

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE  
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de

*DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES*

par

**Françoise SAYETAT**

**BIBLIOTHÈQUE**  
GROUPE DE LABORATOIRES  
DU  
CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
DE GRENOBLE

## **DIFFRACTION DE RAYONS X A BASSE TEMPERATURE. APPLICATION A L'ETUDE DES PROPRIETES MAGNETOELASTIQUES DES GRENATS DE TERRES RARES ET DE QUELQUES TRANSITIONS DE PHASE.**

Soutenue le 14 mars 1974 devant la Commission d'Examen

MM. L. NEEL

*Président*

E.F. BERTAUT  
G. AUBERT  
J. HAMMANN  
F. de BERGEVIN

} *Examineurs*



## LISTE DES PROFESSEURS

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE  
ET MEDICALE DE GRENOBLE

- Président : Monsieur Michel SOUTIF

et

INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

- Président : Monsieur Louis NEEL

### PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM	BARBIER Jean Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrometallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique

MM.	COUMES André	Radioélectricité
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques pures
	GALVANI Octave	Mathématiques pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGEQUFUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
MM.	MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN NOEL Pierre	Séméiologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale
	MICHEL Robert	Minéralogie et pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
	PEBAY-PEYROULA J.Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurologie
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie

MM.	SILBERT Robert	Mécaniques des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
MM.	VERAIN André	Physique
	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CHEEKE John	Thermodynamique
	GILLESPIE John	I.S.N.
	ROCKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées
	WOHLFARTH Erich	Physique du solide

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	DURAND Francis	Métallurgie
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JANIN Bernard	Géographie
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
	PIERY Yvette	Physiologie animale
	B'AREZ Jean-Pierre	Mécanique
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	VIALON PIERRE	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mlle	AGNIUS-DELDORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécaniques des fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPFTIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques pures
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques appliquées
	GROULAGE Joseph	Biochimie médicale
	GUITTON Jacques	Chimie
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et médecine préventive
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (IUT "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)

MM.	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean-Claude	Chimie générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VEILLON Gérard	Mathématiques appliquées (INP)
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie

#### MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	CRABLEE Pierre	C.E.R.M.O.
	CURRIE Jan	Mathématiques appliquées
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

#### CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie



A mes Parents



*Le travail présenté dans ce mémoire, a été effectué au Laboratoire des Rayons X du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble.*

*J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur Néel, membre de L'institut, Prix Nobel de Physique, pour m'avoir fait l'honneur de présider cette commission d'examen.*

*Ma plus vive reconnaissance va à Monsieur Bertaut, Directeur Scientifique au Centre National de la Recherche Scientifique, qui m'a accueillie dans son laboratoire, m'a confié ce travail, et m'a encouragée par la confiance qu'il m'a témoignée.*

*Monsieur Aubert, professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, et Monsieur Hamman, Ingénieur au Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay, ont bien voulu accepter de faire partie de mon jury de thèse. Leur présence m'est particulièrement agréable, et je les en remercie bien sincèrement.*

*Je tiens à remercier spécialement Monsieur de Bergevin, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique. Les discussions que j'ai eues avec lui, nombreuses et amicales, ainsi que ses suggestions, m'ont encouragée à réaliser ce travail.*

*Je n'oublierai par Monsieur Tchéou, Maître-Assistant, je le remercie pour sa collaboration efficace et fructueuse.*

*Ce fut un plaisir pour moi de travailler avec Messieurs Nasr-Eddine et Bourcherle, boursiers du Commissariat à l'Energie Atomique.*

*Je remercie également Messieurs Kallel, Maître de Conférence à l'Université de Tunis, Fuess, ingénieur à l'Institut Laue-Langevin, Belakhovsky, ingénieur au Commissariat à l'Énergie Atomique, pour l'aide qu'ils m'ont prodiguée.*

*Je voudrais remercier tout particulièrement Monsieur Blond qui a mis à mon service sa compétence technique tout au long de ce travail, ainsi que Monsieur Siegfried, de l'équipe informatique du Laboratoire, dont l'aide m'a été très précieuse.*

*La partie technique de ce travail a été réalisée grâce à l'atelier de mécanique et au bureau d'Études. Que l'ensemble du personnel trouve ici le témoignage de ma reconnaissance.*

*Les chercheurs et les techniciens du Centre de Recherche sur les Très Basses Températures, en particulier Messieurs Conte, Perrier, Escalon ainsi que Berthet et Picot, m'ont initiée à la technique des basses températures. Ils n'ont jamais été avares ni de leur aide, ni de leurs conseils. Je leur en suis infiniment reconnaissante.*

*Monsieur Brault, Monsieur Tréji et le personnel du Bureau d'Étude, en particulier Monsieur Faurin, ont participé à la réalisation de ce mémoire. Je leur sais gré de leur efficacité et de leur disponibilité.*

*Enfin, j'associe dans une même pensée, tous les chercheurs et techniciens qui m'ont apporté une aide amicale.*

P L A N
---------

*Introduction*

p. I

PREMIERE PARTIE : DIFFRACTION DES RAYONS X, A BASSE TEMPERATURE

---

CHAPITRE I : TRANSITIONS DE PHASE

---

4

Classification

*I - Transitions du 1er ordre (caractéristiques)*

---

1°/ CrN

2°/ NiS<sub>2</sub>

3°/ Mn<sub>3</sub>GaC

*II - Transitions du 2ème ordre (caractéristiques)*

---

Les vanadates de terres rares DyVO<sub>4</sub> et TbVO<sub>4</sub>

Conclusion

CHAPITRE II : APPAREILLAGE

---

21

*I - Le diffractomètre*

---

*II - Le cryostat*

---

A - transparent aux Rayons X

B - température variable

C - repérage des températures

I - Mesure précise des variations de maille

- A - Mode expérimental (diffraction aux grands angles)
- B - Mode de calcul
- C - Précision des résultats

II - Mesure des distorsions de maille

radiation du chrome

- A - Changements de structure importants
- B - Moyennes et faibles distorsions

1°/ Approche qualitative (largeur de raie)

2°/ Méthodes quantitatives :

- à partir de raies gaussiennes
- méthode simplexe

3°/ Précision

Conclusion

Performances et limites de la technique

DEUXIEME PARTIE : LES GRENATS DE TERRES RARESCHAPITRE I : HISTORIQUE ET PROSPECTIVESI - Propriétés cristallographiques et magnétiques

- A - Rappels des propriétés cristallographiques
- B - Rappels des propriétés magnétiques

1°/ Origine du magnétisme

2°/ Ordre magnétique

II - Prospectives

Variation des propriétés cristallographiques et magnétiques avec la température et avec la nature de la T.R.

CHAPITRE II :  $Tb_3Fe_5O_{12}$ 

62

I - Etude descriptive

## A - Structure magnétique

- 1°/ Arrangement magnétique  
(incompatibilité avec une structure cubique)
- 2°/ Son évolution avec la température

## B - Description de la maille cristallographique rhomboédrique :

symétrie locale de l'ion Tb : monoclinique  $C_2$

## C - Structure cristallographique

- 1°/ Résultats qualitatifs
- 2°/ Résultats quantitatifs
- 3°/ Variation avec la température

II - Interprétation des résultats

## A - Ordre magnétique de la T.R.

- 1°/ Arrangement magnétique (anisotropie)
- 2°/ Son évolution avec la température

## B - Structure cristallographique

- 1°/ Rappels : magnétostriction
- 2°/ Application à TbIG

## IV

- a) résultats qualitatifs
  - . distorsion rhomboédrique (magnétostriction)
  - . anomalie de dilatation (ce n'est pas de la magnétostriction)
- b) résultats quantitatifs
- c) discussion

### CHAPITRE III : $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$

104

Dans le mécanisme de la magnétostriction, qu'elle est l'influence de l'interaction d'échange Fe - T.R. ?

#### I - Etude descriptive

##### A - Analyse cristallographique

- 1°/ Structure
- 2°/ Pourcentage de  $Fe^{3+}$  dans les sites 16a et 24d
  - a) analyse chimique des composés
  - b) occupation statistique des sites
- 3°/ Paramètres (x y z) des oxygènes

##### B - Structures magnétiques

- a) l'arrangement ferrimagnétique des  $Fe^{3+}$  subsiste
- b) structure en parapluie des spins de T.R. modifiée

##### C - Etude cristallographique

- 1°/ Expériences
- 2°/ Résultats
  - a) température de Debye
  - b) distorsion de la maille :  $\delta$
  - c) anomalie de dilatation :  $\Delta a$

## II - Corrélation entre tous les résultats

### Résumé :

Une réduction de l'interaction d'échange Jcd entraîne

- . une modification de l'arrangement des spins de TR
- . une diminution de la magnétostriction
- . une variation progressive de l'anomalie de dilatation

## III - Interprétation

A - *Ordre magnétique*

B - *Distorsion cristallographique*

1°/ Magnétostriction

a) nos expériences

b) comparaison avec les résultats de Belov

2°/ Anomalie de dilatation (liée à la nature de la T.R.)

