T0304
1968/3e C

1968.5
(043) 3eC

T H E S E

présentée

A L A F A C U L T E D E S S C I E N C E S

D E L ' U N I V E R S I T E D E G R E N O B L E

pour obtenir

le grade de Docteur de 3e cycle

par

Jean PEYRARD

CHALEURS SPECIFIQUES DES PEROVSKITES DE TERRES RARES

Soutenue le 19 décembre 1968, devant la Commision d'Examen

B. DREYFUS Président

E. F. BERTAUT

E. BELORIZKY Examinateurs

J. D. N. CHEEKE

-- A MES PARENTS --

FACULTE DES SCIENCES — UNIVERSITE DE GRENOBLE

L I S T E DES P R O F E S S E U R S

DOYEN HONORAIRE : M. MORET

DOYEN : M. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES :

MM.	NEEL Louis	Chaire de Physique Expérimentale
	HEILMANN René	Chaire de Chimie
	KRAVTCHENKO Julien	Chaire de Mécanique Rationnelle
	CHABAUTY Claude	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral
	BENOIT Jean	Chaire de Radioélectricité
	CHENE Marcel	Chaire de Chimie Papetière
	FELICI Noël	Chaire d'Electrostatique
	KUNTZMANN Jean	Chaire de Mathématiques Appliquées
	BARBIER Reynold	Chaire de Géologie Appliquée
	SANTON Lucien	Chaire de Mécanique des Fluides
	OZENDA Paul	Chaire de Botanique
	FALLOT Maurice	Chaire de Physique Industrielle
	KOSZUL Jean-Louis	Chaire de Mathématiques
	GALVANI O.	Mathématiques
	MOUSSA André	Chaire de Chimie Nucléaire
	TRAYNARD Philippe	Chaire de Chimie Générale
	SOUTIF Michel	Chaire de Physique Générale
	CRAYA Antoine	Chaire d'Hydrodynamique
	REULOS R.	Théorie des Champs
	BESSON Jean	Chaire de Chimie
	AYANT Yves	Physique Approfondie
	GALLISSOT	Mathématiques
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques
	BLAMBERT Maurice	Chaire de Mathématiques
	BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	MICHEL Robert	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
	BONNIER Etienne	Chaire d'Electrochimie et d'Electrométallurgie
	DESSAUX Georges	Chaire de Physiologie Animale
	PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotechnique
	YOCCOZ Jean	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
	DEBELMAS Jacques	Chaire de Géologie Générale
	GERBER R.	Mathématiques
	PAUTHENET R.	Electrotechnique
	VAUQUOIS B.	Chaire de calcul électronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	LANCIA Roland	Physique Atomique
Mme	KAHANE J.	Physique
	DEPORTES C.	Chimie
Mme	BOUCHE L.	Mathématiques
	SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique
Mme	BONNIER M.J.	Chimie
	KAHANE A.	Physique Générale
	DOLIQUE J.M.	Electronique
	BRIERE G.	Physique M.P.C.
	DESRE G.	Chimie S.P.C.N.
	LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.
	VALENTIN P.	Physique M.P.C.
	BERTRANDIAS J.P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	LAURENT P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	CAUBET J.P.	Mathématiques Pures
	PAYAN J.J.	Mathématiques
Mme	BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.
	LONGEQUEUE J.P.	Physique
	NIVAT M.	Mathématiques Appliquées
	SOHM J.C.	Electrochimie
	ZADWORNY F.	Electronique
	DURAND F.	Chimie Physique
	CARLER G.	Biologie Végétale
	AUBERT G.	Physique M.P.C.
	DELPUECH J.J.	Chimie Organique
	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
	CHIBON P.	Biologie Animale
	IDELMAN S.	Physiologie Animale
	BOUVARD Maurice	Hydrologie
	RICHARD Lucien	Botanique
	PELMONT Jean	Physiologie Animale
	BLOCH D.	Electrotechnique I.P.
	BOUSSARD J. Claude	Mathématiques Appliquées I.P.
	MOREAU René	Hydraulique I.P.
	BRUGEL L.	Energétique I.U.T.
	SIBILLE R.	Construction Mécanique I.U.T.
	ARMAND Yves	Chimie I.U.T.
	BOLLIET Louis	Informatique I.U.T.
	KUHN Gérard	Energétique I.U.T.
	GERMAIN Jean-Pierre	Construction Mécanique I.U.T.
	CONTE René	Thermodynamique
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	PIERY Yvette	Biologie Animale

PROFESSEURS TITULAIRES (Suite)

MM.	BARJON R.	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Chaire de Physique
	SILBER R.	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Chaire d'Electronique
	DREYFUS B.	Thermodynamique
	KLEIN J.	Mathématiques
	VAILLANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chaire de Chimie
	SENGEL P. C	Chaire de Zoologie
	BARNOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
	BRISSONNEAU P.	Physique
	GAGNAIRE	Chaire de Chimie Physique
Mme	KOFLER L.	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PEROULA J.C.	Physique
	RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique
	DUCROS P.	Chaire de Cristallographie Physique
	DODU Jacques	Chaire de Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC P.	Mécanique des Fluides
	LACAZE A.	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GIDON P.	Géologie et Minéralogie
	GIRAUD P.	Géologie
	PERRET R.	Servomécanisme
Mme	BARBIER M.J.	Electrochimie
Mme	SOUTIF J.	Physique
	COHEN J.	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides
	GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées
	GLENAT R.	Chimie
	BARRA J.	Mathématiques Appliquées
	COUMES A.	Electronique
	PERRIAUX J.	Géologie et Minéralogie
	ROBERT A.	Chimie Papetière
	BIAREZ J.P.	Mécanique Physique
	BONNET G.	Electronique
	CAUQUIS G.	Chimie Générale
	BONNETAIN L.	Chimie Minérale
	DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul Numérique
	POLOUJADOFF M.	Electrotechnique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	NAPP-ZINN	Botanique
	RODRIGUES Alexandre	Mathématiques Pures
	STANDING Kenneth	Physique Nucléaire

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	SAWCZUK A.	Mécanique des Fluides
	CHEEKE J.	Thermodynamique
	YAMADA O.	Physique du Solide
	NATR Lubomir	B.M.P.V.
	NAYLOR Arch	Physique Industrielle
	SILBER Léo	Radioélectricité
	NAZAKI Akihiro	Mathématiques Appliquées
	RUTLEDGE Joseph	Mathématiques Appliquées
	DONOHO Paul	Physique Générale
	EGGER Kurt	B.M.P.V.

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

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

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

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

-:-:-

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

page

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES PEROVSKITES DE TERRES RARES..... 3

1 - Structure cristallographique..... 3

2 - Propriétés magnétostatiques..... 5

3 - Propriétés métamagnétiques de terres rares..... 10

3 - Conclusion..... 12

CHAPITRE II

METHODE EXPERIMENTALE..... 14

1 - Préparation des échantillons..... 15

2 - Ensemble cryogénique..... 15

3 - Mesure de la chaleur spécifique..... 15

4 - Mesure de la température..... 23

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX..... 25

1 - Températures de Debye..... 25

2 - Anomalies de Type Schottky..... 27

3 - Anomalies de type λ 33

4 - Anomalies"de rotation"..... 40

CHAPITRE IV

INTERPRETATION..... 44

1 - Généralités sur l'état électronique des ions terre rare..... 44

2 - Modèle de champ cristallin..... 45

3 - Effet zeeman dans les ferrites et chromites..... 46

4 - Anomalies de type λ et Schottky..... 46

5 - Analyse de la partie Basse Température des
anomalies de type λ 51
6 - Anomalies de rotation..... 52

CONCLUSION..... 56

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

On a largement étudié le comportement magnétique des Pérovskites de terres rares de formule générale ABO_3 où A est une terre rare et B un ion de transition ou l'aluminium. Ces études ont été réalisées soit par mesures magnétiques (1) (2) (3), soit par diffraction neutronique (4) (5) (6) (7) (8). Afin d'en compléter et confirmer les résultats, nous avons entrepris des mesures de chaleurs spécifiques à basse température.

On peut, en effet, attendre de ces mesures des renseignements sur le champ cristallin au niveau de la terre rare et sur les interactions magnétique entre ions terre rare.

La présence de deux types d'ions magnétiques sur des sites cristallographiques différents permet l'étude des interactions magnétiques soit entre ions situés sur un même site (interaction A-A ou B-B), soit entre ions appartenant à deux sites différents (interactions A-B).

A basse température la contribution des vibrations du réseau à la chaleur spécifique étant faible, on peut étudier les interactions magnétiques de faible énergie, c'est-à-dire les interactions ion de transition-terre rare et terre rare - terre rare.

Effectivement, le sous-réseau de terre rare ne s'ordonne que pour des températures inférieures à 20°K.

Dans le premier chapitre nous rappelons quelques propriétés des Pérovskites de terres rares ; nous donnons ensuite au chapitre II un aperçu sur la méthode expérimentale et sur la préparation des échantillons. Dans de troisième chapitre nous présentons les résultats de nos mesures et dans le dernier chapitre nous en proposons une interprétation physique.

Ces recherches ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire de diffraction neutronique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble où ont été préparés les échantillons, et avec le laboratoire de physico-chimie basses températures du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

Nous avons étudié des Aluminates, Cobaltites, Ferrites et Chromites, la terre rare étant : Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb.

Les échantillons $TbAlO_3$ et $TbCoO_3$ ont été étudiés au laboratoire de P.C.B.T. et nous avons complété les mesures réalisées sur $TbFeO_3$, $DyCrO_3$, $GdCrO_3$ et $SmCrO_3$ et nous avons effectué l'étude des autres échantillons au laboratoire des basses températures du C. N. R. S. Tous les résultats sont présentés ici dans un but de synthèse.

C H A P I T R E I

GENERALITES SUR LES PEROVSKITES DE TERRES RARES

I STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Nous décrivons d'abord la structure Pérovskite idéale, qui est celle de Sr Ti O_3 de symétrie cubique Pm 3m. Les atomes de titane sont aux sommets de la maille cubique, les atomes d'oxygène au milieu des arêtes, et celui de strontium au centre du cube. L'atome de strontium est entouré de 12 atomes d'oxygène, et l'atome de titane de 6 atomes d'oxygène qui forment un octaèdre régulier. Dans les pérovskites de terres rares, en raison de son faible rayon ionique, la terre rare ne peut avoir une coordinence aussi élevée, ce qui donne lieu à des déplacements d'ions terre-rare et d'oxygène par rapport à la structure idéale.

Le groupe d'espace centrosymétrique orthorhombique est Pb n m.

La maille (figure 1) contient quatre mailles idéales; si ao est le paramètre de la pseudo maille idéale, les paramètre orthorhombiques sont :

$$a \sim b \sim a_o\sqrt{2} \qquad \text{et} \qquad c \sim 2a_o$$

Les atomes B occupent des sites sans paramètre (Centre des faces et milieu des arêtes de la maille) tandis que la position des terres rares dépend de deux paramètres x et y, la symétrie des sites A et B est faible (I et m respectivement).

La déformation orthorhombique est mesurée par le rapport b/a et la valeur des paramètres x et y ; elle croît des aluminates aux chromites et ferrites, et lorsque le rayon ionique de la terre rare diminue.

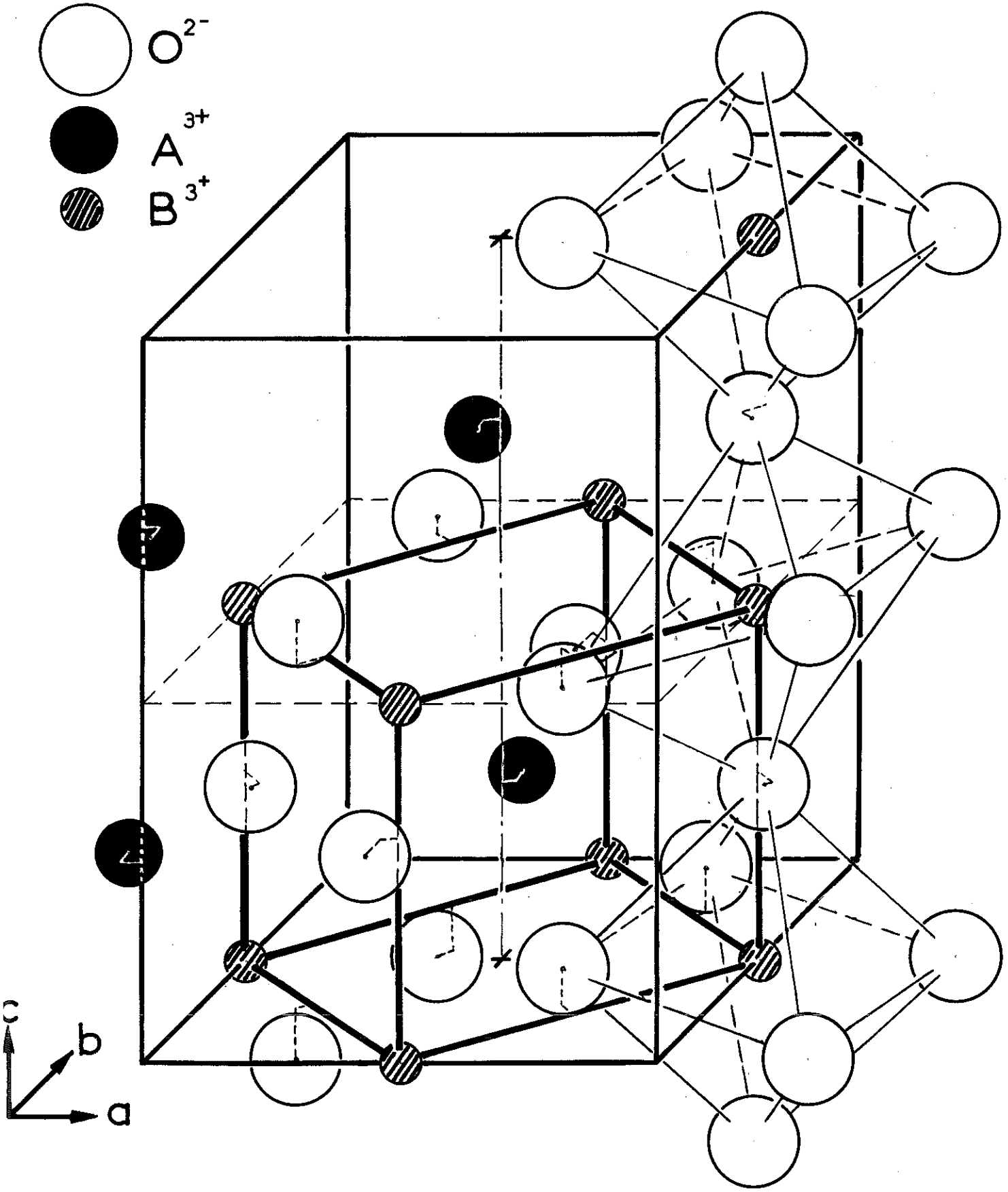


Fig 1

II PROPRIETES MAGNETOSTATIQUES

a - Aluminates et cobaltites de terres rares

Dans ces composés, l'aluminium et le cobalt ont un comportement diamagnétique.

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité est linéaire dès que T est supérieure à 20°K. Elle présente un minimum à une température θ_{N1} de l'ordre de 4°K qui correspond à l'établissement d'un ordre antiferromagnétique des ions terres rares.

b - Chromites de terres rares

Nous prenons comme exemple le chromite d'erbium, la figure 2 représente les variations de l'inverse de la susceptibilité , et de l'aimantation spontanée en fonction de la température ainsi que l'aimantation en fonction du champ à différentes températures (8).

Aux températures supérieures à l'ambiante, les chromites sont paramagnétiques, la courbe $1/X_m(T)$ est une droite ; on observe une discontinuité à une température $\theta N1$; l'aimantation se décompose en un terme ferromagnétique, et un terme linéaire avec le champ. Lorsque l'ion terre rare est fortement magnétique, ce qui est le cas pour Er Cr O_3, l'inverse de la susceptibilité est linéaire dans un grand intervalle de température, mais à plus basse température elle présente un minimum à une température θ_{N2}.

Quand l'ion terre rare n'est pas magnétique (Y, La, Lu) la susceptibilité, pour des températures inférieures à θ_{N1}, est faible et n'a plus l'allure d'une droite de Curie-Weiss. L'aimantation est aussi très faible et se sature lorsque la température décroit.

- θ_{N1} représente la température d'ordre principalement antiferromagnétique des ions chrome, aux températures inférieures à θ_{N1} on observe un comportement paramagnétique des ions terre rare.
- θ_{N2} correspond à la température d'ordre magnétique des ions

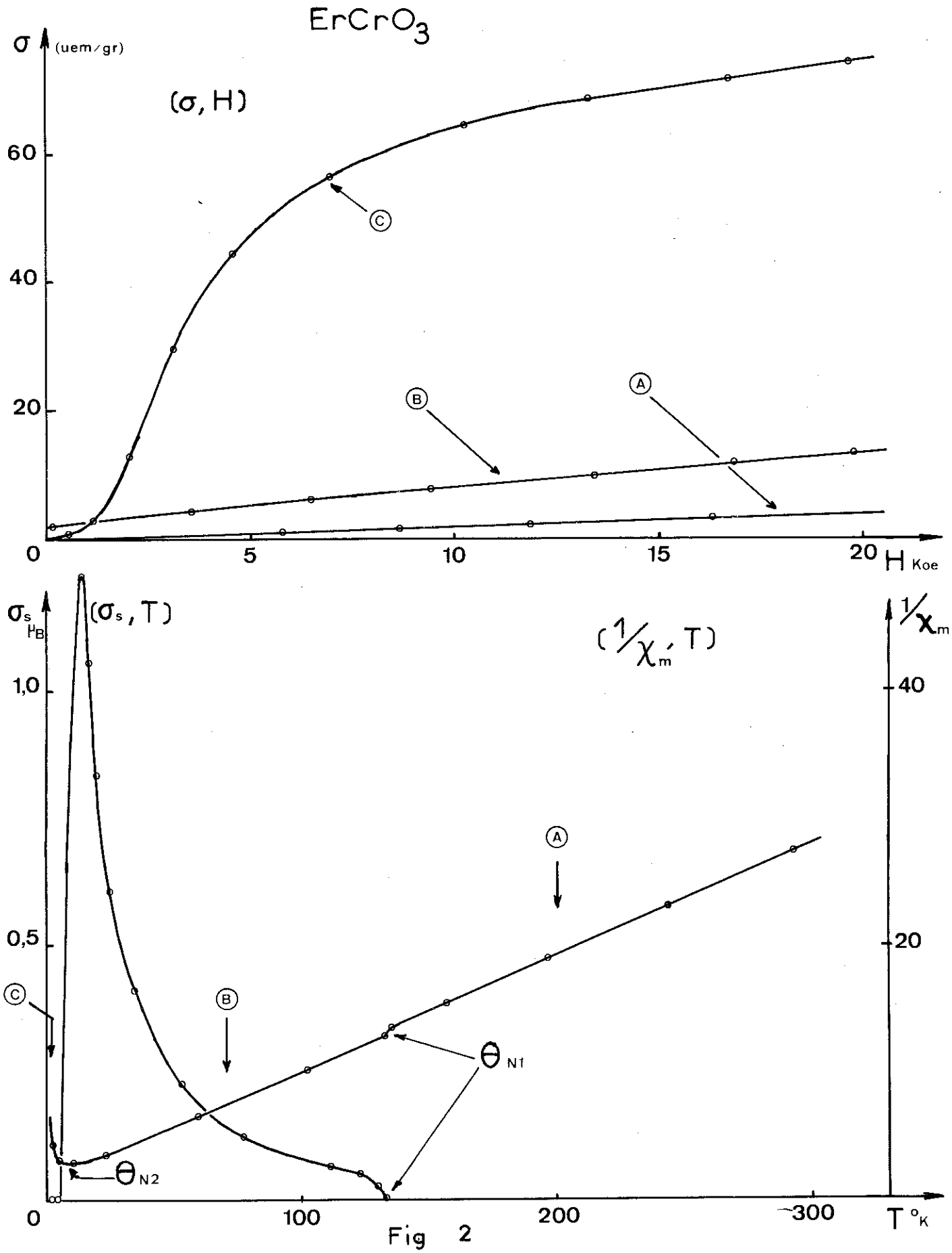

ErCrO3
σ (uem/gr)
(σ, H)
60
40
20
0
5
10
15
20
H Koe
A
B
C
σs μB
(σs, T)
1,0
0,5
0
100
200
300
T °K
(1/χm, T)
1/χm
40
20
θN1
θN2

Fig 2

terre rare.

