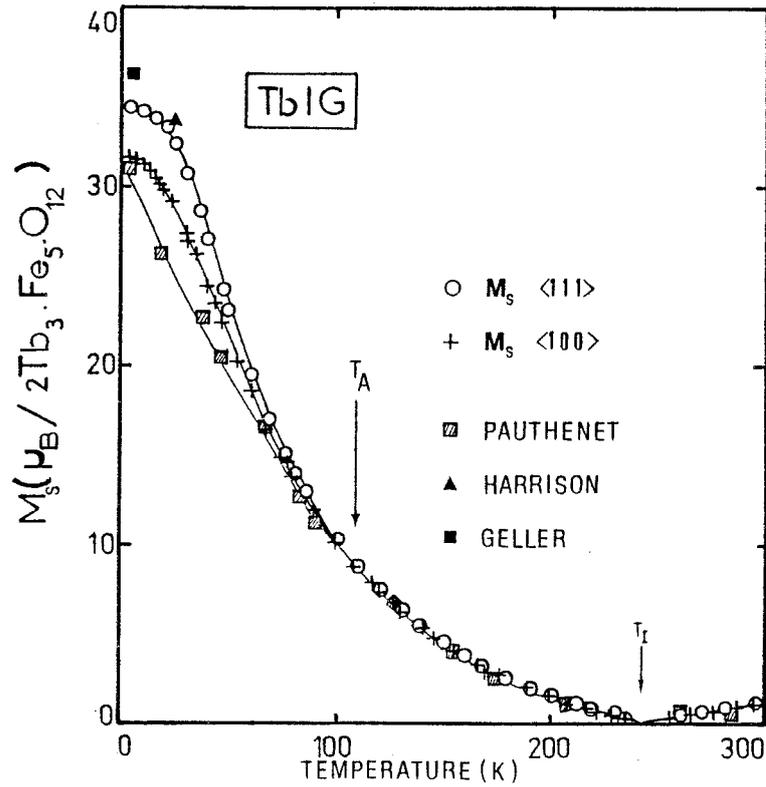


Figure (V-18) - TbIG - Variations thermiques de l'aimantation spontanée M_s selon les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. Points expérimentaux de quelques auteurs :
 □ [PAU-1958] ; ▲ [HAR-1964] ; ■ [GEL-1965]

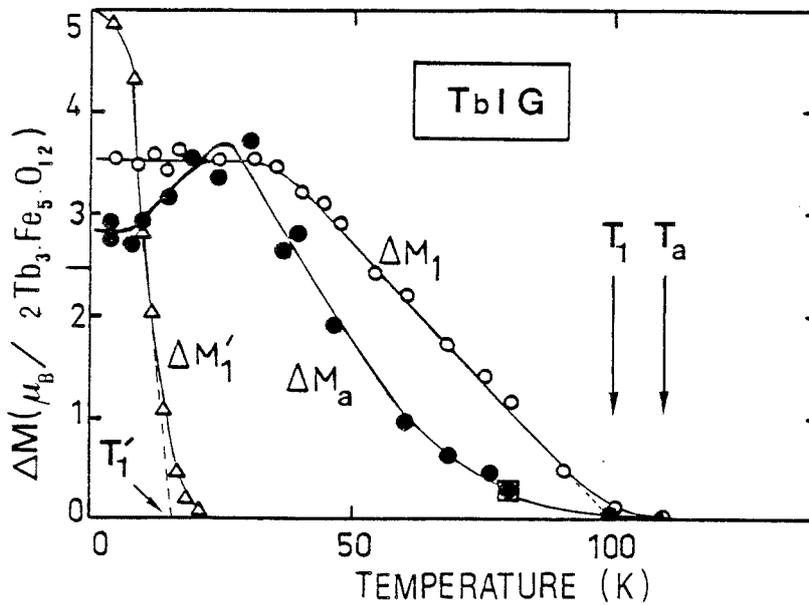


Figure (V-19) - TbIG - Variations thermiques des sauts d'aimantation $\Delta M_1'$, ΔM_1 et de l'anisotropie de l'aimantation $\Delta M_a = M_s \langle 111 \rangle - M_s \langle 100 \rangle$: □ [HAR-1964].

Entre 35 et 100 K, la variation de ΔM_1 est linéaire ce qui permet de définir une température critique T_1 pour laquelle la transition H_1 change de premier ordre ($T < T_1$) à second ordre ($T > T_1$), $T_1 = 100 \pm 2$ K.

Par contre, lorsque la température croît, la courbe $\Delta M_a(T)$ devient presque tangente à l'axe des températures, pour une température T_a que l'on peut estimer à 110 ± 5 K. Il faut noter que cette différence d'aimantation a été obtenue par extrapolation en champ nul. La différence d'aimantation sous champs intenses est encore visible à 109,5 K et ne disparaît qu'au delà de 130 K.

b) Champ appliqué selon $\langle 100 \rangle$ de 4,2 à 30 K

Dans cette zone de température, la transition observée à plus haute température continue de se produire pour un champ H_1 de 83 ± 1 kOe et avec le même saut d'aimantation $\Delta M_1 = 3,5 \pm 0,1 \mu_B \cdot \text{mole}^{-1}$ pour toutes les températures inférieures à 30 K (fig. V-14, V-15 et V-16).

Il apparaît une autre transition pour un champ H'_1 inférieur à H_1 (fig. V-15). Sur les courbes de la figure (V-16), on peut en suivre l'évolution avec la température. La partie de la courbe $H_1 < H_1$ change de courbure entre 24,5 K et 20,5 K puis présente un point d'inflexion à 16 K pour un champ $H'_1 = 66,5 \pm 0,5$ kOe. A 14,5 et 12 K, la pente au point d'inflexion devient de plus en plus verticale et l'on peut définir un saut d'aimantation $\Delta M'_1$ nettement visible à 8,25 et à 4,2 K où il vaut $4,9 \mu_B \cdot \text{mole}^{-1}$. Ce saut est caractéristique d'une transition du premier ordre et son évolution avec la température (fig. V-19) permet de définir comme précédemment une température critique $T'_1 = 16 \pm 1$ K. Ce champ H'_1 est pratiquement constant en dessous de T'_1 et la ligne de transition dans le diagramme de phase se termine par un point critique $R'_1 (T'_1, H'_1)$. Cette transition n'a jamais été observée auparavant et les études antérieures ne mentionnent l'existence que d'une seule transition.

BAR' YAKHTAR et al [BAR-1978] ont observé une seule transition en champs pulsés, étalée entre 70 et 100 kOe (en champs extérieurs). Ces auteurs font remarquer que l'hystérésis observé provient de la nature transitoire du champ pulsé et ils concluent à une transition de réorientation de l'aimantation des fers de $\langle 111 \rangle$ vers $\langle 100 \rangle$. Il semble donc que le champ pulsé ne laisse pas le temps à la phase intermédiaire de se développer. Il voit "l'enveloppe" des deux transitions à la fois, en donnant des valeurs de champs critiques légèrement supérieures.

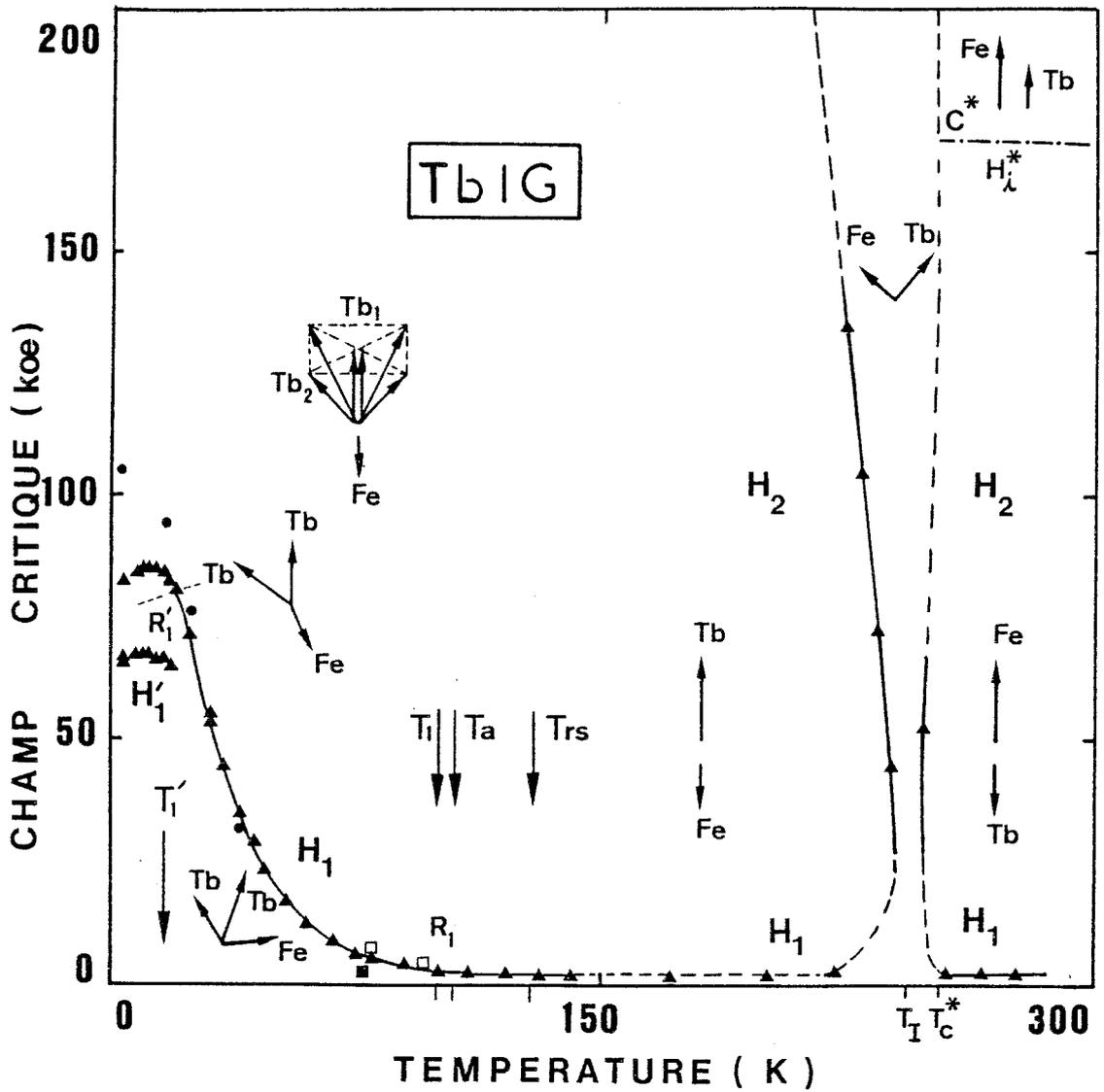


Figure (V-20) - TbIG - Diagramme de phase (H,T) selon la direction $\langle 100 \rangle$.

Points expérimentaux des références : \square [HAR-1964] ;

\blacksquare [PIS-1970] ; \bullet [DOR-1980] .

D'autre part, des mesures sur un échantillon désorienté nous ont montré à 4,2 K que ces transitions sont très sensibles à l'orientation du cristal. Une désorientation de 10 degrés environ élimine complètement la première transition et abaisse la deuxième à $H_1 = 76 \text{ kOe}$ avec un saut d'aimantation $\Delta M_1 = 4 \mu_B \cdot \text{mole}^{-1}$, supérieur au précédent. L'aimantation $M_0 \langle 100 \rangle$ ne correspond plus à $M_S \langle 111 \rangle / \sqrt{3}$. Il est donc important de bien soigner l'orientation et le maintien de l'échantillon durant les expériences. En effet, DORMANN et TRAN-KHANH VIEN [DOR-1980] ont effectué des mesures en champs statiques. Ils ont observé une seule transition qui s'étale sur plusieurs kOe en champ interne. De plus, leurs valeurs de $M_0 \langle 100 \rangle$ et $M_S \langle 111 \rangle$ sont loin du rapport théorique $1/\sqrt{3}$. Il semble donc que leur échantillon était désorienté d'au moins 12 degrés.

V-3 - DIAGRAMME DE PHASE (H,T) de TbIG selon $\langle 100 \rangle$

Tous les champs critiques que nous avons observés ont été reportés sur la figure (V-20) et constituent le diagramme de phase (H,T) de TbIG selon la direction $\langle 100 \rangle$. Nous avons reporté également pour les comparer ceux observés par divers auteurs. Pour la première fois, un champ H_2 de transition colinéaire \rightarrow oblique est observé au-dessus de la température d'inversion T_I . En-dessous de T_I , la branche correspondante H_2 a été précisée jusqu'à 200 kOe. Elle délimite en champs forts, le domaine d'existence de la phase colinéaire où l'aimantation du fer est opposée au champ appliqué. En champs plus faibles, la limite du domaine de stabilité de cette phase est constituée par la ligne de transition H_1 qui se prolonge continuellement jusqu'à très basse température. Sur cette ligne, on observe un point critique R_1 qui sépare la partie haute température où la transition est du second ordre de la partie basse température où elle est du premier ordre, et s'accompagne d'un saut d'aimantation. Le domaine d'existence de la (ou les) phases obliques se trouve donc limité d'une part par l'axe des températures et d'autre part par l'ensemble des branches H_2 et H_1 . A basse température, une nouvelle ligne de transition du premier ordre a été mise en évidence à l'intérieur de la phase oblique. Elle se termine par un point critique R'_1 .

L'apparition dans la région $T < T_{rs}$, d'une structure non colinéaire spontanée des terres rares (chapitre III) ne change pas la nature de la phase qui reste coaxiale avec la résultante des fers opposée au champ appliqué. On vérifie qu'en champ nul, la phase stable spontanée est selon $\langle 111 \rangle$ qui reste donc la direction de facile aimantation à toute température.

C H A P I T R E V I

PROPRIETES MAGNETIQUES SOUS CHAMPS MAGNETIQUES INTENSES DE QUELQUES FERRITES GRENATS

SUBSTITUES DE TERBIUM ET D'YTTRIUM : $Tb_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$ ($x = 1,98, 1,0, 0,37$)

VI-1 - PROPRIETES MAGNETIQUES DU COMPOSE $Tb_{1,98} Y_{1,02} Fe_5 O_{12}$ ($Tb_{2,1} IG$)

Nous allons voir que les propriétés magnétiques de ce composé présentent une grande analogie avec le composé pur TbIG ($x = 3$). La substitution d'un atome de terbium sur trois environ par un ion non magnétique Y^{3+} n'affecte pas fondamentalement la plupart des propriétés qui peuvent se déduire simplement de celles de TbIG. Nous nous intéresserons donc essentiellement aux différences entre les deux composés. Le premier effet important est l'abaissement du point d'inversion T_I à 137 K au lieu de 243,5 K pour TbIG. Les champs de transition H_2 vers des configurations obliques seront observables dans un plus grand domaine de température autour de T_I et en particulier au-dessus de T_I . Les champs de transition H_1 correspondant à l'établissement de la phase coaxiale $\langle 100 \rangle$ seront plus aisément observables également du fait de l'augmentation de l'anisotropie effective près de T_I .

Nous pouvons distinguer encore deux domaines de température :

- un domaine haute température où les courbes, selon les diverses directions cristallographiques coïncident pratiquement lorsque l'échantillon est monodomaine et qui correspondent en champs faibles au schéma N° 1 de la figure (V-13 a) du chapitre V.

- un domaine basse température où il apparaît comme précédemment une anisotropie d'aimantation notable et où les courbes correspondent au schéma N° 2 de la figure (V-13 a). La température charnière est à peu près la même que pour TbIG et se situe aux environs de 100 K.

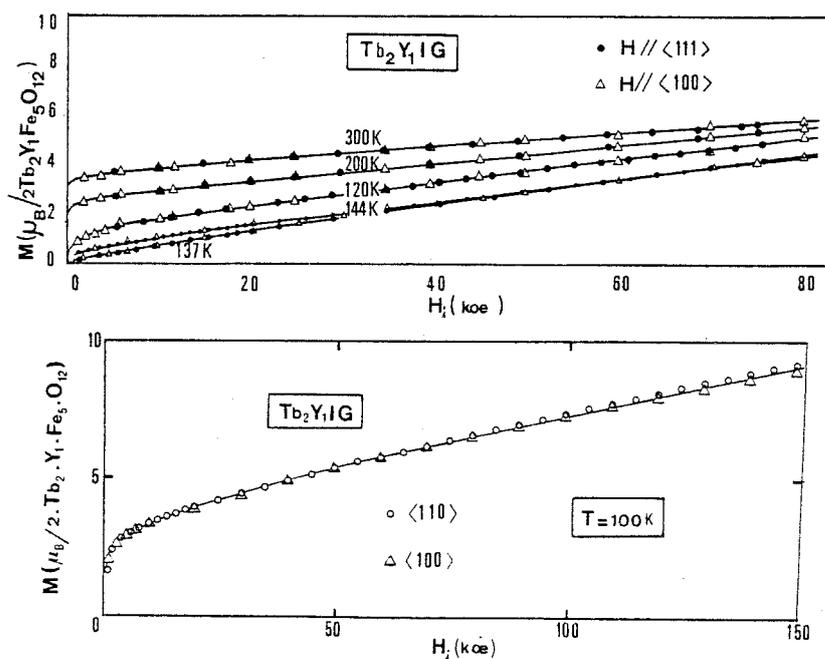


Figure (VI-1) - Tb_2Y_1IG : Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué selon les directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ ($100 K < T < 300 K$).

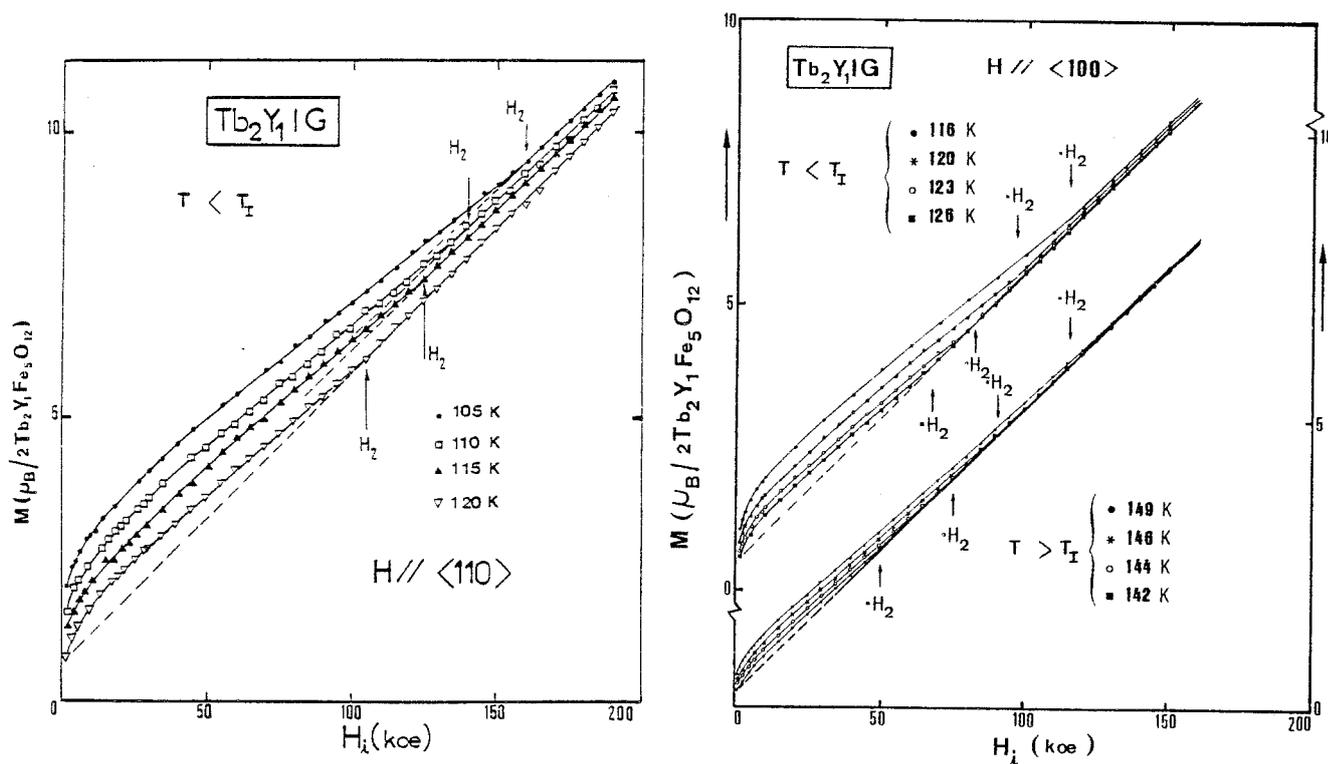


Figure (VI-2) - Tb_2Y_1IG : Variations isothermes de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense appliqué selon les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ au voisinage de la température d'inversion T_I .

Les résultats selon la direction $\langle 111 \rangle$ en champs moyens ($H_{\max} = 80 \text{ kOe}$) nous ont confirmé que c'était toujours la direction la plus facile à toute température. Les expériences en champs forts au SNCI qui n'ont pu être effectuées en temps utile ne nous auraient apporté que l'allure du diagramme en champs intenses près de T_I et une détermination supplémentaire du champ moléculaire $n.M_{Fe}$ que nous avons obtenu par ailleurs selon les autres directions. Ceci est d'autant moins gênant que la direction la plus intéressante était $\langle 100 \rangle$, compte-tenu des transitions observées sur TbIG. C'est donc cette dernière direction que nous avons étudiée le plus en détail. Disons déjà qu'une différence importante avec TbIG sera l'absence de la transition intermédiaire H'_1 à $4,2 \text{ K}$.

VI-1-1 - Comportement de Tb_2Y_1IG à haute température ($T > 100 \text{ K}$)

Les courbes ont la même allure que pour le composé pur et quelques exemples sont illustrés sur la figure (VI-1). Après une courbure initiale d'approche à la saturation technique, on peut toujours définir par extrapolation en champ interne nul une aimantation spontanée M_S et une susceptibilité initiale χ_0 .

En champs intenses, on observe un changement de susceptibilité correspondant au passage vers une configuration oblique des moments pour un champ H_2 que l'on définit de la même manière que précédemment (cf § V-1-1). Quelques courbes typiques sont représentées sur la figure (VI-2) et les champs de transition H_2 reportés en fonction de la température au voisinage de T_I sur la figure (VI-3).

Les portions de courbes comprises entre quelques kOe et les champs H_2 donnent par extrapolation des valeurs identiques pour M_S et χ_0 suivant les différentes directions. La variation thermique de $M_S(T)$ permet de préciser la température d'inversion: $T_I = 137,0 \pm 0,5 \text{ K}$.

On constate que les champs critiques H_2 pour la branche correspondant au domaine de température $T > T_I$ sont beaucoup plus visibles et mieux définis. Ceci provient sans doute du fait que la pente du diagramme au voisinage de T_I est plus petite, respectivement $7,5$ et $8,1 \text{ kOe/K}$ selon $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Le domaine de température pour un champ de 200 kOe est plus grand ($\sim 60 \text{ K}$ au lieu de 30 K pour TbIG) et les courbes isothermes croisent la ligne de transition sous un angle plus grand, ce qui explique le changement de susceptibilité plus marqué (fig. VI-2).

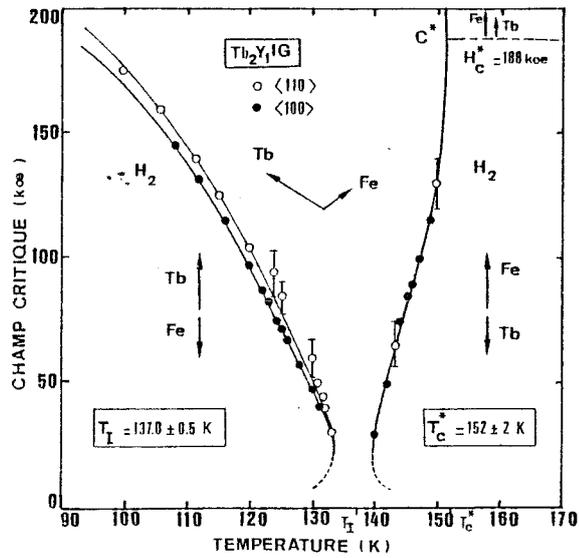


Figure (VI-3) - Tb_2Y_1IG : Variation thermique du champ critique H_2 (phase colinéaire \rightarrow phase oblique) au voisinage de la température d'inversion T_I .