C - *Résumé*

## CHAPITRE IV : LES AUTRES GRENATS

145

### I - Etude descriptive

DyIG

A - *Expériences et résultats*

1°/ Arrangement magnétique (rappel)

2°/ Résultats cristallographiques

B - *Magnétostriction*

1°/ Nos résultats

a) valeur

b) signe

2°/ Comparaison avec d'autres résultats

- a) signe
- b) ordre de grandeur
- c) variation avec la température

*C - Anomalie de dilatation*

HoIG
------

*A - Expériences et résultats*

1°/ Arrangement magnétique (rappels)

2°/ Résultats cristallographiques

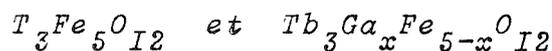
*B - Magnétostriction*

*C - Anomalie de dilatation*

Les autres grenats Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Yb et LuIG
---

*II - Corrélation entre les résultats*

*A - Tableaux récapitulatifs des résultats*



*B - Analyse des résultats*

1°/ Interaction d'échange

2°/ Anisotropie du champ cristallin

3°/ Blocage du moment orbital

4°/ Couplage spin-orbite

*C - Résumé*

*III - Interprétation des résultats*

*Remarque*

L'anisotropie du champ cristallin provient surtout de l'anisotropie du nuage électronique

## VII

### A - Magnétostriction

1°/ Mécanisme

2°/ Ordre de grandeur

a) explication qualitative

b) résultat quantitatif

c) critique des modèles utilisés

modèle à un-ion

modèle à "deux-ions"

modèle mixte

3°/ Signe

B - Anomalie de dilatation

C - Résumé

Anisotropie dans les grenats : structure magnétique non  
colinéaire et magnétostriction

CHAPITRE V : DILATOMETRIE

185

I - Courbes de dilatation des grenats

II - Rappels sur les théories de la dilatation des solides

III - Température de Debye

Conclusion

210

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

=====

La connaissance exacte de la symétrie réelle du réseau cristallin à toute température, et celle des variations des paramètres cristallins avec la température, sont des informations souvent indispensables à la bonne compréhension des propriétés physiques des matériaux et de leurs variations thermiques. En particulier, il existe un lien étroit entre les propriétés magnétiques des substances ordonnées et leurs structures ; en effet, l'architecture du réseau, prédéterminée par des forces électrostatiques, peut influencer, par la présence de champs cristallins locaux anisotropes, l'ordre magnétique - et inversement, la présence d'un ordre magnétique peut provoquer des modifications isotropes (anomalies de dilatation) ou anisotropes (distorsions) de la maille.

Nous avons pensé que la diffraction de Rayons X, pratiquée à de nombreuses températures, et jusqu'alors peu utilisée, pouvait devenir un outil précieux, à condition d'adapter les techniques de mesure et les méthodes de calcul à la détermination précise de la maille et à l'évaluation de distorsions, même très faibles, du réseau cristallin. Cette technique est le complément indispensable de la diffraction neutronique qui, elle, permet de déterminer l'arrangement magnétique, mais dont le pouvoir de résolution est malheureusement, insuffisant pour estimer des variations de paramètres cristallins faibles.

Ce mémoire comprend deux parties.

La première partie est consacrée à la diffraction de Rayons X à basse température, elle est divisée en trois chapitres.

Dans le chapitre I, nous montrons à l'aide d'exemples extraits de diverses analyses que nous avons faites, la contribution que peut apporter la diffraction de Rayons X, dans l'étude du mécanisme de certaines transitions de phase.

L'appareillage est décrit dans le chapitre II.

Au chapitre III, sont décrites les méthodes expérimentales et les méthodes de calcul, ainsi que leurs performances.

Dans la deuxième partie, nous verrons comment nous avons appliqué cette technique à un cas particulier qui exige des mesures aussi précises que possible : il s'agit de l'étude des phénomènes magnétoélastiques (anomalies de dilatation et magnétostriction) dans les grenats de terre rare.

Au chapitre I, nous rappelons les propriétés cristallographiques et magnétiques des ferrites grenats de terre rare, ainsi que les principales interactions responsables de l'ordre magnétique.

Le chapitre II décrit les résultats obtenus simultanément par diffraction de Rayons X et de neutrons sur le grenat ferrite de terbium. Une magnétostriction spontanée importante et une anomalie de dilatation, ainsi qu'un ordre magnétique différent de l'ion terre rare, apparaissent simultanément à basse température.

Afin d'éclaircir le comportement du ferrite de terbium, nous avons substitué progressivement le Fer par du Gallium. Le champ d'échange agissant sur la Terre rare est alors diminué. L'évolution des propriétés cristallographiques et magnétiques sont décrites au chapitre III.

Au chapitre IV, nous montrons que, parmi tous les autres grenats, seuls ceux de dysprosium et d'holmium sont le siège de phénomènes magnéto-élastiques importants.

L'étude comparée de l'ensemble des propriétés physiques des grenats : ferrites, gallates, ferrites substitués, de terre rare permet d'analyser les influences respectives, dans les propriétés magnétoélastiques, de l'interaction d'échange, du champ cristallin, du couplage spin-orbite.

Le chapitre V est consacré à l'étude de la dilatation des grenats entre 2,6 K et 350 K.

P R E M I E R E   P A R T I E

D I F F R A C T I O N   D E   R A Y O N S   X

---

A   B A S S E   T E M P E R A T U R E

---

C H A P I T R E I

=====

T R A N S I T I O N S D E P H A S E

---

L'ensemble des propriétés physiques d'une substance est modifié au passage d'une transition. Pour étudier le mécanisme de ces transitions de phase, il suffit de suivre l'évolution des propriétés physiques. Nous allons montrer la contribution que peut apporter la diffraction de Rayons X à température variable dans ce domaine, en donnant quelques exemples extraits des diverses études que nous avons faites.

Auparavant, il est nécessaire de rappeler quelques propriétés des transitions de phase. Pour des raisons de commodité de description, nous adopterons, dans un premier temps (en y ajoutant éventuellement des précisions nécessaires) la classification thermodynamique d'Ehrentfest (P. EHRENFEST, 1933) aujourd'hui fortement controversée parce que trop peu réaliste. Néanmoins, selon cette convention, il y a possibilité de :

*I - TRANSITION DU 1er ORDRE*

---

lorsque deux phases différentes de  $Q_a$  et  $Q_b$  peuvent exister dans un système et lorsque, à une température  $T_c$  (température de transition), il y a basculement accidentel d'une phase dans l'autre : les deux phases  $Q_a$  et  $Q_b$  coexistent à la température  $T_c$ .

Or, tout état physique peut être représenté par une fonction caractéristique des variables fondamentales : le potentiel thermodynamique  $G$ ; et tout changement d'état se traduit par une variation de  $G$

$$G = U - TS + PV$$

$U$  = énergie interne

$P$  = pression

$S$  = entropie

$V$  = volume

$T$  = température

Ainsi le changement d'état décrit plus haut, entraîne une discontinuité des dérivées premières de  $G$  (ainsi que celles d'ordre supérieur). Il en résulte que :

- la chaleur spécifique est discontinue : elle prend une valeur infinie à la température de transition, et deux valeurs distinctes de part et d'autre de  $T_c$ . La transition s'accompagne d'une chaleur latente.

- le volume spécifique est discontinu, le coefficient de dilatation est infini à la température de transition et il prend des valeurs différentes de part et d'autre de  $T_c$ .

- pareillement, il y a discontinuité de la compressibilité isotherme et éventuellement d'autres grandeurs physiques (par exemple discontinuité de l'aimantation dans une transition ferromagnétique-paramagnétique).

Par ailleurs, on observe dans les transitions du 1er ordre, des phénomènes d' hystérésis thermique (qui s'expliquent par la présence simultanée de deux phases au voisinage de la température de transition).

Enfin, certaines transitions du 1er ordre s'accompagnent d' un changement radical de structure, d'autres d'un abaissement de symétrie sans modification profonde de la structure (distorsion).



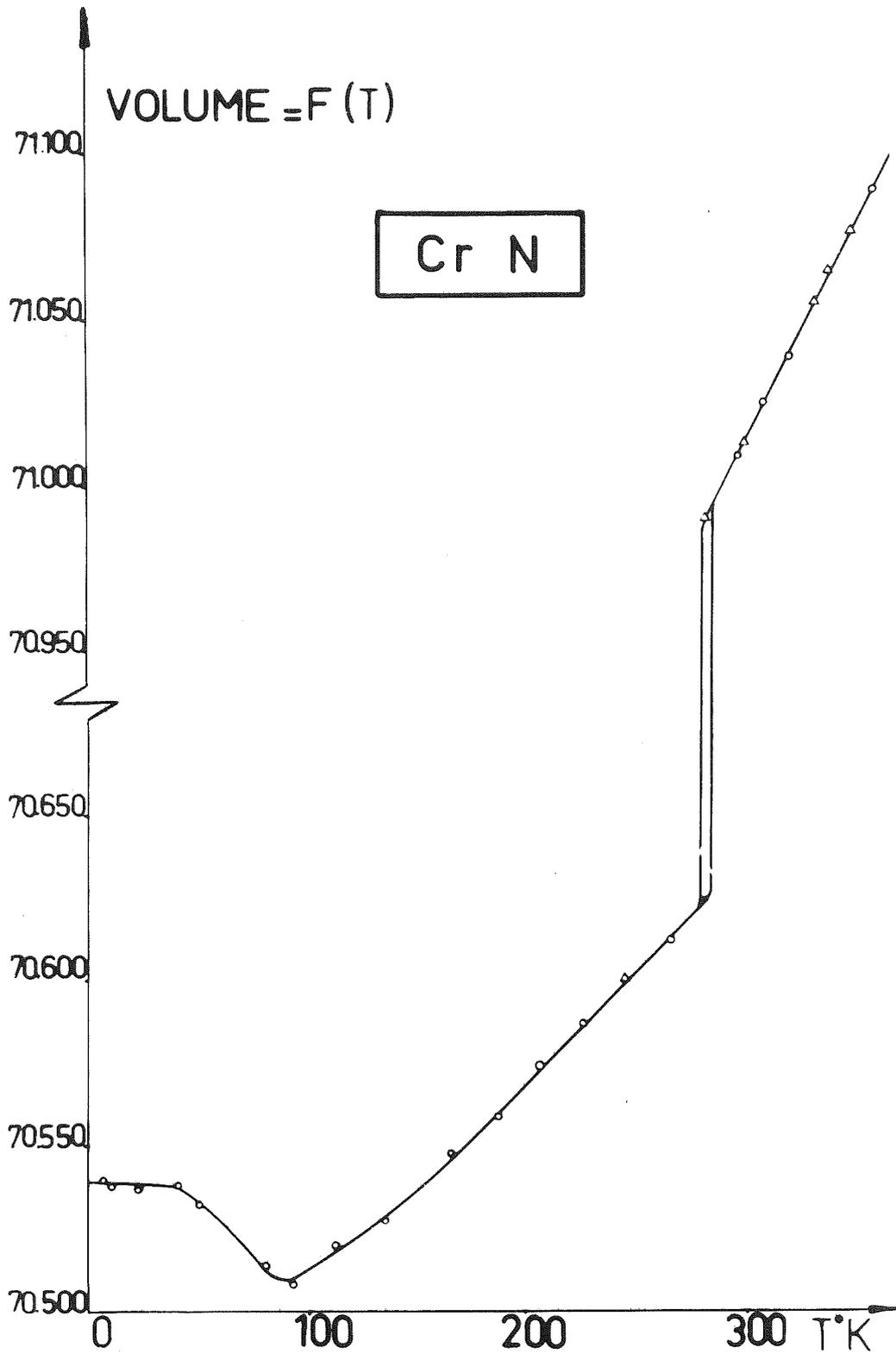


FIGURE N° I b

La diffraction de Rayons X fournit simultanément toutes ces informations structurales. Nous illustrerons ceci par quelques exemples.