- Le faible ferromagnétisme du chrome fournit un mécanisme de polarisation de la terre rare, qui se couple soit parallèlement (Dy) soit antiparallèlement (Gd, Tb, Ho)
- L'amplitude de l'interaction terre rare-chrome est faible, elle est de l'ordre du millième de celle entre ions chrome les interactions terre rare - terre rare sont encore dix fois plus faibles.

c- Ferrites de terres rares

Le comportement des ferrites de terres rares est similaire à celui des chromites décrit ci-dessus, les deux sous réseaux s'ordonnant successivement.

Le phénomène original est une rotation de la composante antiferromagnétique du fer, et du faible ferromagnétisme associé. Cette rotation fait varier la polarisation de la terre rare qui dépend de la direction du faible ferromagnétisme du fer, puisque le tenseur de susceptibilité de la terre rare est anisotrope.

Ce phénomène est mis en évidence par mesure de l'aimantation de monocristaux (9) et de l'aimantotion de poudre en champ faible (13).

III STRUCTURES MAGNETIQUES

Ces structures magnétiques ont été déterminées par diffraction neutronique. Pour décrire ces structures nous utilisons les modes d'arrangement F, G, C et A qui correspondent aux séquences respectives : (++++), (+-+-), (++--) et (+--+) des moments magnétiques.

Les composés de samarium et de gadolinium ne peuvent être étudiés par diffraction neutronique, car ces terres rares présentent une section efficace d'absorption trop importante.

a - Aluminates et cobaltites

Le tableau 1 décrit quelques structures de ces composés.

Ces structures ne sont pas colinéaires, et l'orientation des moments ne correspond pas à un minimum d'énergie dipolaire, c'est donc le champ cristallin qui impose cette orientation.

Tableau 1

ABO_3	$TbAlO_3$ (10)	$TbCoO_3$ (10)	$DyAlO_3$ (11)
A à 1,5°K	Gx Ay	Ax Gy	Gx Ay
M(A) à 1,5°K μ_B	8,25	8	8,6
angle (M,X) à 1,5°K	34°	35,4°	57°

b - Ferrites et chromites de terres rares

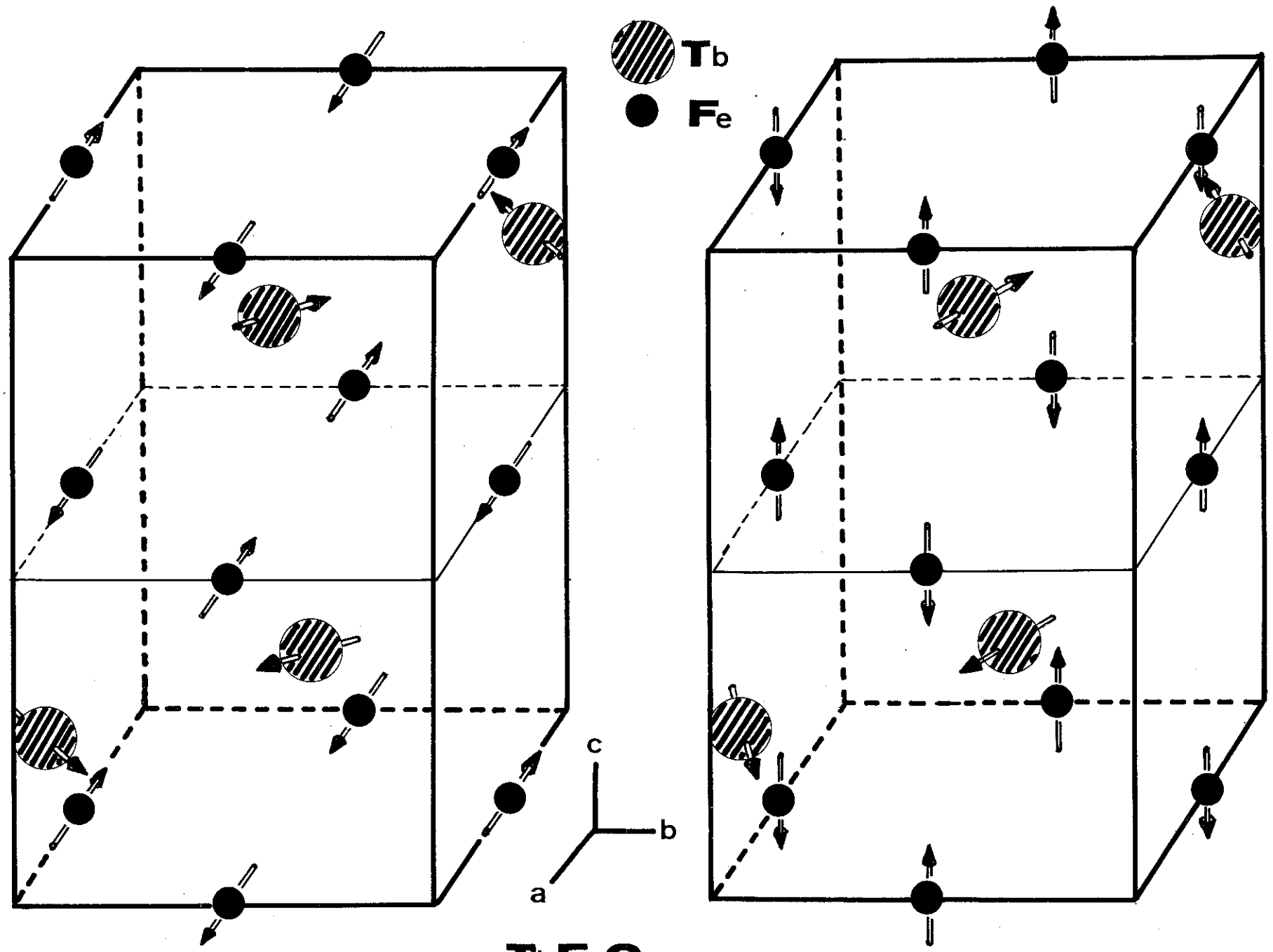
Les structures observées sont données dans le ta-

Tableau 2.

ABO_3	$TbFeO_3$ (10)	$HoFeO_3$ (12)	$ErFeO_3$ (12)	$DyFeO_3$ (7)	$YbFeO_3$	$DyCrO_3$ (6)
B à 77°K	Gx	Gx	Gx	Gx	Gx	Gz
B à 4,2°K	Gz	Gz	Gz	Gy	Gz	Gz
B à 1,5°K	Gx ou z	Gz	Gz	Gy	Gz	Gz
A à 4,2°K	Fx Cy	Fx Cy	Czy	(AxGy)	Fx Cy	
A à 1,5°K	Ax Gy	Fx Cy	Cz	(AxGy)	Fx Cy	Ax Gy
M(A)à 1,5°K μ_B	8,6	7,5	5,8			
Angle (MX) à 1,5°K	40°	63 °		40 °		

Le fer s'ordonne à haute température suivant un mode Gx, à plus basse température, ce mode tourne vers z (sauf dans $DyFeO_3$ où il tourne vers y).

Fig 3



Modèle 1

$TbFeO_3$

T = 1,5°K

Modèle 2

La direction du mode G du chrome ne varie pas avec la température.

A basse température la terre rare s'ordonne pour certains composés ; le couplage fer-terre rare est donc faible car dans l'état ordonné de la terre rare les deux sous-réseaux sont découplés ; d'autre part, on observe le même mode AxGy dans $TbFeO_3$ et $TbCoO_3$.

La figure 3 représente la structure magnétique de $TbFeO_3$; il est difficile de préciser la direction du mode G du fer d'où les modèles : AxGy, Gz ; AxGy, Gx.

IV PROPRIETES METAMAGNETIQUES DES TERRES RARES

Les variations de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué montrent un comportement métamagnétique des terres rares au-dessous de la température θN_2. Le phénomène est très net dans $ErCrO_3$ (fig. 2 partie c), et dans les composés du terbium au-dessous de 3°K.

Nous prenons comme exemple $TbFeO_3$ qui a été étudié par diffraction neutronique (8), (10) et par mesures magnétiques (13). Au-dessous de θN_2 = 3,1°K le terbium est ordonné suivant un mode AxGy.

Suivant la direction du champ appliqué nous distinguons deux cas :

a - H est dirigé perpendiculairement au plan xoy dans lequel se trouve les moments de terbium. Une petite composante fz apparait, mais la configuration AxGy est essentiellement conservée.

b - Application de H dans le plan Xoy. Si le champ H est dirigé suivant ox (fig. 4c) il se produit un retournement des spins 2 et 3 pour H ≈ 1500 Oe à 1,5°K et la configuration devient FxCy.

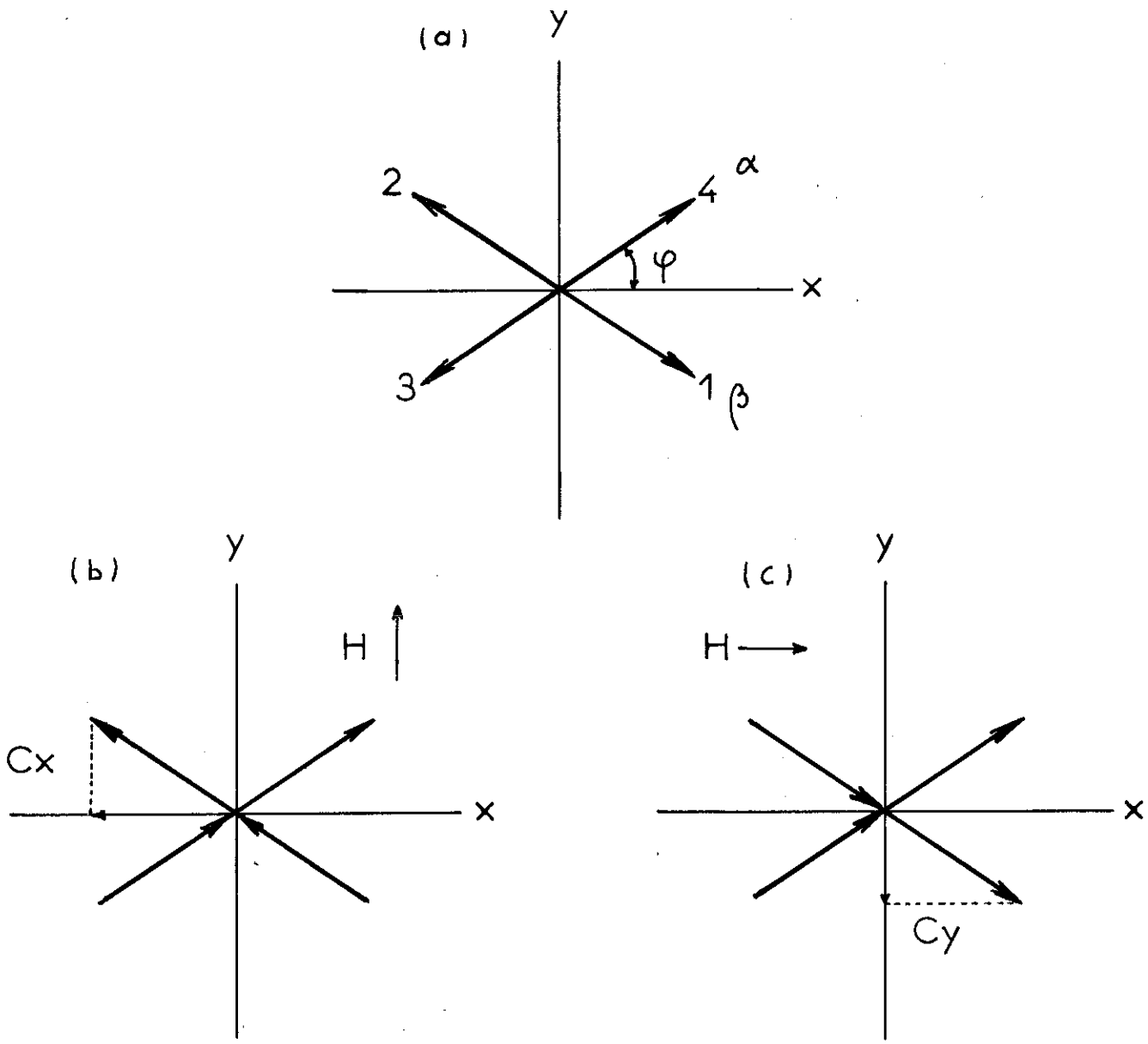


Fig 4 Métamagnétisme dans $TbFeO_3$

L'application du champ H suivant la direction OY (fig. 4 b) provoque l'apparition d'une configuration Cx Fy due au retournement des moments 1 et 3, ceci pour H ≈ 2500 Oe à 1,5°K.

Le champ d'anisotropie étant beaucoup plus grand que le champ de couplage entre moments, l'application d'un champ extérieur donne lieu à des renversements des moments sans réorientation dans une direction perpendiculaire, les moments magnétiques restant alignés suivant leur direction de facile aimantation.

Le passage des configuration AG à FC, observé dans le terbium, correspond bien à un tel renversement de deux moments du terbium par maille.

Le même phénomène est observé dans $ErFeO_3$ où l'application d'un champ suivant la direction oz de facile aimantation provoque le passage de la configuration Cz à Fz ("Flip"). Dans Gd Al O_3, la structure magnétique est sans doute du type Gy. Ici l'anisotropie magnétocristalline est faible et les moments peuvent se placer perpendiculairement au champ appliqué ("flop") ce mécanisme est suivi d'un alignement progressif parallèlement au champ jusqu'à saturation.

V CONCLUSION

Les mesures de chaleurs spécifiques ont été entreprises pour éclaircir le comportement de $TbFeO_3$ pour lequel on pensait (5) qu'un ordre coopératif FxCy du terbium s'établissait vers 8°K, bien que le moment de 3 μ_B à 4,2°K soit très inférieur au moment à saturation.

Par ailleurs nous avons cherché à voir si le sous-réseau de terbium dont les propriétés magnétiques dans des champs inférieurs à 20 000 Oe sont bien décrites par un modèle d'Ising avec spin 1/2, en possède également les propriétés thermodynamiques.

Les résultats obtenus nous ont amené à élargir l'étude à d'autres orthoferrites et à des aluminates, cobaltites et chromites isomorphes.

-- C H A P I T R E II --

METHODES EXPERIMENTALES

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons dont nous avons mesuré la chaleur spécifique avaient deux origines:

$DyFeO_3$, $DyAlO_3$ et $GdFeO_3$ ont été préparés au Weizmam Institute of Sciences de Rehovoth, Israël.
Les autres échantillons provenaient du Département de Diffraction Neutronique du C.E.N.G.

Nous avons travaillé sur des échantillons polycristallins qui n'ont pas été préparés selon la méthode généralement employée qui consiste à faire réagir à l'état solide les oxydes correspondants. Cette méthode exige un traitement thermique long qui donne fréquemment des réactions incomplètes.

La méthode utilisée (8) pour la préparation de nos échantillons consiste d'abord en une mise en solution Stoechiometrique d'oxydes ou de sels des constituants.
La solution est ensuite évaporée à sec et le résidu obtenu est alors traité thermiquement sous atmosphère contrôlée.
L'avantage de la méthode réside dans l'obtention d'un mélange homogène des constituants qui se forment au cours de l'évaporation à sec de la solution.

La température et la durée du traitement varient suivant le composé préparé. Ainsi pour préparer les chromites

la solution était formée d'oxyde de Terre-Rare dissous dans HNO_3 et de Nitrate de chrome dissous dans l'eau, et le traitement thermique qui était réalisé sous air avait une durée de 24 heures à une température de 1350°C.

Il faut noter que pour faire disparaître des traces de la phase grenat une température de 1750°C a été nécessaire lors de la préparation de $Tb\ Al\ O_3$.
Pour la préparation de $Tb\ Co\ O_3$ la température a été limitée à 920°C pour éviter la formation de $Co_3\ O_4$.

2 - ENSEMBLE CRYOGENIQUE

L'ensemble cryogénique, dont nous donnons le schéma de l'installation (fig. 5) a déjà été décrit plusieurs fois (14) (15) (16). Nous nous bornerons dans ce travail à une description rapide.

L'échantillon est suspendu à l'intérieur du calorimètre (fig. 6) qui est constitué par une enceinte en cuivre, entourée d'une seconde enceinte en cuivre plongeant dans le liquide cryogénique. Pour les mesures de chaleurs spécifiques la mise en température se fait à l'aide d'un interrupteur mécanique dont le schéma est donné (fig. 7). Il règne dans le calorimètre un vide poussé ($P < 10^{-6}$ Torr) ce qui rend les pertes par conductions gazeuses négligeables ; donc après coupure du contact thermique mécanique, l'échantillon est isolé. Les seules pertes sont attribuées à la conduction thermique le long des fils Nylon de suspension et des fils électriques de constantan, mais expérimentalement les pertes restent inférieures à 0,3 erg/seconde.