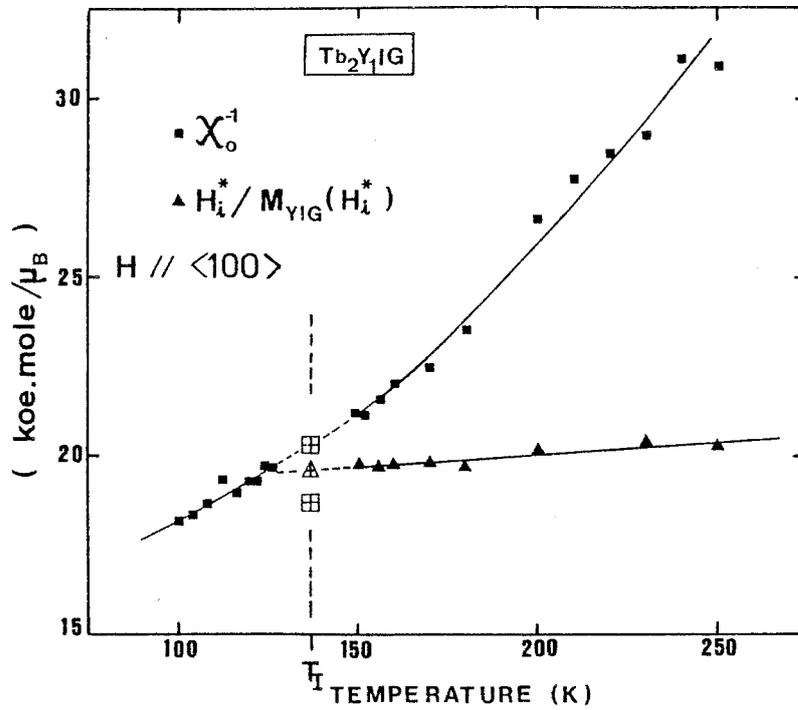


Figure (VI-4) : Tb_2Y_1IG : Variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité et du coefficient de champ moléculaire fer-terre rare au voisinage de la température d'inversion T_I .

Il est à noter que la courbe à 137 K selon la direction <100> présente un arrondi en champs faibles avant de devenir linéaire avec une valeur de λ initiale de $19,2 \text{ kOe.mole}/\mu_B$ identique à celle de TbIG et une valeur du λ en champs forts de $19,9 \text{ kOe mole}/\mu_B$.

On remarque par ailleurs que les courbes d'aimantation dans la phase oblique sont beaucoup plus linéaires que dans TbIG. Elles peuvent s'assimiler à des droites qui, extrapolées en champ interne nul, ne passent pas par l'origine mais très près de la valeur de l'aimantation M_0 , extrapolée à partir des champs faibles (cf, Fig. VI-2). Ceci montre bien que la phase "oblique" en champs faibles ($H_1 < H_1$) est la même que celle qui s'établit de nouveau pour un champ un peu supérieur à H_2 . L'absence de courbure visible dans la phase oblique provient sans doute du fait que l'on est à plus basse température.

L'inverse λ de la pente de ces droites varie très peu avec la température : de $20,0 \pm 0,1 \text{ kOe.mole}/\mu_B$ à 120 K, elle diminue, passe par un minimum de $19,8 \pm 0,1 \text{ kOe.mole}/\mu_B$ à $T_I = 137 \text{ K}$, puis remonte et reprend la même valeur de $20,0 \pm 0,1 \text{ kOe.mole}/\mu_B$ à 145 K.

Sur la figure (VI-3), pour $T < T_I$, les champs critiques H_2 pour la direction <110> sont légèrement supérieurs à ceux de <100> comme dans TbIG pour la direction <100> alors que pour $T > T_I$, les barres d'erreurs plus importantes ne permettent pas de conclure. Il semble donc que l'ordre de stabilité des différentes directions ne soit pas changé.

Le point critique C^* qui correspond à la limite d'existence de la phase oblique en température et à une résultante des sous-réseaux terres rares M_R nulle, se trouve également mieux défini $T_C^* = 152 \pm 2 \text{ K}$. Le champ critique H_C^* qui lui correspond peut s'obtenir par détermination du champ H_I^* pour lequel l'aimantation du grenat prend la valeur de M_{YIG} sous le même champ. Comme en principe, cette ligne ne dépend pas de la direction, nous nous sommes limités à <100> pour laquelle nous disposons de plus de précision. A $T_C^* = 152 \text{ K}$, ce champ vaut $H_C^* = 188 \text{ kOe}$ alors que l'extrapolation pour $T = T_I = 137 \text{ K}$ donne $H_I^* = 190 \pm 1 \text{ kOe}$.

Les valeurs du coefficient n d'interaction fer-terre rare que l'on déduit pour chaque isotherme sont reportées sur la figure (VI-4). Nous avons de nouveau utilisé les valeurs de PAUTHENET pour M_{YIG} [PAU-1983], en particulier :

$M_I = M_{YIG}(137 \text{ K}, 190 \text{ kOe}) = 9,68 \pm 0,1 \mu_B/\text{mole}$, d'où la valeur de n à T_I :

$$|n| = 19,6 \pm 0,1 \text{ kOe.mole}/\mu_B$$

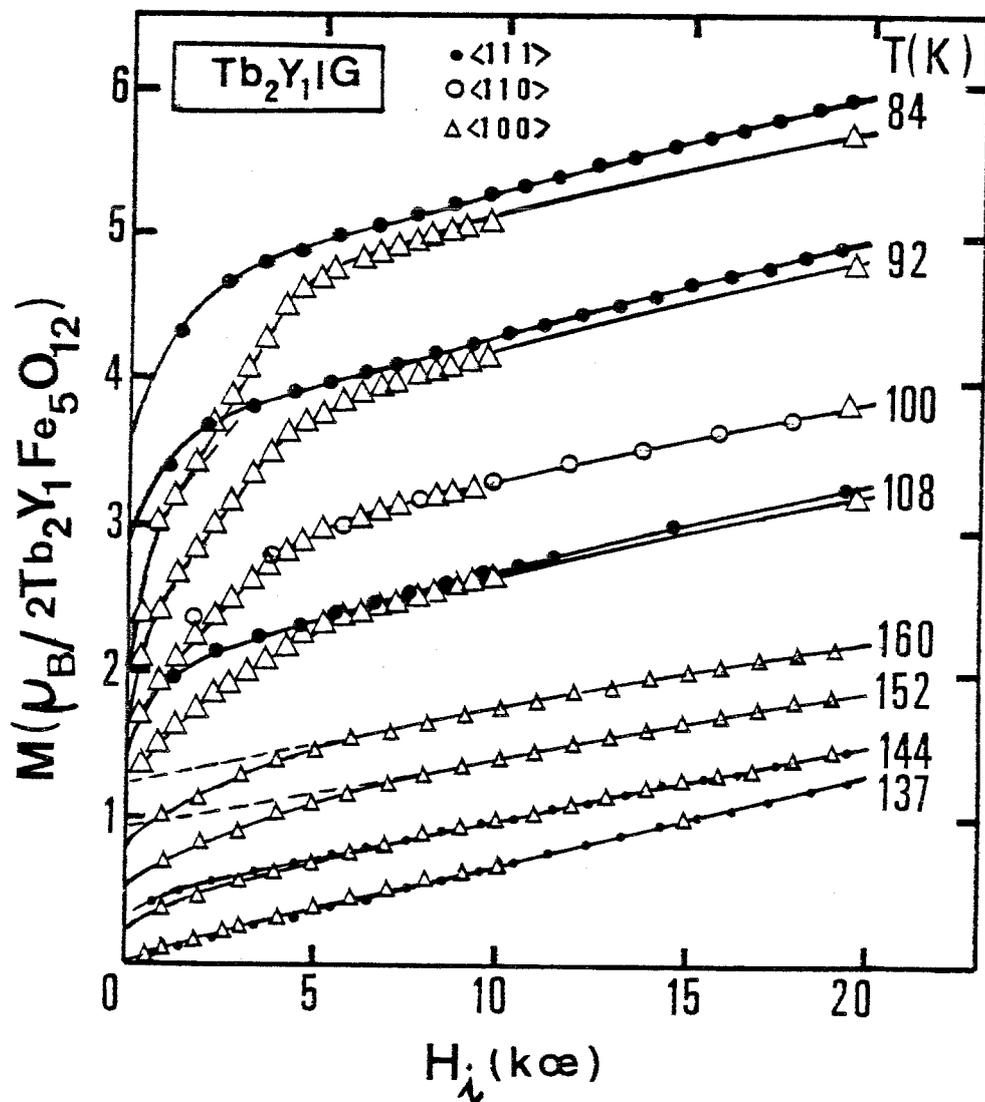


Figure (VI-5) - Tb_2Y_1IG : Variations isothermes de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique faible ($H_i \leq 20$ kOe) appliqué selon les directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$.

Nous avons tracé également sur la figure (VI-4), les valeurs de l'inverse de la susceptibilité initiale χ_0^{-1} pour des températures de part et d'autre de T_I . L'interpolation donne une première valeur approchée de n :

$$|n| = \chi_0^{-1}(T_I) = 20,3 \pm 0,1 \text{ kOe.mole}/\mu_B$$

Si l'on suppose que la terre rare suit encore une fonction de Brillouin à cette température, on en déduit :

$$M/M_{R_0} = B_J(x_R) = 0,2716 ; x_R = 0,727 ; B'_J(x_R) = 0,3448$$

D'après la relation (V-11), la valeur corrigée est alors :

$$|n| = 18,7 \text{ kOe.mole}/\mu_B$$

On voit qu'elle s'écarte de celle déduite des champs H_I^* de façon significative, ce qui indique que vraisemblablement l'approximation du champ moléculaire n'est déjà plus valable à cette température et que la réponse des ions terbium à un champ effectif s'éloigne de la fonction de Brillouin, la température devenant trop petite devant la séparation du multiplet fondamental.

Le détail des courbes d'aimantation en champs faibles est présenté sur la figure (VI-5). Les champs critiques H_1 qui marquent la fin de l'approche à saturation technique selon la direction $\langle 100 \rangle$ peuvent être définis jusque vers 200 K environ. Cependant, pour la direction $\langle 111 \rangle$, la courbure s'étend sur un plus grand intervalle de champ, 2 kOe au lieu de 200 Oe pour TbIG. Cela indique que les déplacements de parois entre domaines $\langle 111 \rangle$ à 71° ne sont plus aussi faciles et sont vraisemblablement gênés par les défauts que peuvent constituer les zones à fortes concentrations d'ions Y^{3+} non magnétique. De tels "clusters" peuvent être "infinis" puisque la concentration de 34 % est largement au-dessus du seuil de percolation. De plus, les frontières de ces "clusters" sont probablement des zones à forte accumulation de contraintes du cristal, pouvant jouer le rôle de pièges pour les parois. Cela veut dire en tout cas que les phénomènes de rotation et de déplacement de parois deviennent concomitants et il devient difficile de les séparer et de déterminer le champ de transition H_1 de fin de rotation s'il n'est pas largement supérieur à 2 ou 3 kOe. C'est le cas en particulier pour la direction $\langle 110 \rangle$ pour laquelle nous n'avons pas pu préciser si une branche H_1 existe ou non, même au voisinage de T_I , pas plus que dans TbIG. Selon $\langle 100 \rangle$, la situation est plus favorable car la courbure due aux rotations est soit nulle, soit vers le

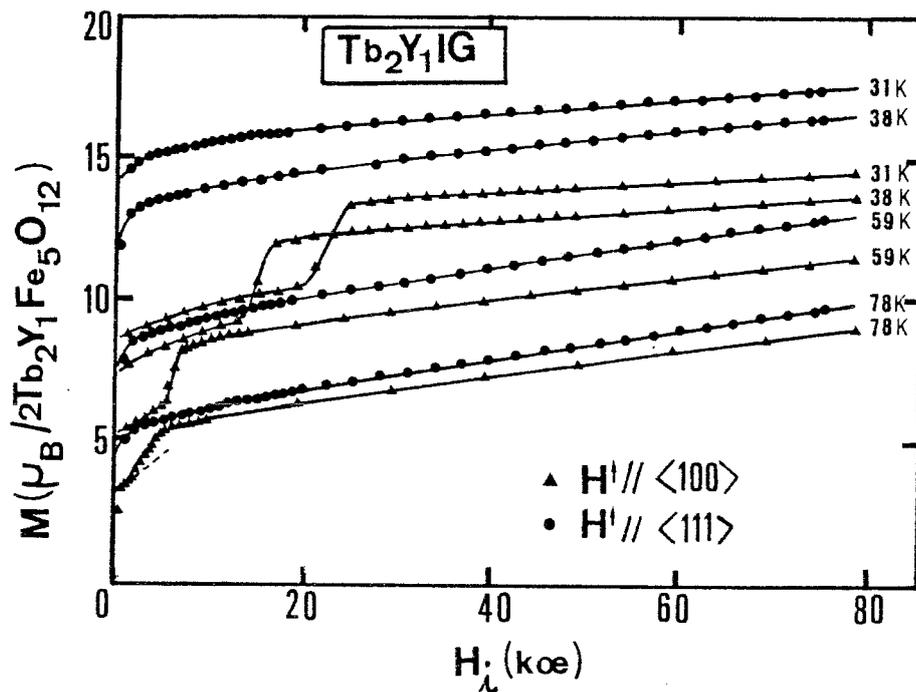


Figure (VI-6) - Tb_2Y_1IG : Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué selon les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ ($31 K \leq T \leq 78 K$).

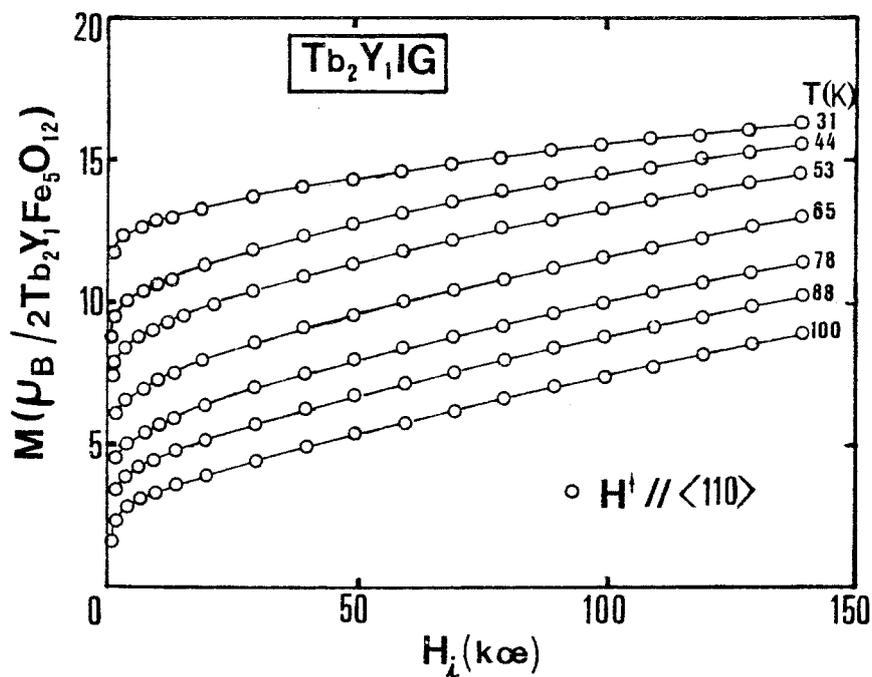


Figure (VI-7) - Tb_2Y_1IG : Variations isothermes de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense appliqué selon la direction $\langle 110 \rangle$ ($31 K \leq T \leq 100 K$).

haut comme nous le constaterons à plus basse température mais surtout les déplacements de parois entre domaines $\langle 111 \rangle$ à 71° n'ont plus de raison d'être par symétrie.

VI-1-2 - Comportement de Tb_2Y_1IG à basse température ($T < 100$ K)

L'ensemble des résultats expérimentaux est représenté sur les figures (VI-5 à VI-9).

a) Champ appliqué selon $\langle 111 \rangle$

Les courbes d'aimantation jusqu'à 80 kOe ont la même allure à toute température avec une légère courbure et une partie initiale d'approche à saturation qui peut s'étendre jusqu'à 15 kOe à basse température (fig. VI-6). De la partie $H_1 > 15$ kOe, on peut définir l'aimantation spontanée $M_S \langle 111 \rangle$ et une susceptibilité initiale $\chi_0 \langle 111 \rangle$. Les valeurs à 4,2 K valent respectivement $17,90 \mu_B \cdot \text{mole}^{-1}$ et $0,90 \cdot 10^{-2} \mu_B \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{kOe}^{-1}$.

b) Champ appliqué selon $\langle 110 \rangle$

Comme pour TbIG, les courbes ne présentent aucun accident particulier (fig. VI-7) mais l'aimantation est systématiquement plus faible que selon $\langle 111 \rangle$. Pour les mêmes raisons évoquées précédemment, le champ à partir duquel la phase peut être considérée comme coaxiale n'est pas bien défini et il en est donc de même pour la valeur de $M_S \langle 110 \rangle$. Par contre, malgré la courbure initiale, une valeur assez précise de $M_0 \langle 110 \rangle$ peut être obtenue par extrapolation en champ nul de la portion de courbe $H_1 > 2$ kOe. Les valeurs de $M_0 \langle 110 \rangle$ seront comparées à celles de $M_S \langle 111 \rangle$ ultérieurement.

c) Champ appliqué selon $\langle 100 \rangle$

Sur la figure (VI-5), les courbes selon $\langle 100 \rangle$ présentent déjà deux particularités en dessous de 110 K : d'une part à 108 K et 92 K, l'établissement en dessous de 5 kOe d'un changement de courbure qui devient très net à 84 K, d'autre part, l'apparition d'une différence d'aimantation avec la courbe selon $\langle 111 \rangle$ qui persiste au-delà de 5 kOe. Ces phénomènes, analogues à ceux observés sur TbIG, s'amplifient lorsque la température décroît jusqu'à 4,2 K, comme on peut le constater sur les figures (VI-6, 8 et 9). A partir de 59 K, un saut d'aimantation très net ΔM_1 se produit pour le champ critique $H_1 = 6$ kOe. Pour les températures supérieures, on peut continuer à définir ΔM_1 avec la tangente à la courbe avant 2 kOe et l'extrapolation de la partie saturée. Cette dernière permet de la même façon de préciser l'anisotropie de l'aimantation ΔM_a ramenée en champ interne nul entre $M_S \langle 111 \rangle$ et $M_S \langle 100 \rangle$. Quand la température diminue ΔM_a et ΔM_1 augmentent régulièrement mais contrairement au cas de TbIG, aucune transition intermédiaire n'est visible. Enfin, une légère hystérèse de l'ordre de 4 kOe est observée à 4,2 K avec $H_1 = 40 \pm 2$ kOe, et disparaît complètement à 20,5 K.

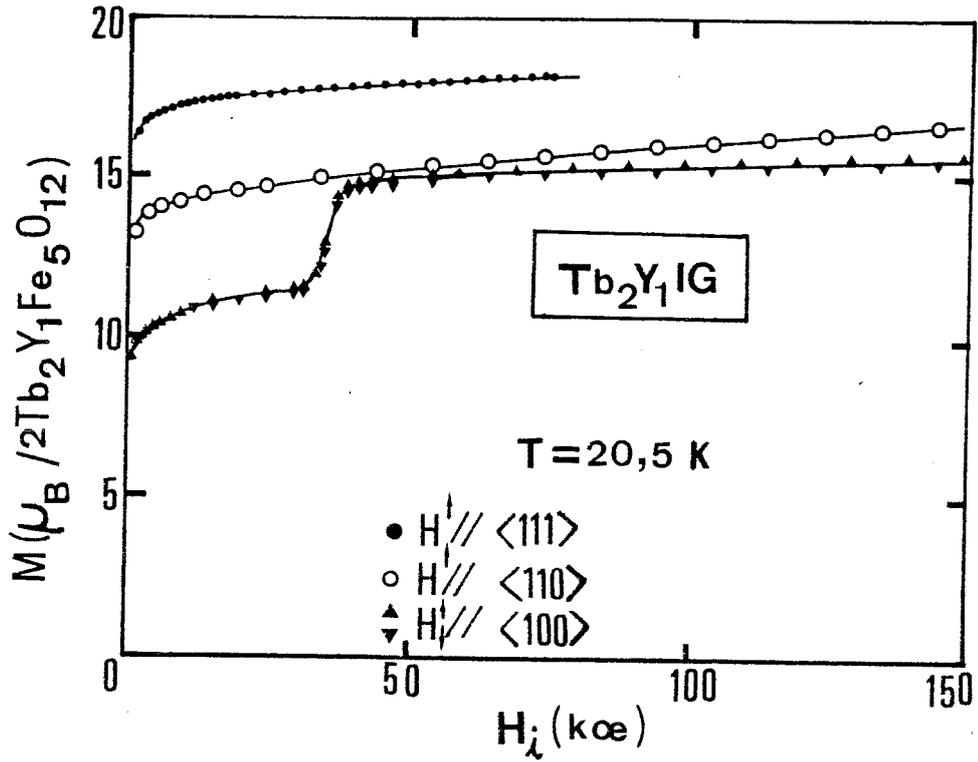


Figure (VI-8) : Tb_2Y_1IG : Variation de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense appliqué selon les directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ à 20,5 K.

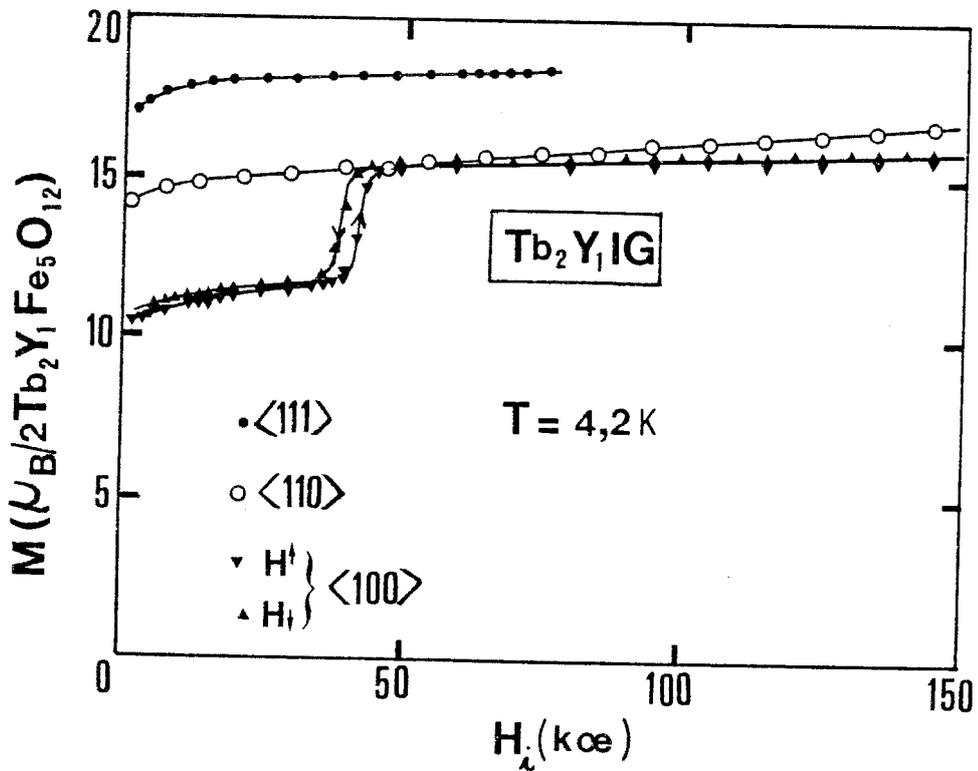


Figure (VI-9) : Tb_2Y_1IG : Variation de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense appliqué selon les directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ à 4,2 K.

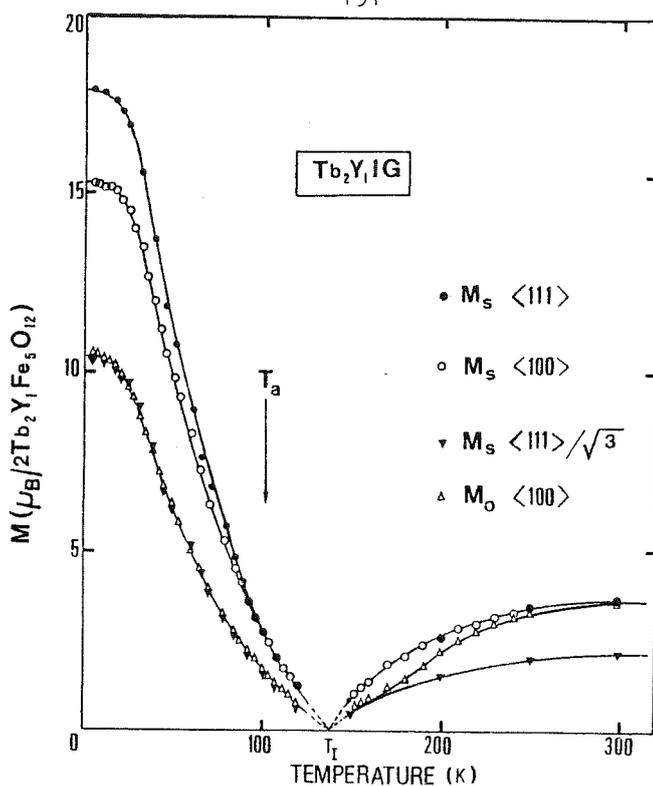


Figure (VI-10) - Tb_2Y_1IG : Variations thermiques de M_S et M_O pour la direction $\langle 100 \rangle$ et de M_S et $M_S/\sqrt{3}$ pour la direction $\langle 111 \rangle$.