1°/ Le nitrure de chrome CrN, étudié par M. Nasr Eddine (M. NASR-EDDINE 1969 ; M. NASR-EDDINE, F. SAYETAT, E.F. BERTAUT, 1969) constitue un bon exemple de transition du 1er ordre. CrN cubique, (de type NaCl, dont le groupe d'espace est Fm $\bar{3}$ m) à température ambiante, devient orthorhombique au dessous de  $T_N = 287K$ , lors d'une transition paramagnétique-antiferromagnétique. Le volume subit alors une  brusque diminution de volume ( $\Delta V/V = - 0,56 \%$ ) ;  une forte hystérésis ( $\Delta T \sim 6K$ ) est observée ; la  dilatation est différente de part et d'autre de la transition ( $\alpha_{para} = 6,9 \cdot 10^{-5}$  ;  $\alpha_{antif} = 3,1 \cdot 10^{-5}$ ). Enfin, l'étude de l'ensemble des raies de diffraction a permis de montrer que le passage de la structure cubique à la structure orthorhombique (Pn m m) est accompagné d'un  déplacement anisotrope des  atomes de Cr et de N (ceci montre qu'il ne s'agit pas d'une simple distorsion) *Figure n° Ia, Ib*

2°/ Des expériences récentes de diffraction de Rayons X ont permis de préciser la transition du 1er ordre qui fut mise en évidence antérieurement, dans NiS<sub>2</sub> aux alentours de 32K, par des mesures de chaleur spécifique. Il s'agirait d'une transition d'origine magnétique (faible-ferromagnétisme-paramagnétisme). Aucune  distorsion cristallographique n'a été détectée ; par contre  une brusque contraction du volume de la maille

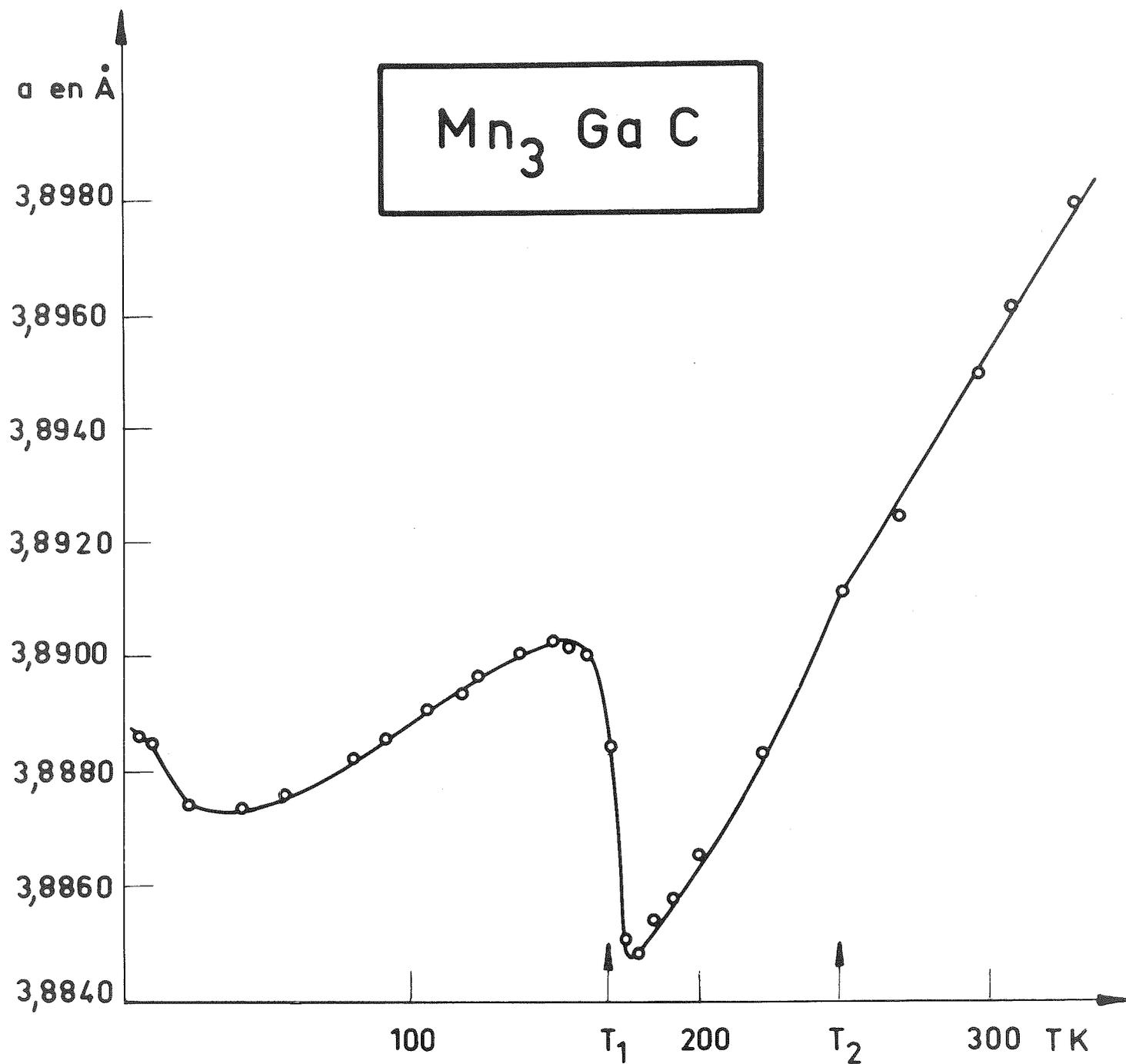


FIGURE N° 2

( $\Delta V/V = -5,3 \cdot 10^{-5} = -0,053\%$ ) accompagne la transition. La connaissance exacte de la maille cristallographique est une indication précieuse pour la résolution de la structure magnétique.

3°/ Nous donnerons un dernier exemple assez différent des précédents. Au cours d'une étude approfondie de la série des pérovskites métalliques du manganèse, D. Fruchart a examiné le comportement magnétique et la structure magnétique de  $Mn_3GaC$ .  $Mn_3GaC$  est antiferromagnétique à basse température ( $R\bar{3}m'$ ), il devient ferromagnétique à  $T_1 = 164$  K au cours d'une transition du 1er ordre, et enfin paramagnétique à  $T_2 = 248$  K lors d'une transition du 2ème ordre. Sur la *figure n° 2*, nous avons reproduit la courbe de dilatation entre 4K et 300K. La transition du 1er ordre à 164 K est accompagnée d'une  brusque dilatation du volume  ( $\Delta V/V = + 3 \cdot 10^{-3} = + 0,3\%$ ), ainsi que d'une  faible distorsion  de la maille (- qui cubique au dessus de 200K devient légèrement rhomboédrique : l'écart à la symétrie rhomboédrique  $\beta = |90^\circ - \alpha_R|$  a été évalué à 4,5 minutes ).

La transition du 2ème ordre (248K) se traduit par  une cassure de la courbe de dilatation . (D. FRUCHART F. SAYETAT, M. NASR EDDINE, R. FRUCHART, J.P. SENATEUR 1970).

## II - TRANSITIONS DU 2ème ORDRE

---

Par extension de ce qui précède, Ehrenfest a défini une transition du 2ème ordre comme suit : il y a continuité du potentiel thermodynamique et de ses dérivées

premières, mais discontinuité des dérivées secondes. Il en résulte que :

- la chaleur spécifique est discontinue, mais il n'y a pas de chaleur latente ; autrement dit la chaleur spécifique ne prend pas une valeur infinie au point de transition, mais elle a des valeurs identiques de part et d'autre de la transition.

- il y a continuité du volume spécifique, mais il y a discontinuité du coefficient de dilatation, autrement dit les courbes de dilatation ont des pentes différentes de part et d'autre de la transition.

N. B. Un exemple de cette transition est donné par la transition ferromagnétique- paramagnétique (248K) dans  $Mn_3GaC$

Le principal inconvénient de cette définition des transitions du 2ème ordre provient de son caractère non réaliste. En fait, les transitions du 2ème ordre ne sont pas des cas limites de transition du 1er ordre, mais correspondent à des limites de stabilité de phases homogènes. C'est la théorie de Tisza qui a généralisé la notion de phase critique (L. TISZA 1957). Contrairement à ce qui se produit dans les transitions du 1er ordre (où deux phases stables et distinctes coexistent), dans une transition du 2ème ordre, une seule phase existe : celle ci devient instable (phase critique) au point de transition (point critique) et en ce point, les grandeurs thermodynamiques prennent des valeurs singulières ; enfin, au voisinage de celui-ci, existent des fluctuations critiques. ce sont les analyses de ces phénomènes critiques qui permettent de