3 - MESURE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE

La méthode de mesure de chaleur spécifique consiste à isoler thermiquement l'échantillon lorsqu'il est amené à la température désirée T, on lui fournit alors une

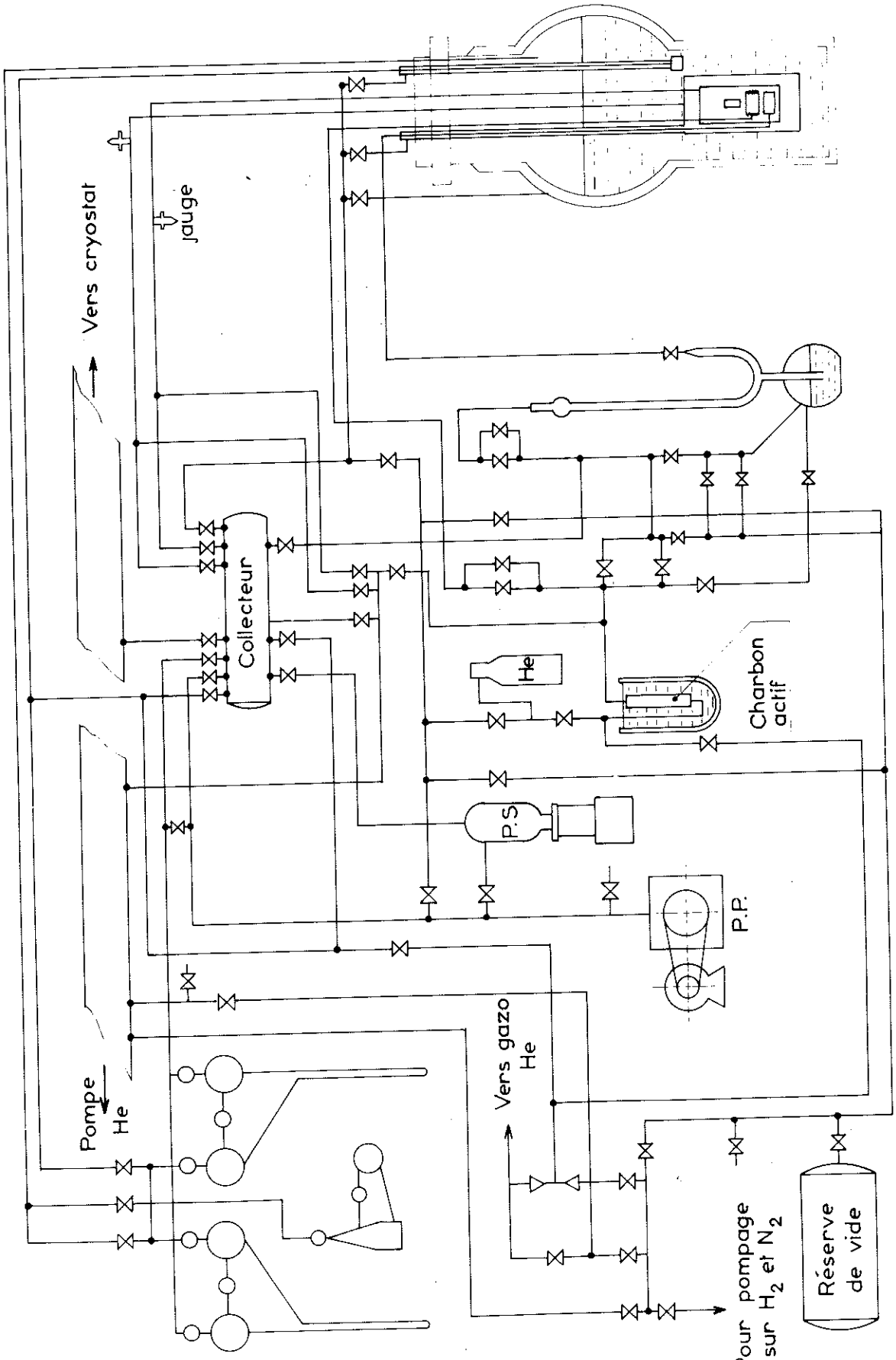


Fig: **5** Ensemble cryogénique

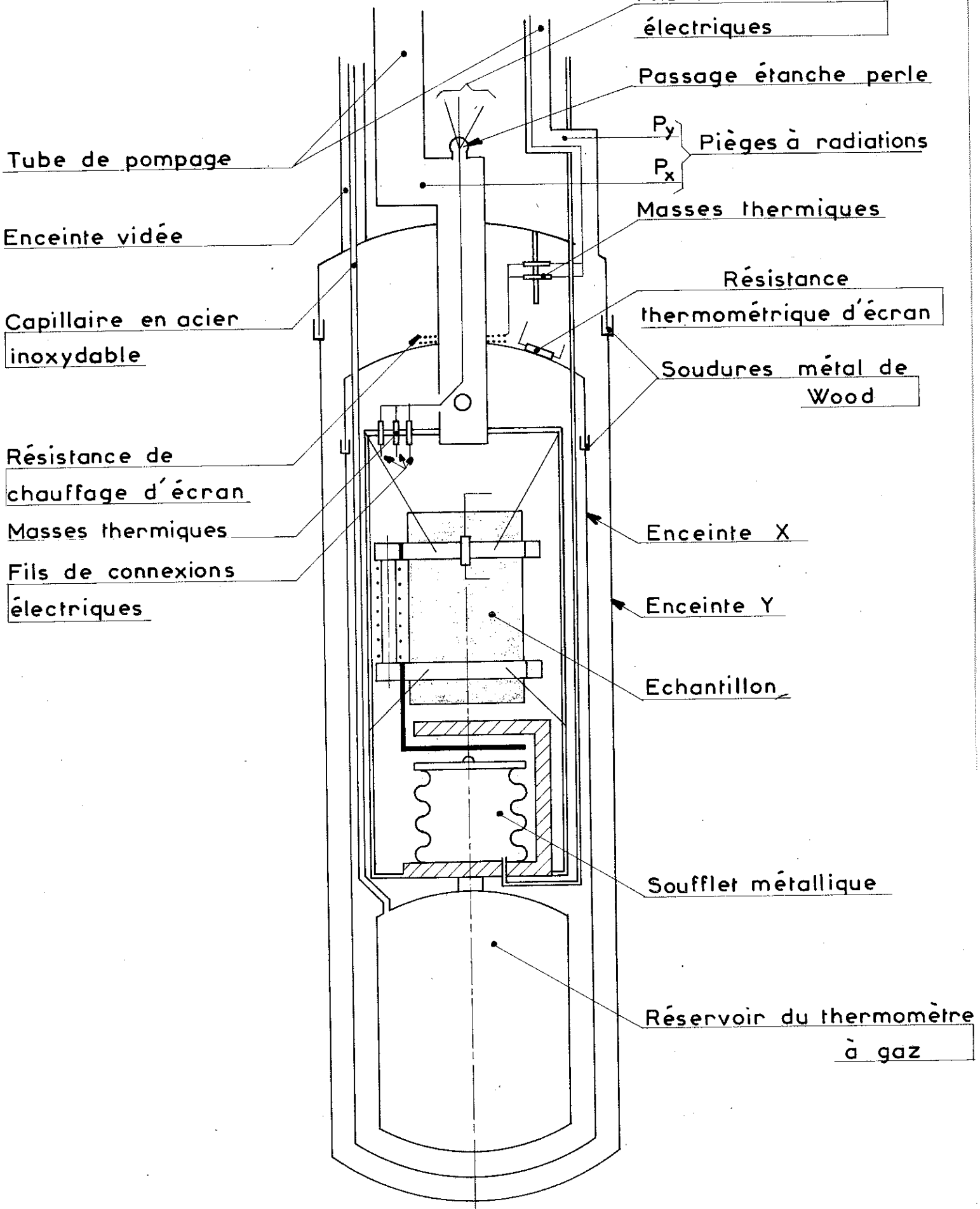


Figure 6 Schéma de principe du calorimètre

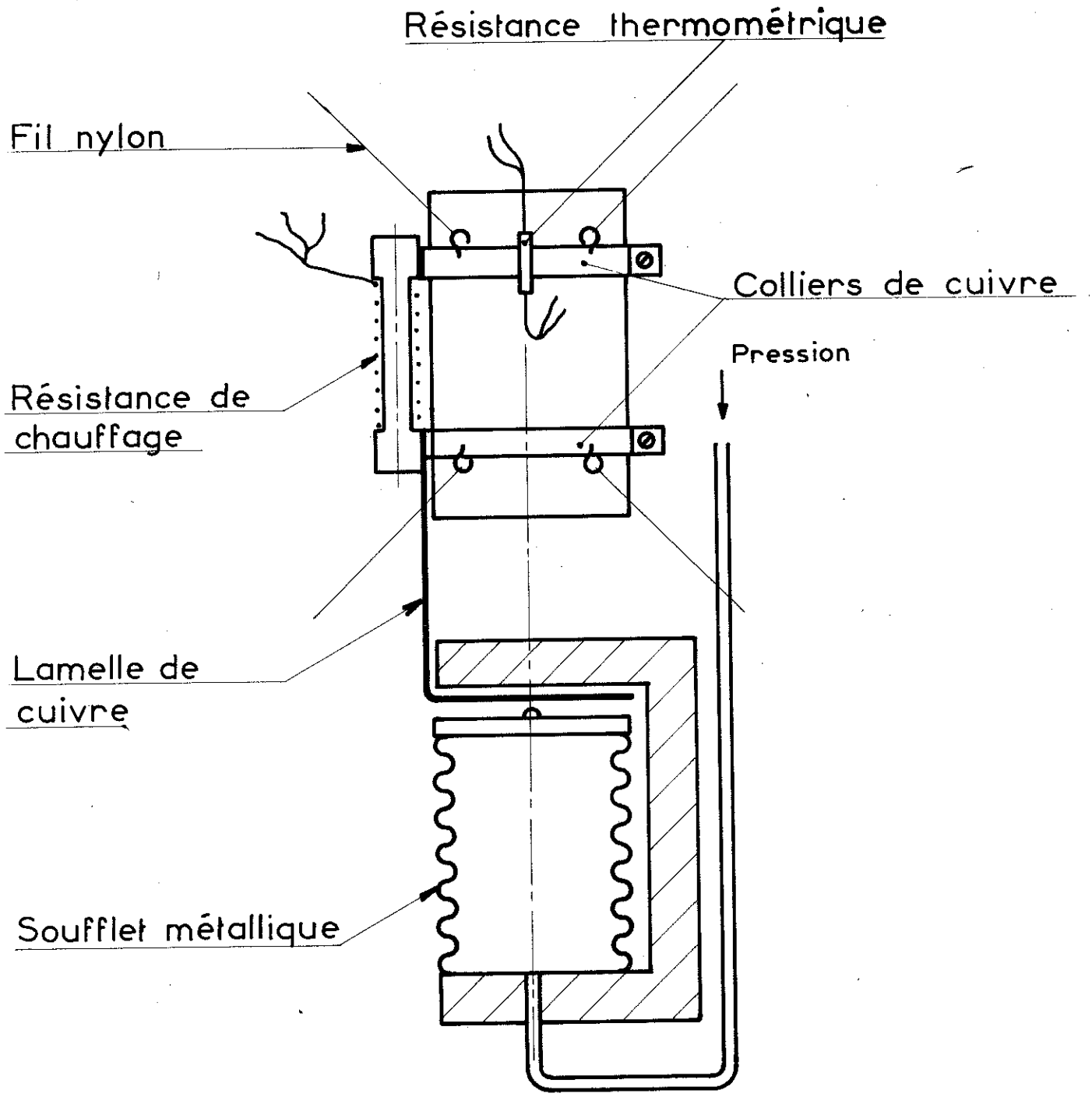


Figure 7 Groupe de mesure et contact mécanique

une énergie connue ΔW et on mesure ΔT qui en résulte.

La chaleur spécifique moyenne est calculée à la température $T + \frac{\Delta T}{2}$ par la formule $C(T_M) = \frac{\Delta W}{\Delta T}$.

Les échauffements ΔT sont mesurés à l'aide du thermomètre secondaire : Résistance de carbone entre 1,2 et 20°K, et Résistance de platine au dessus de 20°K.

- Mesure de ΔW :

L'énergie ΔW est fournie par le passage d'un courant Ich pendant un temps Δt dans une résistance de chauffage Rch. On a : $\Delta W = Rch\ I^2ch\ \Delta t$

La résistance Rch est en constantan et varie peu avec la température.

On mesure Ich en prenant la tension aux bornes d'une résistance étalon, et on mesure également la tension aux bornes de Rch à l'aide d'un potentiomètre A.O.I.P.

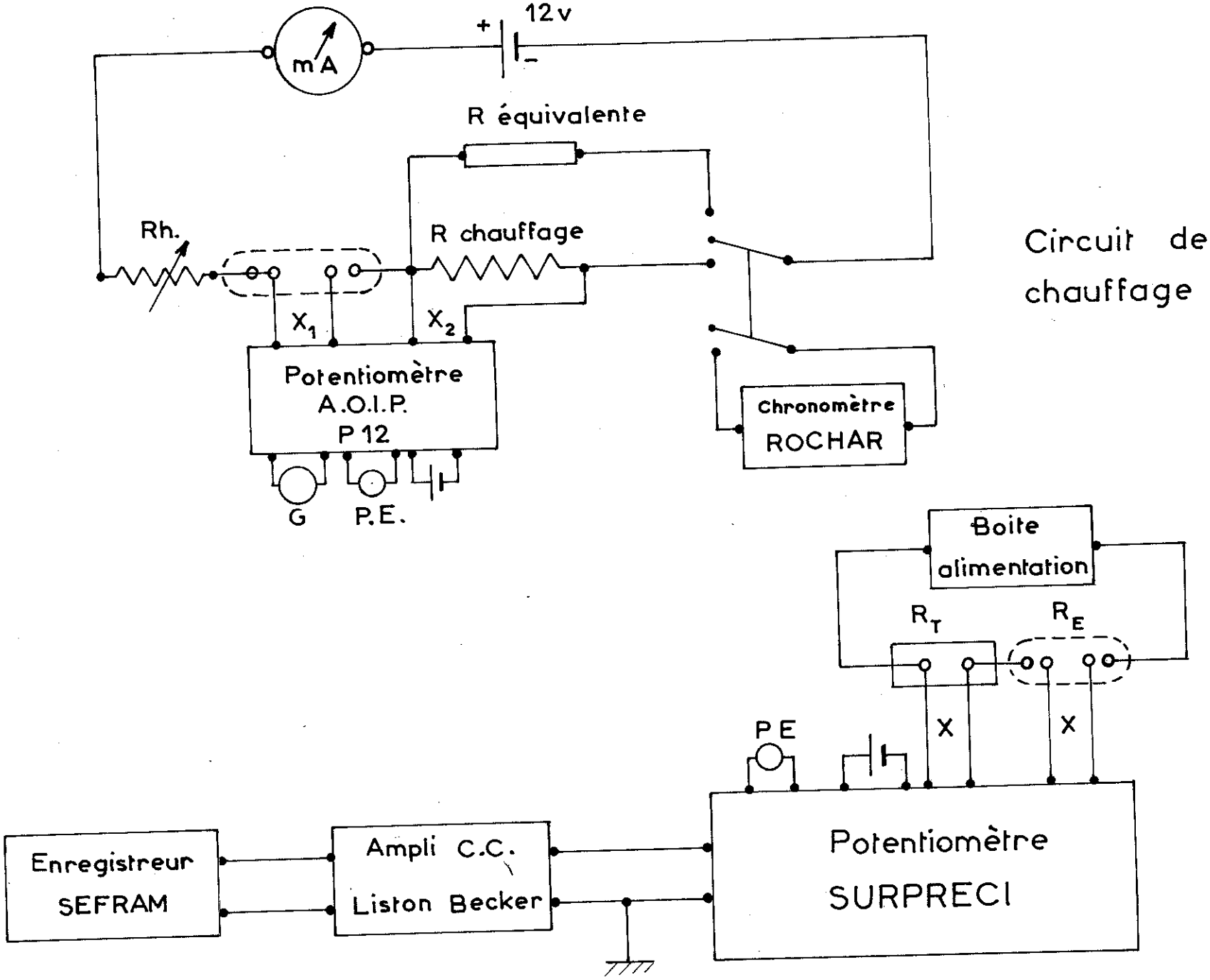
Δt est mesuré à l'aide d'un chronomètre électronique Rochar. Le schéma du circuit de mesure de ΔW est donné figure 8.

- Mesure de ΔT

L'écart de température ΔT est défini par $\Delta T = Tf - Ti$ avec T_i : Température de l'échantillon avant échauffement et T_F après échauffement, et on aura $Tm = \frac{Ti + TF}{2}$

Pour que l'on puisse admettre que C(T) varie linéairement dans l'intervale ΔT, il faut que cet écart ΔT soit faible, on prend en pratique : $\Delta T = \frac{3T_m}{100}$

La figure 8 représente le schéma du montage permettant la mesure ΔT.



Circuit de chauffage

Fig: 8 Circuit thermométrique

La boite d'alimentation fournit un courant IT qui ne varie pas avec la variation de la Résistance thermométrique RT.

Les mesures de la tension aux bornes de RT et de la résistance étalon sont faites à l'aide d'un potentiomètre "Surpreci A.O.I.P.".

Le déséquilibre du potentiomètre est envoyé à un amplificateur à courant continu "Liston Becker" dont la sortie est reliée à un enregistreur "Sefram".

Ce système nous permet :

- Soit de faire des mesures de zéro pour mesurer RT à une température fixe,
- soit d'enregistrer l'évolution de RT au voisinage d'un équilibre, ce qui nous donne la possibilité de mesurer des points de chaleurs spécifiques dont la courbe d'échauffement est donnée fig. 9.

Comme l'impédance du circuit varie assez rapidement à basse température, nous devons mesurer le gain avant et après échauffement, nous le faisons en mesurant la déflexion de l'enregistreur pour un déséquilibre donné. Nous obtenons ainsi

$$Ri = \frac{1}{IT}\left(\frac{Vo + \lambda i \quad Vi}{li}\right)$$ pour la résistance RT avant chauffage

et $$R_F = \frac{1}{IT}\left(\frac{Vo - \lambda f \quad VF}{l_F}\right)$$ après chauffage

avec Vo = Tension affichée sur le potentiomètre
li = Déflexion de l'enregistreur pour un déséquilibre Vi
l_F = " " " " " " VF
λi et λF = sont les longueurs mesurées entre les paliers (Vo) et la ligne de zéro au milieu de l'échauffement.