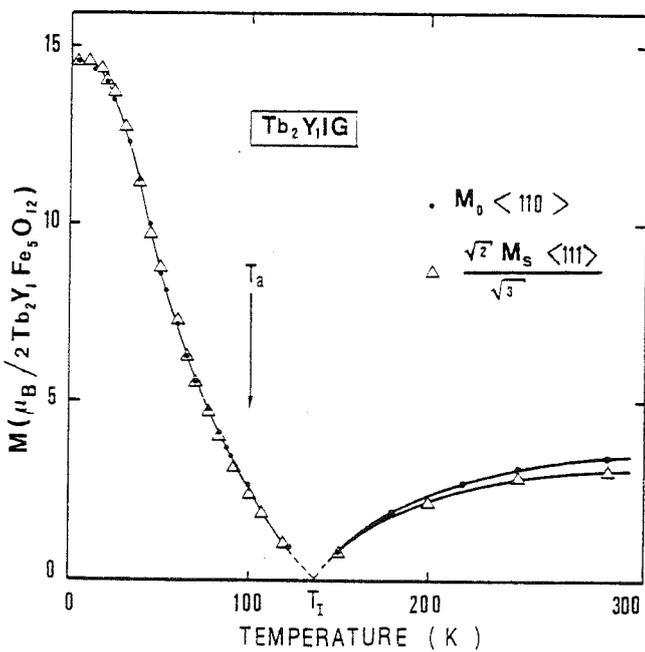


Figure (VI-11) - Tb_2Y_1IG : Variations thermiques de M_O pour la direction $\langle 110 \rangle$ et de $\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \cdot M_S$ pour la direction $\langle 111 \rangle$.

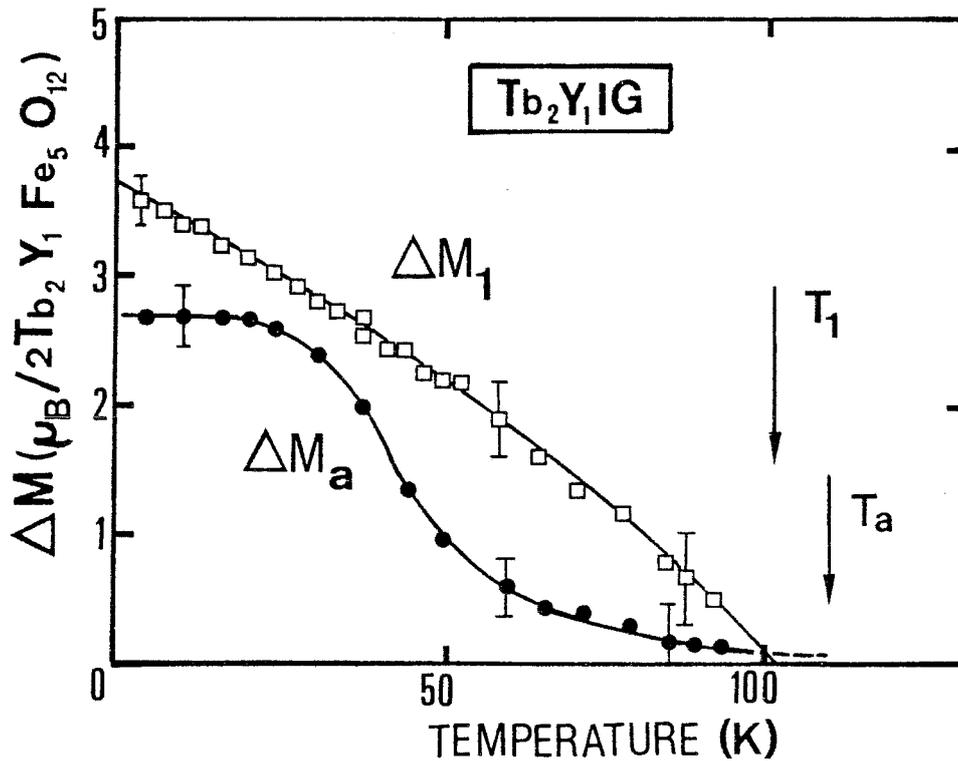


Figure (VI-12) - Tb₂Y₁IG : Variations thermiques du saut d'aimantation ΔM_1 et de l'anisotropie d'aimantation $\Delta M_a = M_S \langle 111 \rangle - M_S \langle 100 \rangle$.

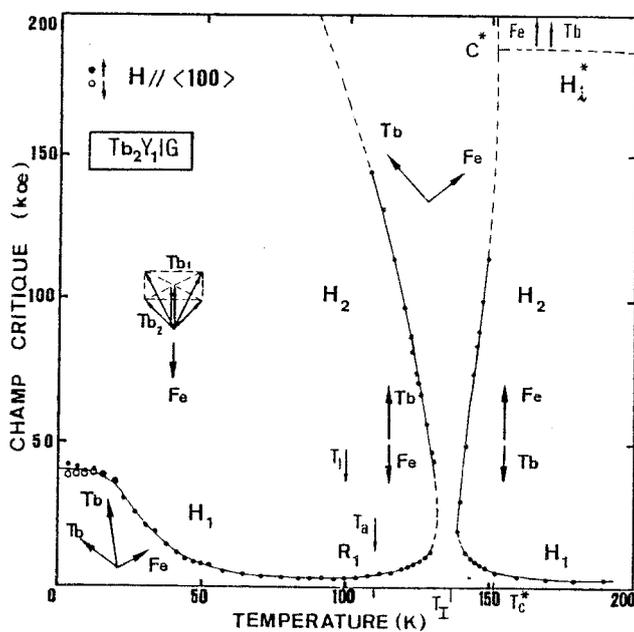


Figure (VI-13) - Tb₂Y₁IG : Diagramme de phase (H,T) selon la direction $\langle 100 \rangle$.

VI-1-3 - Discussion

. Sur la figure (VI-10), nous avons reporté les variations thermiques de M_S et M_0 pour la direction $\langle 100 \rangle$ et de M_S et $M_S/\sqrt{3}$ pour la direction $\langle 111 \rangle$. La courbe $M_0\langle 100 \rangle$ (T) coïncide très bien avec $M_S\langle 111 \rangle/\sqrt{3}$ de 4,2 K à 170 K pour s'écarter ensuite et rejoindre $M_S\langle 111 \rangle$ et $M_S\langle 100 \rangle$ au delà de 250 K. Cela veut dire que l'aimantation spontanée est bien selon $\langle 111 \rangle$ et que jusqu'à 170 K, la rotation de l'aimantation de $\langle 111 \rangle$ vers $\langle 100 \rangle$ se fait dans des champs internes bien supérieurs à ceux nécessaires pour déplacer les parois à 180° entre domaines inverses $\langle 111 \rangle$. Au-delà de 170 K, l'anisotropie diminuant rapidement, les deux phénomènes deviennent simultanés et la distinction de $M_0\langle 100 \rangle$ et $M_S\langle 100 \rangle$ n'a plus de sens du point de vue expérimental, de même que le champ critique H_1 .

. Sur la figure (VI-11), nous comparons les variations thermiques de $M_0\langle 110 \rangle$ et de $M_S\langle 111 \rangle/\sqrt{2/3}$. On constate de nouveau un très bon accord de ces deux quantités jusque vers 170 K également alors qu'au delà, elles diffèrent assez nettement. Ceci ne fait que confirmer la conclusion précédente d'une aimantation spontanée selon la direction $\langle 111 \rangle$.

. Sur la figure (VI-12) sont reportées les valeurs de la différence $\Delta M_a = M_S\langle 111 \rangle - M_S\langle 100 \rangle$ ainsi que le saut d'aimantation ΔM_1 à la transition H_1 . Tout d'abord, ce dernier décroît régulièrement à partir de sa valeur maximum de $3,6 \mu_B \cdot \text{mole}^{-1}$ à 4,2 K et sa variation permet par extrapolation de définir comme dans TbIG une température $T_1 = 101 \pm 2$ K, au-delà de laquelle la transition ne peut être que du second ordre. L'hystérèse observée à 4,2 K montre qu'elle est du premier ordre entre 4,2 K et T_1 bien qu'elle soit plus étalée en champ probablement en raison des inhomogénéités de concentration dans le cristal. La variation de ΔM_a se sature à $2,7 \mu_B \cdot \text{mole}^{-1}$ à 4,2 K en présentant un point d'inflexion vers 45 K. Etant donné la courbure des isothermes vers le haut, il est difficile de préciser de la même manière une température T_a où ΔM_a devient nul, car T_a dépend alors fortement de la résolution expérimentale. Dans notre cas, elle se situe vers 110 K. Les températures T_1 et T_a sont remarquablement identiques à celles de TbIG non substitué. De plus, l'écart entre la valeur expérimentale de $M_S\langle 111 \rangle$ à 4,2 K ($17,9 \mu_B \cdot \text{mole}^{-1}$) et la valeur attendue ($25,64 \mu_B \cdot \text{mole}^{-1}$) représente une diminution de la résultante M_R de 22 % environ qui est due selon toute vraisemblance à l'existence d'une structure non colinéaire des moments terre rare. A titre de comparaison, si l'on prend le même moment moyen de $8,5 \mu_B$ pour le terbium, l'angle moyen du "parapluie" serait de 34° pour $\text{Tb}_2\text{Y}_1\text{IG}$ au lieu de 29° pour TbIG. La présence d'une telle structure magnétique "en parapluie"

semble ne faire aucun doute bien qu'elle demanderait à être précisée par diffraction des neutrons. L'anisotropie de l'aimantation ΔM_a résulte donc encore d'une modification de la structure "en parapluie" lorsque la direction des moments fer passe de $\langle 111 \rangle$ à $\langle 100 \rangle$. Les effets de l'anisotropie au niveau de chaque ion terbium sont donc très peu modifiés lorsqu'on passe de TbIG à Tb_2Y_1IG , comme l'atteste l'identité des températures T_a .

. L'ensemble des champs critiques observés a été réporté sur la figure (VI-13) et constitue le diagramme de phase (H,T) de Tb_2Y_1IG selon la direction $\langle 100 \rangle$ et permet de préciser le domaine d'existence de la phase coaxiale $\langle 100 \rangle$ où la résultante des moments fer est strictement antiparallèle ($T < T_I$) ou parallèle ($T > T_I$) au champ appliqué. Au-dessus de T_a , on peut négliger les écarts à la colinéarité des moments terre rare et parler de phase colinéaire. Comme pour TbIG, la ligne de transition inférieure H_1 est séparée en deux régions par un point critique R_1 à la température T_1 , la transition étant du premier ordre pour $T < T_1$. Le diagramme a donc tout à fait la même allure que celui de TbIG mis à part la ligne de transition H'_1 qui n'existe plus.

VI-2 - PROPRIETES MAGNETIQUES DU COMPOSE $Tb_{1.0}Y_{2.0}Fe_{5.12}O_{12}$ (Tb_1Y_2IG)

Pour ce composé, une certaine analogie avec le composé pur subsiste encore, mais les effets de l'anisotropie sont encore plus marqués. Le point d'inversion est maintenant situé à 61 K, dans la région de température où l'anisotropie ne peut plus être réduite à une simple perturbation d'un modèle isotrope. Les diagrammes de phases en sont fortement modifiés et en particulier les processus d'aimantation en champs faibles. La direction $\langle 111 \rangle$ ne s'impose plus, en premier examen, comme la direction spontanée, notamment à 4,2 K et il nous a fallu faire des expériences en laissant l'échantillon libre de tourner pour discuter ce point important.

VI-2-1 - Comportement de Tb_1Y_2IG à haute température ($T > 100$ K)

Les courbes d'aimantation isothermes suivant les trois directions principales sont pratiquement confondues pour une même température dès que celle-ci est supérieure ou égale à 100 K. Deux exemples typiques sont représentés sur la figure (VI-14). Après une courbure initiale en champs faibles, la saturation technique est obtenue pour un champ H_{sat} de quelques kOe au delà duquel la relation (V-1) (Chapitre V) est vérifiée

et permet de préciser l'aimantation spontanée M_S dont la variation thermique est représentée sur la figure (VI-15). A 100 K, pour les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, les champs H_{sat} valent respectivement 4,6 et 8 kOe, ce qui donne l'ordre des énergies des phases correspondantes :

$$E\langle 111 \rangle < E\langle 100 \rangle < E\langle 110 \rangle \quad (\text{VI-1})$$

La direction $\langle 111 \rangle$ est donc encore la direction "facile" alors que $\langle 110 \rangle$ est la plus "difficile". Remarquons également à 100 K, la légère courbure positive en champs intenses qui correspond aux températures supérieures mais proches de la température d'inversion T_I . A partir de ces courbes, les champs H_i^* où l'aimantation est égale à celle du YIG, peuvent être déterminés par extrapolation de la même manière qu'au paragraphe (V-1-1) avec les définitions (V-8). Les valeurs trouvées sont comprises entre 203 kOe à 100 K et 191 kOe à 220 K. Les coefficients n d'interaction fer-terre rare que l'on en déduit d'après la relation (V-9) varient linéairement dans la même gamme de température de 20,45 à 21,75 kOe.mole/ μ_B . Ils fournissent par extrapolation à $T_I = 61$ K une valeur :

$$|n| = 20,0 \pm 0,3 \text{ kOe.mole}/\mu_B$$

Nous ne pouvons pas comparer avec une valeur qui serait déduite de la variation de χ_0^{-1} , car la température est trop basse pour ce genre d'approximation. Elle est cependant très proche des valeurs correspondantes trouvées pour les composés $\text{Tb}_2\text{Y}_1\text{IG}$ et TbIG (respectivement 19,6 et 20,5 kOe.mole/ μ_B) ; les trois valeurs étant situées dans une fourchette de moins de 3 %.

VI-2-2 - Comportement de $\text{Tb}_1\text{Y}_2\text{IG}$ à basse température ($4,2 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$)

Les principaux résultats sont représentés sur les figures (VI-16 à VI-18). A 4,2 K, il est remarquable de constater que selon $\langle 100 \rangle$, l'aimantation se sature immédiatement dans moins de 500 Oe, alors que selon $\langle 111 \rangle$, il apparaît une hystérèse de 5 kOe et la courbe de première aimantation reste proche de zéro jusqu'à 2 kOe (une hystérèse importante est également observée selon $\langle 110 \rangle$). Ceci semble indiquer au premier abord que $\langle 100 \rangle$ est la direction "facile" à 4,2 K.

Pour tenter de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des mesures en laissant la sphère monocristalline libre de tourner sur elle-même avec un faible frottement. Les résultats sont montrés sur la figure (VI-19). La première courbe obtenue

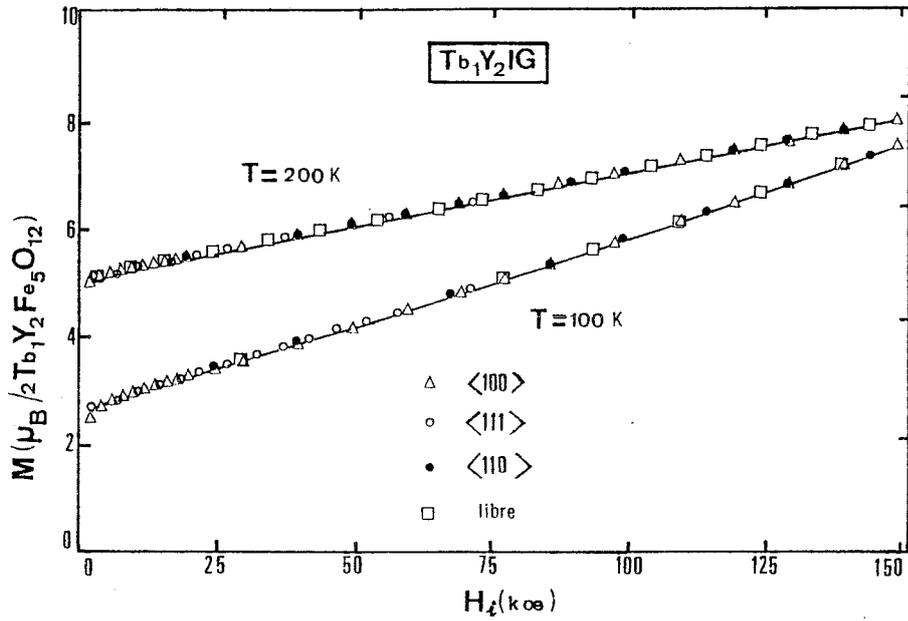


Figure (VI-14) - $Tb_1 Y_2 IG$: Variations isothermes de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense appliqué selon les directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ à 100 et 200 K.

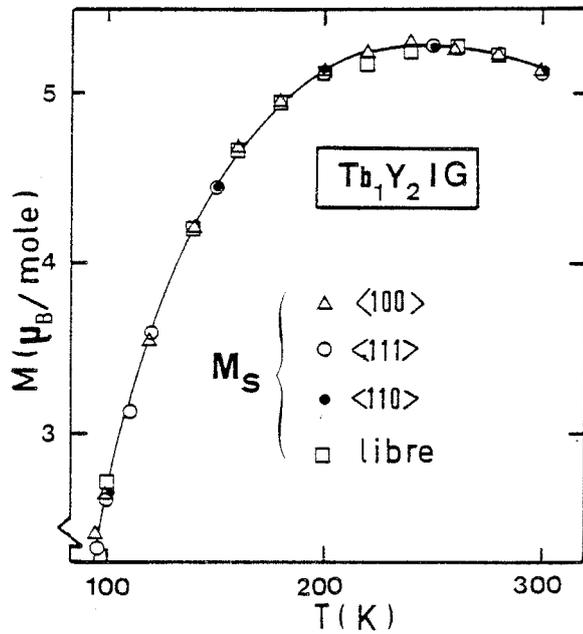


Figure (VI-15) - $Tb_1 Y_2 IG$ - Variation thermique de M_S selon les directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ ($100 K \leq T \leq 300 K$).

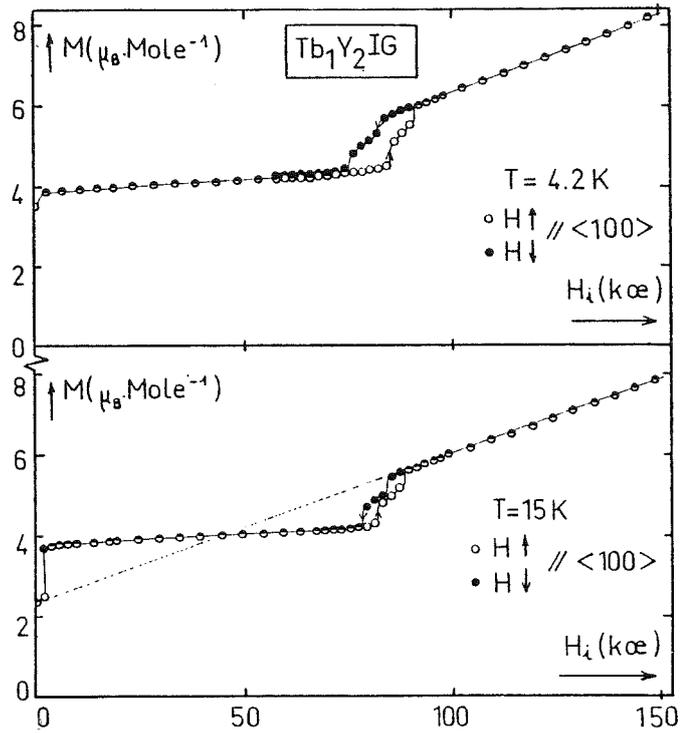


Figure (VI-16) - Tb_1Y_2IG - Variations de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense (150 kOe) appliqué selon la direction $\langle 100 \rangle$ à 4,2 et 15 K.

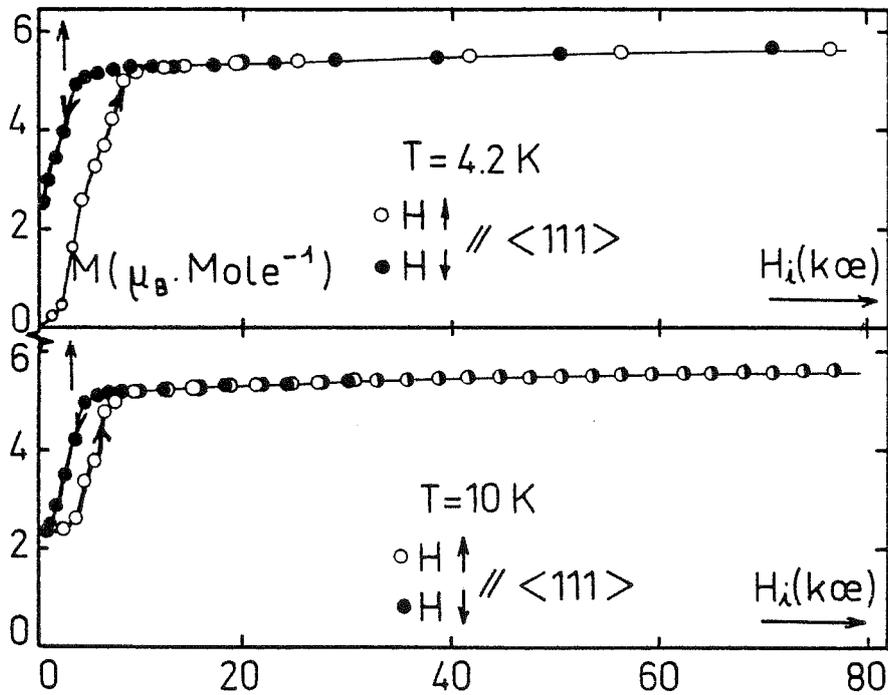


Figure (VI-17) - Tb_1Y_2IG - Variations de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense (80 kOe) appliqué selon la direction $\langle 111 \rangle$ à 4,2 et 10 K.

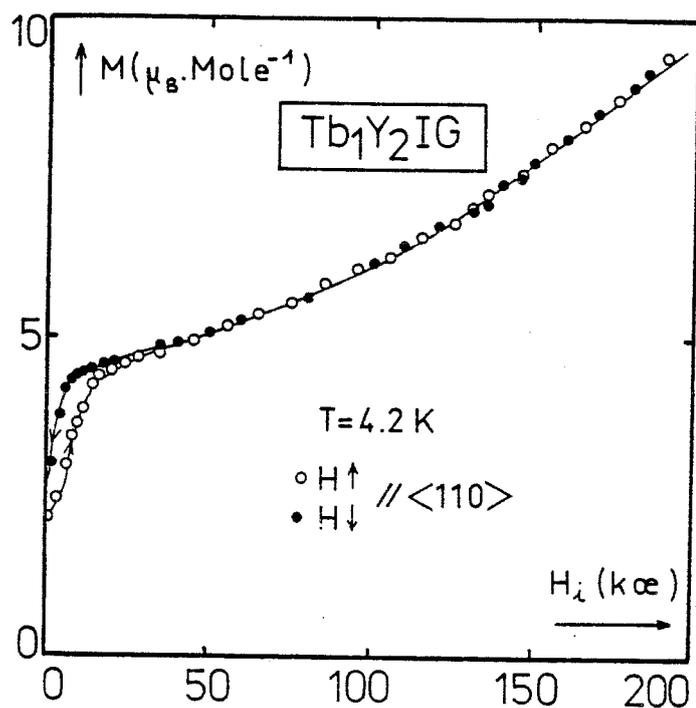


Figure (VI-18) - Tb_1Y_2IG : Variation de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense (200 kOe) appliqué selon la direction $\langle 110 \rangle$ à 4,2 K.