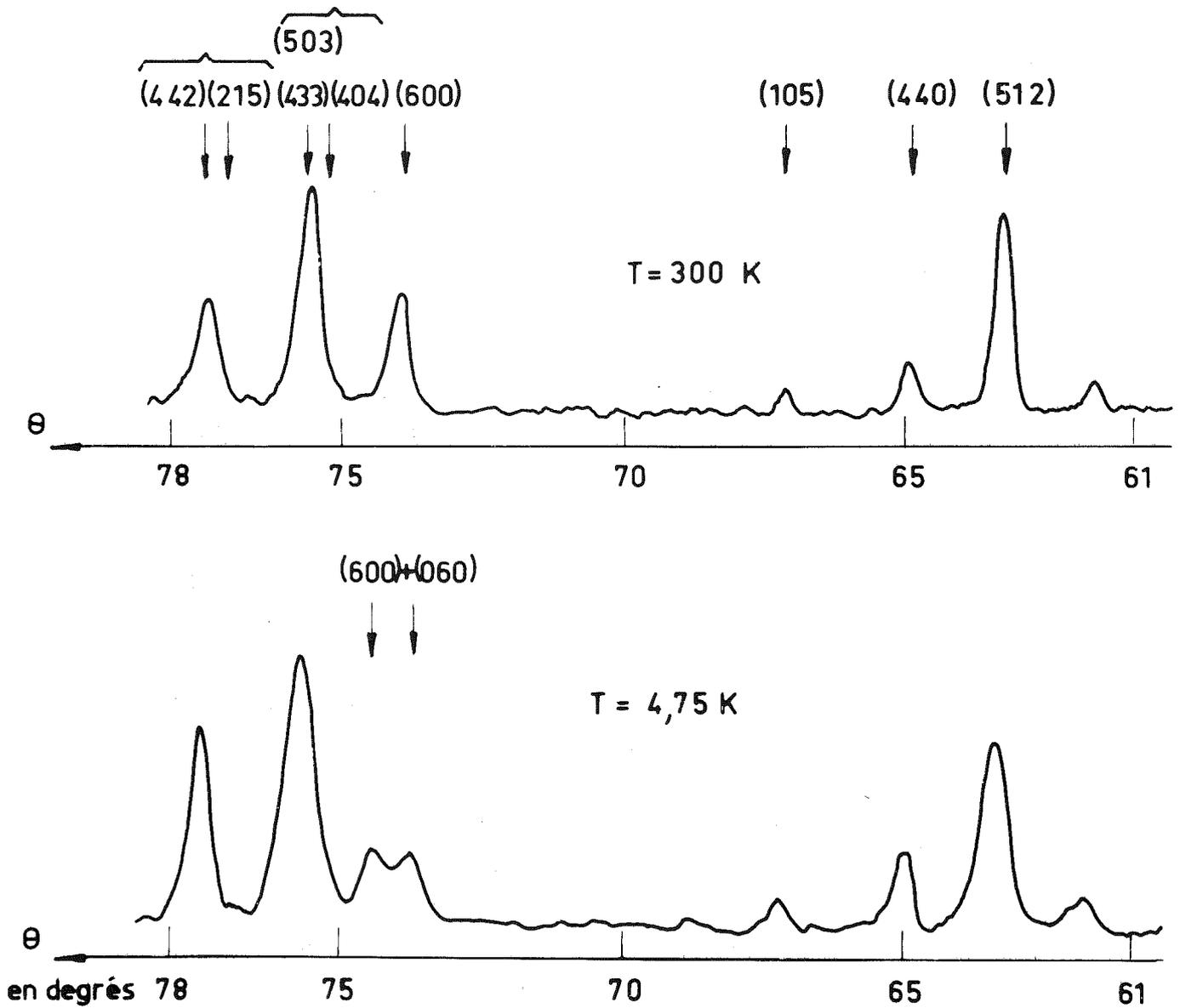
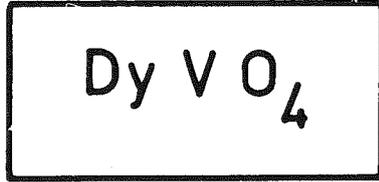


FIGURE N° 3 a

comprendre le mécanisme de ces transitions : les techniques employées sont élaborées et appropriées à chaque cas.

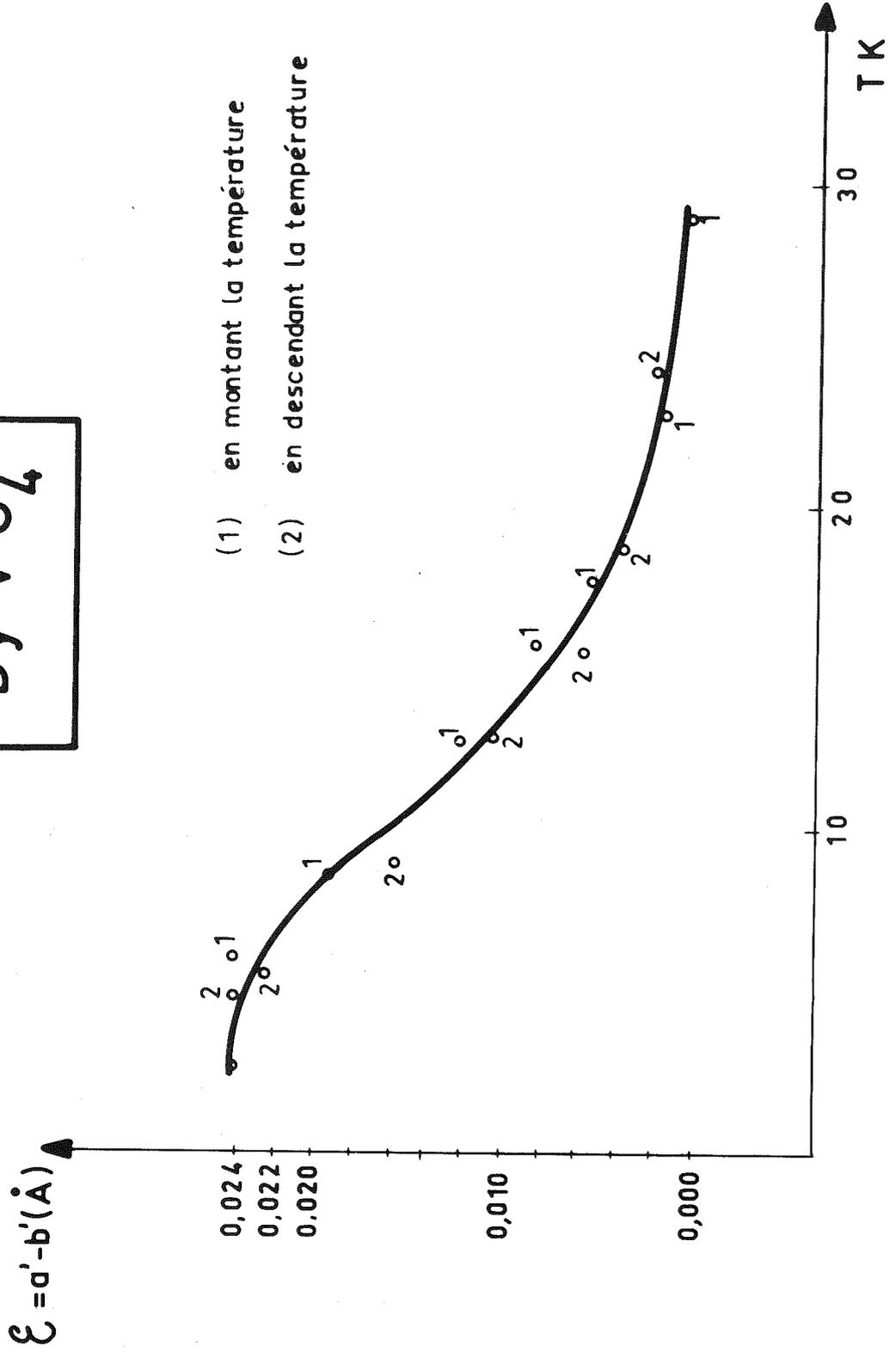
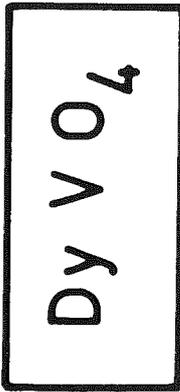
Ces transitions ont des origines physiques diverses (transitions ordre-désordre ; transitions displacives etc) ; cependant nombre d'entre elles sont liées à un abaissement de symétrie du système : le groupe d'espace de la structure cristalline au dessous de la transition est un sous-groupe de celui de la structure au dessus de la transition. La transformation cristallographique est souvent faible : il s'agit d'une distorsion du réseau cristallin ; on détermine alors un paramètre d'ordre, qui chiffre à chaque température, l'écart à la symétrie la plus haute (LANDAU 1937).

Ces distorsions sont le résultat macroscopique de phénomènes physiques microscopiques, eux mêmes mis en évidence par des techniques appropriées (spectroscopie, effet raman, diffusion inélastique des neutrons etc). Dans ces cas, et à condition que les méthodes de mesures soient très précises, la diffraction de Rayons X peut apporter des informations utiles et complémentaires : elle permet de vérifier l'effet global induit par des phénomènes microscopiques coopératifs .

Les transitions observées dans les vanadates de Dy et de Tb en sont une bonne illustration : le vanadate de dysposium cristallise dans la structure quadratique zircon  $D_{4h}^{19}$ .

- Des mesures magnétiques (COOKE A.H., ELLIS C.J., GEHRING K.A., LEASK M.J.M., MARTIN D.M., WANKLYN B.M., WELLS M.R., WHITE R.L., 1970), de chaleur spécifique,

FIGURE 4° 3 b



(COOKE A.H., MARTIN D.M., WELLS M.R., 1971), spectroscopiques -optique et infrarouge- (HARLEY R.T., HAYES W., SMITH S.R.P., 1971 ; BECKER P.J., LAUGSCH I., 1971) avaient montré que  $DyVO_4$  présentait une transition magnétique à 3K, et aussi une transition du 2ème ordre à 14K ; cette dernière semblait correspondre à un abaissement de symétrie du site de Dy, et par suite peut être du cristal.

- Par ailleurs, des expériences de diffraction neutroniques, effectuées par Will et Shhafer (WILL C., SCHAFFER, 1971), avaient permis de montrer que l'arrangement antiferromagnétique observé était incompatible avec la symétrie quadratique ; cependant, aucune distorsion du réseau n'avait pu être décelée par cette technique dont le pouvoir de résolution est trop faible.