Le surchauffage du groupe de mesure que l'on remarque fin d'échauffement est dû à la grande capacité de nos

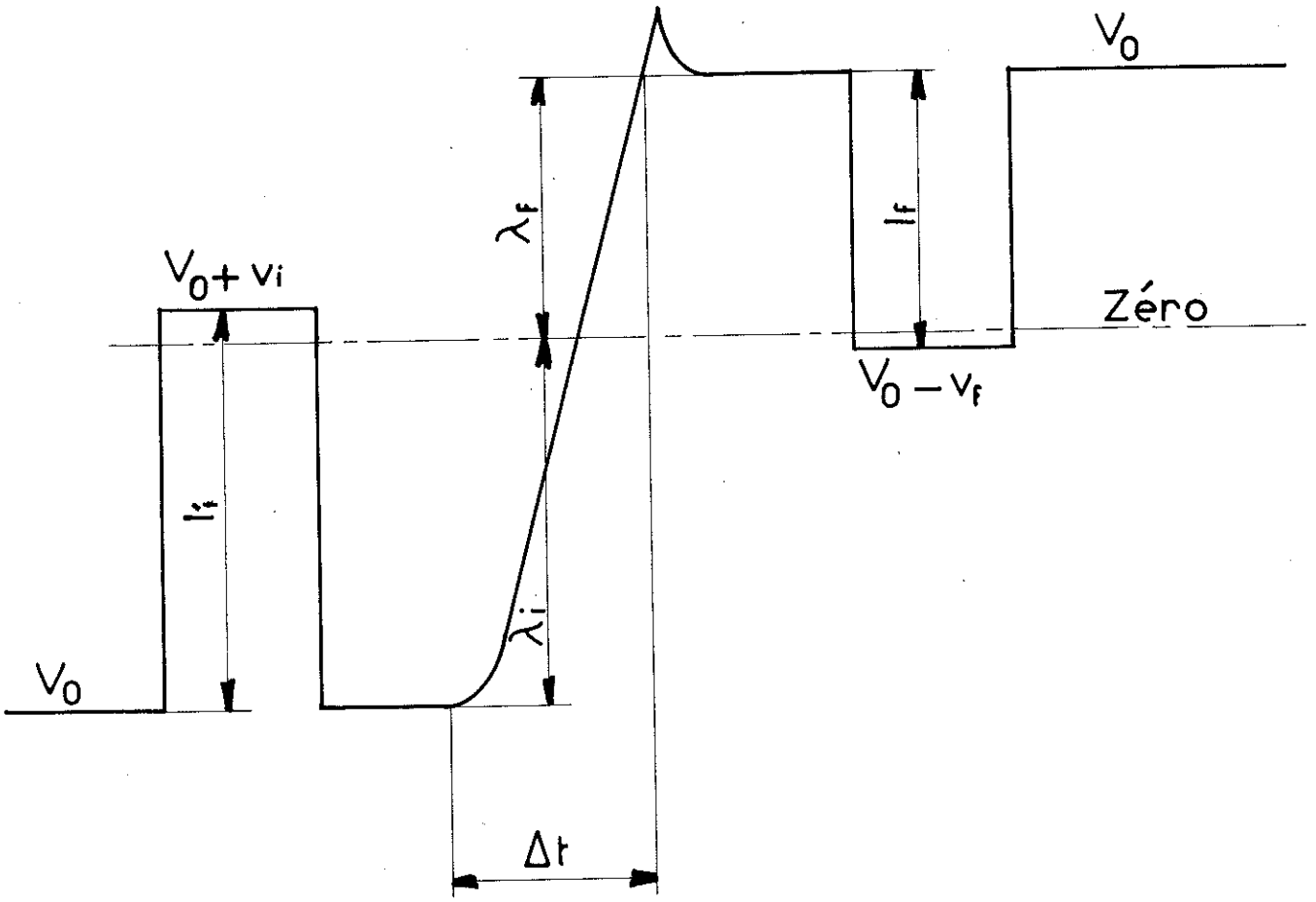


Fig: 9 Courbe d'échauffement

échantillons et à leurs faibles conductivités thermiques.

4 - MESURE DE LA TEMPERATURE

Pour exploiter les résultats d'une mesure de chaleur spécifique, il faut connaître une loi d'équivalence entre la résistance thermométrique RT et la Température. Pour ceci, il nous faut étalonner notre Résistance RT et nous distingons plusieurs régions 1,2°K à 4°K, 4°K à 20°K et au-dessus de 20°K.

- Etalonnage de 1,2°K à 4°K

Dans cette gamme nous déduisons la température de notre échantillon de la mesure de la tension de vapeur de l'hélium liquide.

Il est nécessaire, pour mesurer le couple RT, d'avoir une température stable. Pour obtenir cette stabilité nous régulons le bain d'hélium par une méthode classique utilisée dans le laboratoire et qui a été déjà décrite (15) (16). La pression est mesurée avec un cathétomètre, pour éliminer l'effet de la pression hydrostatique, la pression est prise à l'aide d'un bulbe à tension de vapeur qui se trouve sur le calorimètre. Au-dessous du point λ, la pression est mesurée directement sur le bain. La mesure de la Résistance se fait à l'aide du système électrique décrit dans le paragraphe précédent.

- Etalonnage au-dessus de 4°K

La mesure de la température se fait grâce à un thermomètre à gaz à volume constant.

La description et les calculs de ce thermomètre ont été faits en détail (15) nous ne les referons pas dans ce travail.

- Formule d'interpolation pour R(T)

Dans la gamme 1,2°K à 20°K nous utilisons une résistance de carbone Allen-Bradley de 68 Ω à 300°K, pour

laquelle nous utilisons deux formules d'interpolation.

* Entre 1 et 4°K nous avons :

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

Les 5 coefficients a, b, c, d, e, sont déterminés par une méthode de moindres carrés.

* Entre 4 et 20°K nous procédons en deux étapes :

- on calcule une température formelle :

$$\frac{1}{TF} = a \, \mathrm{Log}\, R + b + \frac{c}{\mathrm{Log}R}$$

et on représente les écarts par une loi du type :

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

Les coefficients a, b, c et $a_0 \ldots a_4$ sont calculés à partir des points d'étalonnage par une méthode de moindres carrés.

CHAPITRE III

RESULTATS

I TEMPERATURE DE DEBYE

Les composés dont nous avons mesuré la chaleur spécifique présentent pour la plupart à basse température une anomalie du type λ, caractérisant l'établissement d'un ordre antiferromagnétique de l'ion terre rare. La partie haute température de ces anomalies est représentée par une loi en $\frac{1}{T^2}$.

Sur plusieurs échantillons ($SmCrO_3$, $HoAlO_3$, $YbFeO_3$ et $HoFeO_3$) aucune anomalie du type λ n'a été observée. Par contre, nous avons observé des anomalies du type Schottky dont la partie haute température s'écrit également sous la forme $\frac{A}{T^2}$.

Les échantillons étant des isolants la chaleur spécifique électronique est nulle . La contribution du réseau peut s'écrire sous la forme βT^3 pour $T < \theta_D/10$, comme les températures de Debye de nos échantillons sont supérieures à 150°K, cette forme reste valable jusqu'à 15°K environ.

Pour $T < 15°K$ la chaleur spécifique peut s'écrire sous la forme

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

ou $$CT^2 = \beta T^5 + A$$

La courbe $CT^2 = f(T^5)$ doit être une droite de pente β et d'ordonnée à l'origine A, ce que nous avons vérifié entre 8° et 15° dans tous les échantillons étudiés (fig. 10). La température de Debye est déduite de la valeur de β :

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

d'où $$\theta_D^3 = \frac{12}{5} \pi^4 \frac{R}{\beta}$$

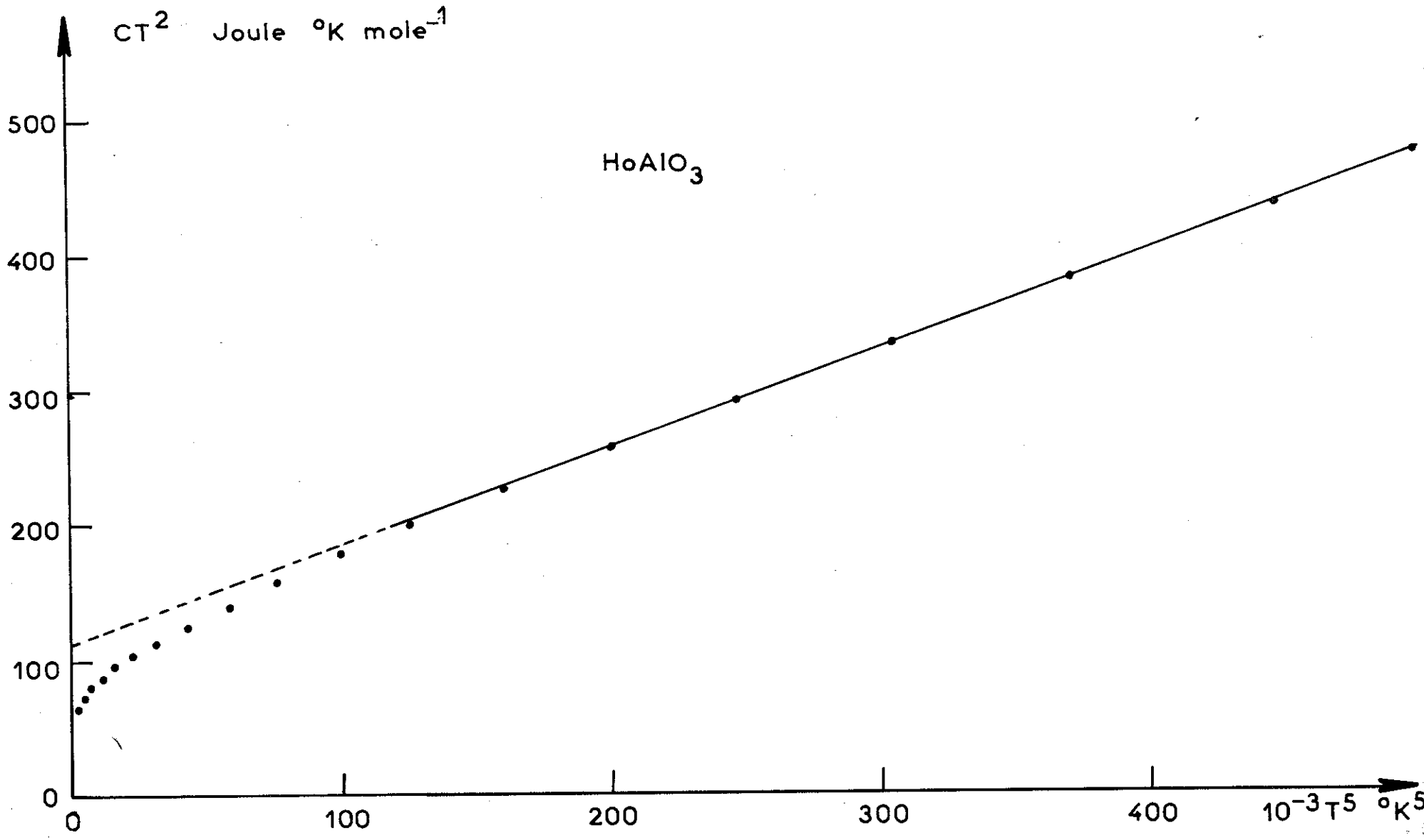


Fig 10 Courbe $CT^2 = F(T^5)$ pour $HoAlO_3$

Les températures de Debye obtenues sont rassemblées dans le tableau 3

	$DyAlO_3$	$HoAlO_3$	$SmCrO_3$	$GdCrO_3$	$DyCrO_3$	$GdFeO_3$	$TbFeO_3$	$DyFeO_3$	$HoFeO_3$	$ErFeO_3$	$YbFeO_3$
β millijoule °K^{-4} mole^{-1}	0,413	0,695	0,202	0,244	0,130	0,155	0,317	0,176	0,365	0,945	0,403
θ_D °K	168	141	212	238	246	232	183	222	175	128	169
A Joule °K mole^{-1}	28	112	105	60	30	48	36	36	130	32	71

Nous avons essayé d'évaluer l'erreur commise sur la détermination de θ_D ; elle est de l'ordre de 3 % soit $\pm$ 5 à 7°K d'erreur absolue suivant les échantillons. L'erreur sur A est de l'ordre de 4 %.

Les températues de Debye sont plus faibles dans les aluminates que dans les ferrites et les chromites. Les aluminates ont une maille plus petite que les ferrites et chromites et leur structure cristalline est moins déformée (effectivement les forces dipolaires y sont moins importantes, elles seraient nulles si les paramètres x et y de la terre rare étaient nuls). Il est donc vraisemblable que cette différence entre les températures de Debye n'est pas un simple effet de masse.

II ANOMALIES DE TYPE SCHOTTKY

Nous avons observé des anomalies de Schottky sur quatre échantillons : $HoFeO_3$, $HoAlO_3$ (fig. 11) $SmCrO_3$ (fig. 12) et $YbFeO_3$ (fig. 18). Nous donnons tableau 4 les résultats obtenus pour ces échantillons.

Nous avons pu isoler la chaleur spécifique Cs due à l'anomalie de Schottky puisque nous avons déterminé dans le chapitre précédent la contribution du réseau qui est de la forme βT^3.

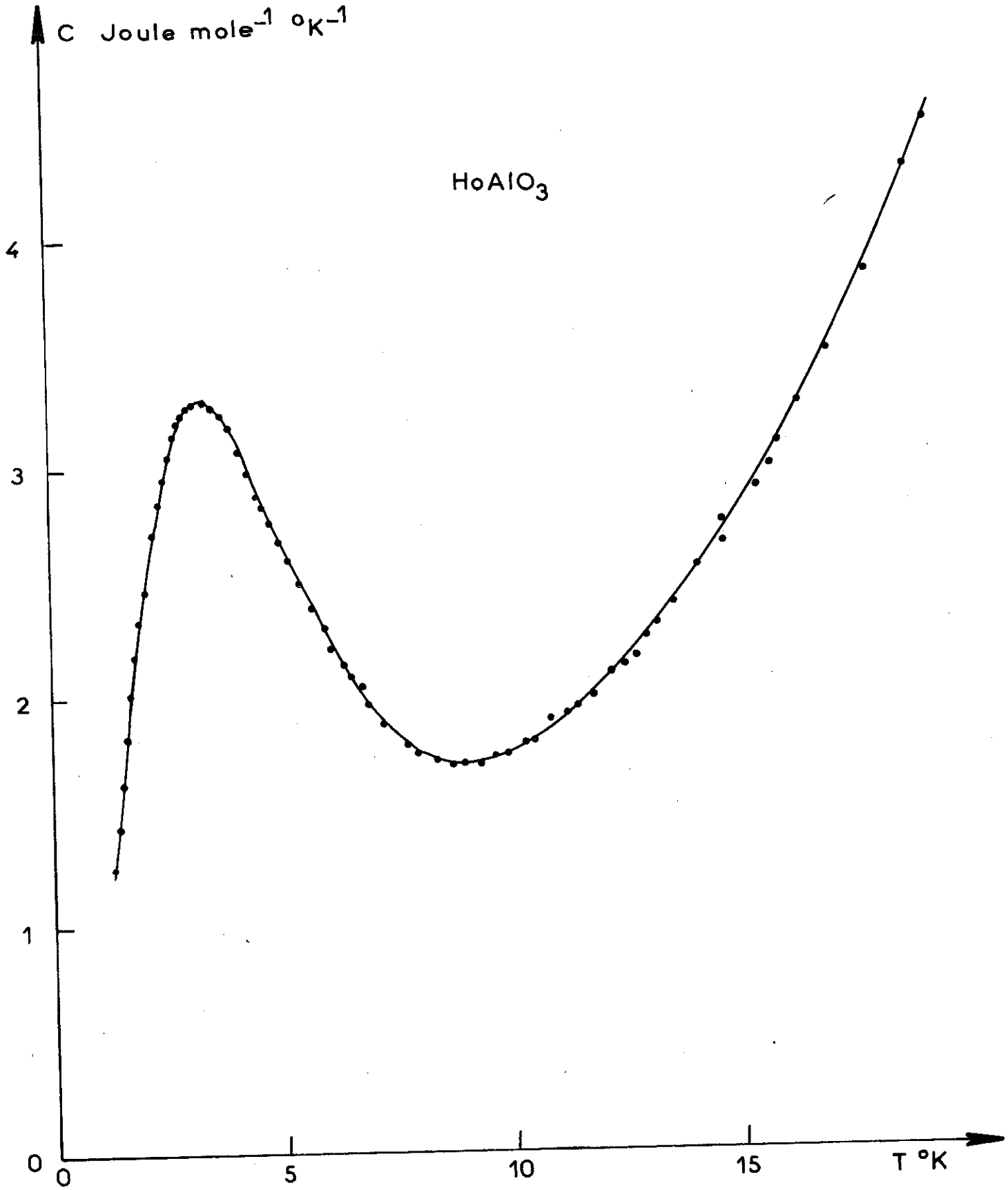


Fig 11 Chaleur spécifique de $HoAlO_3$

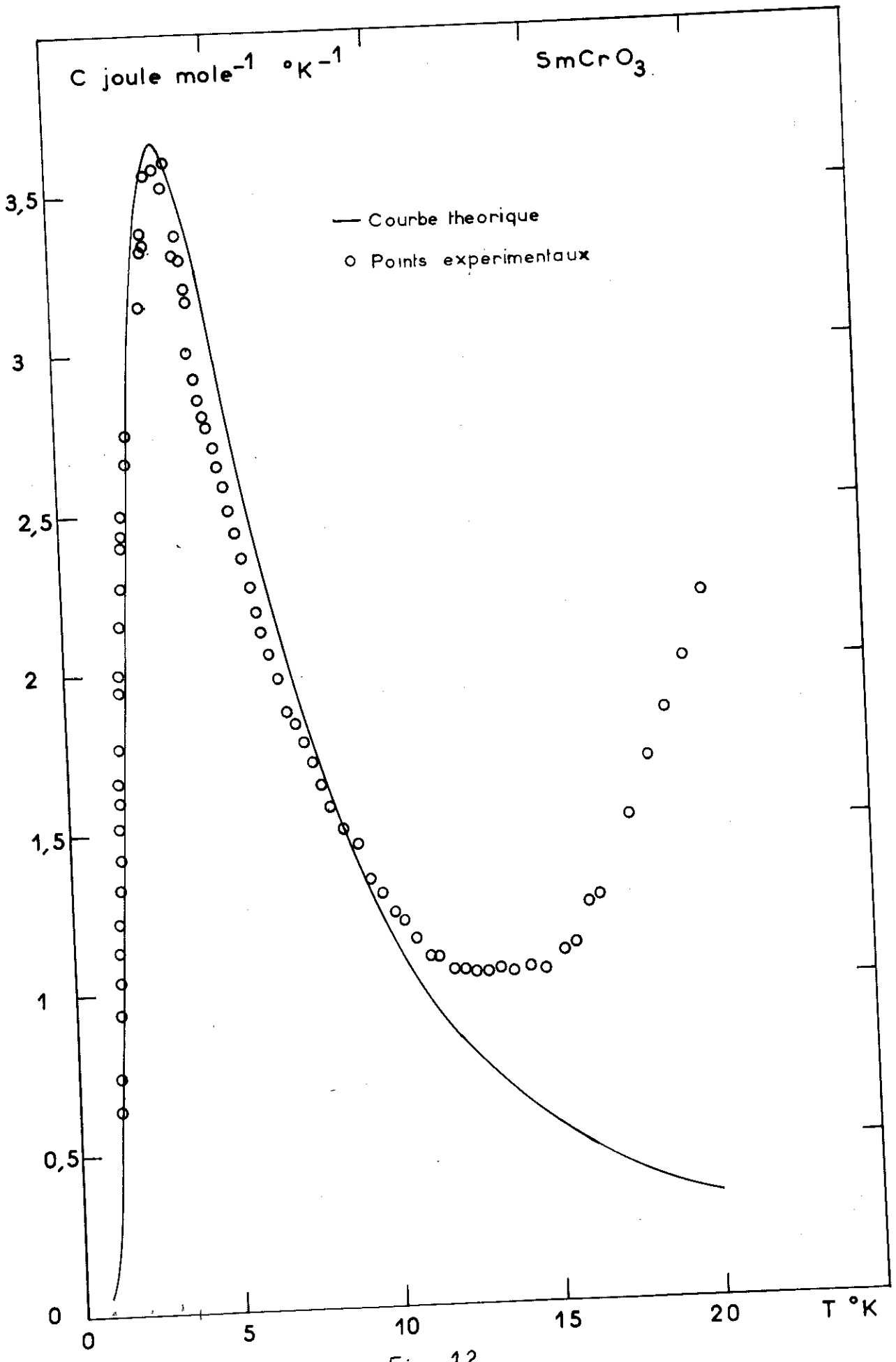

C joule mole^{-1} °K^{-1}
$SmCrO_3$
Courbe theorique
Points experimentaux
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
0
5
10
15
20
T °K

Fig 12

Tableau 4

	$HoAlO_3$ (19)	$HoFeO_3$ (21)	$SmCuO_3$ (20)	$YbFeO_3$ (21)
TM °K	3,3	3,4	3,5	4,4
CM Joule $mole^{-1} \cdot K^{-1}$	3.32	3.21	3.6	3.2
A Joule °K $mole^{-1}$	112	130	105	71
S/R	0.68	0.69	0.65	0.5

L'entropie est de la forme : $S(T) = \int_0^T \frac{C(T)}{T} dT$; nous avons tracé la courbe $\frac{C_S}{T} = f(T)$ dont la surface donne la valeur de l'entropie S/R, voisine de $Log\,2 = 0,693$ valeur théorique de l'entropie d'une anomalie à deux niveaux non dégénérés ou ayant le même degré de dégénérescence.