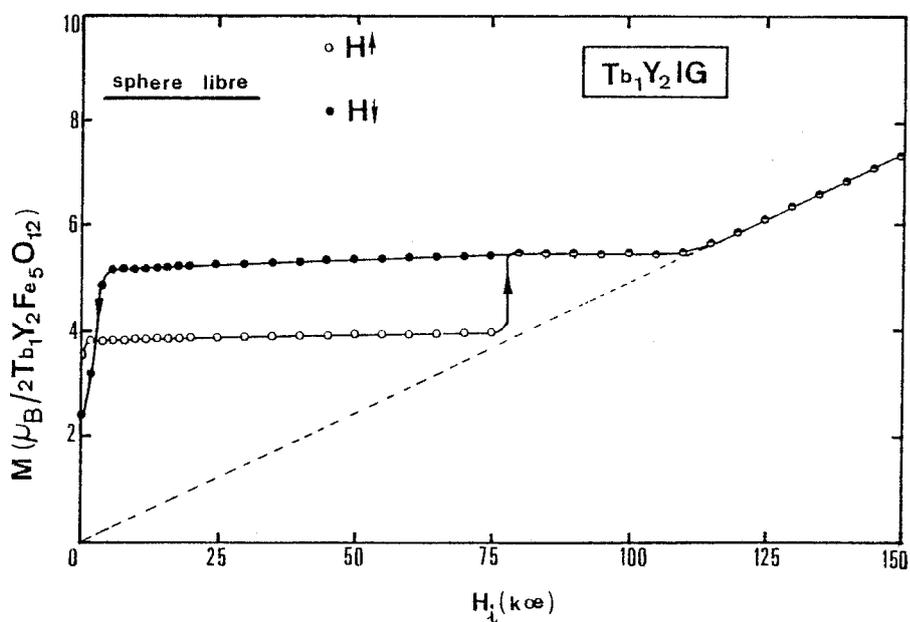


Figure (VI-19) - Tb_1Y_2IG : Variation de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense (150 kOe) appliqué sur une sphère monocristalline libre de tourner sur elle-même à 4,2 K.

en champs croissants est identique à celle du cristal collé selon $\langle 100 \rangle$ (Fig. VI-16) jusqu'au champ de 80 kOe où elle saute brusquement à la valeur mesurée selon $\langle 111 \rangle$ (Fig. VI-17). Ensuite, de 80 à 112 kOe, elle est identique à la courbe $\langle 111 \rangle$ avec une susceptibilité très faible. A 112 kOe, une transition très franche se produit avec un changement brusque de la susceptibilité. La courbe d'aimantation devient une droite passant par l'origine dont l'inverse de la pente λ vaut $20,0 \pm 0,2 \text{ kOe.mole}/\mu_B$. En champs décroissants, cette transition à 112 kOe est parfaitement réversible et la courbe d'aimantation reste identique à celle de la direction $\langle 111 \rangle$ jusqu'en champs très faibles.

La valeur $M_S \langle 111 \rangle$ déduite par extrapolation en champ interne nul vaut $5,15 \pm 0,05 \mu_B/\text{mole}$ et celle de $\chi_0 \langle 111 \rangle$, moins précise : $4,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{mole.kOe}$. Les valeurs correspondantes pour $\langle 100 \rangle$ sont respectivement $M_S \langle 100 \rangle = 3,85 \mu_B/\text{mole}$ et $2,7 \pm 0,3 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{mole.kOe}$.

Le cycle d'aimantation obtenu à partir de l'échantillon libre montre que les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ correspondent à des phases métastables, l'une par rapport à l'autre dans une large gamme de champ (~ 80 kOe).

Dans un champ faible, de l'ordre de 1 kOe, le cristal peut s'orienter selon la direction $\langle 100 \rangle$ où l'aimantation s'établit le plus facilement. Lorsqu'on augmente le champ appliqué, cette direction reste stable soit par elle-même soit par l'effet d'un faible couple de frottement jusqu'à ce qu'elle devienne instable vers 80 kOe. A ce moment là, la direction la plus stable est $\langle 111 \rangle$ et la sphère tourne et s'oriente selon $\langle 111 \rangle$. Pour des champs supérieurs, il arrive que pour un certain champ seuil (112 kOe), la phase la plus stable corresponde à une direction $\langle 111 \rangle$ perpendiculaire au champ appliqué de façon à avoir la susceptibilité χ_{\perp} maximale. En effet, la courbe étant une droite passant par l'origine, elle caractérise une phase dont la projection de l'aimantation spontanée sur la direction du champ est nulle. A 112 kOe, le cristal tourne donc de 90° réversiblement. Ensuite pour les champs décroissants, la direction $\langle 111 \rangle$ reste stable jusqu'à zéro, la différence entre l'aimantation rémanente selon $\langle 111 \rangle$ ($M_r \langle 111 \rangle = 2,30 \pm 0,05 \mu_B/\text{mole}$) et l'aimantation selon $\langle 100 \rangle$ n'étant pas suffisante pour faire tourner le cristal de nouveau.

Considérons une phase qui est spontanément coaxiale en champ nul selon une direction Δ de facile aimantation. Sous un champ pas trop intense, appliqué selon une direction faisant l'angle θ avec Δ , son aimantation M_H mesurée selon H doit être :

b) Champ appliqué selon <111>

Selon la direction <111>, une aimantation rémanente $M_r<111>$ égale à environ la moitié de $M_S<111>$ pourrait s'expliquer par des domaines <111> à 71° équirépartis puisque : $\frac{1}{4} + \frac{3}{4} \cos 71^\circ = \frac{1}{2}$. Cependant, le champ interne de 3,6 kOe en-dessous duquel l'échantillon n'est plus monodomaine selon <111> semble trop élevé pour que de tels domaines réapparaissent avec la bonne proportion. Par contre M_r s'explique très bien à partir de trois domaines <100> équivalents à 55° , car dans cette hypothèse :

$$M_r = M_S<100> \cdot \cos 54^\circ = 2,22 \mu_B/\text{mole}$$

qui est beaucoup plus proche de la valeur observée : $2,3 \mu_B/\text{mole}$. Remarquons également que l'aimantation rémanente selon <110> s'explique assez bien à l'aide de deux domaines <100> à 45° ce qui donne $2,72 \mu_B/\text{mole}$, à comparer à la valeur observée : $2,5 \mu_B/\text{mole}$.

c) Champ appliqué selon <100>

Enfin selon l'axe <100>, lorsque le cristal est maintenu avec le champ appliqué dans cette direction, on observe au delà de 80 kOe (Fig. VI-16), une transition en deux étapes avec une hystérèse d'une dizaine de kOe vers une phase où la susceptibilité est d'un ordre de grandeur plus élevé : $\chi = 0,037 \mu_B/\text{mole.kOe}$, donc du type oblique. Dès la température de 10 K, l'aimantation en champs faibles selon <100>, au lieu de se saturer immédiatement, reste comprise entre 2,4 et $2,5 \mu_B/\text{mole}$ jusqu'à 2,5 kOe puis passe brusquement à la valeur saturée de $3,8 \mu_B/\text{mole}$. Cette portion de courbe initiale se trouve dans le prolongement de la courbe en champs intenses ; elle est donc caractéristique de la même phase. La formule (VI-2) permet d'identifier cette phase comme étant une phase <111> car la comparaison des susceptibilités fournit un angle θ de 58° alors que le rapport des aimantations donne un angle de 61° à comparer avec l'angle de 55° entre <100> et <111>.

En conclusion, la direction <100> est bien la direction facile spontanée en champ interne nul et à 4,2 K. Mais la phase <111> devient la plus stable dès que le champ dépasse une dizaine de kOe ou que la température est supérieure à 10 K et les énergies libres des deux phases sont très voisines : $E<111> = E<100>$. Notons encore que la réduction globale du moment M_R par rapport à la valeur attendue de l'ion libre est de l'ordre de 16 % selon <111> et de 23 % selon <100>. Si l'on prend encore un moment moyen de $8,5 \mu_B$ pour le terbium, l'angle moyen du "parapluie" selon <111> serait de 27° contre 29° pour TbIG et 34° pour $\text{Tb}_2\text{Y}_1\text{IG}$. La structure magnétique non colinéaire des terres rares semble conserver son caractère spontanée et l'angle moyen varie peu avec la substitution.

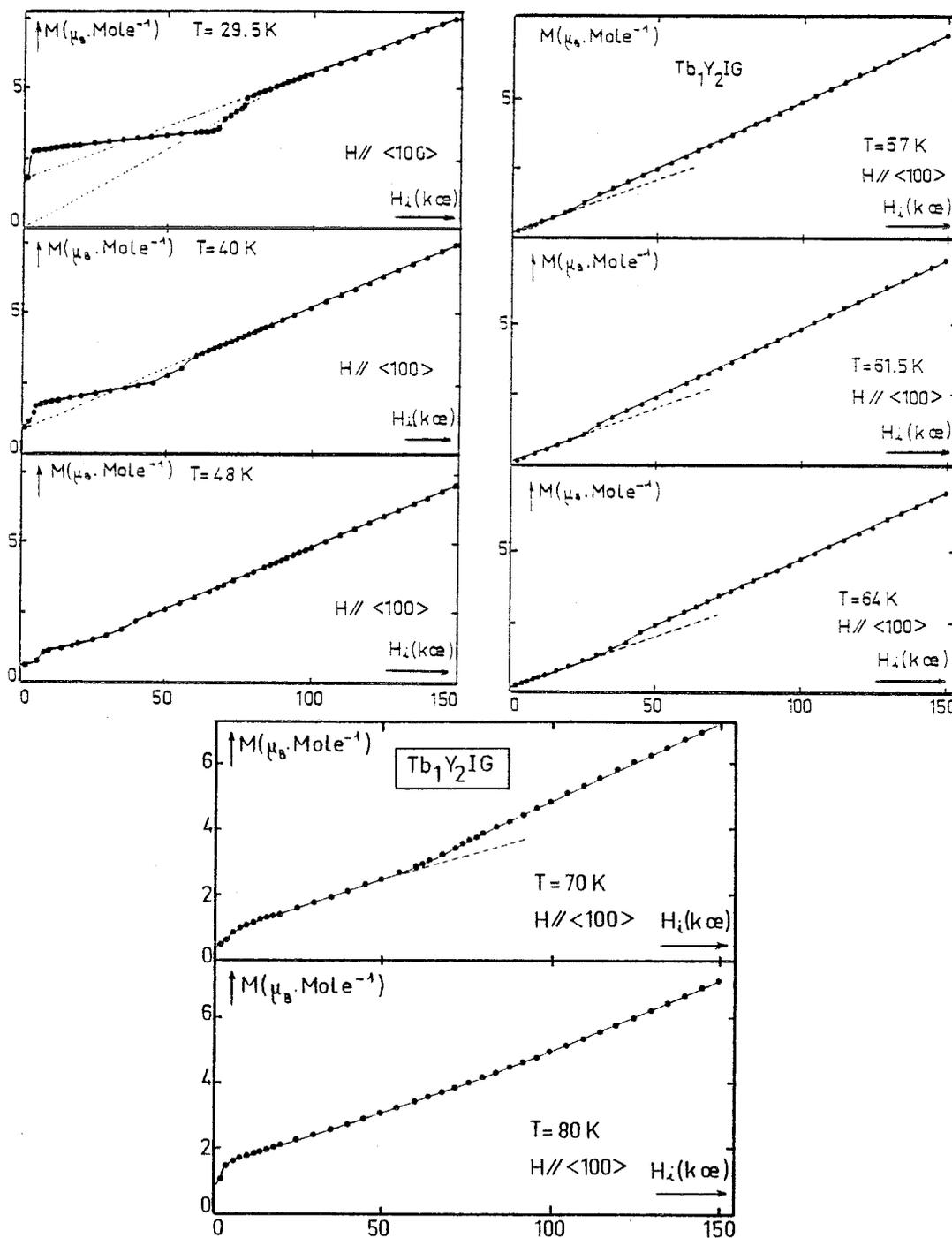


Figure (VI-20) : $\text{Tb}_1\text{Y}_2\text{IG}$: Variations isothermes de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense appliqué selon la direction $\langle 100 \rangle$, ($29,5 \text{ K} \leq T \leq 80 \text{ K}$).

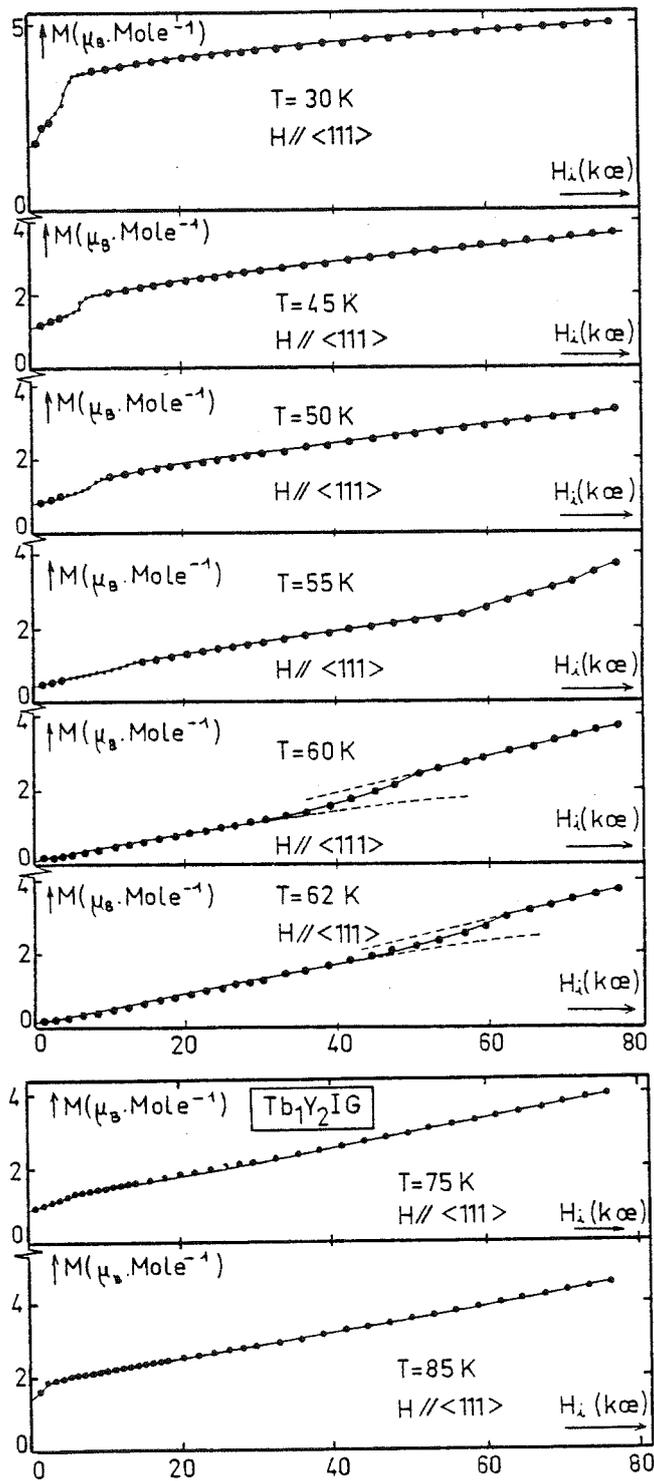


Figure (VI-21) - $\text{Tb}_1\text{Y}_2\text{IG}$: Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué selon la direction $\langle 111 \rangle$ ($30 \text{ K} \leq T \leq 85 \text{ K}$).

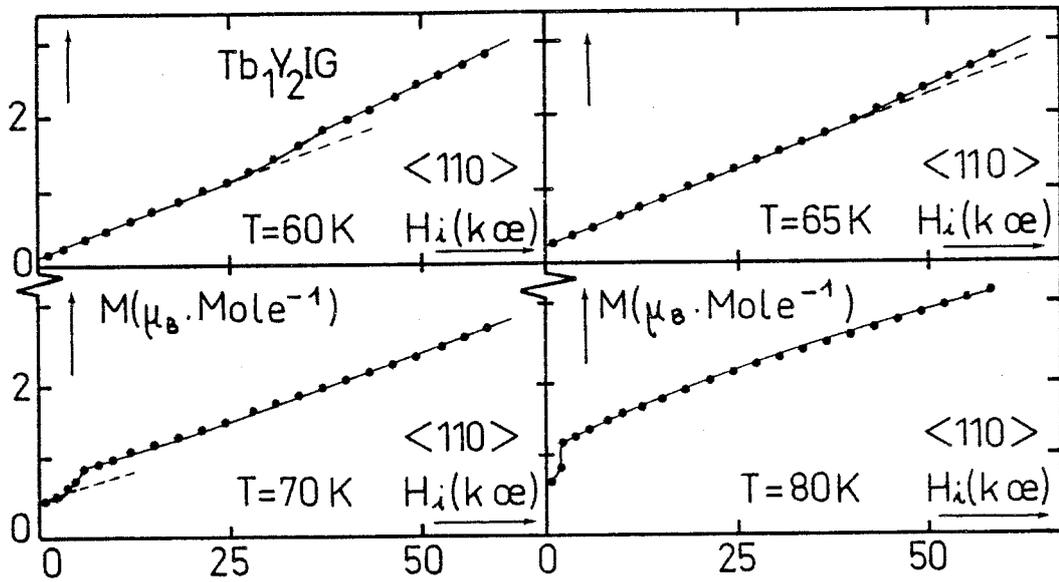
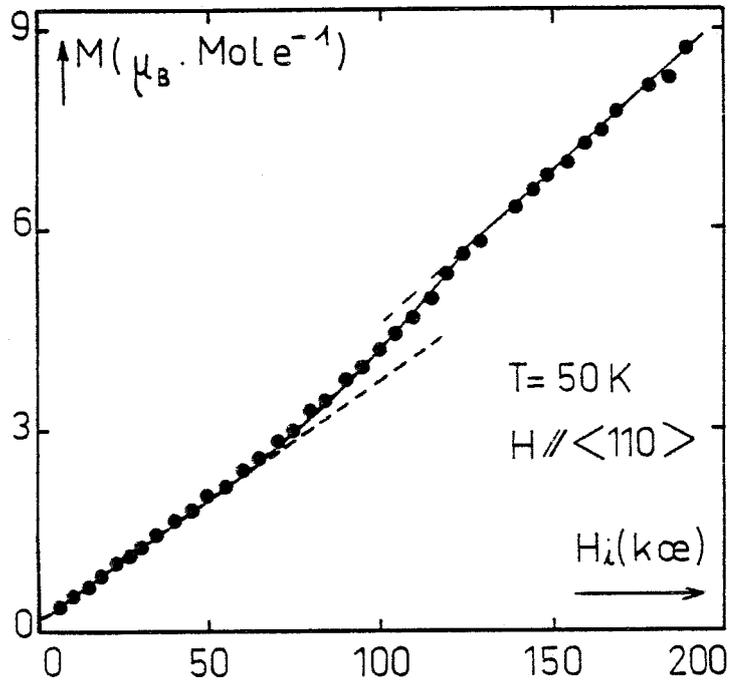


Figure (VI-22) - $\text{Tb}_1\text{Y}_2\text{IG}$: Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué selon la direction $\langle 110 \rangle$, ($50 \text{ K} \leq T \leq 80 \text{ K}$).

VI-2-3 - Comportement de Tb_1Y_2IG entre 20 K et 100 K

Les résultats des mesures d'aimantation isothermes sont présentés sur les figures (VI-20 à VI-22). On notera tout d'abord que les cycles d'hystérésis ont tous diminué au point d'être négligeables et les courbes sont réversibles. Elles ont toutes des allures semblables à celles déjà rencontrées sur les autres composés. Une partie initiale qui reflète des processus de déplacement de parois ou de rotation de l'aimantation et se termine à un premier champ critique H_1 . Ensuite, après une sorte de palier plus ou moins marqué, caractérisant une phase monodomaine coaxiale ou colinéaire, une deuxième transition peut se produire à un champ critique H_2 avec une forte augmentation de la susceptibilité caractérisant le passage à une phase oblique notamment au voisinage de $T_I = 61$ K.

a) Champ appliqué selon $\langle 100 \rangle$

Le diagramme des champs de transition correspondant aux courbes de la figure (VI-20) est représenté sur la figure (VI-25). Nous ne noterons que les faits les plus importants.

D'une part, la ligne H_1 coupe l'axe des températures à 10 ± 2 K, ce qui traduit le fait que la phase coaxiale $\langle 100 \rangle$ est stable en dessous de cette température.

D'autre part, les champs H_2 de la branche $T < T_I$ sont très accessibles puisqu'ils ne dépassent pas 90 kOe. Le passage en phase oblique, c'est-à-dire la rotation des moments du fer de la direction $[\bar{1}00]$ vers une direction $[111]$, se fait par une étape intermédiaire où ils sont presque perpendiculaires au champ appliqué. Les deux transitions sont du premier ordre jusque vers 45 K.

Dans la région immédiate de T_I , le champ H_2 ne disparaît pas mais passe par un minimum d'environ 20 kOe. Cependant cette région où plusieurs lignes semblent concourir ne peut être précisée uniquement par des mesures d'aimantation. Pour $T > T_I$, le champ H_2 augmente très rapidement et l'anomalie est de moins en moins marquée. Le dernier point observé (75 K, 125 kOe) permet de situer la température critique T_c^* à 77 ± 2 K.

Enfin, la ligne H_1 pour $T > T_I$ correspond encore à une transition du premier ordre avec un saut ΔM_1 jusqu'à $T_1 = 95 \pm 5$ K comme on le voit sur la figure (VI-24).

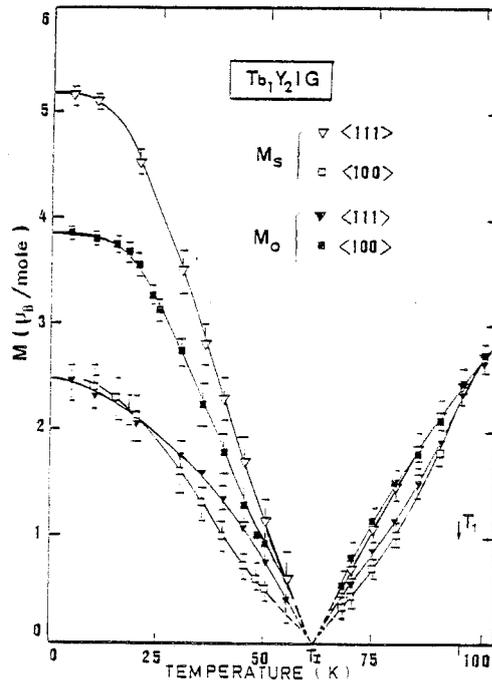


Figure (VI-23) - Tb_1Y_2IG : Variations thermiques de M_S et de M_o , selon les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ entre 4,2 K et 100 K.

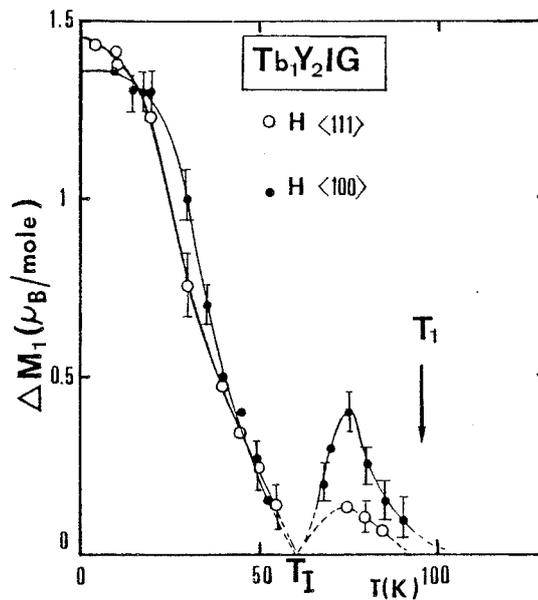


Figure (VI-24) - Tb_1Y_2IG : Variations thermiques du saut d'aimantation ΔM_1 , selon les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$.