- Nos expériences de diffraction par les Rayons X, effectuées entre 2,6 et 50K, (F.SAYETAT, J.X. BOUCHERLE, M. BELAKOVSKY, A. KALLEL, TCHEOU, H. FUESS, 1971), nous ont permis de mettre en évidence une transition de phase cristallographique au voisinage de 14K.  $DyVO_4$  primitivement quadratique (a,c),  $[D_{4h}^{19} (14_1/amd)]$  devient orthorhombique (a', b', c')  $[D_{2h}^{28} (Imma)]$ . Le changement de symétrie se produit par distorsion selon les axes du plan de base de la maille ( $a' = a + \epsilon/2$  ;  $b' = a - \epsilon/2$  ;  $c' = c$ ). *Figure n° 3a*

La distorsion s'installe assez lentement, sans changement de volume, et sans hystérésis. Nous avons reproduit sur la *figure n° 3b*, la variation, avec la température, du paramètre d'ordre  $\epsilon = a' - b'$ . La distorsion est faible :  $\epsilon$  atteint une valeur maximum de 0,024 Å, soit en valeur relative  $\frac{\epsilon}{a} = \frac{\Delta a}{a} = 0,32\%$

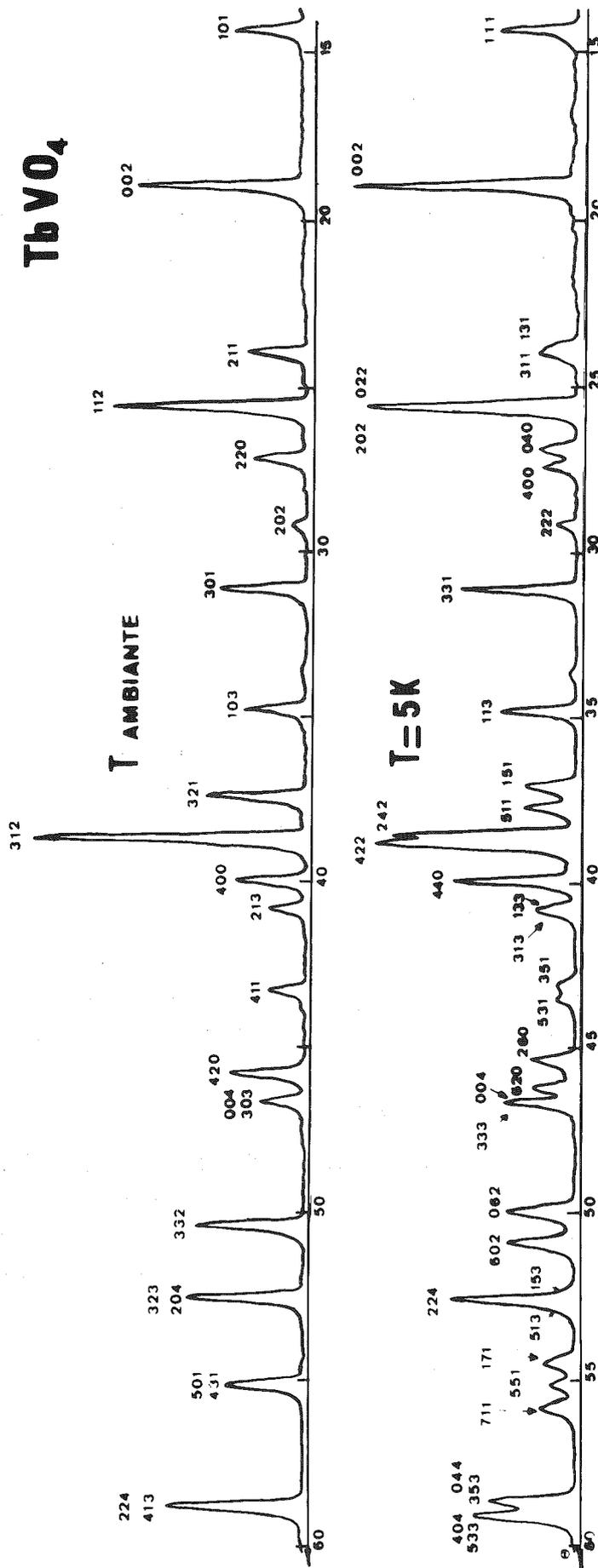


FIGURE N° 4 a

VALEURS DES PARAMETRES DE LA MAILLE

Maille quadratique à 29K	Maille orthorhombique à 5K
$a = 7,1395 \text{ \AA}$	$a' = 7,1515 \text{ \AA}$
$c = 6,2899$	$b' = 7,1275$
	$c' = 6,2899$

Au cours de la transition, la symétrie du site de T.R. est réduite de  $D_{2d}$  en  $C_{2v}$ , (ce qui est en accord avec les résultats spectrométriques). Quant à la structure orthorhombique, elle est en accord avec l'arrangement magnétique.

- L'ensemble des expériences précédentes, joint à des expériences très élaborées d'Effet Raman (ELLIOT, HARLEY, HAYES, SMITH, 1972 ; et D'AMBROGIO, BRÜESH, KALBFLEISCH, 1972), à conduit à interpréter cette transition par un effet Jahn-Teller coopératif du à la terre rare.

L'effet Raman permet de décrire les modes de vibrations électroniques, ceux des phonons et leur éventuel couplage. Ainsi, ces expériences ont montré que :

a) La distorsion locale du site de T.R. ( $D_{2d} \rightarrow C_{2v}$ ) est due à une transition d'origine électronique. En effet, les deux doublets de Kramers, qui sont presque dégénérés au dessus de 14K (ils sont distants de  $5\text{cm}^{-1}$ ), sont bien séparés au dessous de 14K (ils sont alors séparés de  $27,5\text{cm}^{-1}$ ). C'est le mode électronique qui devient mou à la transition, alors que le mode des phonons est très peu affecté.

b) L'effet coopératif c'est à dire la distorsion globale du réseau ( $D_{4h}^{19} \rightarrow D_{2h}^{28}$ ) est une conséquence du

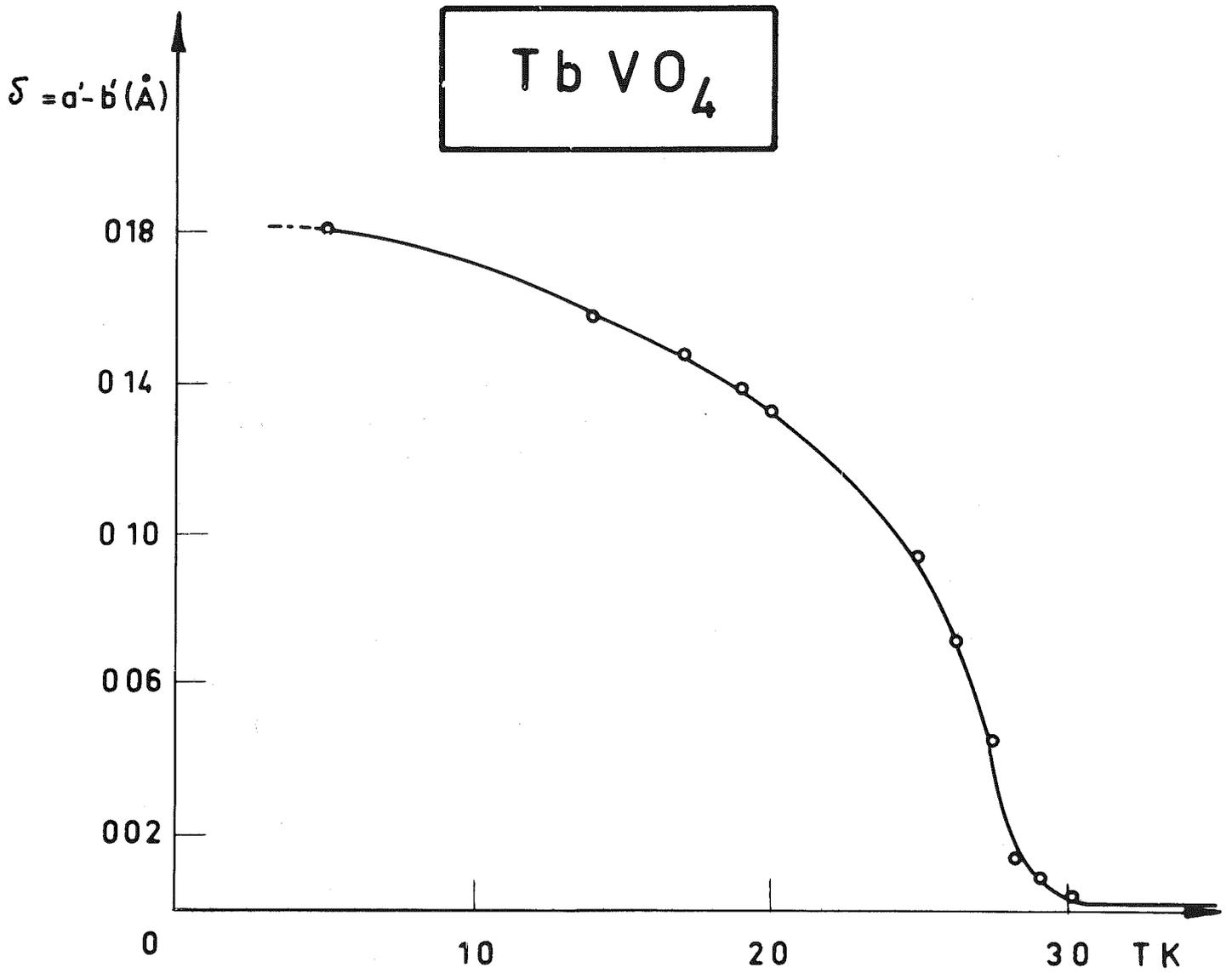


FIGURE N° 4 b

couplage anharmonique entre les phonons et les états électroniques (autrement dit l'interaction entre sites est due aux phonons). F. D'Ambrogio et al ont évalué, à partir des modifications du spectre des fréquences du mode central ( $k = 0$ ) des phonons, au passage de la transition, les variations correspondantes des diverses distances  $D_{y-0}$  et  $0-0$  caractérisant le site du  $Dy^{3+}$ , et ils ont vérifié que ces valeurs étaient compatibles avec la distorsion de la maille décrite plus haut ( $\epsilon = 0,024 \text{ \AA}$ ).