Pour $YbFeO_3$ nous avons $\frac{S}{R} = 0,5$. Cette différence peut être due aux erreurs faites lors de la séparation des contributions relatives à l'anomalie de Schottky et à celle produite par une deuxième anomalie dont le maximum est à 7°K, ces deux anomalies sont très voisines et se chevauchent. Donc, nous pouvons conclure que nous avons à faire à des anomalies de Schottky à deux niveaux dont la contribution à la chaleur spécifique peut s'écrire sous la forme :

$$CS = \frac{N\varepsilon^2}{kT^2} \cdot \frac{g_0}{g_1} \cdot \frac{\exp(\varepsilon/kT)}{\left[1 + \frac{g_0}{g_1} \cdot \exp(\varepsilon/kT)\right]^2}$$

dans laquelle : - ε représente l'énergie qui séprare les 2 niveaux.

- go et gl étant les facteurs de dégénérescence des niveaux d'énergie, l'indice 1 s'appliquant au niveau excité.

Nous allons maintenant analyser les différentes parties de cette expression :

a - Analyse de la partie Basse Température

A basse température, nous avons : $\varepsilon \gg kt$ avec $\varepsilon = k\Delta$ où Δ représente en température l'écart entre les deux niveaux. La chaleur spécifique peut alors s'écrire :

$$Cs = R \frac{g_0}{g_1} \cdot \left(\frac{\Delta}{T}\right)^2 e^{-\Delta/T}$$

Si nous calculons Log $Cs\ T^2$, nous obtenons :

$$\text{Log } CsT^2 = -\frac{\Delta}{T} + \text{Log}\left(R \frac{g_1}{g_0} \Delta^2\right) = -\frac{\Delta}{T} + cte$$

Pour nos échantillons nous avons porté $\text{Log} CT^2 = f(\frac{1}{T})$ entre 1,3 et 2,5°K nous avons obtenus des droites dont la pente nous a fourni Δ. Nous donnons fig. 13 la droite obtenue pour $HoAlO_3$.

b - Analyse de la partie Haute Température

Dans cette partie haute température nous avons $kT \gg \varepsilon$ ce qui donne l'expression suivante pour la chaleur spécifique.

$$Cs = R\left(\frac{go\ gl}{(go+gl)}\right)^2 \left(\frac{\Delta}{T}\right)^2 = \frac{A}{T^2}$$

avec $A = \frac{R\ go\ gl}{(go+gl)^2} \cdot \Delta^2$ 2, le coefficient A a été déterminé à partir de la droite $CT^2 = f(T^5)$ donc nous pouvons déterminer Δ à partir de la valeur de A :

$\Delta = 2\sqrt{\frac{A}{R}}$ pour des niveaux non dégénérés ou de même dégénérescence.

c - Maximum de chaleur spécifique

La chaleur spécifique due à une anomalie de Schottky est maximum pour une température Tm définie par :

$$\frac{g_0}{g_1} \exp(\Delta/Tm) = \frac{\Delta/Tm + 2}{\Delta/Tm - 2}$$

et ce maximum vaut :

$$C_{smx} = \frac{R}{4}\left[\left(\frac{\Delta}{Tm}\right)^2 - 4\right]$$

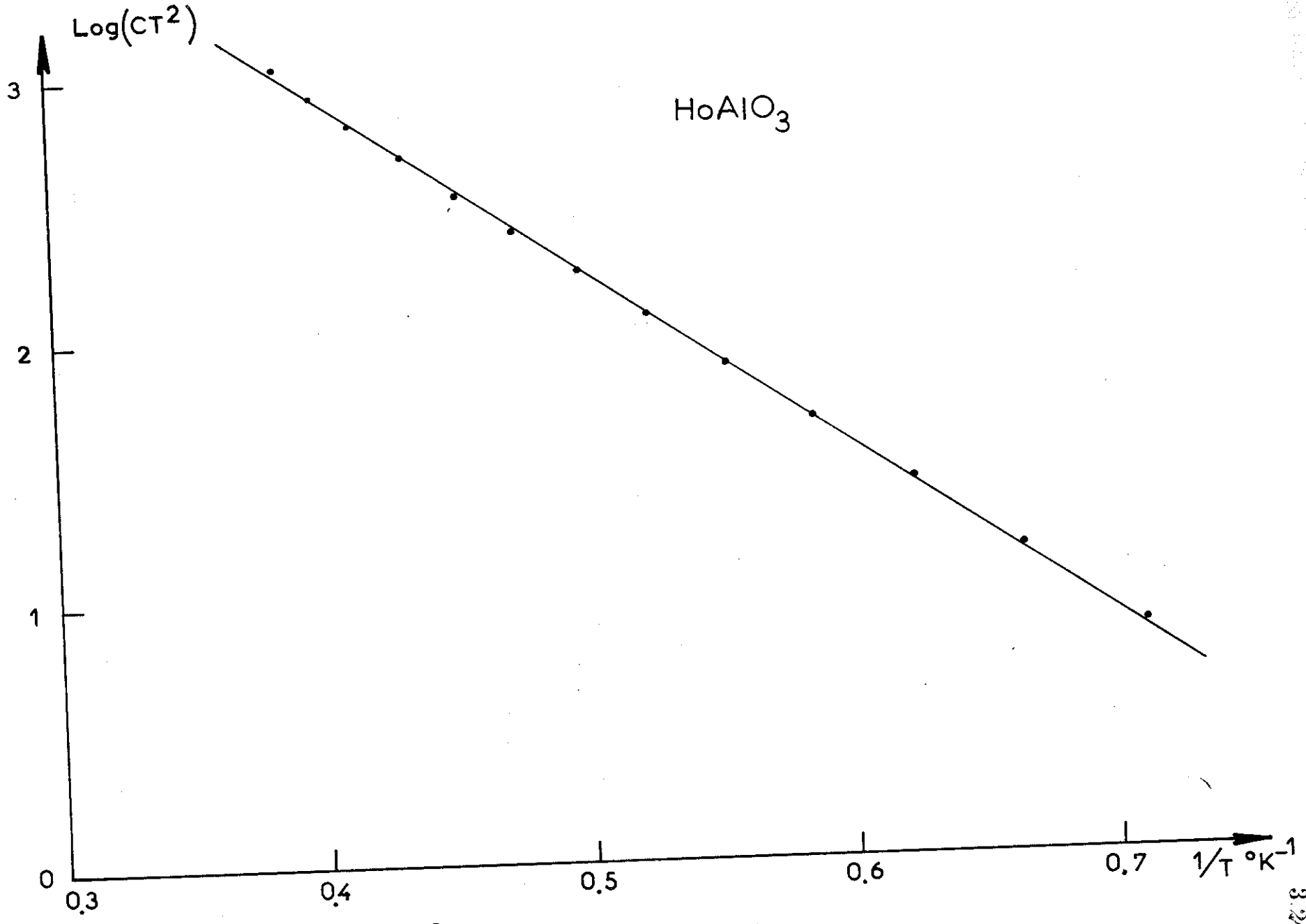


Fig 13 Courbe $Log(CT^2) = F(1/T)$ pour $HoAlO_3$

Connaissant Tm et Cmx obtenus expérimentalement nous pouvons déterminer Δ soit :

$$\Delta = 2\,Tm\sqrt{\frac{Csmx}{R} + 1}$$

Nous venons de voir que nous avons trois moyens d'obtenir la valeur de l'écart en température des deux niveaux. Dans le tableau 5 nous récapitulons les résultats obtenus pour nos différents échantillons.

Nous avons calculé les courbes théoriques correspondants à une anomalie de Schottky à deux niveaux séparés par des énergies Δ, ces courbes calculées ont été comparées aux courbes expérimentales et nous avons remarqué que, par exemple pour $SmCrO_3$, c'était la courbe théorique avec $\Delta_1 = 8°K$ qui se superposait le mieux avec la courbe expérimentale, par une méthode visuelle. Les valeurs de Δ obtenues par ces différentes méthodes sont valables avec une approximation d'environ $\pm$ 0,5°K.

Tableau 5

	$HoAlO_3$	$HoFeO_3$	$SmCrO_3$	$YbFeO_3$
Δ°K (B.T.)	6,7	6,5	7,5	10,25
Δ°K (H.T.)	7,4	8,15	7,1	6
Δ°K (Maxi.)	7,8	8	8,2	10,35
Δ_1 °K	8	8	8	10

Nous discuterons au dernier chapitre l'origine de ces anomalies de type Schottky.

III ANOMALIES DE TYPE λ

L'ordre du sous-réseau de terre-rare se traduit au

point de vue thermique par une anomalie de chaleur spécifique du type λ .

L'ordre du métal de transition n'a pu être étudié dans ce travail, les températures de Néel θN_1 se trouvant en dehors de la gamme de température de notre appareil.

a - Aluminates et cobaltites de terres rares

Dans le tableau 6, nous résumons les températures θN_2 obtenues, ainsi que celles trouvées par Cooke et ses collaborateurs (17).

	$TbAlO_3$ (19)	$TbAlO_3$*	$TbCoO_3$ (19)	Fig.14 $DyAlO_3$ (19)	$DyAlO_3$*	$GdAlO_3$*	Ising S.c.S.=$\frac{1}{2}$ (18)	Heisemberg S.c.S.=$\frac{1}{2}$ (18)
$T_N = \theta_{N_2}$ °K	3.95	3.95	3.35	3.45	3.52	3.69		
$\frac{S(\infty) - S(o)}{R}$	0.62I		0.681	0.60			0.693	0.693
$\frac{S(T_N)}{R}$	0.296		0.434	0.428			0.560	0.428
$\frac{S(\infty) - S(T_N)}{R}$	0.325	0.2II	0.247	0.I72	0.I72	0.3I5	0.I33	0.265
$\frac{E(\infty) - E(o)}{R\,T_N}$	0.6I5	0.887	0.840	0.569	0.805	I.543	0.665	0.894
$\frac{E(T_N) - E(o)}{R\,T_N}$	0.230	0.40I	0.350	0.278	0.497	I.049	0.447	0.299
$\frac{E(\infty) - E(T_N)}{R\,T_N}$	0.385	0.486	0.490	0.29I	0.308	0.494	0.2I8	0.595

*Echantillons mesurés par A.H. Cooke et ses collaborateurs.

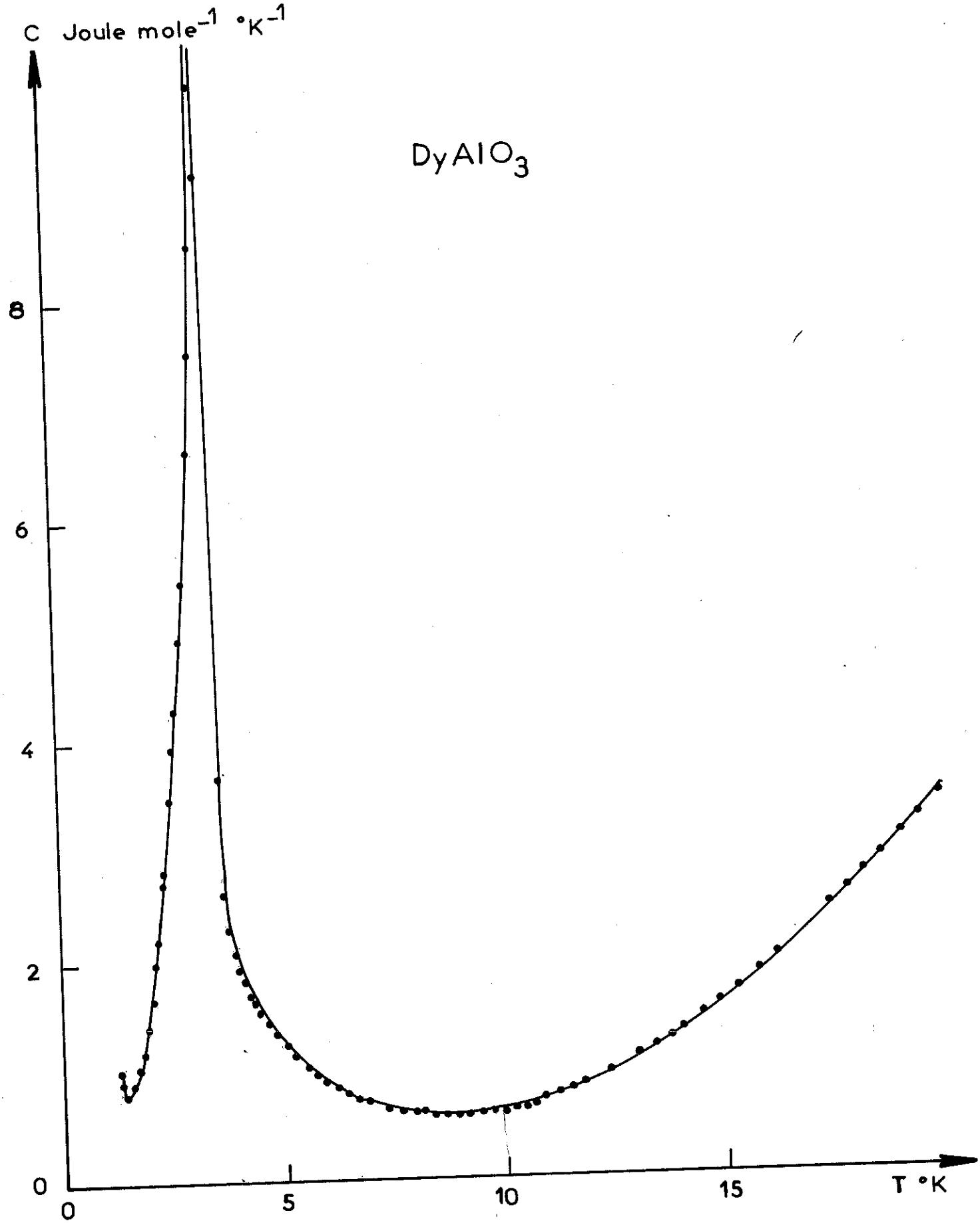


Fig 14 Chaleur spécifique de $DyAlO_3$

L'énergie magnétique a été estimée en mesurant l'aire de la courbe c = f(T) mais il est très difficile de comparer nos résultats aux calculs thermodynamiques de Domb (18). La faible symétrie du réseau et du site de terre rare rend cette comparaison très difficile.

Les résultats obtenus par Cooke ne donnent pas non plus des résultats qui permettent de décider entre les modèles d'Ising ou d'Heisemberg. Par ailleurs les mesures de Cooke sont faites sur des monocristaux préparés par la méthode du flux, du plomb et du bismuth peuvent prendre la place de la terre rare et modifier beaucoup les propriétés des Pérovskites. Ceci peut expliquer les différences entre nos mesures et celles de Cooke.

L'aire de la courbe $\frac{C}{T} = f(T)$ permet de trouver l'entropie magnétique qui pour les trois échantillons est voisine de R Log 2.

Pour Dy Al O_3 une remontée de chaleur spécifique a été observée (fig. 14) à basse température, elle semble due au couplage hyperfin. Cette hypothèse sera vérifiée par une mesure de chaleur spécifique à plus basse température, mais elle n'a pas pu être réalisée avant la fin de ce compte rendu.

b - <u>Chromites de terres rares</u>

Deux composés de chromites de terres rares ont été mesurés, nous donnons les résultats obtenus dans le tableau 7.