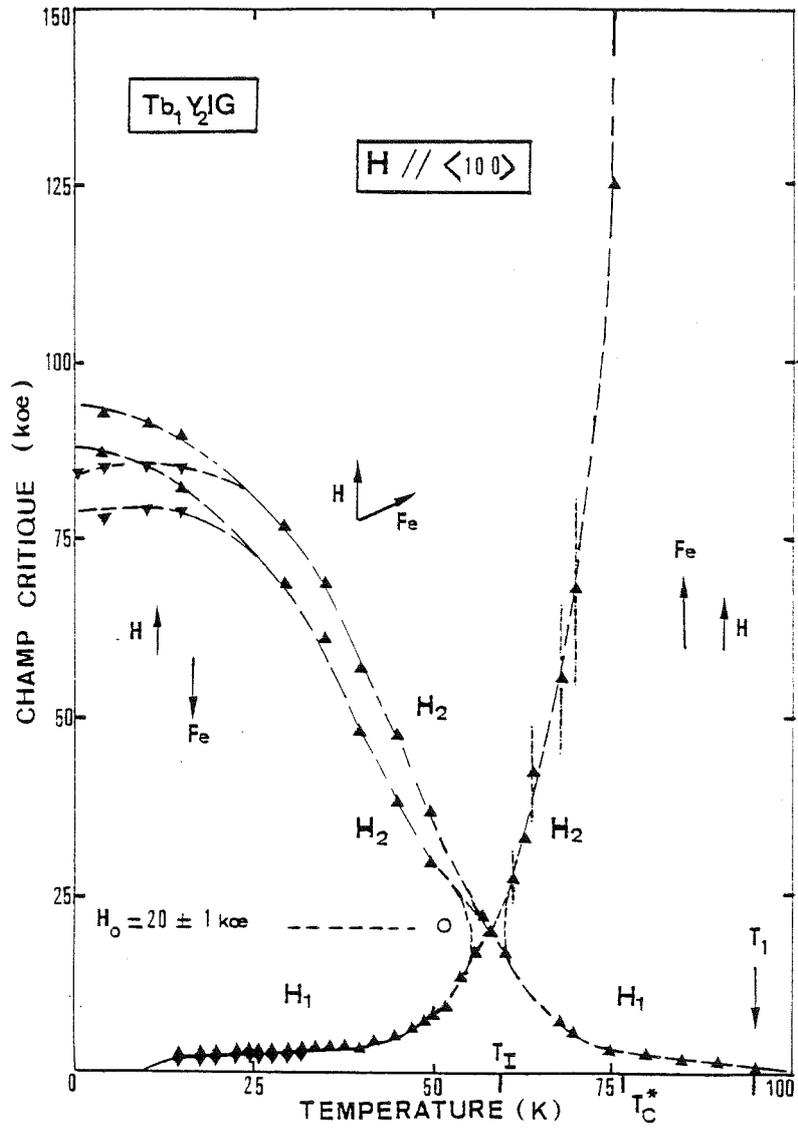


Figure (VI-25) : Tb_1Y_2IG : Diagramme de phase (H,T) selon la direction $\langle 100 \rangle$.

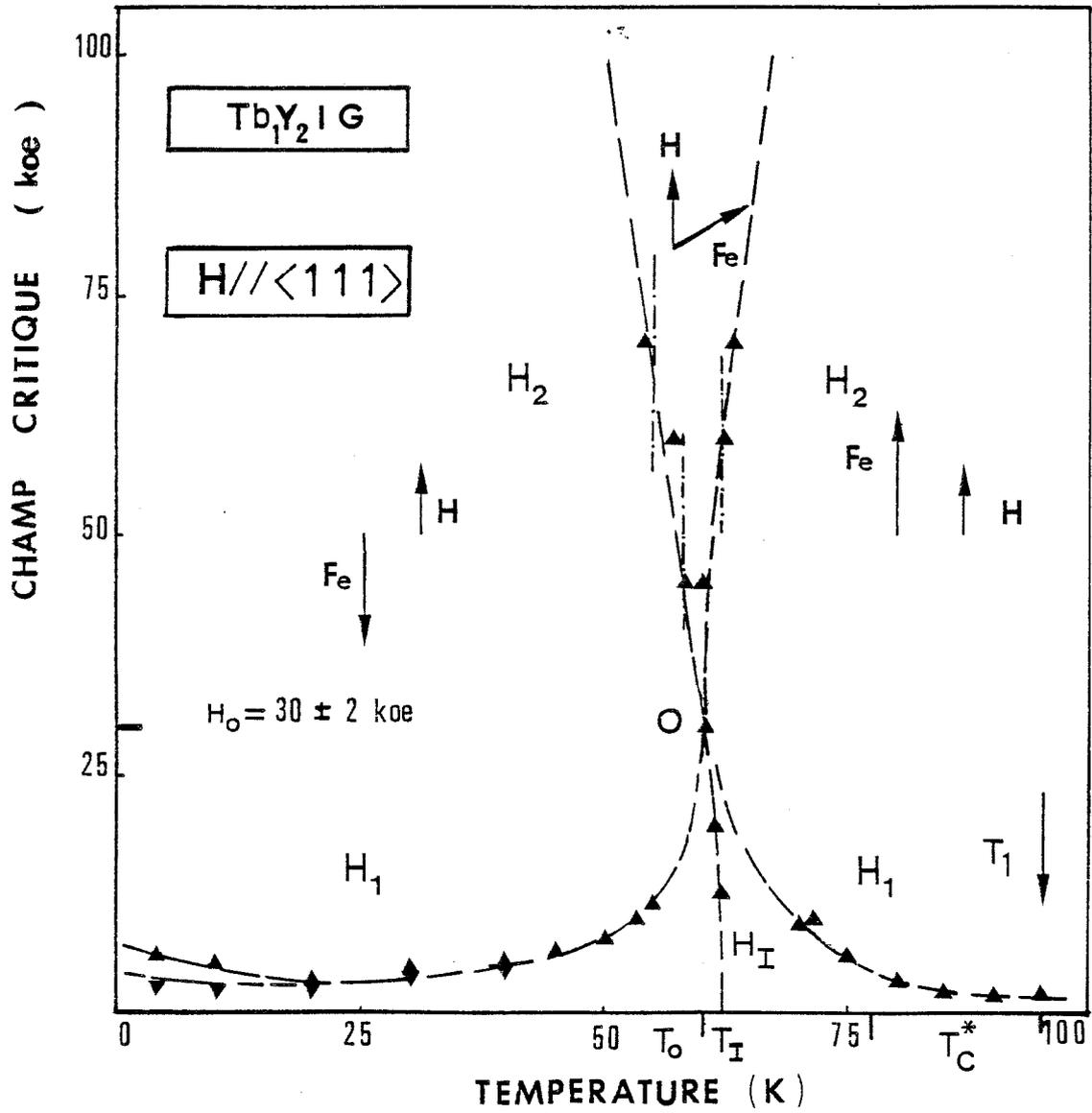


Figure (VI-26) - $Tb_{12}IG$: Diagramme de phase (H,T) selon la direction $\langle 111 \rangle$.

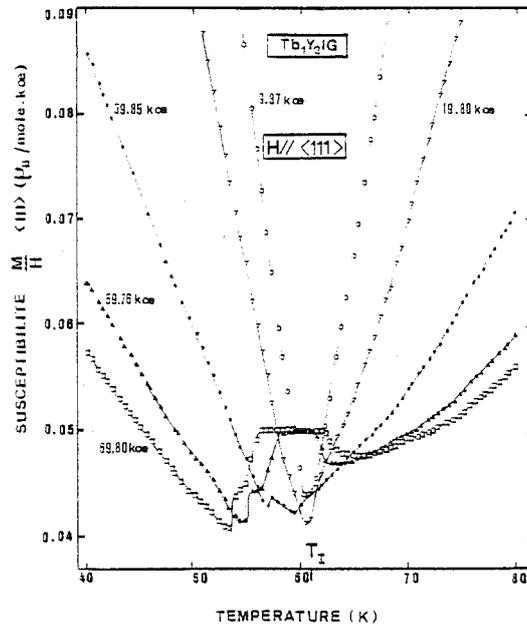
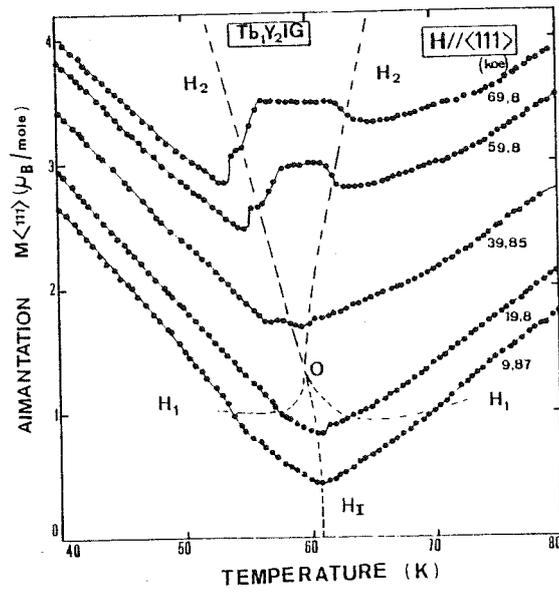


Figure (VI-27) - $\text{Tb}_1\text{Y}_2\text{IG}$: Variations thermiques de l'aimantation M et du rapport M/H à champ constant selon $\langle 111 \rangle$ au voisinage de la température d'inversion T_I .

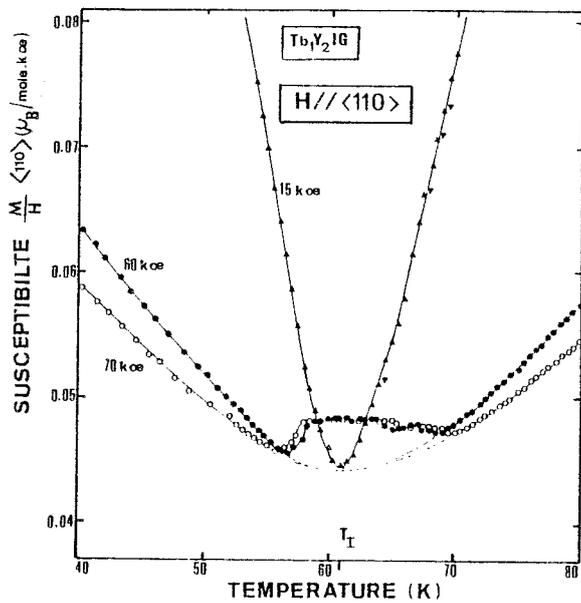
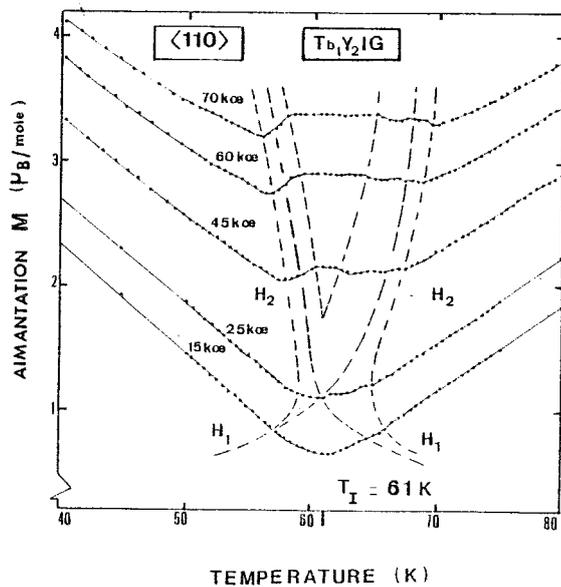


Figure (VI-28) - $\text{Tb}_1\text{Y}_2\text{IG}$: Variations thermiques de l'aimantation M et du rapport M/H à champ constant selon $\langle 110 \rangle$ au voisinage de la température d'inversion T_I .

b) Champ appliqué selon <111>

Selon la direction <111> (Fig. VI-21), le fait le plus marquant est la présence d'une transition H_1 comme pour une direction "difficile" avec un saut d'aimantation ΔM_1 , et cela jusqu'au dessus de la température d'inversion T_I . On peut encore définir une température $T_1 = (95 \pm 5)K$ (Fig VI-24). L'extrapolation en champ interne nul étant moins sûre, nous avons choisi l'intervalle 15-25 kOe comme zone d'extrapolation dans toute la gamme de température pour définir $M_S<111>$. Ces valeurs sont reportées sur la figure (VI-23) avec celles de la direction <100> déterminée dans les mêmes conditions. Les barres d'erreurs importantes ne nous permettent pas d'en déduire une variation thermique de l'anisotropie de l'aimantation ΔM_a qui soit significative au dessus de 45 K. A titre de comparaison, les valeurs de l'aimantation initiale M_0 sont également reportées sur la même figure où l'on voit qu'aucun rapport particulier n'est conservé mais que M_0 rejoint M_S à partir de 100 K pour les deux directions. Les champs de transition H_1 et H_2 permettent de tracer quelques lignes du diagramme de phase sur la figure (VI-26). Le domaine de la zone oblique très pointu près de T_I puis le fait que le champ H_2 présente un minimum vers 25 kOe sont caractéristiques d'une direction de facile aimantation. Aussi, nous avons cherché à mettre en évidence une ligne de transition H_I aboutissant à T_I et séparant deux phases coaxiales "inverses" telle qu'elle a été prévue par plusieurs auteurs [ZVE-1972, FIL-1974, POP-1976]. Pour cela, nous avons effectué des mesures à champ constant et température variable dont les résultats sont présentés sur la figure (VI-27). Sur les courbes $M(T)$, une phase oblique se traduit par un plateau, comme on le voit sur la courbe à 69.8 kOe. A 39,85 kOe, les deux transitions qui l'encadrent sont déjà presque confondues. Enfin à 19,8 kOe, la courbe a bien la forme prévue bien que ce soit à la limite de la résolution et à 9,87 kOe, seul un V un peu prononcé signale le prolongement de cette ligne H_I à T_I . Les courbes tracées sous la forme $M/H(T)$, montrent que la susceptibilité dans la phase oblique est constante et a la même valeur qu'à 4,2 K, soit $0,050 \mu_B/\text{mole.kOe}$. Elle ne dépend donc pratiquement ni du champ ni de la température.

c) Champ appliqué selon <110>

Les résultats sont présentés sur les figures (VI-22, VI-28 et VI-29). Les lignes du diagramme sont moins précises que pour les autres directions. Les champs H_2 ne se signalent que par des points d'inflexion comme sur la courbe à 50 K (Fig. VI-22). Il disparaît complètement entre 60 et 65 K. Enfin, sur certaines courbes, on distingue un deuxième champ H_1 plus ou moins nettement lié à l'établissement de la phase coaxiale. Nous avons également effectué des mesures à champ constant de façon à comparer ce type

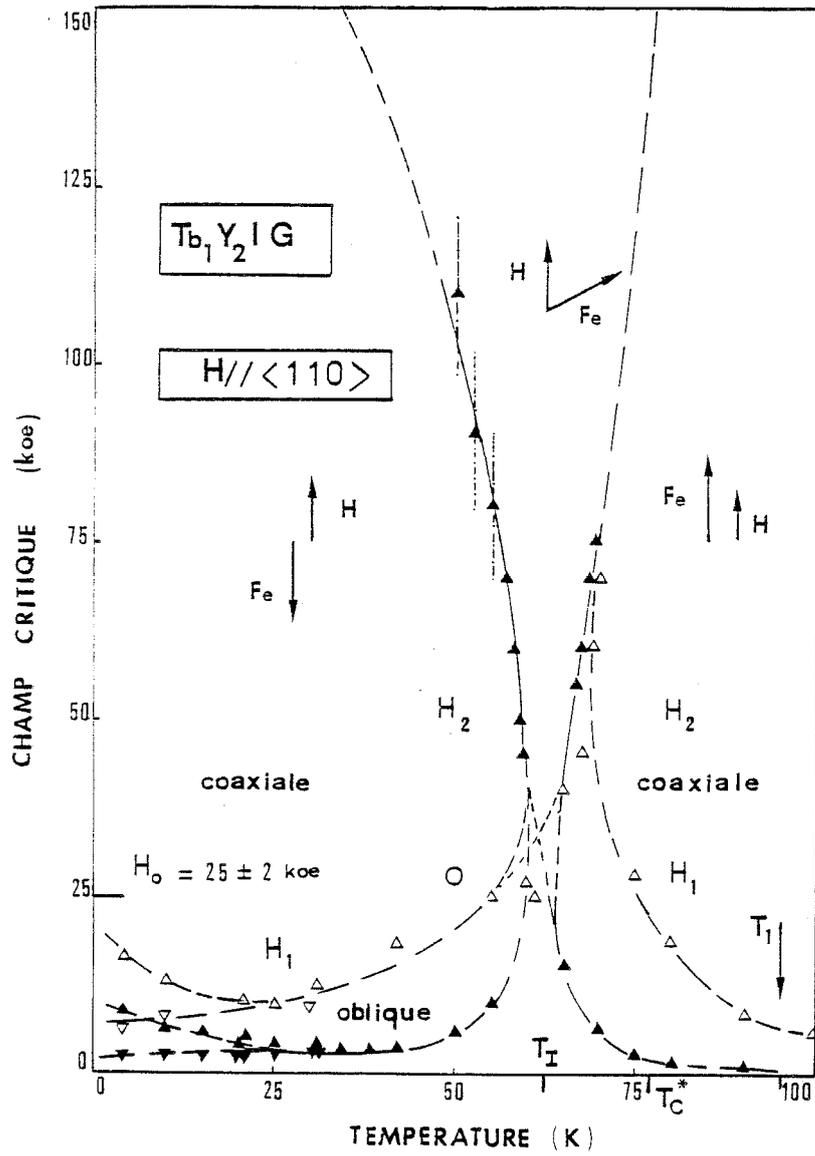


Figure (VI-29) - Tb_1Y_2IG : Diagramme de phase (H,T) selon la direction $\langle 110 \rangle$.

de résultats selon un axe difficile et l'axe $\langle 111 \rangle$. On voit sur les courbes M/H que la susceptibilité dans la phase oblique est également constante mais inférieure à celle selon $\langle 111 \rangle$. Enfin, les courbes M/H de part et d'autre de T_I s'extrapolent au même point de façon symétrique.

VI-2-4 - Résumé et discussion

Etant donné que les énergies libres de l'échantillon selon les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ sont égales pour une température d'environ 10 K, on s'attendrait à avoir un changement d'axe facile pour cette température qui devrait se traduire dans les diagrammes à la disparition de la ligne H_1 selon $\langle 111 \rangle$ en même temps qu'à l'apparition d'une ligne de ce type pour $\langle 100 \rangle$, or il n'en est rien. D'autre part, les aimantations initiales ne sont pas dans des rapports simples avec ni l'une ni l'autre des aimantations des phases coaxiales correspondantes. Les processus d'aimantation sont donc beaucoup moins clairs que pour les autres concentrations déjà étudiées ($TbIG$ et Tb_2Y_1IG) et nous en sommes réduit à faire des hypothèses tant que des expériences de neutrons n'auront pas précisé la structure magnétique exacte en fonction de la température. Selon $\langle 111 \rangle$, les champs H_1 observés peuvent provenir d'effets de domaines des phases $\langle 111 \rangle$ orientés à 71° . En effet, n'oublions pas que la proportion d'un ion terbium pour deux yttrium peut conduire à de larges fluctuations relatives de concentration. Il y a donc des zones de densité d'aimantation différente et de déformation locale différente qui peuvent conduire à augmenter considérablement les champs nécessaires pour propager les parois entre phases qui coexistent. On ne peut exclure l'hypothèse d'une phase intermédiaire angulaire du type $\langle uvw \rangle$, stable spontanée. En effet, comme nous l'avons déjà fait remarquer, les énergies des deux phases $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ sont voisines. Plusieurs auteurs [ATZ-1976, BAR-1978, BIR-1977, BOR-1983] ont montré que le passage de $\langle 111 \rangle$ à $\langle 100 \rangle$ pouvait se faire de façon continue par des phases angulaires $\langle uuv \rangle$ dans le plan $\{110\}$ (cf. Chapitre I), selon les valeurs respectives des constantes d'anisotropie cubiques K_1 , K_2 et K_3 . Il est donc fort possible qu'une phase $\langle uuv \rangle$ soit stable à $H_1 = 0$ et laisse la place soit à $\langle 111 \rangle$ soit à $\langle 100 \rangle$ selon la température, pour des H_1 de quelques kOe. La situation est d'autant plus complexe que ces constantes dépendent très fortement du champ interne étant donné la forte anisotropie de l'aimantation rencontrée.

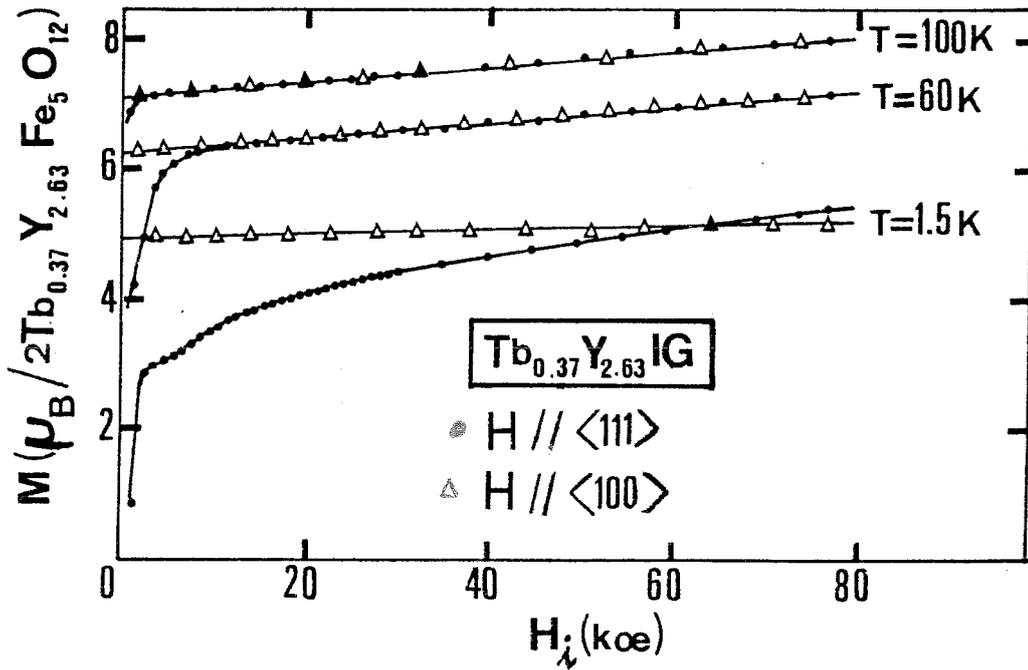


Figure (VI-30) - $Tb_{0,37}Y_{2,63}IG$: Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué selon les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ à 1,5, 60 et 100 K.

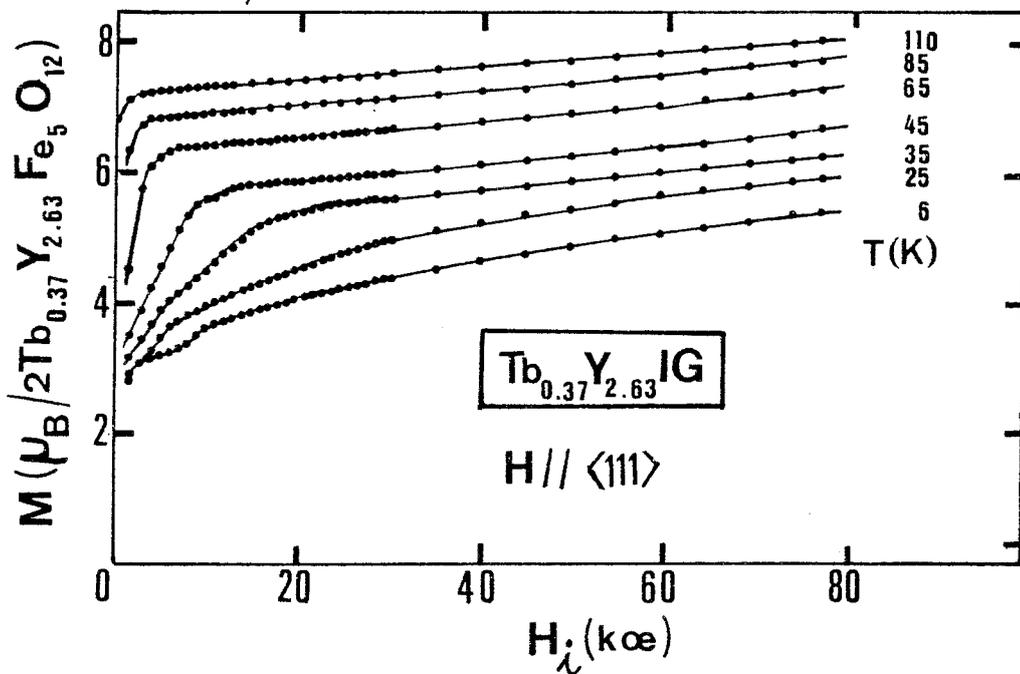


Figure (VI-31) - $Tb_{0,37}Y_{2,63}IG$: Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué selon la direction $\langle 100 \rangle$ ($6 K \leq T \leq 110K$).