Une étude analogue a été faite sur  $TbVO_4$  (F. SAYETAT 1972), qui, primitivement quadratique ( $a, c$ ) ( $D_{4h}^{19}$ ), devient orthorhombique ( $a', b', c'$ ) ( $D_2^7(F222)$ ). Le changement de symétrie se produit par distorsion selon les diagonales du plan de base ( $a' = a\sqrt{2} + \delta/2$   
 $b' = a\sqrt{2} - \delta/2$   $c' = c$ ).

La transition se fait lentement, sans changement de volume, sans hystérésis. La distorsion est ici importante et atteint une valeur de  $\delta = 0,18 \text{ \AA}$ , soit en valeur relative 2,5% (figures n°4a et 4b)

#### VALEURS DES PARAMETRES DE LA MAILLE

Maille quadratique à 33K en $\overset{\circ}{\text{A}}$	Maille Orthorhombique à 5K en $\overset{\circ}{\text{A}}$
$a = 7,1480$	$a' = 10,2137$
$c = 7,3023$	$b' = 10,0318$
	$c' = 6,3023$

La symétrie du site de  $Tb^{3+}$  est réduite de  $D_{2d}$  en  $D_2$ .

### CONCLUSION

Ainsi, nous voyons que l'étude des divers cas cités, à nécessité l'emploi de techniques nombreuses qui, toutes apportent des informations complémentaires. De façon grossière, ces techniques peuvent se diviser en deux groupes selon la nature des renseignements qu'elles fournissent :

a) Certaines donnent des renseignements macroscopiques (analyse thermique différentielle - variation de la chaleur spécifique - de la compressibilité - de la susceptibilité magnétique etc...) : elles nous informent par exemple sur la présence d'une transition.

b) D'autres donnent des renseignements microscopiques, soit à l'échelle de la maille (diffraction de Rayons X - diffraction neutronique), soit à l'échelle des ions (spectroscopie - méthodes de résonance - effet Mossbauer et effet Raman).

La connaissance de la symétrie exacte du système et celle des paramètres cristallins a joué, parfois, un rôle déterminant dans la résolution de ces problèmes.

INTRODUCTION AUX CHAPITRES II ET III

=====

APPAREILLAGE ET METHODES EXPERIMENTALES

---

Nous avons mis au point un appareillage, qui nous permet de faire de la diffraction de Rayons X par des poudres, à n'importe quelle température comprise entre 2,6 et 350K. (F. SAYETAT, 1971)

Nous désirions pouvoir, à l'aide de cette technique, mettre en évidence des changements de symétrie et des variations de paramètres cristallins, aussi faibles fussent-ils.

Aussi, un appareillage et des techniques de mesure et de calcul appropriés étaient nécessaires.

Nous sommes habituellement amenés à résoudre deux sortes de problèmes, qui d'ailleurs interfèrent entre eux. Ce sont :

I - MESURE PRECISE DE VARIATION DE MAILLE : variation des paramètres cristallins

1°/ Qu'il s'agisse du tracé des courbes de dilatation entre 2,6 et 350K, ou de l'étude des variations des pentes de la courbe de dilatation de part et d'autre des températures d'ordre.

2°/ ou qu'il s'agisse de variation brusque et importante des paramètres de maille, au voisinage d'une transition (transition de 1er ordre par exemple).

II - MESURE DE DISTORSION DE MAILLE : changement de symétrie

1°/ Qu'il s'agisse de changements fondamentaux dans la structure cristalline. (boulversements de la structure).

2°/ ou qu'il s'agisse de moyennes ou même de faibles distorsions de la maille. Par exemple, une maille cubique peut devenir faiblement rhomboédrique, par simple étirement de la maille primitive selon sa diagonale.

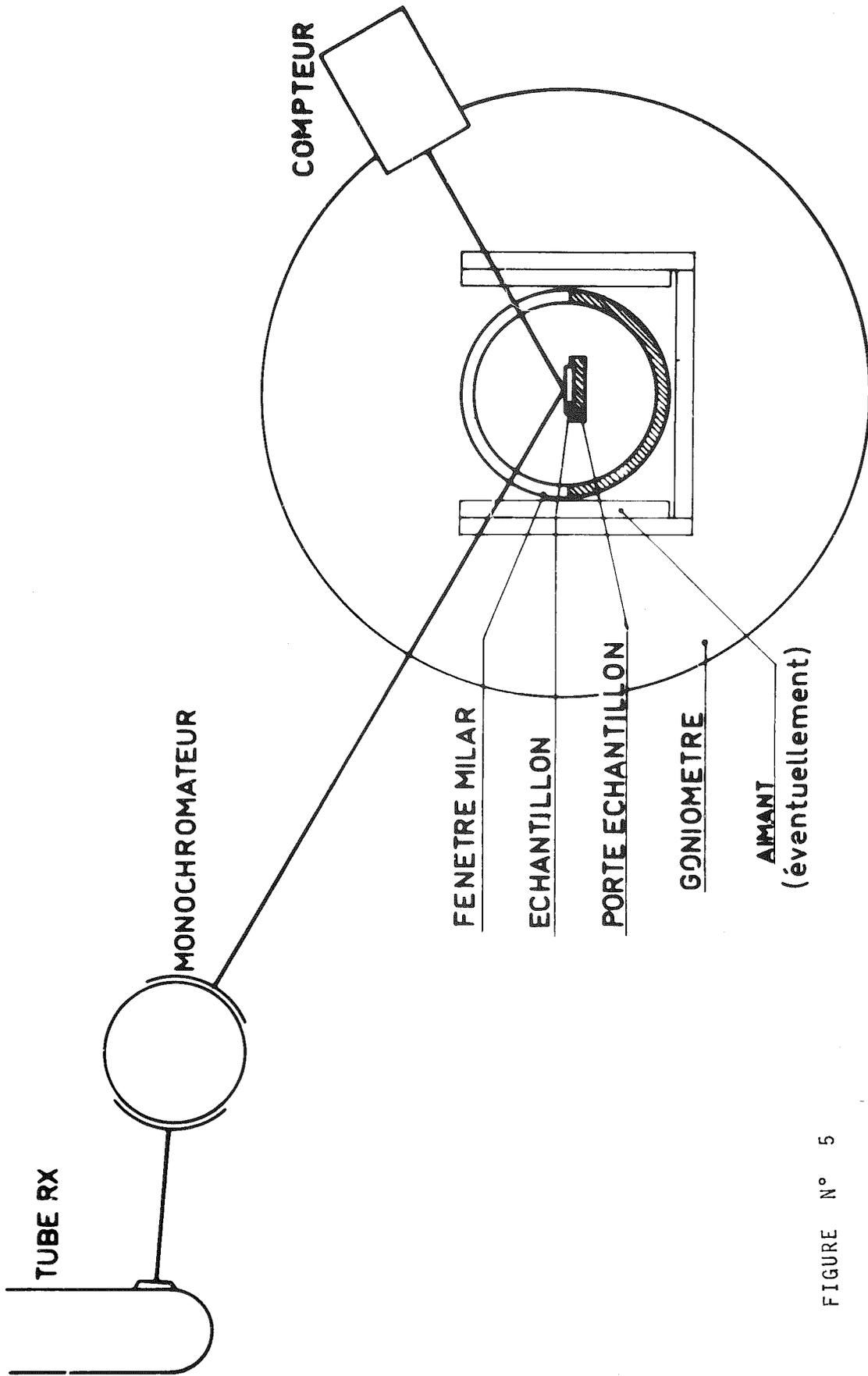


FIGURE N° 5

C H A P I T R E    I I

=====

A P P A R E I L L A G E

---

L'ensemble de l'appareillage est décrit par quatre figures :

*Figure n° 5* : schéma général du montage cristallographique (Seeman - Bohlin)

*Figure n° 6* : représentation du montage vu de face. Schématisation du chariot support du cryostat

*Figure n° 7* : le cryostat à température variable

*Figure n° 8* : schéma de l'installation de pompage constitué de deux groupes : l'un permettant d'obtenir un vide d'isolement, l'autre permettant de pomper sur le réservoir d'hélium.

N.B. Aux divers sigles utilisés pour la description de l'appareillage, sont associés des numéros qui sont reproduits, à la fois sur les figures et dans le texte.