	Dy Cr O_3 (19) Fig.15	Gd Cr O_3 (10)
$T_N = \theta_{N_2}$ °K	2,05	2.5
$\frac{S(\infty) - S(0)}{R}$	0.63	I.II
$\frac{S(T_N)}{R}$	0.308	0.56
$\frac{S(\infty) - S(T_N)}{R}$	0.322	0.55
$\frac{E(\infty) - E(0)}{R T_N}$	0.905	I.47
$\frac{E(T_N) - E(0)}{R T_N}$	0.204	0.4I
$\frac{E(\infty) - E(T_N)}{R T_N}$	0.701	I.06

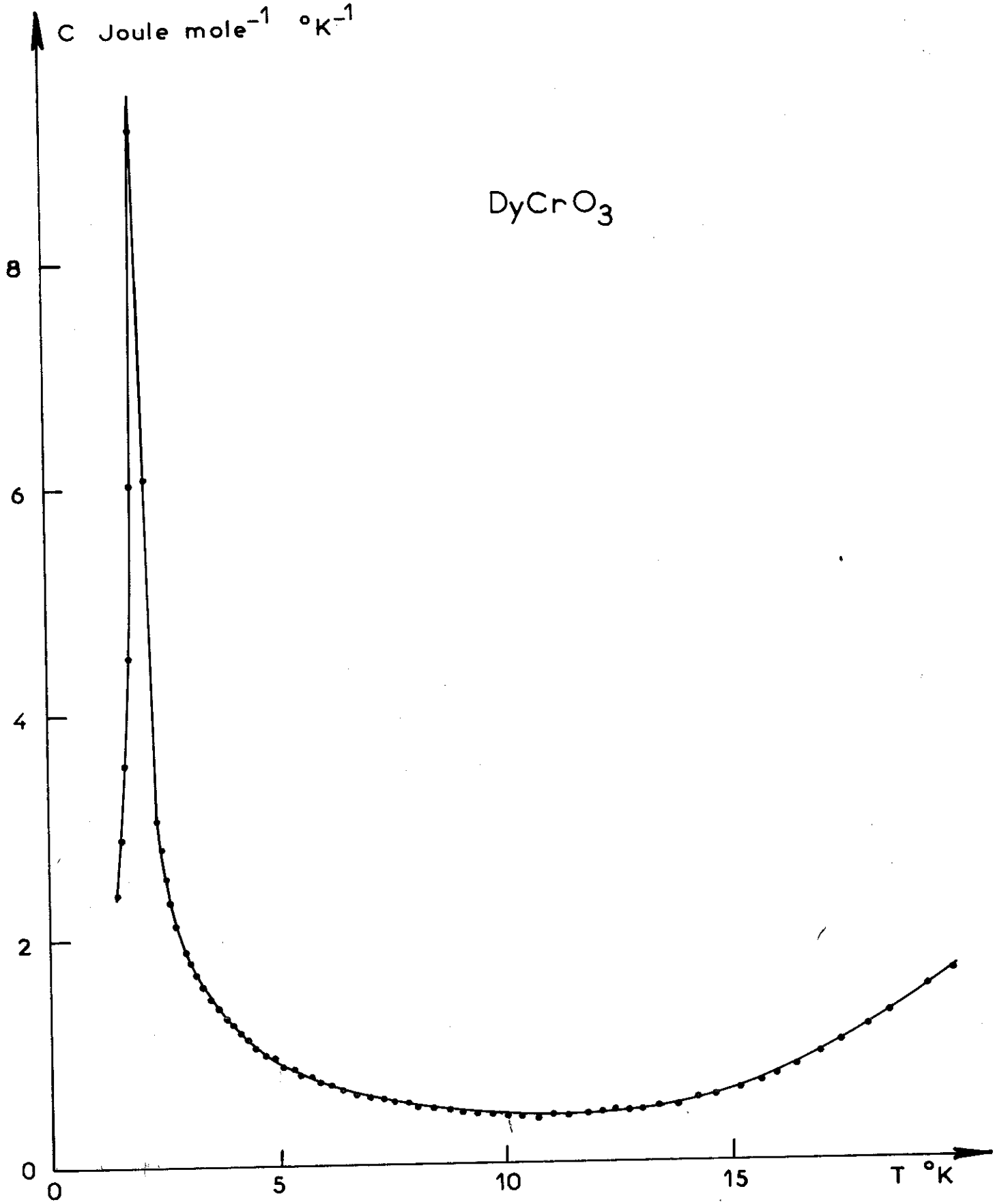


Fig 15 Chaleur spécifique de $DyCrO_3$

Pour Dy Cr O_3 la valeur de l'entropie vaut R Log 2 comme pour Dy Al O_3, mais pour Gd Cr O_3 la valeur de $\frac{S}{R}$ = 1,11 est beaucoup plus faible que la valeur théorique Log 8 = Log (2S+1)

Le gadolinium étant dans un état S, le champ cristallin n'a aucun effet donc l'entropie théorique vaut : S = R Log(2S+1) = R Log 8. Cette différence est peut être due à l'extrapolation de la partie basse température, dans cette zone le terme $\frac{C}{T}$ peut être important. Dans le cas de Gd Al O_3, Cooke a bien trouvé la valeur R Log 8, en tenant compte que sur la partie basse température du pic λ il a remarqué une bosse, qui n'a pas été expliquée, qui donne une grande contribution à l'entropie.

c - Ferrites de terres rares

Les résultats analogues à ceux obtenus dans les chromites sont groupés dans le tableau 8.

Tableau 8

	Dy Fe O_3 (19)	Tb Fe O_3 (19) Fig. 17	Gd Fe O_3 (19) Fig. 16	Er Fe O_3 (21)
$T_N = \Theta_{N_2}$ °K	3.7	3.2	2.I5	3.9
$\frac{S(\infty) - S(o)}{R}$	0.65	0.65	I.55	0.65
$\frac{S(T_N)}{R}$	0.420	0.5I2	0.90	0.46
$\frac{S(\infty) - S(T_N)}{R}$	0.230	0.I38	0.65	0.I9
$\frac{E(\infty) - E(o)}{R T_N}$	0.720	0.600	I.8I	0.630
$\frac{E(T_N) - E(o)}{R T_N}$	0.303	0.32I	0.62	0.320
$\frac{E(\infty) - E(T_N)}{R T_N}$	0.4I7	0.279	I.I9	0.3I0

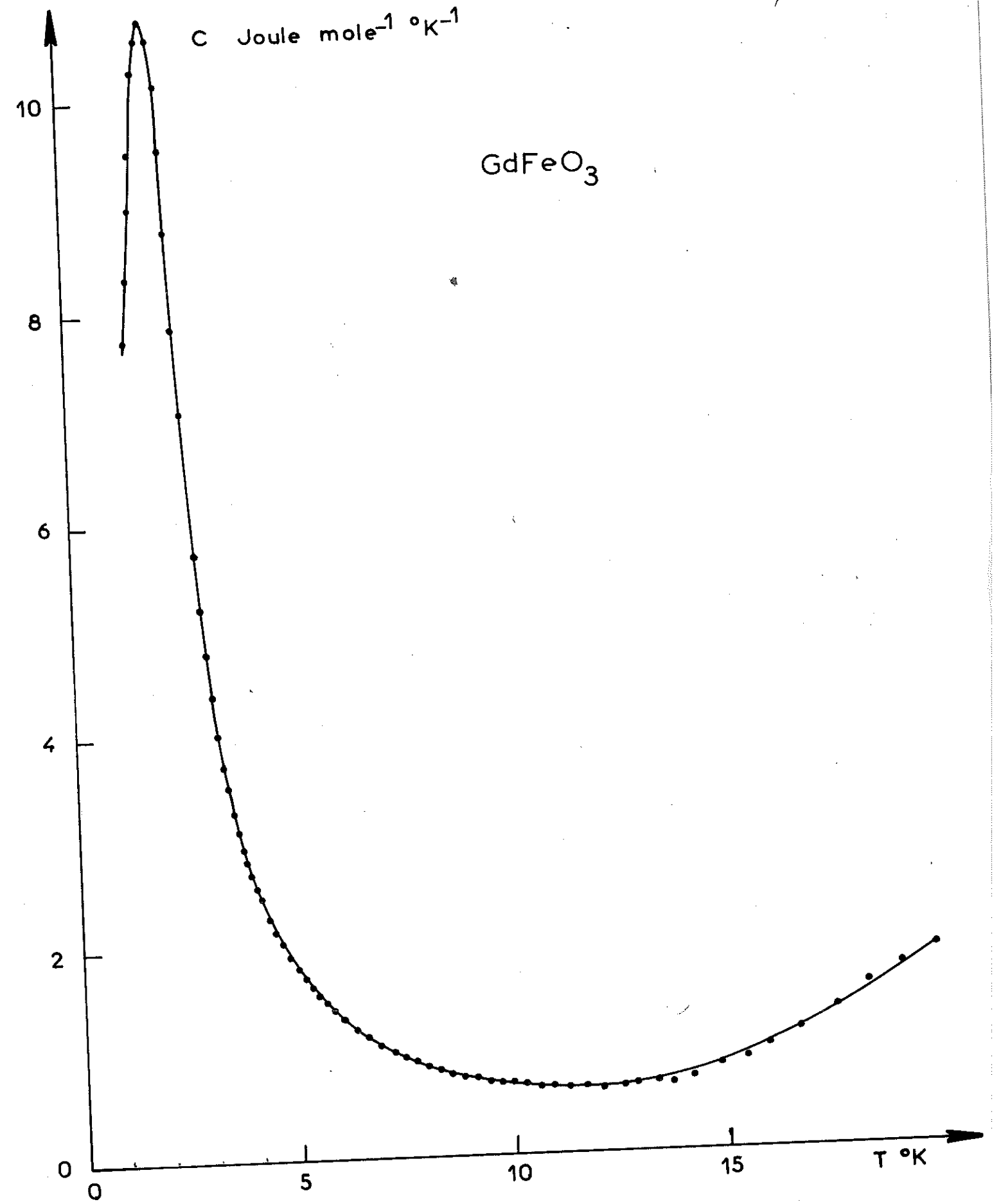


Fig 16 Chaleur spécifique de $GdFeO_3$

Dans ce chapitre nous bornons à donner les résultats que nous essayerons d'interpréter dans le dernier chapitre.

Dy Fe O_3 a été mesuré par Berton (22) nous avons essayé d'exploiter ses résultats. Aucune anomalie du type λ n'est observée dans Ho Fe O_3, bien que Koehler et collaborateurs (12) aient trouvé une température de Néel de 6,5°K pour l'ordre Fx Cy de l'holmium. Cet ordre FxCy n'est pas coopératif, il sera interprété dans le dernier chapitre.

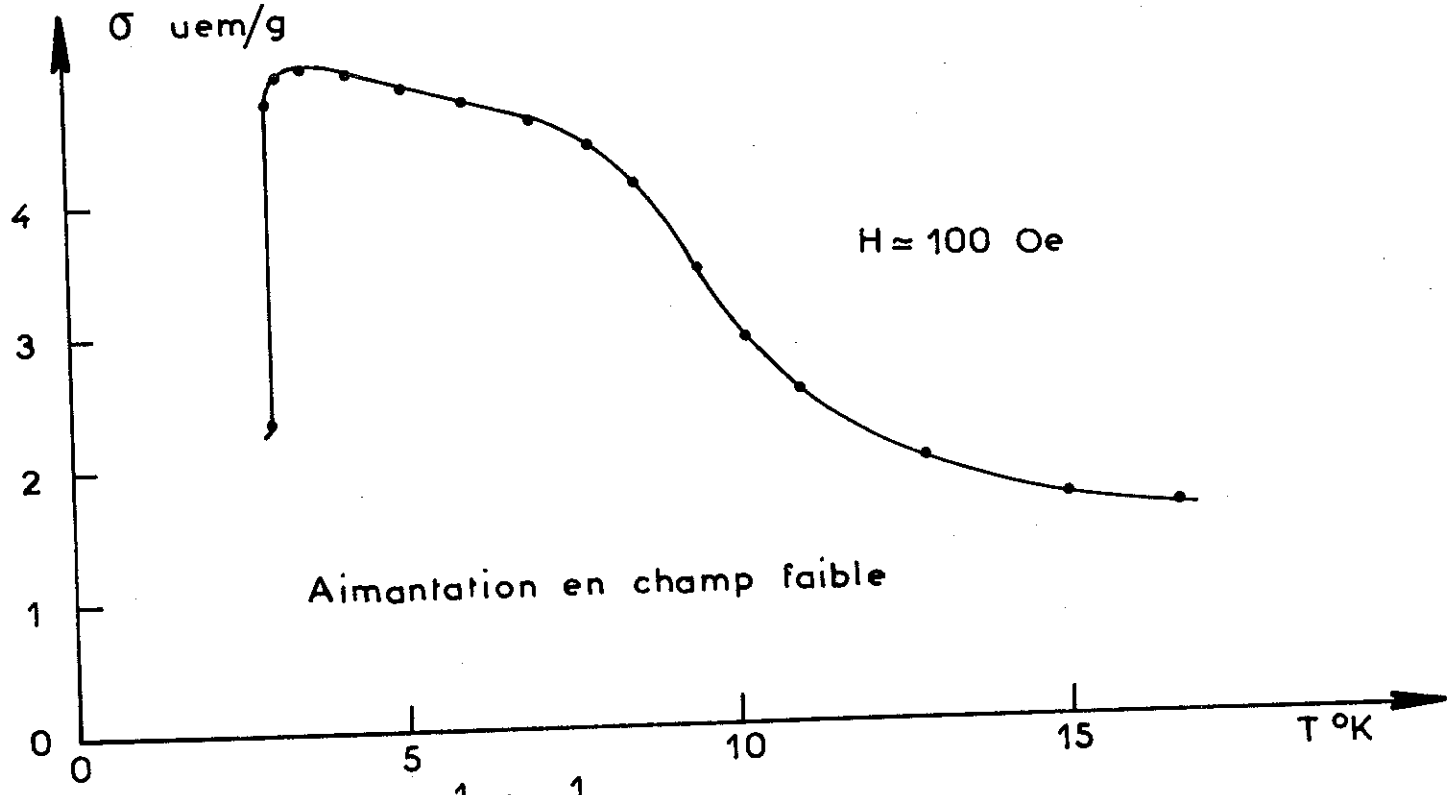
IV ANOMALIES "DE ROTATION"

Dans Tb Fe O_3 (fig. 17) et Yb Fe O_3 (fig. 18) des anomalies de chaleur spécifique sont observées vers 7°K. Leurs propriétés thermiques sont résumées dans le tableau 9.

Tableau 9

	Tb Fe O_3	Yb Fe O_3
θN_3 °K	6.3	7
C_{Mx} Joule °K-1 mole-1	I.72	5.2
E Joule mole-1	I.II2	9.I8
S Joule mole-1 °K-1	I.72	I.33
$E/R\theta_{N3}$	0.02I2	0.I57
$S_{..}/R$	0.0207	0.I6

Nous montrerons au prochain chapitre que ces anomalies sont dues à une rotation de l'aimantation du sous-réseau de fer.



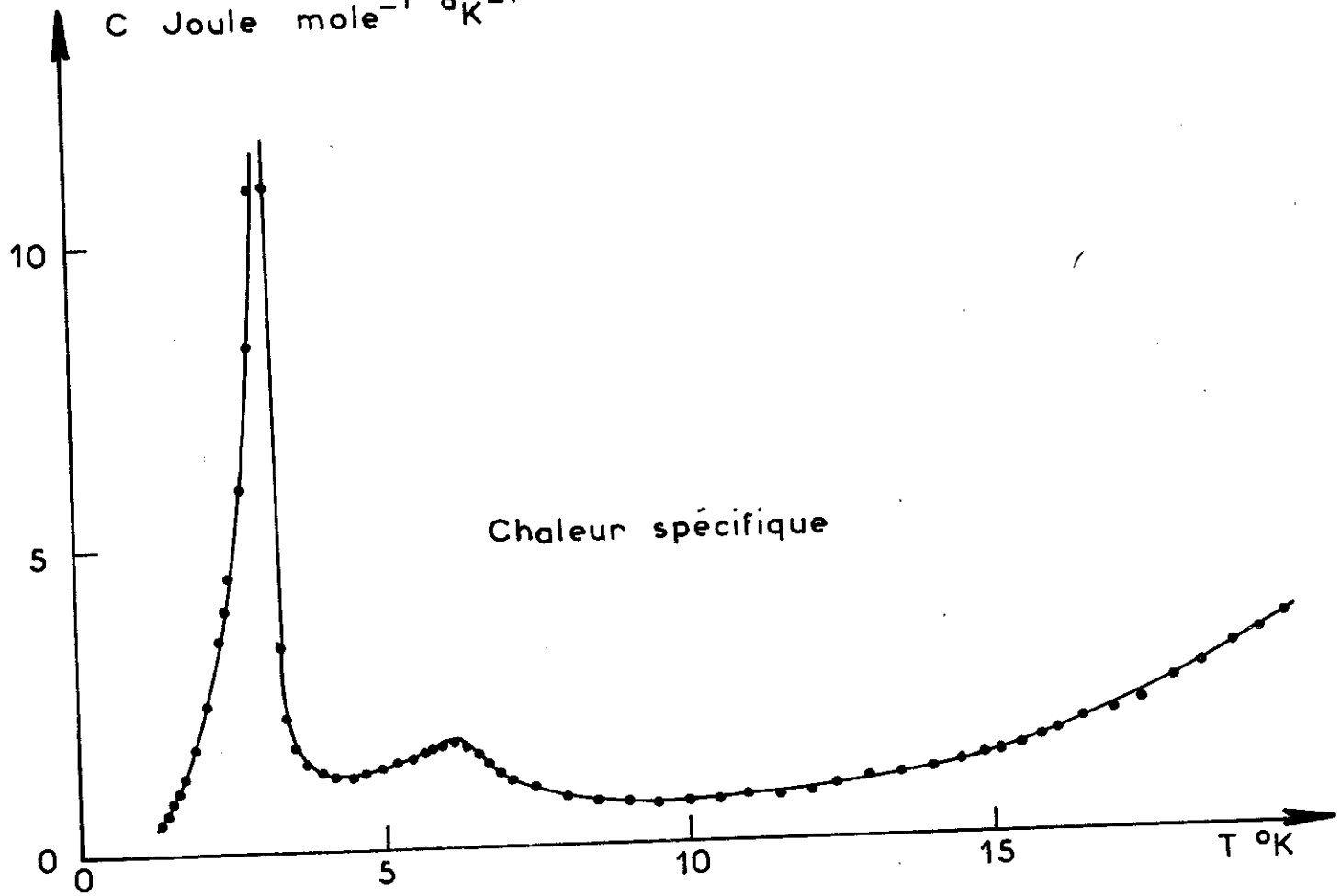
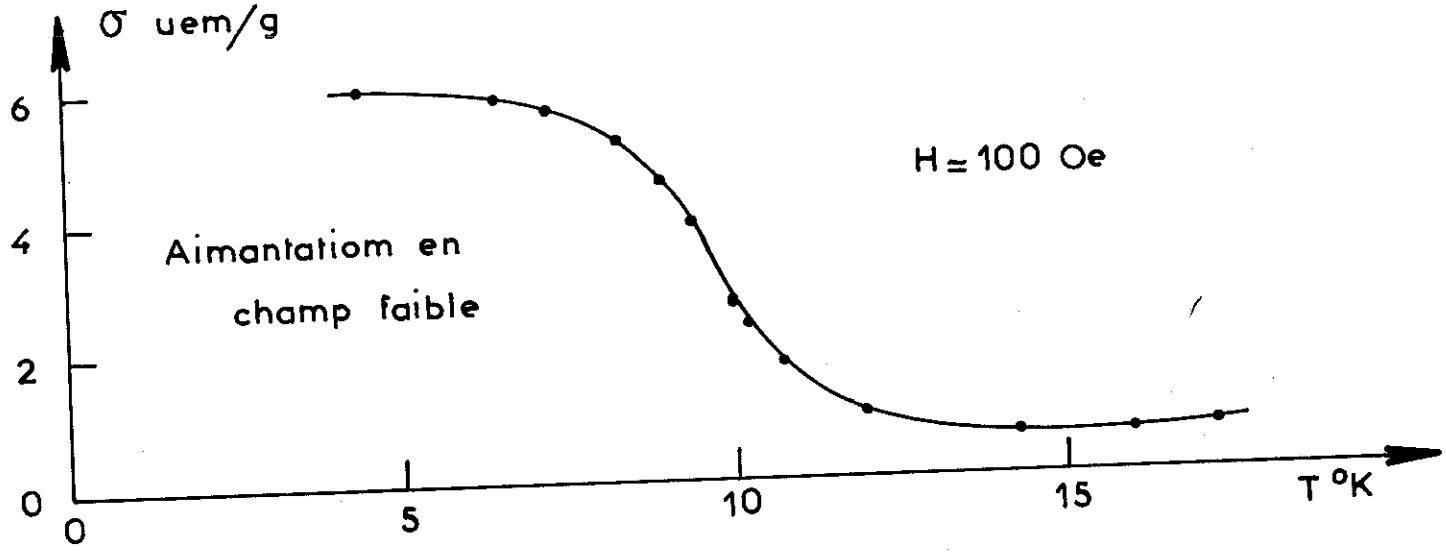