VI-3 - PROPRIETES MAGNETIQUES DU COMPOSE $Tb_{0,37}Y_{2,63}Fe_5O_{12}$ ($Tb_{0,37}Y_{2,63}IG$)

Pour cette concentration, l'aimantation résultante des terres rares ne peut être que plus petite que la résultante des fers et il n'y a donc pas de point d'inversion. Dans une phase coaxiale stable, les moments fer sont donc toujours dirigés dans le sens du champ alors que les moments de terre rare sont en sens opposés. Dans le cas d'une structure non colinéaire "en parapluie" de ceux-ci, le champ appliqué tend à "retourner" le (ou les) parapluie. D'autres modifications de la structure magnétique peuvent intervenir si les niveaux des ions terbium se croisent sous l'effet du champ appliqué ("crossover") provoquant un changement du moment terre rare et de son anisotropie locale [COO-1966]. C'est le cas par exemple du composé $x = 0,26$ qui a fait l'objet de nombreux travaux [BAA-1976, BAA-1980, BEL-1975a, BEL-1975b, BOR-1976, DEM-1976, NEK-1978, VAL-1979]. Nous avons cherché surtout à mettre en évidence si de tels phénomènes existent sur notre échantillon et c'est pourquoi nous nous sommes intéressés plus particulièrement au comportement selon la direction de facile aimantation qui s'avère être $\langle 100 \rangle$.

VI-3-1 - Mesures d'aimantation selon $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ en champs moyens (80kOe)

En effet, les mesures d'aimantation isotherme selon les deux directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ reportées sur la figure (VI-30), montrent qu'au dessus de 60 K, les courbes se rejoignent au-delà de 10 kOe et coïncident en champs plus élevés. L'approche à saturation plus rapide selon $\langle 100 \rangle$ montre que cette direction est bien la plus facile. Elle le reste jusqu'à très basse température comme l'atteste la comparaison des courbes à 1,5 K reportées sur la même figure.

Selon la direction $\langle 111 \rangle$, on observe dans les champs faibles en dessous de 110 K, des lois d'aimantation correspondant à des processus d'aimantation par rotation de l'aimantation à partir de la direction spontanée (Fig. VI-31). En dessous de 50 K, on distingue deux modes correspondant à des susceptibilités différentes que nous n'avons pas pu identifier en l'absence d'information supplémentaire. Néanmoins, nous pouvons toujours obtenir par extrapolation en champ nul, d'une part l'aimantation $M_0 \langle 111 \rangle$ pour les champs internes plus faibles, et d'autre part, l'aimantation à saturation technique $M_S \langle 111 \rangle$ de la même façon que pour les autres échantillons. La détermination de $M_S \langle 100 \rangle$ ne posant aucun problème particulier, nous avons reporté sur la figure (VI-32) ces diverses valeurs en fonction de la température ainsi que les valeurs de la projection $M_S \langle 100 \rangle / \sqrt{3}$ de $M_S \langle 100 \rangle$ sur la direction $\langle 111 \rangle$. Les courbes $M_0 \langle 111 \rangle (T)$ et $M_S \langle 111 \rangle (T)$ se rejoignent au-delà de 120 K environ. Par contre $M_0 \langle 111 \rangle$ et $M_S \langle 100 \rangle / \sqrt{3}$ coïncident en dessous de 40 K puis s'écartent aux températures supérieures.

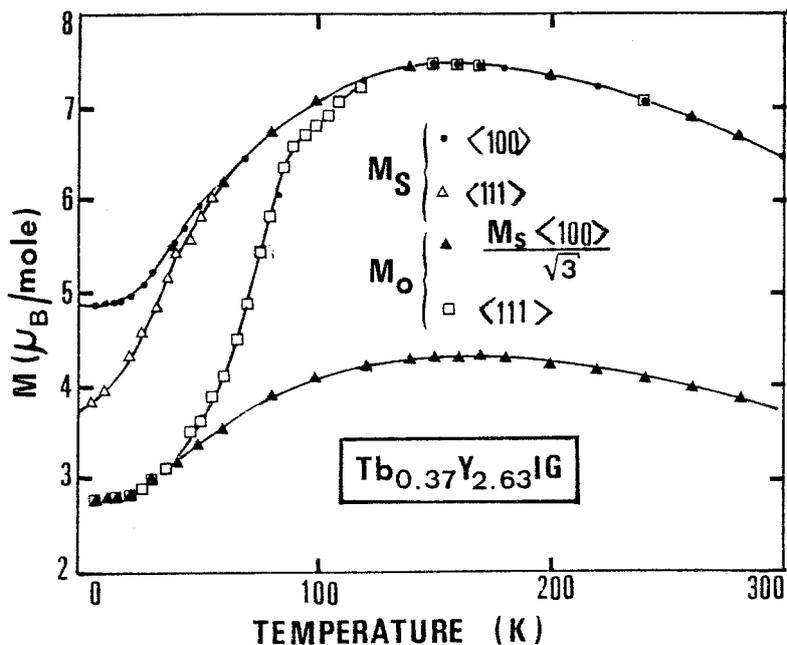


Figure (VI-32) - $Tb_{0.37}Y_{2.63}IG$: Variations thermiques de l'aimantation spontanée M_S pour $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ de l'aimantation initiale $M_0 \langle 111 \rangle$ et du rapport $M_0 \langle 100 \rangle / \sqrt{3}$.

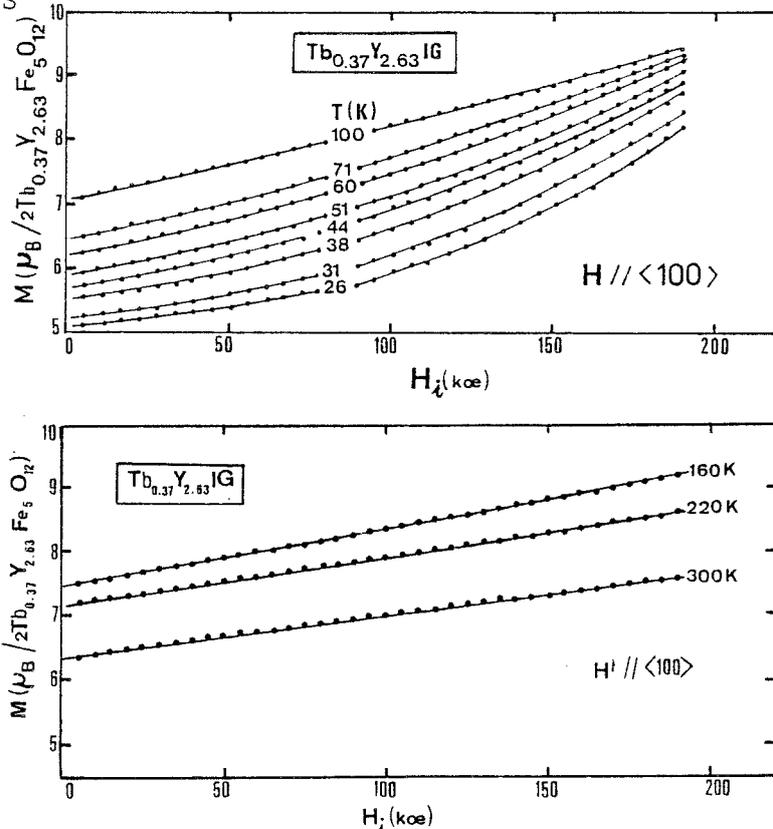


Figure (VI-33) - $Tb_{0.37}Y_{2.63}IG$: Variations isothermes de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense appliqué selon $\langle 100 \rangle$ ($26 K \leq T \leq 300 K$).

En conclusion, la direction $\langle 100 \rangle$ est donc bien la direction facile spontanée en dessous de 120 K et sans doute au delà.

Enfin, $M_S \langle 111 \rangle$ rejoint $M_S \langle 100 \rangle$ vers 60 K et l'anisotropie de l'aimantation $\Delta M_a = M_S \langle 100 \rangle - M_S \langle 111 \rangle$ devient donc non mesurable par cette méthode au-delà de cette température.

La valeur de $M_S \langle 100 \rangle$ vaut $4,88 \pm 0,05 \mu_B$ /mole à 1,5 K, ce qui donne $5,12 \pm 0,05 \mu_B$ /mole pour la résultante M_R des moments de terbium. Ceci correspond à une réduction moyenne de moment de 23 % par rapport à l'ion libre. Si l'on considère un moment moyen de $8,5 \mu_B$ pour le terbium, l'angle moyen du "parapluie" serait de 35° environ.

.Selon toute probabilité, la structure magnétique spontanée des moments terres rares et donc non colinéaire à basse température.

VI-3-2 - Mesures d'aimantation selon $\langle 100 \rangle$ en champs intenses (190 kOe)

a) 20 K < T < 300 K

Pour les températures supérieures à 20 K, les courbes d'aimantation isothermes jusqu'à 190 kOe ne présentent pas d'anomalies mais seulement une courbure positive qui s'accroît à basse température (Fig. VI-33). Pour $T = 100$ K, où la courbure n'est pas trop importante et où l'approximation colinéaire doit être encore valable, on peut déterminer par extrapolation un champ $H_i^* = 205$ kOe pour lequel l'aimantation résultante des terres rares est nulle. Ceci donne une estimation de l'interaction d'échange fer-terre rare et la valeur trouvée est $|n| = 20,5$ kOe.mole/ μ_B , comparée à celle des autres concentrations, montre que ces interactions sont remarquablement constantes et indépendantes de la concentration en terbium.

b) Transitions magnétiques pour T < 20 K

Les courbes tracées sur la figure (VI-34) mettent en évidence deux transitions qui sont bien marquées à 4,2 K avec des variations d'aimantation importantes, mais qui disparaissent à 16 K. Les deux champs de transition pris aux points d'inflexion sont indépendantes de la température alors qu'au contraire la forme des sauts d'aimantation varie très rapidement. Seule la deuxième transition présente une hystérèse de 5 kOe à 4,2 qui disparaît au delà de 12 K.

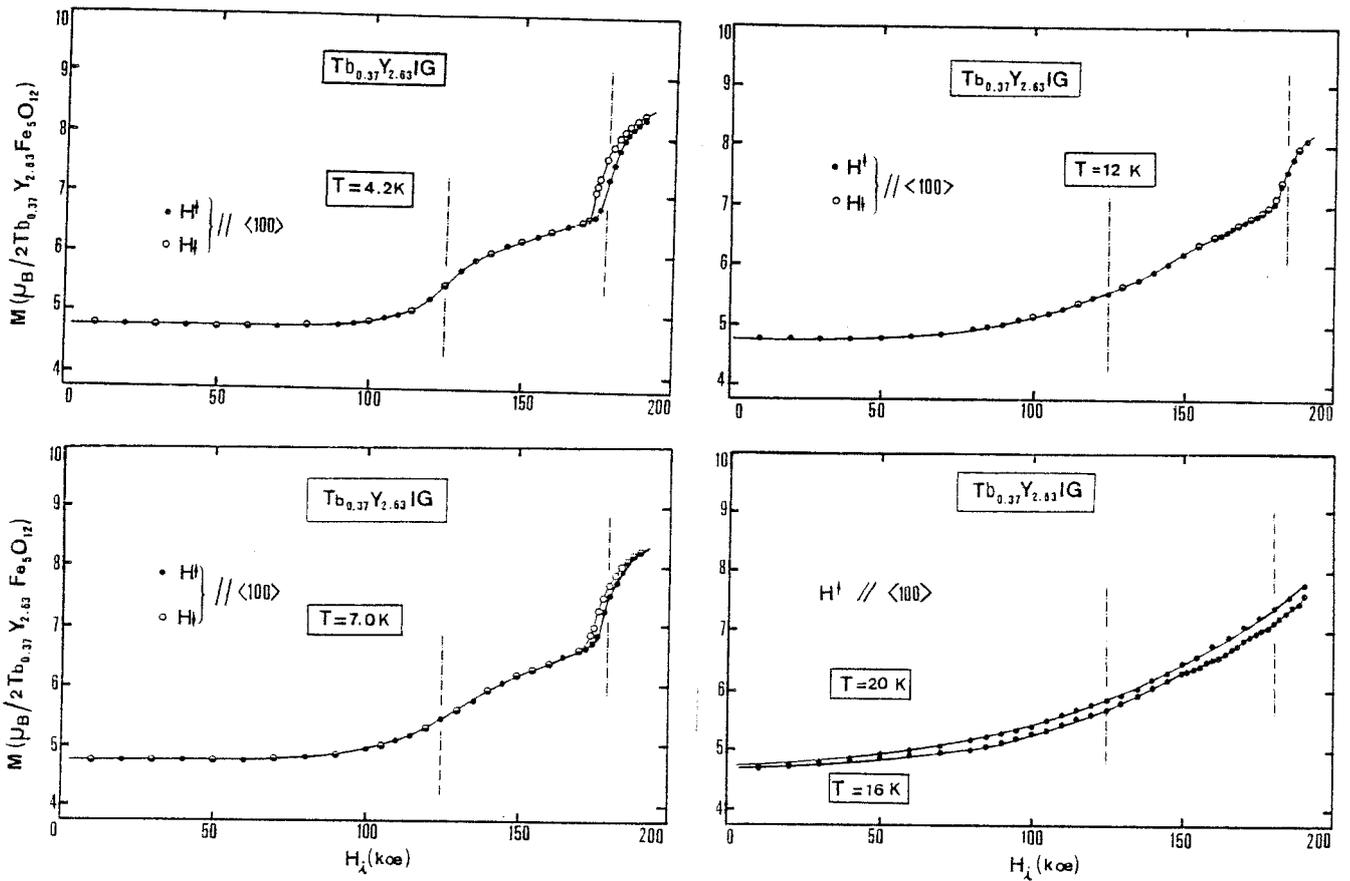


Figure (VI-34) - $Tb_{0,37} Y_{2,63} IG$: Variations thermiques de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique intense appliqué selon la direction $\langle 100 \rangle$ pour $T < 20 K$.

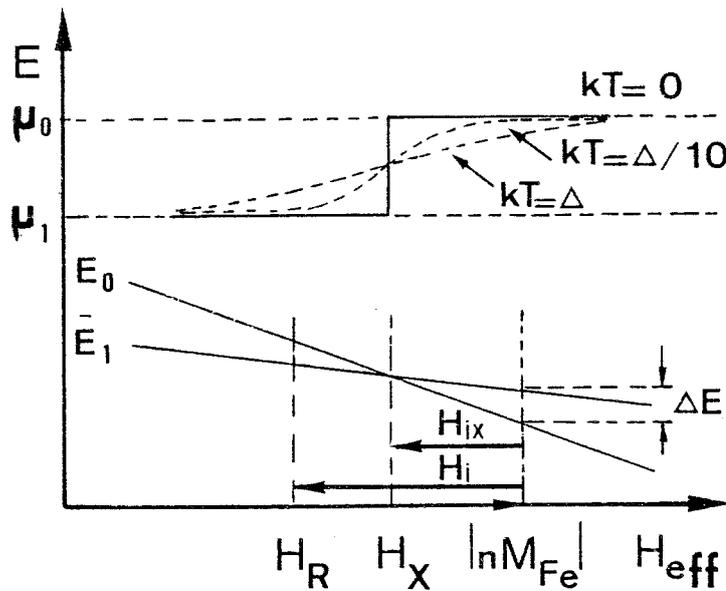


Figure (VI-35) - Schéma de principe du croisement des niveaux du terbium ("crossover").

VI-3-3 - Croisement des niveaux du terbium

COOPER [COO-1966] a fait remarquer que pour certains composés de terres rares et notamment les grenats, les niveaux d'énergie des ions terre rare pouvaient se croiser sous l'effet du champ, entraînant une transition avec saut d'aimantation si la température est suffisamment basse. Une telle situation semble être réalisée dans les grenats substitués de $Tb_x Y_{3-x} IG$ pour des concentrations $x < 0,5$ et ce phénomène ("crossover") a été invoqué comme explication possible de certains sauts d'aimantation observés sur le composé $x = 0,26$ [DEM-1976, VAL-1979]. Mais l'analyse faite par NEKVASIL et al [NEK-1978] ne permet pas de conclure définitivement en raison de la nature transitoire du champ pulsé utilisé dans les mesures. Il montre cependant qu'il faut tenir compte de l'anisotropie de l'échange si on veut rendre compte théoriquement de telles transitions.

Dans notre cas, la transition que nous observons en champ statique pour le composé $x = 0,37$ vers 125 kOe selon $\langle 100 \rangle$ semble présenter toutes les caractéristiques d'une transition due à un tel "crossover" :

- . pas d'hystérésis observé qui serait contraire à la nature microscopique du phénomène
- . le point d'inflexion se produit au même champ quelle que soit la température
- . l'évolution rapide des courbes avec la température correspond bien avec le modèle théorique simple de COOPER [COO-1966].

En effet considérons le schéma de principe simplifié du croisement des deux niveaux les plus bas en fonction du champ effectif total vu par l'ion terbium (fig.VI-35). En l'absence de champ extérieur appliqué et à $T = 0$ K, le champ effectif est égal au champ d'échange dû au fer. Seul le niveau E_0 est peuplé et le moment est: $\mu_0 = - \frac{\partial E_0}{\partial H_1}$. Lorsqu'un champ H_1 est appliqué, il agit en sens inverse du champ d'échange précédent et le champ effectif total $H_R = |n M_{Fe}| - H_1$ diminue. Le croisement se produit pour le champ H_x et dans les champs plus élevés, seul le niveau E_1 est peuplé avec un moment correspondant $\mu_1 = \mu_0 - \Delta\mu$; l'aimantation du grenat augmente de $\Delta M = 2x \cdot \Delta\mu$. Lorsque kT est différent de zero, la courbe d'aimantation doit avoir l'allure de $\text{th}(\Delta\mu \cdot H_1 / kT)$ et devenir très plate dès que kT devient comparable à $\Delta E_x = \Delta\mu \cdot H_{ix}$.

Dans notre cas on a: $\Delta M \sim 1,5 \mu_B$, $H_{ix} = 125$ kOe, d'où $\Delta E_x / k = 17$ K, en bon accord avec le fait qu'au-dessus de 16 K la transition a déjà pratiquement disparu.

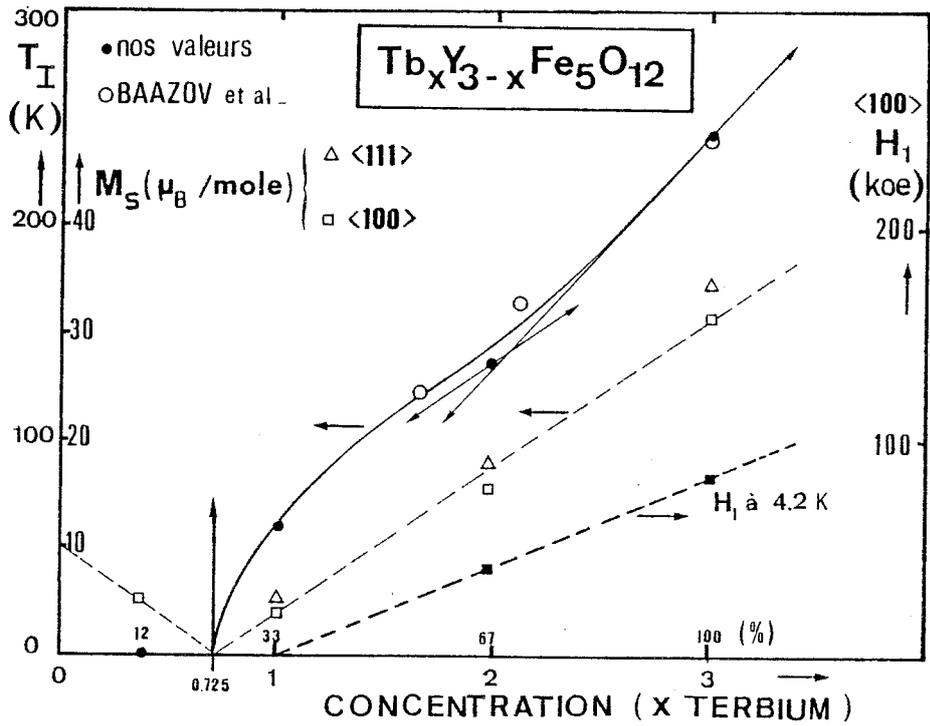


Figure (VI-36) - $\text{Tb}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: Evolution de quelques grandeurs caractéristiques avec la concentration x en terbium.

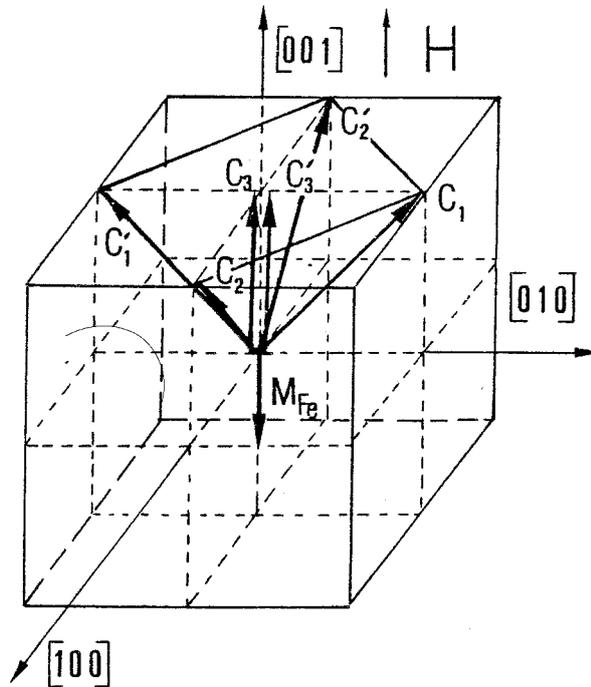


Figure (VI-37) - Modèle de structure magnétique quadratique de la représentation A_{2g} du groupe d'espace $I4_1/acd-(D_{4h}^{20})$.

En ce qui concerne la deuxième transition qui s'amorce pour un champ plus élevé (fig. VI-34), il est vraisemblable que ce soit une réorientation du fer en phase oblique. En l'absence d'anisotropie, le champ critique serait en effet $|n| M_S = 100 \text{ kOe}$ à 0K. Comme le champ est selon une direction facile et que l'énergie d'anisotropie est du même ordre de grandeur que l'échange, le champ de transition théorique peut être de 1,5 fois à 2 fois plus grand et la transition peut devenir du type métamagnétique avec un hystérésis prononcé, ce qui est bien le cas.

VI-4 - DISCUSSION

VI-4-1 - Nature de la transition H_1' dans TbIG (fig. V-15, V-16)

On pourrait penser que la transition intermédiaire H_1' observée selon $\langle 100 \rangle$ dans TbIG (cf. chapitre V) peut être due à un croisement des niveaux du terbium comme on vient de le voir pour $x = 0,37$. Or, les valeurs de ΔM et de H_{ix} correspondantes sont $4,9 \mu_B/\text{mole}$ et 67 kOe , ce qui donne environ $3,7 \text{ K}$ pour l'écart des niveaux à H_{ix} et $11,2 \text{ K}$ au maximum si l'on prend $|n M_{Fe}|$. A $8,25 \text{ K}$, la transition serait donc déjà très étalée ce qui est loin d'être observé. De plus, le champ extérieur agissant dans le même sens que le champ d'échange pour TbIG alors qu'il agit en sens inverse pour le composé $x = 0,37$, on ne peut observer le "crossover" dans les deux cas à la fois. Nous avons donc affaire à une transition au cours de la rotation de l'aimantation qui correspond au basculement du fer sur une direction intermédiaire stable avant le basculement final sur $\langle \bar{1}00 \rangle$. En fait, cette transition est plutôt du type liquide-gaz [ALB-1970] avec un point critique R_1' (fig.V-20) au delà duquel, même si les courbes gardent le souvenir de la transition par une rotation plus rapide du fer, on ne peut plus distinguer deux phases différentes. Remarquons enfin que cela veut dire qu'à 0 K, il existe une phase angulaire $\langle uuw \rangle$ qui correspond à un minimum d'énergie libre.

VI-4-2 - Comparaison des composés en fonction de la concentration x en terbium

Il est intéressant de comparer l'évolution de certaines grandeurs caractéristiques en fonction de la teneur en terbium des échantillons. Sur la figure (VI-36), nous avons reporté un certain nombre de paramètres en fonction de x et notamment les températures d'inversion T_I et les aimantations à saturation $M_S \langle 111 \rangle$ et $M_S \langle 100 \rangle$. La réduction de moment par rapport à l'ion libre selon $\langle 100 \rangle$ est remarquablement constante pour $x = 3$, $x = 1$ et $x = 0,37$ où elle vaut 23 % et légèrement différente pour $x = 1,98$. On peut en déduire une valeur assez précise de x pour laquelle $M_S = 0$ et $T_I = 0$: $x_{cr} = 0,725$.