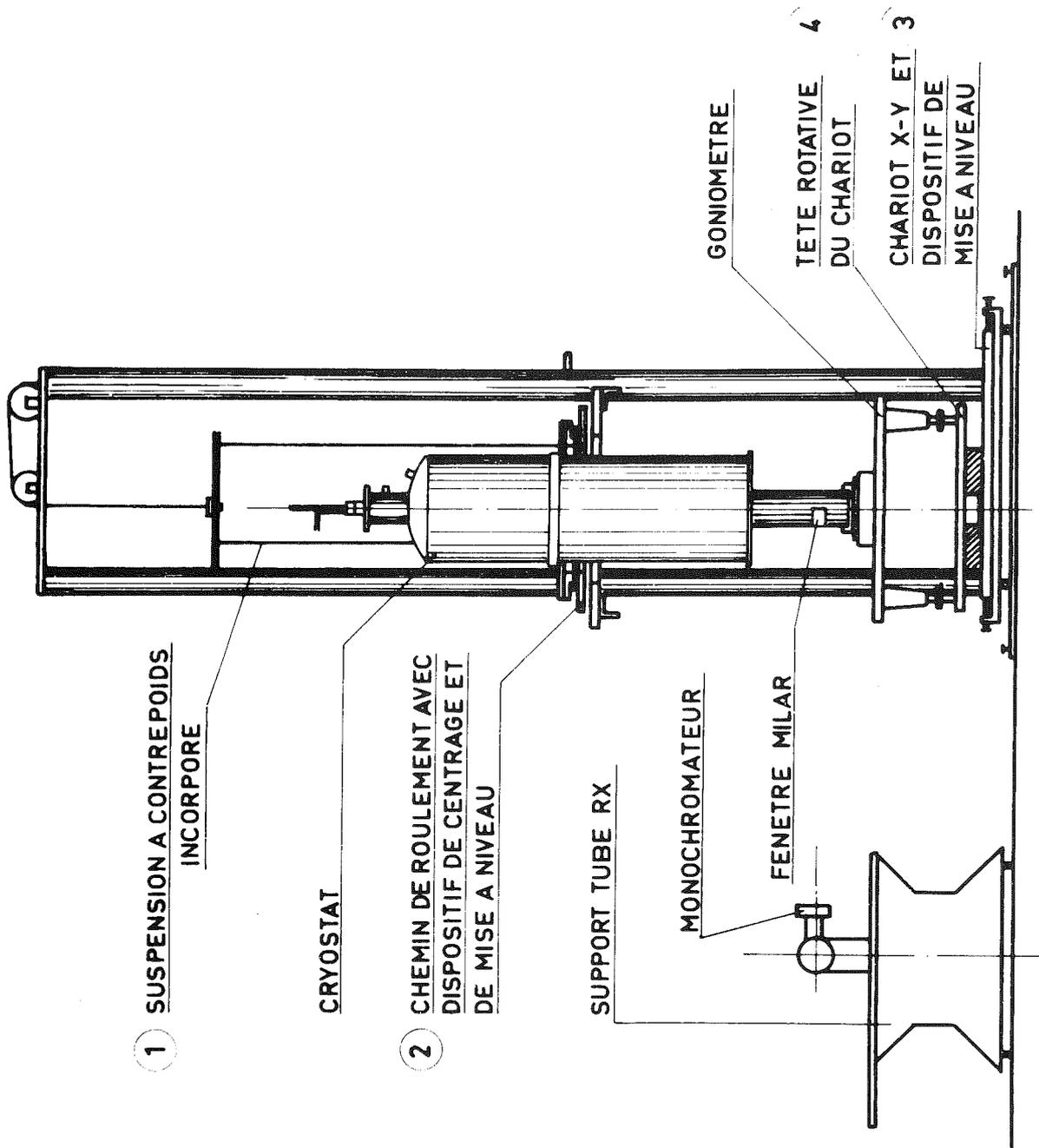


FIGURE N° 6

## I - LE DIFFRACTOMETRE

### *Figure n° 5*

Nous utilisons la diffraction de Rayons X, à basse température, sur des échantillons sous forme de poudre, dans un montage classique Seeman - Bohlin avec monochromateur (radiation  $K\alpha_1$ , du chrome). L'échantillon est placé dans un cryostat, centré sur un goniomètre Berthold à axe de rotation vertical. La détection se fait par compteur semi-proportionnel ; l'échantillon tourne d'un angle  $\theta$  lorsque le compteur tourne d'un angle  $2\theta$ .

N. B. Nous avons utilisé généralement la radiation du chrome qui offrait des avantages certains pour les problèmes que nous avons étudiés, mais les radiations du fer, du cobalt et du cuivre peuvent aussi être employées.

### *Figure n° 6*

Un chariot supporte le poids du cryostat, grâce à un système de contrepoids(1). Il est conçu de telle sorte que le cryostat reste solidaire du mouvement du goniomètre, grâce à une liaison appropriée entre le chariot et le cryostat -chemin de roulement (2)-

Un certain nombre de déplacements sont possibles. Ils permettent d'effectuer tous les réglages optiques préliminaires qui sont nombreux. De manière très schématique :

- il faut que le point de focalisation du faisceau, issu du monochromateur, soit situé sur la circonférence sur laquelle se déplace la fente du compteur ;
- il faut que l'axe du faisceau incident soit situé

dans ce plan, et qu'il passe par l'origine des angles du goniomètre.

Le chariot, en entier, peut se déplacer dans un plan (selon deux axes perpendiculaires X et Y (3), et en rotation (4)). Il peut aussi se déplacer légèrement en hauteur. Ceci permet les réglages précédents.

- il faut que l'axe de rotation du porte-échantillon (qui n'est pas nécessairement celui du cryostat) soit confondu avec celui du goniomètre.

A cet effet, on peut déplacer le cryostat à l'intérieur du chariot (latéralement et en inclinaison). Enfin, on peut déplacer légèrement le porte-échantillon latéralement.

## II - LE CRYOSTAT

---

### Figure n° 7

Il est en acier inoxydable ; il comprend une enceinte interne pour l'hélium et une enceinte intermédiaire pour l'azote. Un vide commun (1) existe entre les diverses enceintes. Il possède essentiellement deux particularités :

#### A - Il a une fenêtre transparente (2) aux rayons X :

Il comporte, en effet, sur le trajet du faisceau de Rayons X, une fenêtre de 10 mm de hauteur et d'ouverture légèrement supérieure à 180°, pour permettre une exploration angulaire maximum ( $3^\circ < \theta < 87^\circ$ ).

La fenêtre, collée sur l'enceinte extérieure, (avec de l'araldite : après une préparation spéciale de l'acier et du mylar) est en mylar de 50 microns d'épaisseur (épaisseur nécessaire et suffisante pour avoir une bonne tenue au vide secondaire ; le coefficient de transmission aux Rayons X mesuré pour une épaisseur de 100 microns, est de 90%).

La fenêtre, placée sur l'écran à la température de l'azote, est en mylar aluminisé de 9 microns d'épaisseur (elle constitue un bon écran thermique, et assure une transparence excellente pour les Rayons X).

Un écran, de mylar aluminisé, est aussi appliqué contre la surface de l'échantillon, pour diminuer les pertes par rayonnement et assurer ainsi une température plus homogène à l'intérieur de l'échantillon.

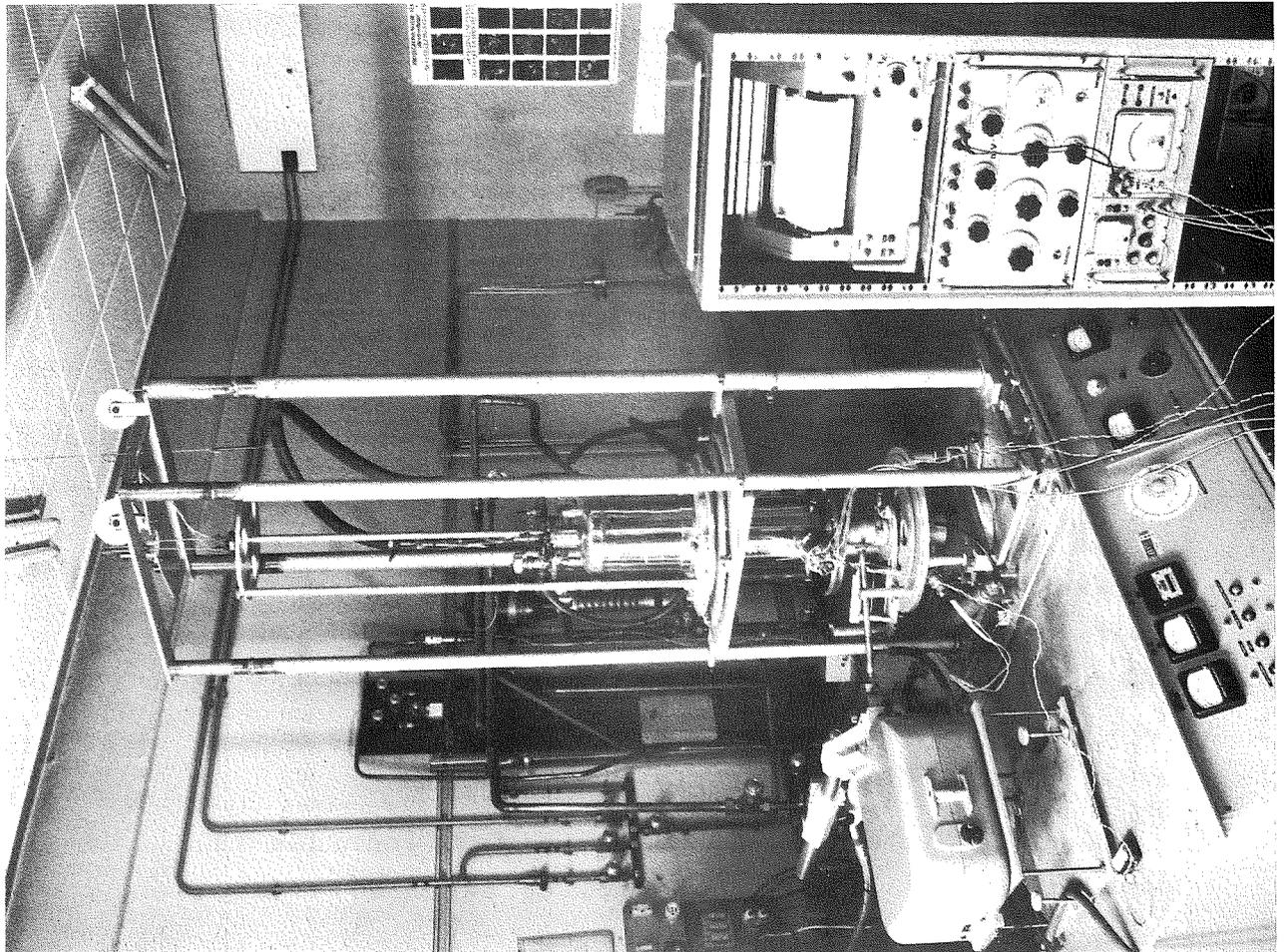
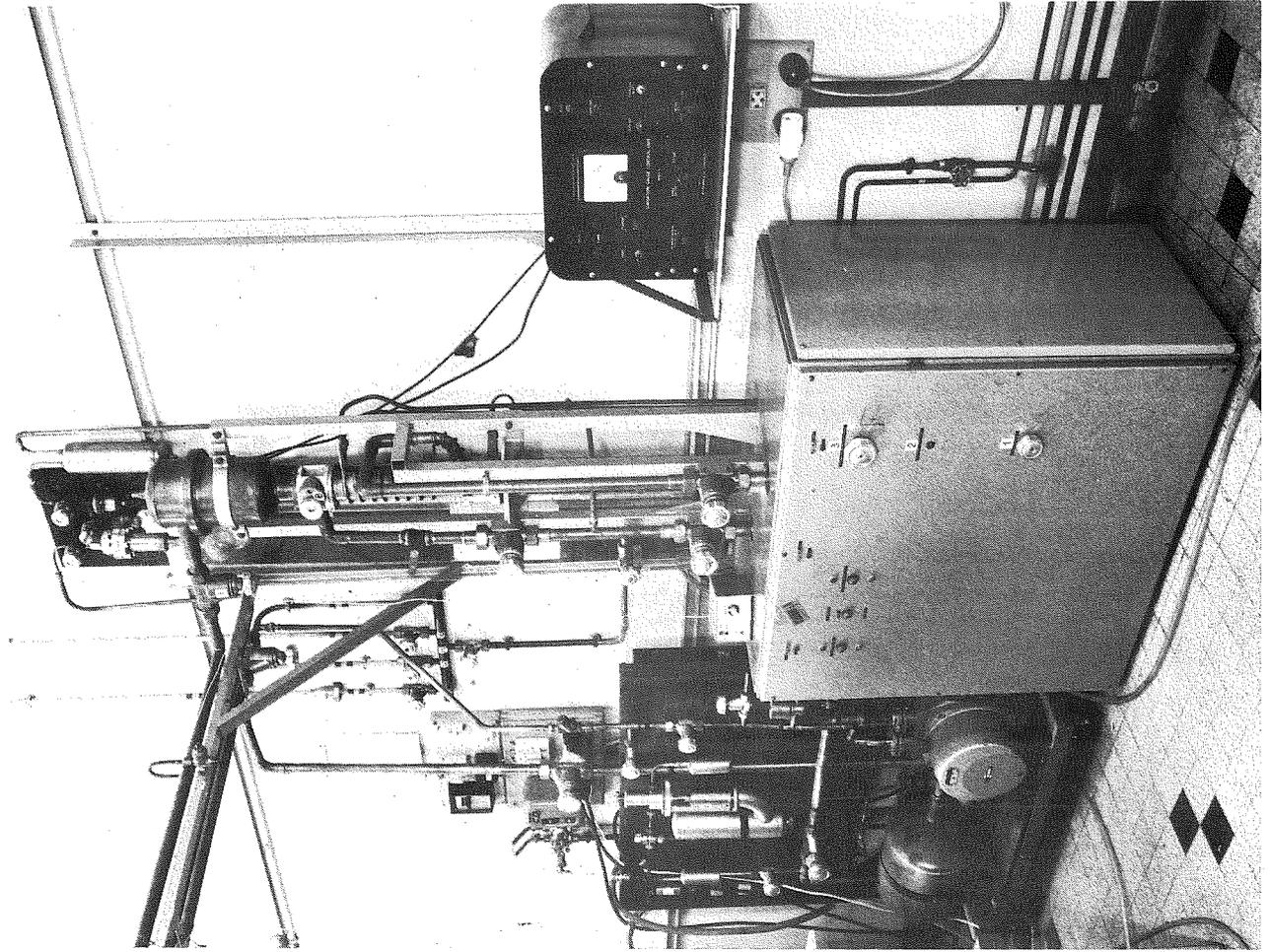
B - Il est à température variable ( $2,6 \text{ K} \leq T < 350 \text{ K}$ )