Fig 17 $TbFeO_3$



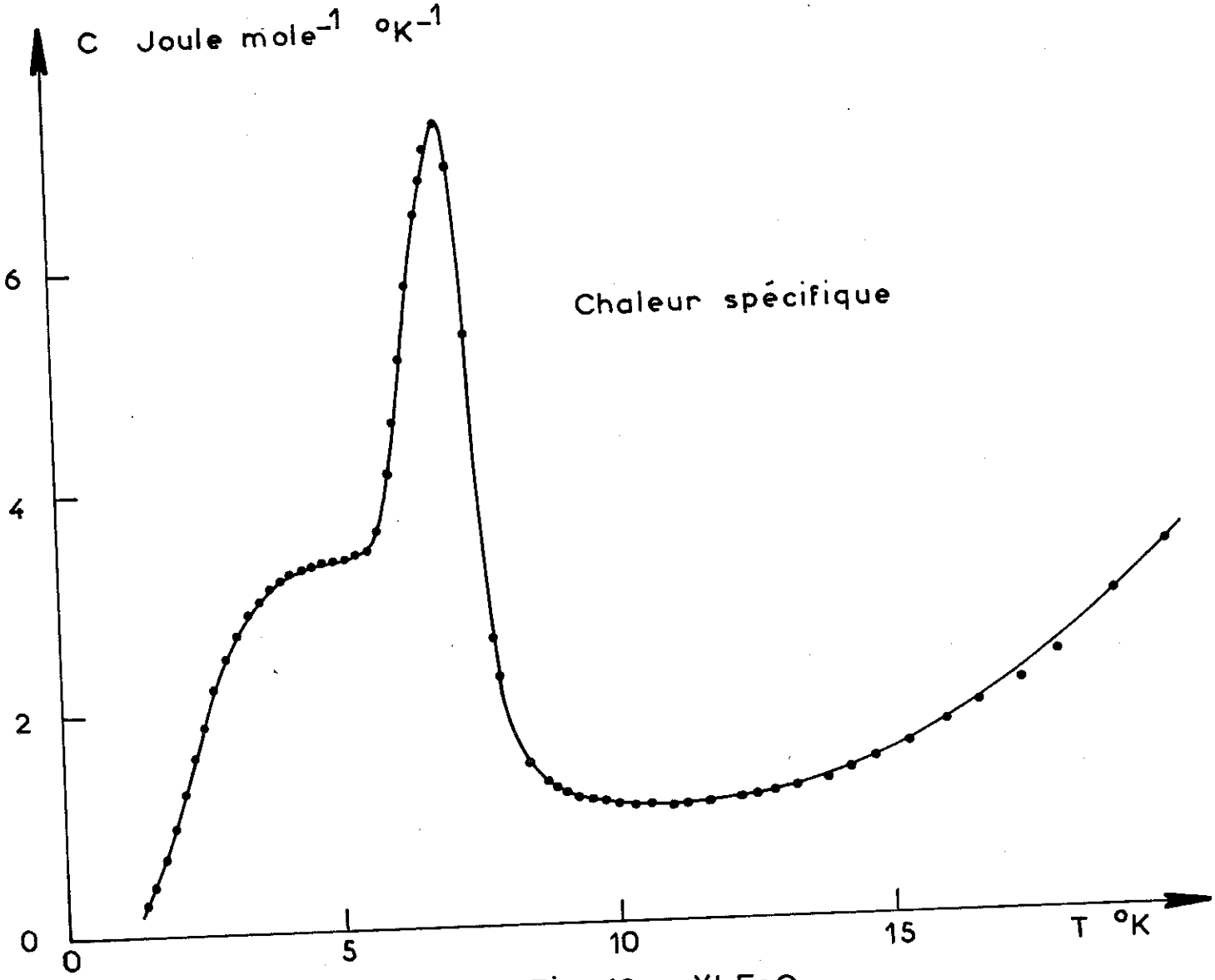


Fig 18 $YbFeO_3$

Séparation des contributions

Il a été relativement facile de trouver la chaleur spécifique due à la rotation du fer, dans le cas de Tb Fe O_3, l'anomalie se trouvant dans une zone connue. La contribution du réseau est donnée par βT^3 et l'anomalie λ a une forme en $\frac{A}{T^2}$.

Dans le cas de Yb Fe O_3 la séparation des contributions est moins facile est plus imprécise. La forme βT^3 est toujours valable pour la contribution du réseau, la loi en $\frac{A}{T^2}$ de l'anomalie de Schottky n'est bonne qu'en disant que A varie au cours de la rotation, l'explication sera donnée au chapitre suivant. Ne connaissant pas la loi de variation de A nous avons pris une valeur moyenne fixe pour le dépouillement.

Dans les deux cas, l'entropie est faible et la valeur de $\frac{S}{R}$ est beaucoup plus petite que Log 2.

C H A P I T R E IV

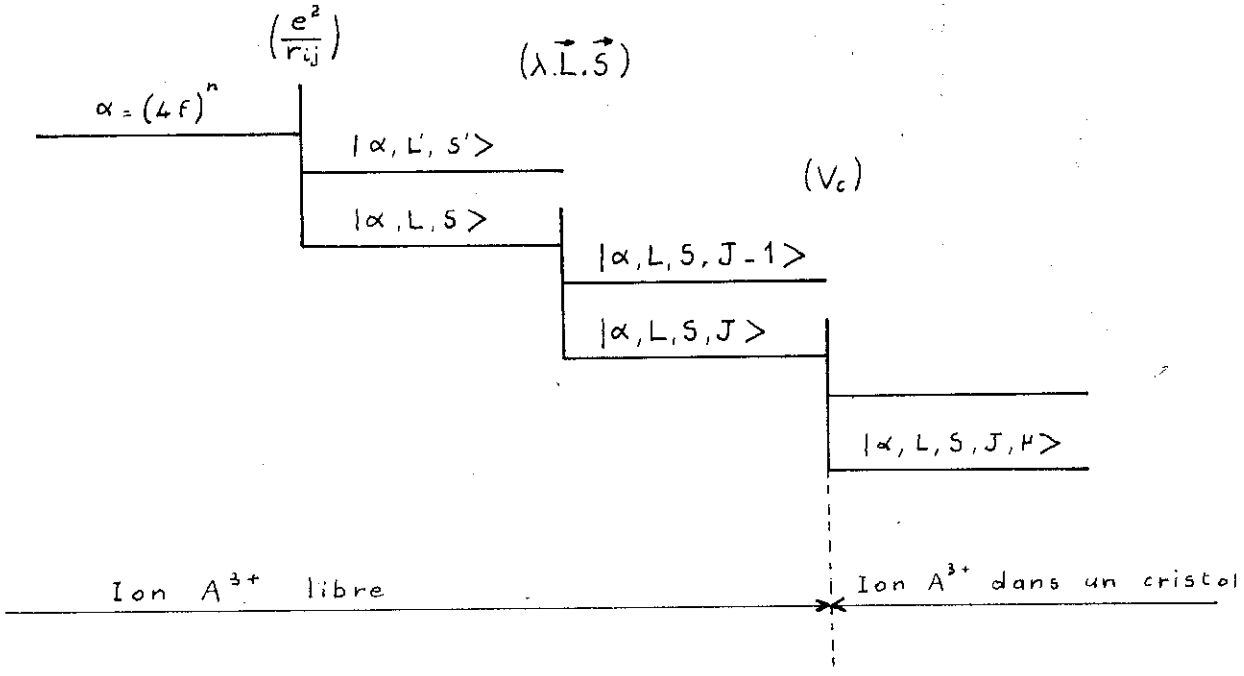
INTERPRETATIONS

I - GENERALITES SUR L'ETAT ELECTRONIQUE DES IONS TERRE RARE

Dans un modèle à un électron, la configuration de l'état fondamental de l'ion A^{3+}, à l'état libre, est $(4f)^n$. Les interactions entre électrons de la forme $(\frac{e^2}{r_{ij}})$ lèvent une partie de la dégénérescence et le fondamental devient le terme de Hund $|\alpha, L, S>$. L'introduction du couplage spin orbite $(\lambda \vec{L}.\vec{S})$ provoque une séparation du terme sous la forme de multiplet : $|\alpha, L, S, J>$.

On peut préciser le moment angulaire du multiplet fondamental ; pour les terres rares de Ière série (Sm^{3+}), on a : $J = L - S$ et $J = L + S$ pour la 2e série (Gd^{3+}.... Yb^{3+}).

L'introduction de ces ions terres rares dans un cristal a pour effet de lever une nouvelle fois la dégénérescence pour l'effet du champ cristallin V_c ; d'où le schéma des niveaux :



Les valeurs des différents éléments de nos composés sont récapitulées dans le tableau 10.

	Sm^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}
n	5	7	8	9	IO	11	12	13
L	5	0	3	5	6	6	5	3
S	5/2	7/2	3	5/2	2	3/2	I	1/2
$J = L \pm S$	5/2	7/2	6	15/2	8	15/2	6	7/2
$^{2S+1}(L)J$	$^{6}H\ \frac{5}{2}$	$^{8}S\frac{7}{2}$	$^{7}F6$	$^{6}H\ \frac{15}{2}$	$^{5}I\ 6$	$^{4}I\ \frac{15}{2}$	$^{3}H6$	$^{2}F\ \frac{7}{2}$
gJ	2/7	2	3/2	68/51	5/4	6/5	7/6	8/7
$g_J\ J\ \mu B$	5/7	7	9	10	10	9	7	4

2 - MODELE DE CHAMP CRISTALLIN

Le comportement métamagnétique de l'ion terre rare, sauf Gd, observé dans les pérovskites, est dû à une grande anisotropie d'origine magnétocristalline. Le moment magnétique de l'ion terre rare est orienté dans une direction fixe, faisant un angle θ avec la direction OX, et ne peut avoir que deux sens + ou - (spin effectif $\frac{1}{2}$).

Un modèle de champ cristallin axial peut rendre compte de cette anisotropie, le site n'ayant aucun caractère cubique.

L'hamiltonien peut s'écrire :

$$H = \alpha \left[3 J_z^2 - J (J+1) \right]$$

Sous l'effet du champ cristallin la dégénérescence est partiellement levée, et le fondamental devient le doublet $|\pm J>$ séparé d'une énergie Δ du premier excité $|\pm J - 1>$, si l'ion n'est pas de Kramers , le doublet accidentel se sépare en deux singulets dès qu'on introduit dans H un terme en $(J_x^2 - J_y^2)$

Si Δ est grand, seul le doublet fondamental est peuplé à basse température, deux directions d'orientation restent possibles d'où une grande anisotropie. Holmes et ses collaborateurs (23) ont obtenu $\Delta = 300°K$ pour $Tb\ Al\ O_3$ par des mesures de susceptibilités et vérifié le comportement métamagnétique.

3 - EFFET ZEEMAN DANS LES FERRITES ET CHROMITES

Dans les ferrites et chromites, l'ion de transition crée un champ sur le terre rare, qui s'épare les deux sous niveaux du fondamental par effet zeeman. L'écart est donné par : $\Delta' = 2.\mu_{T.R} \cdot H_M$ où H_M est le champ du fer ou du chrome sur la terre rare. Cette hypothèse confirmée par des mesures d'absorption infrarouge (24) rend compte du couplage ion de transition-terre rare. Si H est grand, l'écart Δ' est important et peut donner lieu à des anomalies du type Schottky, qu'on observera si la température du maximum de l'anomalie est supérieur à la température d'ordre de la terre rare.

4 - ANOMALIES DE TYPE λ ET SCHOTTKY

a/ Composés de Terbium

Dans les trois composés mesurés : $Tb\ Al\ O_3$, $Tb\ Co\ O_3$ et $Tb\ Fe\ O_3$ nous avons observé une anomalie du type λ traduisant l'établissement d'un ordre anti-ferromagnétique de la terre rare ; la variation d'entropie au cours de la transition est voisine de $R\ Log\ 2$, ce qui indique que seul le doublet accidentel fondamental est occupé à basse température.

Aucune anomalie du type Schottky n'est observée dans Tb Fe O_3, l'effet zeeman est donc faible (le maximum de l'anomalie de Schottky si elle existait, serait inférieure à θ_{N2} = 3,2°K, le champ du fer est donc inférieur à 5000 Oe). Effectivement les structures magnétiques des deux sous-réseaux ne sont pas couplées, comme on peut le montrer par des considérations de symétrie.

b/ Composés de Dysprosium

Pour Dy Al O_3, Dy Cr O_3 et Dy Fe O_3 nous avons également observé des anomalies du type λ et la valeur de l'entropie est également voisine de R Log 2, seul le doublet fondamental est donc peuplé.

Comme dans Tb Fe O_3 aucune anomalie du type Schottky n'est observé dans Dy C O_3, le couplage chrome terre rare est donc faible (H < 5000oe). Dans Dy Fe O_3 il n'y a pas de ferromagnétisme du fer au dessous de 30°K (7). Le champ du fer est donc nul, aucune anomalie du type Schottky ne peut apparaître puisque l'effet zeeman n'existe pas. Ici encore les structures magnétique des deux sous-réseaux ne sont pas couplées.

c/ Composés du Gadolinium

Des anomalies du type λ ont été également observées dans $GdFeO_3$ et $GdCrO_3$, la terre rare s'ordonne donc antiferromagnétiquement. L'entropie mesurée est supérieure à R Log 2 . $\frac{S}{R}$ = 1,55 et 1,11.

Le fondamental de l'ion Gd^{3+} est le multiplet ^8S 7/2, il n'y a pas d'effet du champ cristallin au premier ordre comme le montre le comportement sous champ de Gd AlO_3, le splitting total du multiplet est inférieur à 0,1°K, la variation d'entropie doit donc être : $\Delta s = R \log(2S + 1) = R \log 8$. La différence entre théorie et expérience est peut être due à l'extratpolation à basse température. Une mesure à plus basse

température sera faite pour éclaircir ce problème.

Le couplage des deux sous-réseaux est faible, aucune anomalie du type Schottky n'est observée.

d - Cas de Er Fe O_3

Les phénomènes observés sont les mêmes que dans Tb Fe O_3. Le couplage Fe-E_r est donc faible ($H_{Fe} < 5000$ oe).

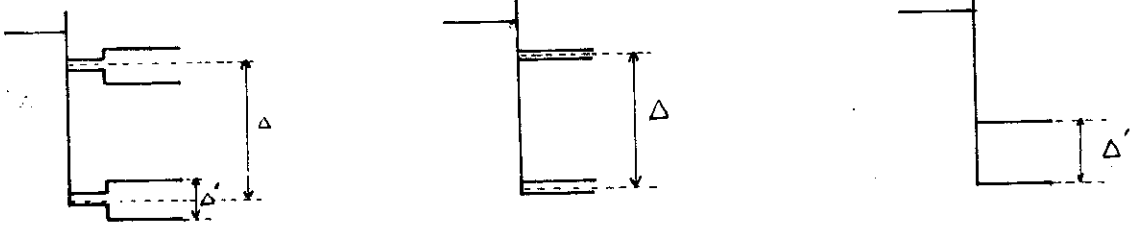
c - Composés d'holmium

Dans Ho Fe O_3 et Ho Al O_3 nous avons observé une anomalie du type Schottky à deux niveaux distant de $\Delta' = 8°K$.

Les deux niveaux intervenant dans Ho Fe O_3 sont les deux singulets issus du doublets accidentel fondamental, par effet zeeman. L'écart $\Delta' = 8°K$ nous donne la valeur du champ crée par le fer : $\Delta' = 2\ _{Ho}\cdot H_{Fe}$ soit $H \simeq 5000$oe. Le couplage Fer-Terre rare est donc important, la terre rare reste toujours couplée avec le fer, il n'y a pas de possibilité d'ordre coopératif des ions terre rare.

Dans Ho Al O_3 il 'ny a pas d'effet zeeman ; pour expliquer l'anomalie Schottky observée, nous allons considérer le schéma des niveaux pour Ho Fe O_3, Ho Co O_3 et Ho Al O_3 .

Ho Fe O_3 Ho Co O_3 Ho Al O_3



Dans Ho Fe O_3 le doublet accidentel est séparé de Δ' par effet zeeman.

Les deux singulets du doublet accidental de Ho Co O_3 sont très peu séparés et ils sont mélangés par l'énergie d'échange des ions Holmium, d'où un comportement magnétique.

Dans Ho Al O_3, l'anomalie de Schottky provient des deux singulets, du même doublet accidental qui sont séparés de Δ' par les termes $Jx^2 - Jy^2$ du champ cristallin. L'énergie d'échange étant petite par rapport à Δ', les deux singulets ne sont pas mélangés, le sous réseau d'holmium n'est pas magnétique. Cette hypothèse est compatible avec l'absence d'ordre magnétique au-dessus de 0,3°K et avec la variation $\frac{1}{x}$ (T) de la susceptibilité, comparable à celle de Tm Sb (27) où le fondamental de l'ion Tm^{3+} est un singulet, la courbure de $\frac{1}{x}$ (T) étant de sens opposée de Er Al O_3 et Dy Al O_3 (28) où le fondamental est un doublet (fig. 18).

g - Cas de Sm Cr O_3

Une anomalie est observée comme pour Ho Fe O_3 le chrome créant un effet zeeman sur le samarium. L'écart $\Delta' = 8°K$ est du même ordre de grandeur, mais le champ du chrome est beaucoup plus important, le moment du samarium étant faible ($M = 0,7\mu_B$), on trouve $H_{Cr} = 57\,000$ oe. Le couplage est donc important, comme le couplage Sm-Fer dans Sm Fe O_3. Notons qu'aucune anomalie Schottky n'est observée dans Sm Al O_3, dans la même gamme de température, ce qui confirme que cette anomalie est due à un effet zeeman.

h - Cas de Yb Fe O_3

Pour les mêmes raisons que celles évoquées pour Ho Fe O_3 et Sm Cr O_3, une anomalie du type Schottky est observée, l'écart entre les niveaux étant de 10°K. Ecart déterminé à partir du maximum et de la partie basse température de l'anomalie, l'écart de 6°K trouvé avec l'analyse de la partie haute température sera expliqué dans le paragraphe suivant