Nous avons reporté les températures d'inversion publiées par BAAZOV et al [BAA-1976] : $T_I = 240$ K ($x = 3$) ; 165 K ($x = 2,12$) et 122 K ($x = 1,65$). D'autre part pour le composé $x = 1,98$, nous pouvons trouver par la variation thermique de $M_S(T)$ au voisinage de T_I une estimation de la pente $dM_S/dT = 0,07 \mu_B/\text{mole.K}$ d'où : $dT_I/dx = 70$ K/Tb d'après la formule (V-4) et $y = - dx/x$. De même pour le composé pur $x = 3$, $dT_I/dx = 109$ K/Tb. Ce sont les dérivées de la courbe $T_I(x)$ aux points $x = 1,98$ et $x = 3$. D'après ces dérivées, il semble que la valeur de $x = 1,98$ soit légèrement trop forte et devrait être plus proche de $1,84$, valeur pour laquelle la réduction de moment est 23% comme pour les autres composés.

Enfin, les champs de transition H_1 à $4,2$ K selon $\langle 100 \rangle$ pour $x = 3$ et $x = 1,98$, traduisent l'évolution du diagramme de phase qui est approximativement linéaire avec x .

VI-4-3 - Changement d'axe facile $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$ et phases angulaires $\langle uuw \rangle$

La question de savoir quel est l'axe facile spontané dans les composés substitués $Tb_x Y_{3-x} IG$ semble être aussi confuse que délicate, si l'on en juge par la nombreuse littérature qui est lui est consacrée encore tout récemment. Il est clair que d'après les mesures de constantes d'anisotropie de BELOV et al [BEL-1975b] qu'à haute température, la constante K_1 est négative donc l'axe $\langle 111 \rangle$ est facile car l'anisotropie du YIG l'emporte sur celle de la terre rare. Pour certaines concentrations entre $x = 2,12$ et $x = 0$, K_1 est positive à basse température et il peut y avoir changement d'axe facile lorsque $E\langle 111 \rangle - E\langle 100 \rangle = (9 K_1 + K_2 + K_3)/27 = 0$.

Différentes expériences ont mis en évidence des anomalies attribuées à un tel changement d'axe mais elles sont loin d'être concordantes, l'intervalle de température semblant dépendre de la technique utilisée (voir l'article de revue récent de BALESTRINO et GELLER [BAL-1985]). Une des plus pertinentes semble être la mesure de la distorsion rhomboédrique spontanée aux rayons X sur des monocristaux par LEVITIN et al [LEV-1983] qui montre que cette distorsion disparaît en dessous de 50 K pour $x = 1,17$. Finalement pour $x > 1,5$, aucune anomalie n'a été mise en évidence par des mesures de susceptibilité ou d'aimantation classiques [BEL-1975a]. Nous sommes donc en accord avec ces expériences car pour $x = 1,98$, nous trouvons l'axe $\langle 111 \rangle$ facile à toute température comme pour TbIG. Il est également normal que nous trouvions l'axe $\langle 100 \rangle$ facile dans le cas de $x = 0,37$ de façon certaine jusqu'à 40 K. Il semble d'après les calculs de BAR' YAKHTAR et al [BAR-1978] et de BORODIN et al [BOR-1983] que le passage de $\langle 100 \rangle$ à $\langle 111 \rangle$ puisse se faire par des phases angulaires $\langle uuw \rangle$ stables entre deux

températures de transitions T_1 et T_2 , du type TPRS (cf. chapitre I, § I-2-2-b). Il est donc très possible qu'au dessus de 40 K, lorsque $M_0 \langle 111 \rangle$ quitte la valeur $M_S \langle 100 \rangle \sqrt{3}$, que l'on soit déjà dans cette situation. Pour $x = 1$ également, le fait que $\langle 100 \rangle$ soit facile ne fait aucun doute en dessous de 10 K. Pour $T > 10$ K, une phase spontanée $\langle uuw \rangle$ stable jusqu'à 100 K au moins expliquerait qu'on observe aussi bien selon $\langle 111 \rangle$ que selon $\langle 100 \rangle$ une transition de réorientation du premier ordre avec rotation brusque et saut d'aimantation jusqu'à la même température de 95 K (cf. fig. VI-24). Il serait donc intéressant de faire une étude en diffraction neutronique de l'évolution thermique de la structure magnétique spontanée des composés $x = 1$ et $x = 0,37$, pour déterminer éventuellement les températures T_1 et T_2 . Il faut signaler également que la forte anisotropie d'aimantation fait que les constantes d'anisotropie K_1 , K_2 et K_3 varient tellement avec le champ et que d'une part les valeurs mesurées sont sujettes à caution et que, d'autre part, T_1 et T_2 peuvent varier très vite dans des champs très faibles ce qui expliquerait les grandes différences rencontrées d'une expérience à l'autre.

VI-4-4 - Structure non colinéaire selon $\langle 100 \rangle$: modèle quadratique

Comme nous l'avons déjà signalé au chapitre II (§II-2-3-7) qu'en présence d'un champ magnétique dirigé selon un axe quaternaire, le sous-groupe de $Ia3d$ à considérer est le groupe d'espace $I4_1/acd - (D_{4h}^{20})$, et la décomposition des six sites C_j et C'_j ($j = 1, 2, 3$) du terbium en sous-réseaux équivalents est différente. Alors que pour $\langle 111 \rangle$ les sites se subdivisent en deux groupes de trois sites : $\{C_1, C_2, C_3\}$ et $\{C'_1, C'_2, C'_3\}$ (fig. I-1), selon $\langle 001 \rangle$, il y a un groupe de deux sites $\{C_3, C'_3\}$ dont les moments sont nécessairement alignés selon $\langle 001 \rangle$ et un groupe de quatre sites $\{C_1, C'_1, C_2, C'_2\}$ dont les moments font un angle α avec $\langle 001 \rangle$ (fig. VI-37). Ce modèle correspond à des modes magnétiques qui appartiennent à la représentation A_{2g} du groupe $I4_1/acd$.

Dans le formalisme de l'hamiltonien de spin effectif développé au chapitre I (§ I-2-2-a), les composantes des moments sont données par les formules (I-9) en fonction des composantes des tenseurs \vec{g} et \vec{G} , dans les axes locaux $(\vec{U}, \vec{V}, \vec{W})$ de chaque site. La structure trouvée selon $\langle 111 \rangle$ à 4,2 au chapitre III nous donne des renseignements sur les tenseurs \vec{g} et \vec{G} . En effet, pour le site C_1 , le moment m_1 ($8,18 \mu_B$) est dans le plan $(\vec{U}, \vec{W}) = (100, 011)$ et fait un angle de $30,79^\circ$ avec $\langle 111 \rangle$ donc $23,95^\circ$ avec $\langle 100 \rangle$ d'où : $g_y G_y / g_z G_z = \text{tg}(23,95) / \sqrt{2} = 0,314$. De même pour C'_1 , m'_1 ($8,90 \mu_B$) est situé dans le même plan $(\vec{U}, \vec{V}) = (100, 011)$ et fait un angle de $28,07^\circ$ avec $\langle 111 \rangle$ soit $7,19^\circ$ avec $\langle 011 \rangle$ et $82,81^\circ$ avec $\langle 100 \rangle$, d'où $g_x G_x / g_z G_z = \text{tg}(82,81) / \sqrt{2} = 5,605$. On en déduit que $g_y G_y$ est beaucoup plus petit que $g_x G_x$ (environ 18 fois) et $g_y G_y < g_z G_z < g_x G_x$. Dans la situation quadratique avec le champ selon $\langle 001 \rangle$, le moment \vec{m}_3 du site C_3 devient $1/2 g_z$ selon $\langle 001 \rangle$ et le moment \vec{m}_1 du site C_1 est dans le plan (\vec{U}, \vec{W}) , le rapport de ses composantes

le rapport de ses composantes selon \vec{V} et \vec{W} étant proportionnel à $g_x G_x$ et $g_y G_y$ respectivement, il fait donc avec \vec{V} un angle $\alpha = \text{arctg}(g_y G_y / g_x G_x) = 3,2^\circ$. Il est donc pratiquement selon l'axe $\vec{V} = \langle 011 \rangle$. D'après les deux moments \vec{m}_1 et \vec{m}_1' trouvés pour le "double parapluie" selon $\langle 111 \rangle$, on peut en tenant compte du caractère quadratique du modèle, extrapoler une valeur assez approchée du moment \vec{m}_3 à savoir $m_3 = m_3' = 8,1 \mu_B$. Une réduction de 23 % par rapport à l'ion libre correspond à un moment résultant de $6,93 \mu_B / \text{Tb}$, ce qui donne $m_1 = 8,5 \mu_B$ avec un angle de $41,8^\circ$ avec l'axe $\langle 001 \rangle$ du champ. Notons que si l'angle est 45° , c'est à dire m_1 aligné exactement sur $\langle 011 \rangle$, le moment m_1 serait de $8,97 \mu_B$, ce qui est encore tout à fait plausible et cela correspond à l'hypothèse $g_y = 0$ déjà utilisée dans DyGaG [FIL-1981]. Un modèle pour les substitués au terbium se rapproche donc plutôt d'un modèle XY que d'un modèle d'Ising comme les substitués à l'holmium [DEM-1977, ZVE-1977]. La réduction de moment étant pratiquement la même dans les composés substitués, cette structure non colinéaire à $4,2$ selon $\langle 001 \rangle$ se conserve indépendamment de la concentration en terbium.

C O N C L U S I O N

Nous avons étudié par diffraction neutronique l'évolution thermique de la structure magnétique du ferrite grenat de terbium ($Tb_3Fe_5O_{12}$ ou TbIG). Grâce à de meilleures conditions expérimentales que celles dont disposait TCHEOU et al en 1970, nous avons pu déterminer les paramètres qui décrivent cette structure en "double parapluie" à 4,2 K avec une grande précision. Nous avons également suivi l'évolution thermique de cette structure et de ses paramètres jusqu'au dessus de la température d'ordre ($T_N = 560$ K).

Parallèlement, nous avons développé complètement l'analyse de représentation des groupes d'espace cubique $Ia\bar{3}d$ et rhomboédrique $R\bar{3}c$. Nous avons montré que, dans l'approximation d'un hamiltonien de spin d'ordre deux, les structures magnétiques des ferrites grenats de terre rare appartiennent à la représentation $\Gamma_{4g}(T_{1g})$ du groupe cubique $Ia\bar{3}d$, en l'absence de déformation, et à la représentation $\Gamma_{2g}(A_{2g})$ du groupe $R\bar{3}c$ en présence d'une déformation rhomboédrique, ce qui est le cas de TbIG.

Le fait que toutes les structures colinéaires ou non colinéaires appartiennent à une seule représentation de $R\bar{3}c$ dans toute la gamme de température en dessous de T_N montre que la structure non colinéaire "en parapluie" des terres rares, qui existe à basse température, évolue de façon continue vers la structure colinéaire de Néel, les raies de surstructures qui lui sont associées disparaissant vers une température $T_{rs} = 130 \pm 30$ K. La symétrie magnétique ne change pas avec la température.

La non colinéarité des moments et la déformation rhomboédrique, qui sont toutes deux liées à la forte anisotropie de l'ion Tb^{3+} , sont évanescentes à haute température en raison de la faible polarisation des terres rares dans les ferrites grenats. Elles ne deviennent détectables, compte tenu de la résolution des méthodes d'observation, qu'à partir du moment où la polarisation de la terre rare s'accélère en raison de l'abaissement de température et il n'y a sans doute pas de transition à T_{rs} au sens de LANDAU, mais seulement apparition de phénomènes qui étaient sous-jacents.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude expérimentale par mesures d'aimantation du comportement magnétique du ferrite grenat de terbium et de quelques dérivés substitués à l'yttrium : $Tb_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$, $x = 3 ; 1,98 ; 1,00$ et $0,37$. En appliquant un champ magnétique statique intense selon les directions cristallographiques principales d'échantillons monocristallins, nous avons mis en évidence de nombreuses transitions de phases magnétiques, soit liées à une rotation des moments (transitions de réorientation de spin), soit à un changement du niveau fondamental de l'ion Tb^{3+} ("crossover").

Les diagrammes de phases ont été déterminés de 4,2 K à 300 K jusqu'à 200 kOe et les domaines d'existence et de stabilité des différentes phases ont été ainsi précisés aussi bien aux basses températures où intervient la structure non colinéaire des terres rares que près des points d'inversion (ou compensation) où des phases obliques induites par le champ apparaissent.

Pour $x = 3$ et $x = 1,98$, ces résultats montrent une certaine continuité qui s'explique bien dans le cadre du modèle à un ion : l'axe facile est l'axe ternaire $\langle 111 \rangle$ à toute température et les diagrammes de phases ont la même allure.

Le composé $x = 0,37$, n'ayant pas de température d'inversion, se comporte différemment : la direction de facile aimantation est l'axe quaternaire $\langle 100 \rangle$ à basse température et une transition de type "crossover" est observée.

Le composé intermédiaire $x = 1,0$ s'avère plus complexe en raison de sa concentration proche d'une concentration critique, ce qui se traduit par un changement d'axe facile spontanée à $T = 10K$.

Nous avons mis en évidence sur tous les composés étudiés une forte anisotropie de l'aimantation à basse température, liée au caractère non colinéaire de la structure magnétique. Enfin, nous montrons que la structure trouvée en diffraction neutronique selon $\langle 111 \rangle$ dans $TbIG$ permet de construire une structure quadratique des moments selon $\langle 100 \rangle$ qui explique bien la réduction de moment observée selon $\langle 100 \rangle$ qui est indépendante de la substitution.

Tous ces résultats, loin d'être exhaustifs sur ce sujet, constituent des éléments importants de base de données expérimentales nécessaires à la compréhension du magnétisme du terbium dans les grenats. Ils éclairent d'un jour nouveau des expériences faites en champs faibles. Ils devraient donner lieu à de nouvelles confrontations avec des calculs théoriques, notamment en ce qui concerne l'anisotropie du terbium.

Certaines hypothèses émises au cours de ce travail demanderaient à être vérifiées, en particulier la structure magnétique quadratique et les changements d'axes spontanés dans les composés $x = 1,0$ et $0,37$ en utilisant des expériences de diffraction neutroniques et l'analyse théorique développée au chapitre II.

R E F E R E N C E S

- [ALB-1968] R. ALBEN
Phys. Rev., 167, 249 (1968).
- [ALB-1970] R. ALBEN
Phys. Rev., B2, 2767 (1970).
- [ALE-1960] R. ALEONARD
J. Phys. Chem. Solids, 15, 167 (1960).
- [AND-1964] E.E. ANDERSON
Proc. of the International Conference on Magnetism, Nottingham 660 (1964).
- [ATZ-1976] U. ATZMONY et M.P. DARIEL
Phys. Rev., B13, 4006 (1976).
- [AUB-1966] G. AUBERT
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble N° A.O. 1014 (1966).
- [AUB-1968] G. AUBERT
J. Appl. Phys., 39, 504 (1968).
- [AUB-1983] G. AUBERT et B. MICHELUTTI
J.M.M.M., 31-34, 811 (1983).
- [BAA-1976] N.G. BAAZOV, Ya.M. BARASH, E.A. BIRYUKOVA, A.S. MARKOSYAN et S.I. SHILO
Sov. Phys. Solid State., 18, 1000 (1976).
- [BAA-1980] N.G. BAAZOV, E.A. BIRYUKOVA et A.G. MANDZHAVIDZE
Sov. Phys. Solid State, 22, 2005 (1980).
- [BAB-1982] G.A. BABUSHKIN, V.A. BORODIN, V.D. DOROSHEV, A.K. ZVEZDIN, R.Z. LEVITIN
et A.I. POPOV
Zh. Eksp. Teor. Fiz., 35, 28 (1982).

- [BAC-1969 a] M. BACMANN et E.F. BERTAUT
J. Phys., 30, 949 (1969).
- [BAC-1962] G.E. BACON
Neutron Diffraction 2nd edition, Oxford, University Press (1962).
- [BAC-1969 b] G.E. BACON
International Union of Crystallography
Acta Cryst., A 25, 391 (1969).
- [BAC-1972] G.E. BACON
Acta Cryst., A 28, 357 (1972).
- [BAL-1985] G. BALESTRINO et S. GELLER
J.M.M.M. , 49, 225 (1985).
- [BAR-1978] V.G. BAR'YAKHTAR, V.A. BORODIN, V.D. DOROSHEV, N.M. KOVTUN, R.Z. LEVITIN
et E.P. STEFANOVSKII
Sov. Phys., JETP, 47, 315 (1978).
- [BEL-1957] N.V. BELOV, N.N. NERONOVA et T.S. SMIRNOVA
Kristallografiya, 2, 315 (1957).
- [BEL-1966] K.P. BELOV, V.P. KIRYUKHIN et V.I. SOKOLOV
J.E.T.P. Lett., 3, 212 (1966).
- [BEL- 1970] K.P. BELOV, L.A. CHERNIKOVA, E.V. TALALAEVA, R.Z. LEVITIN,
T.V. KUDRYAVTSEVA, S. AMADESI et V.I. IVANOSKII
Sov. Phys., J.E.T.P., 31, 1035 (1970).
- [BEL-1972] K.P. BELOV
"Les ferrites dans les champs magnétiques intenses", ed. scientifiques
Nauka, Moscou, en russe (1972).
- [BEL-1975 a] K.P. BELOV, A.K. ZVEZDIN, R.Z. LEVITIN, A.S. MARKOSYAN, B.V. MILL',
A.A. MUKHIN et A.P. PEROV
Sov. Phys., J.E.T.P., 41, 590 (1975).
- [BEL-1975 b] K.P. BELOV, A.K. GAPEEV, R.Z. LEVITIN, A.S. MARKOSYAN et Yu. F. POPOV
Sov. Phys., J.E.T.P., 41, 117 (1975).

- [BEL-1976] K.P. BELOV, A.K. ZVEZDIN, A.M. KADOMTSEVA et R.Z. LEVITIN
Sov. Phys. Usp., 19, 574 (1976).
- [BEL-1979] K.P. BELOV, A.K. ZVEZDIN, A.M. KADOMTSEVA et R.Z. LEVITIN
(Orientation Transitions in Rare-earth Magnets), Moscow Nauka (1979).
- [BEL-1983] K.P. BELOV, G.I. KATAEV, R.Z. LEVITIN, S.A. NIKITIN et V.I. SOKOLOV
Sov. Phys. Usp., 26, 518 (1983).
- [BER-1956 a] E.F. BERTAUT et F. FORRAT
C.R. Acad. Sci. Paris, 242, 382 (1956).
- [BER-1956 b] E.F. BERTAUT, F. FORRAT, A. HERPIN et P. MERIEL
C.R. Acad. Sci. Paris, 243, 898 (1956).
- [BER-1961 a] E.F. BERTAUT
J. de Phys. et le Radium, 22, 321 (1961).
- [BER-1961 b] E.F. BERTAUT
J. Phys. Chem. Solids, 21, 256 (1961).
- [BER-1961 c] E.F. BERTAUT
J. Phys. Chem. Solids, 21, 295 (1961).
- [BER-1962] E.F. BERTAUT
J. Appl. Phys., Supplément, Vol. 33, 1138 (1962).
- [BER-1963] E.F. BERTAUT
Magnetism III, Suhl and Rado, ed., Academic Press, New York,
chap. 4, 149 (1963).
- [BER-1968] E.F. BERTAUT
Acta Cryst., A24, 217 (1968).
- [BER-1969] E.F. BERTAUT
C.R. Acad. Sci. Paris, 268 B, 281 (1969).
- [BER-1970] E.F. BERTAUT, F. SAYETAT et F. TCHEOU
Solid. Stat. Comm., 8, 239 (1970).

- [BER-1971] E.F. BERTAUT
J. Phys., Colloque C1, 32, 462 (1971).
- [BER-1972] E.F. BERTAUT
Ann. Phys., 7, 203 (1972).
- [BER-1981 a] E.F. BERTAUT
J.M.M.M., 24, 267 (1981).
- [BER-1981 b] E.F. BERTAUT
Cours de l'Ecole sur l'Utilisation des Neutrons en Métallurgie -
Aussois (1981).
- [BIR-1977] R.R. BIRSS, G.R. EVANS et D.J. MARTIN
Physica B+C, 86-88, 1371 (1977).
- [BLU-1962] M. BLUME, A.J. FREEMAN, et R.E. WATSON
J. Chem. Phys., 37, 1245 (1962).
- [BON-1976] M. BONNET
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble (1976).
- [BOR-1976] V.A. BORODIN, V.D. DOROSHEV, V.A. KLOCHAN, N.M. KOVTUN, R.Z. LEVITIN
et A.S. MARKOSYAN,
Sov. Phys. J.E.T.P., 43, 711 (1976).
- [BOR-1983] V.A. BORODIN, V.D. DOROSHEV et T.N. TARASENKO
Phys. Met. Metall., Vol. 56, 7 (1983).
- [BOR-1984] V.A. BORODIN, V.D. DOROSHEV, R.Z. LEVITIN, V. NEKVASIL, V.N. ORLOV,
et T.N. TARASENKO
Sov. Phys., J.E.T.P., 59 (6), 1312 (1984).
- [BUS-1962] W.R. BUSING, K.O. MARTIN et H.A. LEVY
O.R.F.L.S. A Fortran crystallographic Least Square Programm,
O.R.N.L. TM 305 (1962).

- [CAL-1962] B.A. CALHOUN, M.J. FREISER et R.F. PENoyer
J. Appl. Phys., Suppl. 33, 1259 (1962).
- [CHE-1968] M.V. CHETKIN et A.N. SHALYGIN
J. Appl. Phys., 39, 561 (1968).
- [CLA-1968] A.E. CLARK et E. CALLEN
J. Appl. Phys., 39, 5972 (1968).
- [COO-1966] B.R. COOPER
Phys. Lett., 22, 244 (1966).
- [DAC-1978] H. DACHS
Topics in Current Physics, Vol. 6, Neutron Diffraction Springer-Verlag
(1978).
- [DAR-1974] M.I. DARBY et E.D. ISAAC
IEEE, Trans. Magn. MAG 10, 259 (1974).
- [DEM-1976] V.G. DEMIDOV, R.Z. LEVITIN et Yu. F. POPOV
Sov. Phys. Solid State, 18, 347 (1976).
- [DEM-1977] V.G. DEMIDOV et R.Z. LEVITIN
Sov. Phys., JETP, 45, 581 (1977).
- [DIL-1961] J.F. DILLON JR. et L.R. WALKER
Phys. Rev., 124, 5, 1401 (1961).
- [DIL-1970] J.F. DILLON, J.P. REMEIKKA et C.R. STATON
J. Appl. Phys., 41, 4613 (1970).
- [DOR-1980] J.L. DORMANN et TRAN-KHANH-VIEN
J.M.M.M, 15-18, 1301 (1980).
- [EGA-1977] T. EGAMI, J.P. FLANDERS, E.M. GYORGY et L.G. Van UITERT
Physica, 86-88 B, 1463 (1977).
- [ELL-1957] J.P. ELLIOTT, B.D. JUDD et W.A. RUCIMAN
Proc. Phys. Soc., 240A, 509 (1957).

- [ESC-1973] P. ESCUDIER
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble, N° A.O. 9301 (1973).
- [FIL-1970] G. FILLION et G. HUG
C. R. Acad. Sci., 271, 1045 (1970).
- [FIL-1974] G. FILLION
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble, N° A.O. 10210 (1974).
- [FIL-1986] G. FILLION
Laboratoire Louis Néel, Communication personnelle (1986).
- [FIL-1981] J. FILIPPI
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble, (1981).
- [FLA-1978] P.J. FLANDERS et T. EGAMI
J. Appl. Phys., 49, 1978 (1978).
- [FLU-1980] R.L. FLURY JR
Symmetry Groups, theory and Chemical Applications - Prentice-Hall, Inc,
New-Jersey (1980).
- [FUM-1980] Fu Min YANG, Noboru MIURA, Giyu KIDO et Sōshin CHIKAZUMI
J. Phys. Soc. Japan, 48, 71 (1980).
- [GEL-1957a] S. GELLER et M.A. GILLES
Acta. Cryst., 10, 239 (1957).
- [GEL-1957b] S. GELLER et M.A. GILLES
J. Phys. Chem. Solids, 3, 30 (1957).
- [GEL-1963] S. GELLER, H.J. WILLIAMS, R.C. SHERWOOD, J.P. REMEIKA et G.P. ESPINOSA
Phys. Rev., 131, 1080 (1963).
- [GEL-1965] S. GELLER, J.P. REMEIKA, R.C. SHERWOOD, H.J. WILLIAMS et G.P. ESPINOSA
Phys. Rev., 137A, 1034 (1965).
- [GEL-1977] S. GELLER
Physics of Magnetic Garnets : ed. by A. Paoletti, Amsterdam North-
Holland Publishing Co (1977).