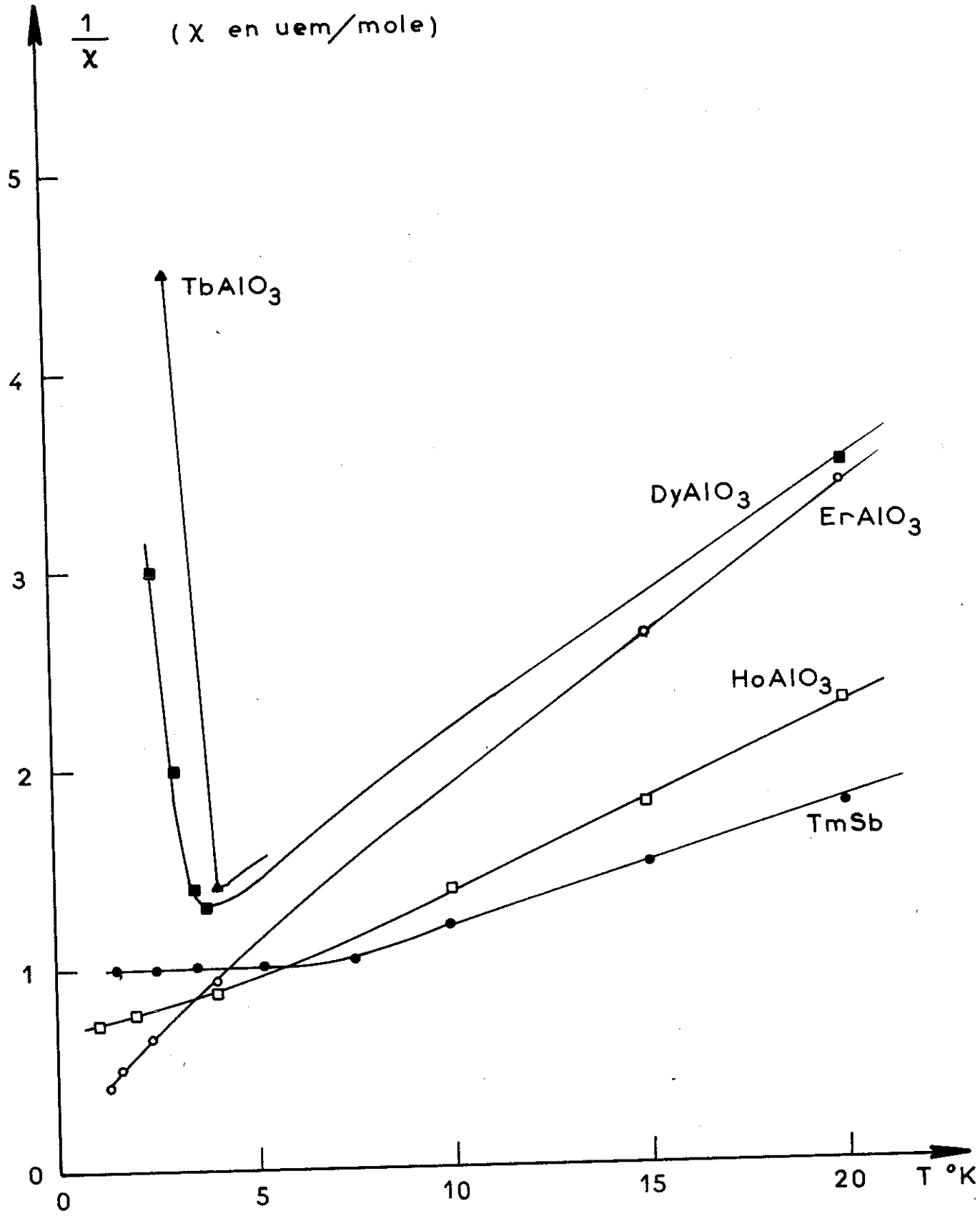

1/χ
(χ en uem/mole)
5
4
3
2
1
0
TbAlO3
DyAlO3
ErAlO3
HoAlO3
TmSb
0
5
10
15
20
T °K

Fig 19

Cet écart, compte tenu du moment de $4\ \mu_B$, donne un champ de couplage de l'ordre de 10000oe, donc encore un fort couplage et pas de possibilité d'établissement d'un ordre coopératif du sous réseau terre rare.

5 - ANALYSE DE LA PARTIE BASSE TEMPERATURE DES ANOMALIES DU TYPE λ

Nous avons vérifié que la chaleur spécifique vérifie la loi : $Cs = \alpha T^3 \exp - \frac{\delta}{T}$. Les valeurs des coefficients α et des énergies δ sont indiquées ci dessous :

	$TbFeO_3$	$TbAlO_3$	$TbCoO_3$	$DyFeO_3$	$DyAlO_3$	$DyCrO_3$	E_rFeO_3
°K	1.4	1.4	2.7	0	0,5	0.9	0
Joule $mole^{-1}°K^{-4}$	0,44	0,19	0,8	0,19	0,27	1,4	0.28

Dans un antiferromagnétique correspondant au modèle d'Heisenberg (interactions d'échange isotrope), la contribution des ondes de spin se traduit par une loi $C_s = \alpha T^3$. Au contraire, dans un antiferromagnétique correspondant au modèle d'Ising, il ne peut exister d'onde de spin, mais des renversements de moments peuvent être excités thermiquement d'où une loi $C_s = T^{-2} \exp - \frac{2\mu H}{kt}$, H étant le champ moléculaire.

Nos composés ne vérifient aucun de ces deux modèles, sauf Dy Fe O_3 et Ew Fe O_3 qui ont une loi $C_s = \alpha T^3$. Il semble cependant que la variation en T^3 soit bonne pour nos échantillons. Cette loi est valable à basse température $T \ll T_N$, nous avons vérifié la loi $\alpha T^3 e^{-\delta/T}$ près de la transition, donc dans une gamme de température ou la forme αT^3 n'est plus valable.

Cette hypothèse est compatible avec le fait que dans $TbAlO_3$ (spin effectif $\frac{1}{2}$) les interactions entre ions Tb^{3+} semblent être isotropes (23) et non affectées par l'anisotropie magnétocristal

6 - ANOMALIES DE ROTATIONS

Dans $TbFeO_3$ et $YbFeO_3$, nous observons respectivement vers 6°K et 7°K des anomalies qui ne sont pas du type λ. On avait pensé que l'établissement vers 8°K d'une structure du type FxCy pour le terbium dans $TbFeO_3$ était dû à un ordre coopératif des ions terre rare (5). L'absence d'anomalie du type λ dans $TbFeO_3$ vers 8°K rend cette hypothèse peu vraisemblable. L'ordre FxCy observé n'est pas coopératif ; il est dû à la polarisation du sous réseau terre rare par le faible ferromagnétisme du fer.

Pour la même raison aucune anomalie du type λ n'est observée dans $HoFeO_3$; Koelher (12) a trouvé pour l'ordre FxCy de l'holmium une température de Néel de 6,5°K. Le maximum de susceptibilité à 6°K (26) ne correspond pas à un ordre antiferromagnétique de l'holmium, à basse température, la polarisation se sature et la susceptibilité dimimue fortement. (Des résultats analogues ont été obtenus par Pauthenet dans les ferrites de grenats)(28).

Les anomalies observées dans $TbFeO_3$ et $YbFeO_3$ sont la conséquence de la rotation de l'aimantation f du sous réseau de fer de l'axe Z vers l'axe X, la composante antiferromagnétique G tournant de X vers Z. Les variations de l'aimantation en champ faible (13), montrent une brusque augmentation de l'aimantation à ces températures, (fig. 17 et 18). La direction de fz au-dessous de θ_{N1} étant une direction de difficile aimantation pour la terre rare, le fer polarise peu la terre rare suivant Z, et l'aimantation est faible. A partir de θ_{N3} l'aimantation du fer tourne vers X, direction de plus facile aimantation, la terre rare se polarise plus facilement, et l'aimantation augmente. Ce phénomène a lieu dans tous les ferrites sauf $DyFeO_3$, mais généralement à des températures supérieures à 20°K.

La présence d'anomalies de chaleur spécifique n'est pas liée à une déformation cristallographique. La variation d'entropie de ces anomalies est due à la terre rare, puisque le degré d'ordre du fer ne varie pas au cours du passage de la structure Gxfz à Gzfx, le moment du fer restant égal à $4,8_{\mu B}$ pour $TbFeO_3$. Le terbium est très peu polarisé suivant z avant la rotation, le moment est pratiquement nul. Après la rotation du fer la polarisation suivant le mode fxcy devient plus importante, le moment du terbium valant $3_{\mu B}$. Le phénomène est le même pour Yb Fe O_3 où seule l'entropie de la terre rare varie.

Aucune anomalie n'a été observée dans $DyFeO_3$ (22) vers 30°K. Avant la rotation, comme dans $TbFeO_3$, le dysprosium est trés peu polarisé, le moment est presque nul. La composante ferromagnétique du fer disparaissant au cours de la rotation aucune anomalie n'apparait, le moment reste nul. Aucune anomalie de chaleur spécifique ne peut avoir lieu l'entropie ne variant pas.

Calcul de la variation d'entropie

Pour évoluer la variation d'entropie , on envisage un spin $\frac{1}{2}$ paramagnétique de moment μ dans un champ H à la température fixe T :

On a $F = -kT \operatorname{Log} Z$ avec $Z = 2 \operatorname{ch} \frac{\mu H}{kT}$

et $U = -\mu H \operatorname{th} \frac{\mu H}{kT}$

d'où $C = \frac{\mu^2 H^2}{kT^2 \operatorname{ch}^2 \frac{\mu H}{kT}}$

et $S = k \operatorname{Log} 2 + k \operatorname{Log} \operatorname{ch} \frac{\mu H}{kT} - \frac{\mu H}{T} \operatorname{th} \frac{\mu H}{kT}$

Si on prend une approximation Haute température, on obtient :

$S = k \operatorname{Log} 2 - \frac{\mu^2 H^2}{2kT^2}$ et $U = -\frac{\mu^2 H^2}{kT}$

Soit μ_z l'aimantation : $U = -\mu_z H$

d'où $\mu_z = \frac{\mu^2 H}{kT}$

et $S = k \operatorname{Log} 2 - \frac{k}{2}\left(\frac{\mu_z}{\mu}\right)^2$

a - Cas de $TbFeO_3$

On peut apprécier la variation d'entropie du Terbium au cours de la rotation. Au-dessus de 8°K $\mu_z \simeq 0$ (23), à 4,2°K $\mu_z = 3\mu_B$ (5) et $\mu_{para} = 9\mu_B$

d'où $\frac{\Delta S}{R} = S(\mu_z = 3\mu_B) - S(\mu_z \simeq 0)$

$$\frac{\Delta S}{R} \simeq \frac{1}{2}\left(\frac{\mu_z}{\mu}\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{3}{9}\right)^2 \simeq 0,05$$

Expérimentalement $\frac{\Delta S}{R} = 0,02$, nous trouvons le même ordre de grandeur, la différence peut être due à l'erreur commise lors de la séparation des contributions des différentes anomalies.

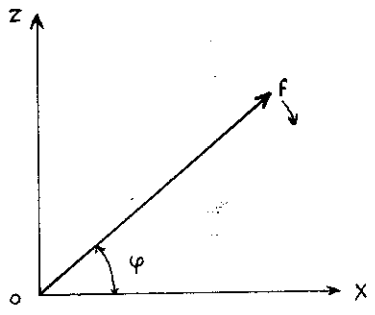
La variation d'énergie due à la rotation du fer peut être évaluée à partir des énergies dipolaires calculées (5) pour $TbFeO_3$.

Pour $T < \theta_{N3}$ l'énergie dipolaire du terbium vaut : Wdip (Tb) = $0,6.10^7$ ergs, et l'énergie dipolaire fer-terbium : Wdip (Fe-Tb) = $-4,7.10^7$ ergs. L'énergie dipolaire du fer étant négligeable, (6.10^5 ergs) la variation d'énergie dipolaire vaut : Δ Wdip = $-4,1.10^7$ ergs, puisque l'énergie dipolaire est nulle après la rotation ($T > \theta N_3$) le moment du terbium étant négligeable. L'énergie d'anisotropie du fer augmente de 2.10^7 ergs. La variation totale d'énergie est donc : $\Delta W = +2.10^7$ ergs

Expérimentalement on obtient $\Delta W_{exp} = 1,1.10^7$ ergs. Les deux valeurs sont du même ordre de grandeur comme pour la variation d'entropie.

b - Cas de $YbFeO_3$

Pour $YbFeO_3$ aucun calcul précis n'a pu être fait car d'une part on ne connait pas la valeur de l'angle du moment de l'ion Yb avec l'axe de x (9), et d'autre part il existe une grande imprécision sur nos résultats due à la séparation des différentes contributions. L'importance de l'effet zeeman varie au cours de la rotation, l'écart Δ' est proportionnel à $\mu H \cos\varphi$. Avant la rotation l'aimantation f se trouve suivant l'axe Z et l'effet zeeman est peut peu important , lorsque f tourne de z vers x, l'écart s'accroit pour devenir maximum en fin de rotation. La valeur de A qui varie suivant Δ'^2 , n'est pas constante au cours de la rotation. La variation de φ , en fonction de la température, n'étant pas connue, il ne nous est pas possible de donner une loi de variation pour A..



La séparation des deux contributions est difficile, leurs parties communes se trouvant dans une zone où la rotation n'est pas terminée et où A varie.

Pour effectuer ce dépouillement, nous avons pris une valeur de A fixe correspondante à un écart $\Delta' < 10°K$, d'où une grande incertitude sur nos résultats.

Nous avons essayé de calculer la variation d'entropie avec $\mu_z \simeq 0,9\,\mu_B$ (9) et en prenant $\theta = 60°$, soit $\frac{\Delta S}{R} \simeq 0,10$ valeur comparable à la valeur expérimentale : $\frac{\Delta S}{R} \simeq 0,16$. Aucun calcul d'énergie n'a pu être fait car on ne connait pas cette valeur de θ.

La grosse différence entre la variation d'énergie et d'entropie de $YbFeO_3$ et $TbFeO_3$ peut être expliquée par le fort couplage Fe-Yb, alors que le terbium n'est que très peu couplé avec le fer.

C O N C L U S I O N

La mesure des chaleurs spécifiques des composés du type pérovskite de terre rare a permis de confirmer les résultats obtenus par diffraction neutronique et mesures magnétiques : Températures de Néel, anisotropie magnétocristalline, spin effectif, et ondes de spin.

Nous n'avons pu malheureusement montrer si les composés étudiés avaient un comportement thermodynamique conforme au modèle d'Ising ou d'Heisenberg. La comparaison de nos résultats théoriques est rendue très difficile à cause du manque de symétrie de nos échantillons, ils étaient mal choisis pour faire une telle comparaison.

L'étude de $TbFeO_3$ a montré que le mode Fx Cy obtenu à 6,4°K n'est pas un ordre coopératif, mais le résultat de la polarisation du Terbium par le faible ferromagnétisme du fer.

L'ordre Fx Cy de $HoFeO_3$ est de même nature, et aucune température de Néel n'est observée.

Le champ du fer ou du chrome au niveau de la terre rare crée un effet zeerman sur le doublet fondamental. Si ce champ est important (couplage fort) l'écart zeeman permet de voir une anomalie de Schottky ($HoFeO_3$, $YbFeO_3$) et aucun ordre coopératif n'apparaît. Par contre, si le couplage est faible, (Tb, Dy, Er), la terre rare peut s'ordonner plus facilement et l'anomalie de Schottky ne peut être vue.

$HoAlO_3$ est un cas particulier qui montre que les propriétés du champ cristallin peuvent varier fortement des Aluminates aux ferrites.

Enfin nous avons mis en évidence un phénomène thermique lié à la rotation de la composante anti-ferromagnétique du fer. La variation d'entropie est due uniquement à la variation de la polarisation de la terre rare.

D'autres mesures seraient intéressantes à réaliser. L'étude de Gd Fe O_3 entre 0,3°K et 1,5°K permetrait peut être de trouver la bonne entropie $\Delta S = R \log 8$, ainsi que celle de Dy Al O_3 pour vérifier la remontée de chaleur spécifique due au champ hyperfin. La rotation du fer pourrait être mise en évidence dans Ho Fe O_3 et E_r Fe O_3 par une mesure à température supérieure à 20°K, mais le succès de cette expérience est douteux car la contribution du réseau est importante à ces températures.

La même expérience peut être faite sur Gd Fe O_3 où la température de rotation doit se situer vers 50°K, mais ce composé est presque isotrope, la variation d'entropie est donc très faible, il sera très difficile de voir une anomalie à cette température.

Enfin, un minimum de $\frac{1}{X}$ (T) a été trouvé à 12°K dans Ho C_r O_3, il serait bon de vérifier s'il correspond ou non à un ordre coopératif.

REFERENCES

1 - R. PAUTHENET, P. BLUM C.R. Acad. Sci. Paris 239 (1954), 33.

2 - R. PAUTHENET, C.R. Acad. Sci. Paris 242 (1956) 1859.

3 - R. ALEONARD, J. MARESCHAL, R. PAUTHENET, J.P. REBOUILLAT, V. ZARUBICA
C.R.Acad. Sci. Paris , 262, (1966) 799.

4 - E.F. BERTAUT, J. MARESCHAL, G.F. DE VRIES
J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 2I43.

5 - E.F. BERTAUT, J. CHAPPERT, J. MARESCHAL, J.P. REBOUILLAT, J. SIVARDIERE S. Sat. Communication 5 (1967) 293.

6 - E.F. BERTAUT, J. MARESCHAL Journal de Physique 29 (1968) 67.

7 - J. MARESCHAL, J. SIVARDIERE Physica Status Solidi (à paraître).

8 - J. MARESCHAL Thèse de Doctorat Grenoble (1968)

9 - R.M. BOZORTH, V. KRAMER, J.P. REMEIKA Phys. Review Letters 1, (1958) 3.

10 - J. MARESCHAL, J. SIVARDIERE, G.F. DE VRIES
Journal Applied Phys. 39 (1968) 1364.

11 - R. BIDAUX, P. MERIEL Journal de Physique 29 (1968) 220.

12 - W.C. KOEHLER, E.O. WOLLAN, M.K. WILKINSON
Phys. Review 118 (1960) 58.

13 - A. APOSTOLOV, J. SIVARDIERE (à paraître).

14 - J.J. VEYSSIE Thèse de Doctorat Grenoble (1965).

15 - J. CHAUSSY Thèse de Doctorat Grenoble (1967).

16 - A. BERTON, Thèse de Doctorat Grenoble (1967).

17 - J.D. CASHION, A.H. COOKE, T.L. THORP, M.R. WELLS
J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc.) 2 (1968) 539.

18 - C. DOMB, A.R. MIEDEMA Progress in Low Temperature Physics 4 ,(1964) 296.

19 - A. DE COMBARIEU, J.C. MICHEL, J. PEYRARD, J. SIVARDIERE
Int. Conf. Low Temp. physics Saint-Andrews (1968).

20 - A. DE COMBARIEU, J.C. MICHEL, J. PEYRARD, J. SIVARDIERE
C.R. Acad. Sci. Paris, 267 (1968) 1169.

21 - J. PEYRARD, J. SIVARDIERE (à paraître).

22 - A. BERTON, B. SHARON Journal applied phys. 39 (1968) 1367.

23 - S. HÖFNER, L. HOLMES, F. VARSANYI, L.G. VAN VITERT
Phys. Review, 171 (1968) 507.

24 - H. SCHUCHERT, S. HÖFNER, R. FAULHALER
Journal Applied Phys. 39 (1968) 1137

25 - R. FAULHALER, S. HÖFNER , E. ORLICH, H. SCHUCHERT
Z. Phys. 204 (1967) 101 .

26 - I.GRAMBOW, Z. Naturf. 22 A (1967) 828 .

27 - G. BUSCH, A. MENTH, O. VOGT, F. HULLIGER
Phys. Letters 19 (1966) 622 .

28 - R. PAUTHENET J. Phys. Rad. 20 (1967) 828 .

29 - J.D. CASHION, A.H. COOKE Journal of material Science, 3,
(1968) 395 .

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

VU

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie

de Grenoble