- [GEL-1980] S. GELLER et G. BALESTRINO
Phys. Rev., B21, 4055 (1980).
- [GIL-1980] M.A. GILLES
Ferromagnetic Materials, Vol. 2, Chap. 1, ed. by E.P. Wohlfarth (1980).
- [GON-1967] R. GONANO, E. HUNT et H. MEYER
Phys. Rev., 156, 521 (1967).
- [GUI-1964] M. GUILLOT et R. PAUTHENET
C.R. Acad. Sci., Paris, 258, 3242 (1964).
- [GUI-1977] M. GUILLOT et H. Le GALL
J. Phys., 38, 871 (1977).
- [GUI-1980] M. GUILLOT et E. du TREMOLET de LACHEISSERIE
Z. Phys. B : Cond. Mat., 39, 109 (1980).
- [GUI-1983] M. GUILLOT, F. TCHEOU, A. MARCHAND et P. FELDMANN
J.M.M.M., 31-34, 631 (1983).
- [GUI-1984] M. GUILLOT, A. MARCHAND, V. NEKVASIL et F. TCHEOU
I.E.E.E. Trans. on Magn., MAG 20, 1521 (1984).
- [GUI-1985] M. GUILLOT, A. MARCHAND, V. NEKVASIL et F. TCHEOU
J. Phys.C : Solid. State Phys., 18, 3545 (1985).
- [GOR-1957] C.J. GORTER
Supplemento Al Volume VI, Serie X, DEL NUOVO CIMENTO, 923 (1957).
- [GUS-1960] A.A. GUSEV
Sov. Phys. Crystallog., 4, 655 (1960).
- [GUS-1961] A.A. GUSEV et A.S. PAKHOMOV
Izu. Akad. Nauk. U.S.S.R., Ser. Fiz., 11, 1327 (1961).
- [HAH-1983] Th. HAHN
International Tables for Crystallography, Vol. A, Direct Space (1983).
- [HAM-1969] J. HAMMAN
Thèse de Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences d'Orsay, Paris (1969).

- [HAN-1967] J.P. HANTON
I.E.E.E. Trans. Magn., MAG.3, 50, 5 (1967).
- [HAR-1964] F.W. HARRISON, J.F.A. THOMPSON et K. TWEEDALE
Proceedings of the International Conference on Magnetism, Nottingham
664 (1964).
- [HAR-1965] F.W. HARRISON, J.F.A. THOMPSON et G.K. LANG
J. Appl. Phys., 36, 1014 (1965).
- [HAR-1962] A.B. HARRIS et H. MEYER
Phys. Rev., 127, 101 (1962).
- [HEI-1960] V. HEINE
Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon (Oxford) (1960).
- [HEN-1952] N.F.M. HENRY et K. LONSDALE
International Tables for Crystallography, Vol. I, (1952).
- [HER-1960] A. HERPIN, W.C. KOEHLER et P. MERIEL
C.R. Acad. Sci. Paris, 251, 1359 (1960).
- [HER-1964] A. HERPIN et P. MERIEL
C.R. Acad. Sci. Paris, 259, 2416 (1964).
- [HER-1968] A. HERPIN
Théorie du Magnétisme, PUF, Paris (1968).
- [HUG-1972] G. HUG
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble N° A.0 5872 (1972).
- [HUT-1964] M.T. HUTCHINGS
Solid State Physics, 16, 227 (1964).
- [KAH-1972] T. KAHAN
Théorie des groupes en physique classique et quantique, tome 3, Dunod,
Paris (1972).
- [KAL-1974] A. KALLEL, H. BOLLER et E.F. BERTAUT
J. Phys. Chem. Solids, 35, 1139 (1974).

- [KEE-1966] B.E. KEEN, D. LANDAU, B. SCHNEIDER et W.P. WOLF
J. Appl. Phys., 37, 1120 (1966).
- [KIR-1967] V.K. KIRYUKHIN et V.I. SOKOLOV
Sov. Phys. J.E.T.P., 24, 287 (1967).
- [KOP-1966] V.A. KOPTSIK
Shubnikov Groups, Moscow University Press (1966).
- [KOS-1956] G.F. KOSTER
Notes on Group Theory, Technical Report N°8, Solid State and
Molecular Theory Group, Massachusetts Institute of Technology, (1956).
- [KOS-1957] G.F. KOSTER
Space Groups and their representations, in F. Seitz and D. Turnbull,
Solid State Physics, vol. 5, Academic Press Inc. New York (1957).
- [KRA-1964] D. KRAUSE
Phys. Stat. Sol. 6, 125 (1964).
- [LAH-1984] M. LAHOUBI, M. GUILLOT, A. MARCHAND, F. TCHEOU et E. ROUDAUT
I.E.E.E., Trans. Magn. Mag. 20, 11578 (1984).
- [LAN-1937a] L.D. LANDAU
Zh. éksp.teor.Fiz., 7, 19 (1937).
- [LAN-1937b] L.D. LANDAU
Zh. éksp.teor.Fiz., 7, 627 (1937).
- [LEV-1971] R.Z. LEVITIN, B.K. PONOMAREV et Yu. F. POPOV
Sov. Phys. J.E.T.P., 32, 1056 (1971).
- [LEV-1983] Z.K. LEVITIN, A.S. MARKOSYAN et V.N. ORLOV
Sov. Phys. Solid State., 25, 1074 (1983).
- [LEV-1964] P.M. LEVY
Phys. Rev., 135, A 155 (1964).
- [LEV-1966] P.M. LEVY
Phys. Rev., 147, 311 (1966).

- [LEY-1984] C. LEYCURAS
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris (1984).
- [LIS-1976] F.V. LISOVSKII, E.G. MANSVETOVA et V.I. SHAPOVALOV
Sov. Phys. Solid State, Vol. 18, 2040 (1976).
- [MAR-1971] W. MARSHAL et S.W. LOVESEY
Theory of Thermal Neutron Scattering, The Clarendon Press, Oxford (1971).
- [NAK-1986] K. NAKAO, T. GOTO et N. MIURA
J.M.M.M., 54-57, 1364 (1986).
- [NEE-1944] L. NEEL
J. Phys. Rad., 5, 241 (1944).
- [NEE-1948] L. NEEL
Ann. Phys., 3, 137 (1948).
- [NEE-1957] L. NEEL
Supplemento Al Volume VI, Serie X DEL NUOVO CIMENTO, 942 (1957).
- [NEK-1978] V. NEKVASIL, V. ROSKOVEC et F. ZOUNOVA,
J. Appl.Phys., 49, 1471 (1978).
- [NEK-1985] V. NEKVASIL, M. GUILLOT, A. MARCHAND et F. TCHEOU
J. Phys. C, Solid State Phys., 18, 3551 (1985).
- [NGU-1986] NGUYEN HY HAU, P. PORCHER, TRAN KHANH VIEN et B. PAJOT
J. Phys. Chem. Solids, 47, 83 (1986).
- [OLB-1963] K. OLBRYCHSKI
Phys. Stat. Sol., 3, 1868 (1963).
- [OPE-1965] W. OPECHOWSKI et R. GUCCIONE
Magnetism II A, Suhl and Rado, ed. Academic Pres, New York,
Chap. 3, 105 (1965).

- [PAK-1964] A.S. PAKHOMOV et A.A. GUSEV
Fiz. Metal. i Metalloved, 18, 156 (1964).
- [PAK-1971] A.S. PAKHOMOV et V.A. GERBUTOV
Sov. Phys. Solid State, 13, 7 (1971).
- [PAU-1958] R. PAUTHENET
Ann. Phys., 3, 424 (1958).
- [PAU-1983] R. PAUTHENET
High Field Magnetism, 77 (1983).
- [PEA-1962a] R.F. PEARSON
J. Appl. Phys., Suppl. 33, 1236 (1962).
- [PEA-1962b] R.F. PEARSON et R.W. COOPER
J. Phys. Soc. Japan, Vol. 17, Suppl. B1, 369 (1962).
- [PIS-1970] R.V. PISAREV, I.G. SINII et G.A. SMOLENSKII
Sov. Phys. J.E.T.P., 30, 404 (1970).
- [POP-1976] A.F. POPKOV
Sov. Phys. Solid State, 18, 209 (1976).
- [REB-1972] J.P. REBOUILLAT
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble, N° A.O. 6989 (1972).
- [ROU-1986] E. ROUDAUT
DRF/CEN-Grenoble - Communication personnelle (1986).
- [SAY-1974] F. SAYETAT
Thèse d'Etat, Université de Grenoble, N° A.O, 9677 (1974).
- [SIV-1970] J. SIVARDIERE et F. TCHEOU
C.R. Acad. Sci., B 271, 9 (1970).
- [SIV-1971] J. SIVARDIERE et F. TCHEOU
Solid Stat. Comm., 9, 877 (1971).

- [SMO-1985] E.M. SMOKOTIN, O.P. KVASHNINA et A.M. KAPITONOV
Phys. Stat. Sol. (a), 87, K 53 (1985).
- [STE-1952] K.W.H. STEVENS
Proc. Phys. Soc., A 65, 209 (1952).
- [TCH-1970 a] F. TCHEOU, E.F. BERTAUT, A. DELAPALME, F. SAYETAT et H. FUESS
Les éléments des Terres Rares, Conférence Internationale, CNRS,
N° 180, Vol. II, 313 (1970).
- [TCH-1970 b] F. TCHEOU, E.F. BERTAUT et H. FUESS
Solid State Comm., 8, 1745 (1970).
- [TCH-1970 c] F. TCHEOU, E.F. BERTAUT et H. FUESS
Solid State Comm., 8, 1751 (1970).
- [TCH-1972] F. TCHEOU
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Grenoble, N° A.O. 7632 (1972).
- [TRA-1977] TRAN-KHANH-VIEN et J.L. DORMANN
Phys. Lett., 61 A, 336 (1977).
- [TSI-1982] K.F. TSITSKISHVILII, A.G. MANDZHAVIDZE, N.G. BAAZOV, E.A. BIRYUKOVA,
F.Kh. AKOPOV et V.M. FEDOROV
Sov. Phys. Solid State, 24, 1964 (1982).
- [TYA-1956] S.V. TYABLIKOV
Fiz. Met. i. Metall., 3, 3 (1956).
- [VAL-1979] U.V. VALIEV, G.S. KRINCHIK, R.Z. LEVITIN et N.M. MUKIMOV
J.E.T.P. Lett., 29, 215 (1979).
- [VAN-1962] J.H. VAN VLECK
Revista Matemática y Física Teórica, 14, 189 (1962).
- [WAL-1962] L.R. WALKER
J. Appl. Phys., 33, 1243 (1962).
- [WAT-1961] R.E. WATSON et A.J. FREEMAN
Acta Cryst., 14, 27 (1961).

- [WOL-1959] W.P. WOLF
Proc. Phys. Soc., 74, 665 (1959).
- [WOL-1961] W.P. WOLF et R.M. BOZORTH
Phys. Rev., 124, 449 (1961).
- [WOL-1962] W.P. WOLF, M. BALL, M.T. HUTCHINGS, M.J.M. LEASK et A.F. WYATT
J.Phys. Soc. Japan, Suppl. 17, 443 (1962).
- [WOL-1964] W.P. WOLF
Proc. of the International Conference on Magnetism,
Nottingham 555 (1964).
- [WOL-1971] W.P. WOLF
J. Phys., C1, 32, 26 (1971).
- [YAB-1973] D.A. YABLONSKII
Sov. Phys. Solid State, 14, 2468 (1973).
- [YAF-1952] Y. YAFET et C. KITTEL
Phys. Rev., 87, 290 (1952).
- [ZVE-1972] A.K. ZVEZDIN et V.M. MATVEEV
Sov. Phys. J.E.T.P., 35, 140 (1972).
- [ZVE-1977] A.K. ZVEZDIN, A.A. MUKHIN et A.I. POPOV
Sov. Phys. J.E.T.P., 45, 573 (1977).

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

	Page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> : PROPRIETES GENERALES DES FERRITES GRENATS DE TERRES RARES	5
I-1 - Structure cristallographique	5
I-2 - Propriétés magnétiques	6
I-2-1 - Interactions de champ cristallin et d'échange	9
a) Champ cristallin dans la symétrie $D_2(222)$	9
b) Interactions d'échange isotrope et anisotrope	10
I-2-2 - Réorientations de spin spontanées	11
a) Structure non colinéaire spontanée	11
b) Structure angulaire spontanée	13
I-2-3 - Structure oblique induite par un champ magnétique : influence de l'anisotropie	17

P R E M I E R E P A R T I E

**STRUCTURES MAGNETIQUES NON COLINEAIRES SPONTANÉES DANS LES FERRITES GRENATS
DE TERRES RARES : APPLICATION A $Tb_3Fe_5O_{12}$**

<u>CHAPITRE II</u> : ANALYSE DE REPRESENTATION ET STRUCTURES MAGNETIQUES CUBIQUES ET RHOMBOEDRIQUES DANS LES FERRITES GRENATS DE TERRES RARES	21
II-1 - Introduction	21
II-2 - Analyse de représentation de Bertaut : théorie générale	23
II-2-1 - Le groupe d'espace G	23
II-2-1 - Le groupe du vecteur d'onde \vec{k} , $G(k)$	25
II-2-3 - La représentation réductible Γ	26
a) La représentation de permutation $\Gamma^{(perm)}$	27
b) La représentation $\tilde{\Gamma}$	28

II-2-4 - Réduction de la représentation Γ	30
II-2-5 - Les vecteurs de base : la méthode de l'opérateur de projection	30
II-3 - Structures magnétiques cubiques du groupe d'espace $Ia3d-(O_h^{10})$	32
II-3-1 - Introduction	32
II-3-2 - Le groupe d'espace $Ia3d-(O_h^{10})$	32
a) le groupe ponctuel O_h	33
b) Eléments de symétrie et représentations irréductibles du groupe d'espace $Ia3d$	39
II-3-3 - La représentation $\Gamma^{\tilde{V}}$	41
II-3-4 - Les ions de terre rare en sites dodécaédriques	42
a) les vecteurs de base de la représentation $\Gamma(24c)$	43
b) Les configurations de spin	47
II-3-5 - Les ions de fer en sites tétraédriques (24d)	62
a) Les vecteurs de base de la représentation $\Gamma(24d)$	64
b) Les configurations de spin	65
II-3-6 - Les ions de fer en sites octaédriques (16a)	69
a) Les vecteurs de base de la représentation $\Gamma(16a)$	70
b) Les configurations de spin	71
II-3-7 - Conclusion	73
II-4 - Structures magnétiques rhomboédriques du groupe d'espace $R\bar{3}c-(D_{3d}^6)$	75
II-4-1 - Justification expérimentale du groupe d'espace rhomboédrique	75
II-4-2 - Le groupe d'espace $R\bar{3}c-(D_{3d}^6)$	76
a) Le groupe ponctuel D_{3d}	77
b) Eléments de symétrie et représentations irréductibles du groupe d'espace $R\bar{3}c$	79
II-4-3 - La représentation $\Gamma^{\tilde{V}}$	81
II-4-4 - Les vecteurs de base des ions de terre rare en sites (6e) et (6e')	81
II-4-5 - Les vecteurs de base des ions de fer en sites (12f)	86
II-4-6 - Les vecteurs de base des ions de fer en sites (2b) et (6d)	87
II-4-7 - Structures magnétiques rhomboédriques dans les ferrites grenats de terres rares	91
a) Structures magnétiques des ions fer	91
b) Structures magnétiques des ions de terres rares	91
II-4-8 - Conclusion	97
II-5 - Conclusion	97

CHAPITRE III - ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE DU FERRITE GRENAT DE TERBIUM

$Tb_3Fe_5O_{12}$	99
III-1 - Introduction	99
III-2 - La diffraction des neutrons : principe et aspect expérimental	99
a) Principe	100
b) Aspect expérimental	101
c) expérience préliminaire à 614 K	103
III-3 - Structure magnétique à haute température	106
III-3-1 - Expressions des facteurs de structures magnétiques	106
a) Le facteur de structure magnétique du site octaédrique	107
b) Le facteur de structure magnétique du site tétraédrique	107
c) Le facteur de structure magnétique du site dodécaédrique	108
III-3-2 - Justification expérimentale du choix de la représentation irréductible $\Gamma_{4g}(T_{1g})$ de $Ia3d-(O_h^{10})$ avec $\vec{k} = [000]$	109
III-3-3 - Résultats d'affinement de la structure ferrimagnétique de $Tb_3Fe_5O_{12}$ et discussion	110
III-4 - Analyse des diagrammes de neutrons à basse température	113
a) Présence et absence des raies de surstructure	113
b) Expression du facteur de structure magnétique des raies de surstructure : $\vec{F}_M^{(c)}(hkl)^*$	121
III-5 - Structure magnétique à 4,2 K	122
a) Structure magnétique cubique de la représentation irréductible $\Gamma_{4g}(T_{1g})$ de $Ia3d$	122
b) Le modèle de structure magnétique proposé par TCHEOU	125
c) Structure magnétique rhomboédrique "en parapluie (e), (e')" de la représentation irréductible $\Gamma_{2g}(A_{2g})$ de $R\bar{3}c-(D_{3d}^6)$ avec $\vec{k} = [000]$	127
III-6 - Evolution thermique de la structure magnétique	129
a) le choix du modèle de structure magnétique	129
b) Résultats d'affinement	129
c) Discussion	130
III-7 - Conclusion	142

D E U X I E M E P A R T I E

ETUDE EXPERIMENTALE DES TRANSITIONS DE PHASES INDUITES PAR UN CHAMP MAGNETIQUE

DANS LES GRENATS FERRIMAGNETIQUES DE TERBIUM ET D'YTTRIUM : $Tb_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$

(x = 3 ; 1,98 ; 1,0 ; 0,37)

CHAPITRE IV : MESURE D'AIMANTATION EN CHAMPS MAGNETIQUES INTENSES,

ECHANTILLONS MONOCRISTALLINS ET SITUATION HISTORIQUE DES COMPOSES

$Tb_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$ 143

IV-1 - Dispositif de mesure d'aimantation en champs magnétiques intenses 143

IV-2 - Echantillons monocristallins 145

IV-3 - Situation historique des composés $Tb_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$ 146

CHAPITRE V : PROPRIETES MAGNETIQUES SOUS CHAMPS MAGNETIQUES INTENSES DE $Tb_3 Fe_5 O_{12}$ 151

V-1 - Comportement de TbIG à haute température (T > 125 K) 151

V-1-1 - Voisinage de la température d'inversion : interprétation dans le cadre du modèle du champ moléculaire 151

V-1-2 - Effet de l'anisotropie en champs faibles 163

V-2 - Comportement de TbIG à basse température (T < 125 K) 167

V-2-1 - Champ appliqué selon <111> 167

V-2-2 - Champ appliqué selon <110> 171

V-2-3 - Transitions magnétiques selon <100> à basse température 171

a) Champ appliqué selon <100> de 30 à 120 K 171

b) Champ appliqué selon <100> de 4,2 à 30 K 177

V-3 - Diagramme de phase (H,T) de TbIG selon <100> 179

CHAPITRE VI - PROPRIETES MAGNETIQUES SOUS CHAMPS MAGNETIQUES INTENSES DE QUELQUES FERRITES GRENATS SUBSTITUES DE TERBIUM ET D'YTTRIUM : 181

$Tb_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$ (x = 1,98 ; 1,0 ; 0,37)

VI-1 - Propriétés magnétiques du composé $Tb_{1,98} Y_{1,02} Fe_5 O_{12}$ ($Tb_2 Y_1$ IG) 181

VI-1-1 - Comportement de $Tb_2 Y_1$ IG à haute température (T > 100 K) 183

VI-1-2 - Comportement de $Tb_2 Y_1$ IG à basse température (T < 100 K) 189

a) Champ appliqué selon $\langle 111 \rangle$	189
b) Champ appliqué selon $\langle 110 \rangle$	189
c) Champ appliqué selon $\langle 100 \rangle$	189
VI-1-3 - Discussion	193
VI-2 - Propriétés magnétiques du composé $Tb_1Y_2Fe_5O_{12}$ (Tb_1Y_2IG)	194
VI-2-1 - Comportement de Tb_1Y_2IG à haute température ($T > 100$ K)	194
VI-2-2 - Comportement de Tb_1Y_2IG à basse température ($4,2$ K $\leq T \leq 20$ K)	195
a) Champ appliqué selon $\langle 110 \rangle$	200
b) Champ appliqué selon $\langle 111 \rangle$	201
c) Champ appliqué selon $\langle 100 \rangle$	201
VI-2-3 - Comportement de Tb_1Y_2IG entre 20 et 100 K	205
a) Champ appliqué selon $\langle 100 \rangle$	205
b) Champ appliqué selon $\langle 111 \rangle$	211
c) Champ appliqué selon $\langle 110 \rangle$	211
VI-2-4 - Résumé et discussion	213
VI-3 - Propriétés magnétiques du composé $Tb_{0,37}Y_{2,63}Fe_5O_{12}$ ($Tb_{0,37}Y_{2,63}IG$)	215
VI-3-1 - Mesures d'aimantation selon $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ en champs moyens (80 kOe)	215
VI-3-2 - Mesures d'aimantation selon $\langle 100 \rangle$ en champs intenses (190 kOe)	217
a) 20 K $< T < 300$ K	217
b) Transitions magnétiques pour $T < 20$ K	217
VI-3-3 - Croisement des niveaux du terbium	219
VI-4 - Discussion	221
VI-4-1 - Nature de la transition H_1 dans $TbIG$	221
VI-4-2 - Comparaison des composés en fonction de la concentration x en terbium	221
VI-4-3 - Changement d'axe facile $\langle 111 \rangle \rightleftharpoons \langle 100 \rangle$ et phases angulaires $\langle uuw \rangle$	222
VI-4-4 - Structure non colinéaire selon $\langle 100 \rangle$: modèle quadratique	223
<u>CONCLUSION</u>	225
<u>REFERENCES</u>	227

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 Avril 1974,

VU les rapports de M. ... *Guillat... G.*.....

M. ... *Roussel... A.*.....

M. ... *Le Gall... H.*.....

M. ... *L.A.H.O.U.B.i..... Mahieddine.....* est autorisé
à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de
DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à GRENOBLE, le **6** JUIN 1989

Le Président de l'U.S.M.G.

Le Président de l'I.N.P.G.



Tanche

Le Président

M. TANCHE

D. BLOCH

Président

de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble

P.O. le Vice-Président,

[Signature]

Résumé

La structure magnétique non colinéaire spontanée à basse température du Ferrite Grenat de Terbium (TbIG) est étudiée par diffraction neutronique. Les paramètres de cette structure "en double parapluie" sont déterminés de façon précise de 4,2 K jusqu'à la température d'ordre $T_N = 560$ K. L'analyse théorique des représentations des groupes d'espace cubique $Ia\bar{3}d$ et rhomboédrique $R\bar{3}c$ a été développée complètement et tous les modes magnétiques compatibles avec les couplages possibles entre les différents sites ont été explicités. L'application aux spectres de diffraction des neutrons montre qu'à toute température, la structure magnétique de TbIG appartient à une seule représentation irréductible $\Gamma_{2g}(A_{2g})$ du groupe $R\bar{3}c$ et son évolution thermique vers une structure colinéaire au dessus de 130 K est continue.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude par mesure d'aimantation du comportement de ces structures en appliquant un champ magnétique intense continu selon les directions cristallographiques principales sur des échantillons monocristallins de TbIG et de grenats substitués $Tb_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$ pour $x = 1,98$; 1,0 et 0,37. De nombreuses transitions de phases de réorientation de spin ont été mises en évidence et les diagrammes de phases déterminés de 4,2 à 300 K jusqu'à 200 kOe, notamment aux basses températures où intervient la structure non colinéaire des terres rares et près des températures d'inversion (ou de compensation) où des structures obliques induites par le champ apparaissent. Les domaines d'existence et de stabilité des différentes phases ont été ainsi précisés. Ces résultats montrent une certaine continuité pour $1 < x \leq 3$ conformément au modèle à un ion. En particulier pour $x = 3$ et $x = 1,98$, la direction de facile aimantation reste l'axe ternaire $\langle 111 \rangle$ et les diagrammes de phases ont la même allure.

Le composé $x = 0,37$, n'ayant pas de point d'inversion, se comporte différemment avec une direction de facile aimantation selon l'axe quaternaire $\langle 100 \rangle$ et une transition particulière due à un croisement des niveaux d'énergie de l'ion terbium. Le composé intermédiaire $x = 1,0$ est plus complexe en raison de sa concentration critique avec un changement d'axe spontané à $T = 10$ K. Tous les composés étudiés présentent une forte anisotropie de l'aimantation à basse température, liée au caractère non colinéaire de la structure magnétique.

Mots clés

Magnétisme des terres rares - Ferrites grenats de terbium et d'yttrium
Théorie des groupes - Diffraction neutronique
Structures magnétiques non colinéaires - Champs magnétiques intenses
Transitions de phases - Réorientations de spin