1°/ Dispositif technique

- le porte-échantillon (3), en cuivre électrolytique, démontable, se fixe sur une plaque de cuivre reliée au réservoir d'hélium par l'intermédiaire d'une petite chambre cylindrique (4), dont la moitié supérieure est en acier inoxydable (et sert de résistance thermique), et dont la moitié inférieure est en cuivre électrolytique.

- un tube échangeur (5), qui prend naissance au dessus du réservoir d'hélium, est brasé contre la paroi interne de cuivre de cette chambre. Ce tube ressort de la chambre, traverse le réservoir d'hélium, et sort à l'extérieur du cryostat à travers une micro-vanne (6).

- à l'intérieur de la chambre cylindrique (4), on peut, soit faire le vide (vide secondaire), soit



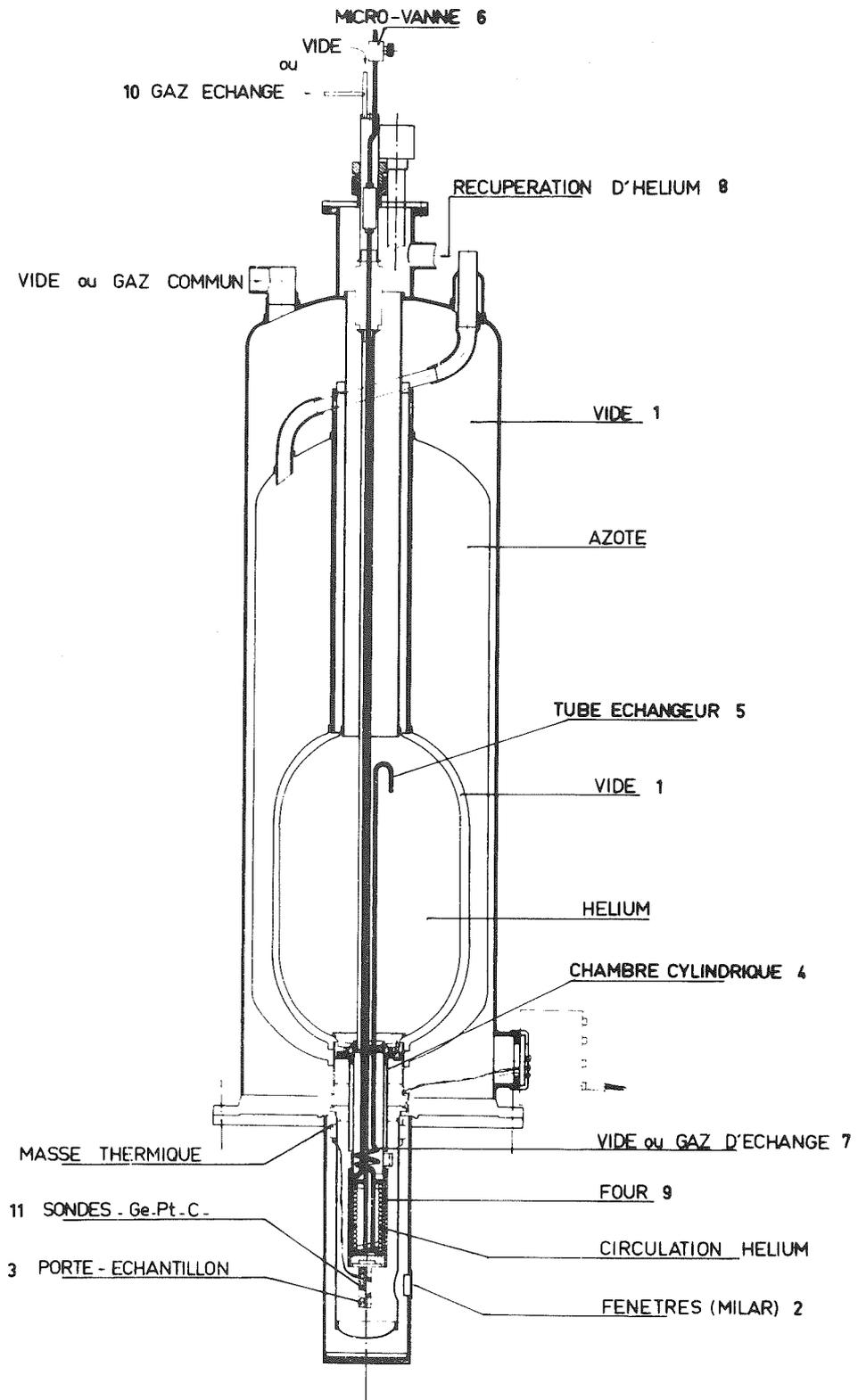


FIGURE N° 7

CRYOSTAT à température variable, pour RAYONS X

introduire un gaz d'échange (7) selon que l'on désire manipuler au dessus, au au dessous de la température de l'hélium liquide

- un petit four (9) de 7 Watts est bobiné autour de la partie de cuivre de la chambre (4). L'intensité envoyée dans la résistance (inférieure à 250mA) est réglée.

## 2°/ Mode opératoire

On peut obtenir plusieurs zones de températures selon la nature du liquide cryogénique introduit dans l'enceinte interne :

2,6 - 5,0 K	hélium liquide (pompé)
4,9 - 85 K	hélium liquide
80 - 300 K	azote liquide
295 - 350 K	aucun liquide cryogénique

### Zone 2,6 - 5,0 K

Lorsqu'on désire obtenir des températures inférieures à celle de l'hélium liquide, il faut :

- pomper sur le bain d'hélium jusqu'à la pression minimum

- ensuite mettre le gaz d'hélium résiduel en communication avec la petite chambre (4), par l'intermédiaire d'un système de vannes extérieures au cryostat (représentées sur la *figure n°8*, qui décrit le groupe de pompage). Le gaz d'échange a donc la même pression que celle régnant sur le bain d'hélium.

L'échantillon, refroidi par conduction, peut atteindre une température minimum de 2,6K.

### Zone 4,9 - 85 K

- en l'absence de pompage, la température la plus basse atteinte est de 4,9K.

Elle s'obtient de la façon suivante :

. il règne un vide secondaire dans la petite chambre  
. on obstrue le réservoir d'hélium (8) (en fermant la voie normale par laquelle l'hélium vaporisé s'évacue), en on force, ainsi, toutes les vapeurs d'hélium à circuler par le tube échangeur (5) ;celles-ci refroidissent, par conduction, les parois de cuivre de la chambre (4), et par conséquent le porte-échantillon.

- les températures supérieures sont obtenues par chauffage.

#### Zone 80 - 300 K

Ces températures sont atteintes en remplissant l'enceinte interne d'azote.

(Pour obtenir des températures suffisamment stables, il est nécessaire d'empêcher les vapeurs d'azote de circuler dans le tube échangeur. Il faut donc fermer la microvanne(6) )

#### *C - Repérage des températures*

---

##### 1°/ Dispositif

- quatre sondes (11), deux de mesure et deux de régulation, régulièrement espacées, sont placées dans des cavités ajustées à leurs dimensions, dans la masse du porte-échantillon. Nous utilisons des sondes de carbone (ou de germanium) dans la zone 2,6 K - 60 K, et des sondes de platine pour des températures supérieures.

Les sondes sont reliées à des fils de constantan qui sortent sur la paroi latérale du cryostat. Pour diminuer les pertes par conduction, nous avons réalisé un relai thermique : une masse thermique est fixée sur un écran intermédiaire dont la température est

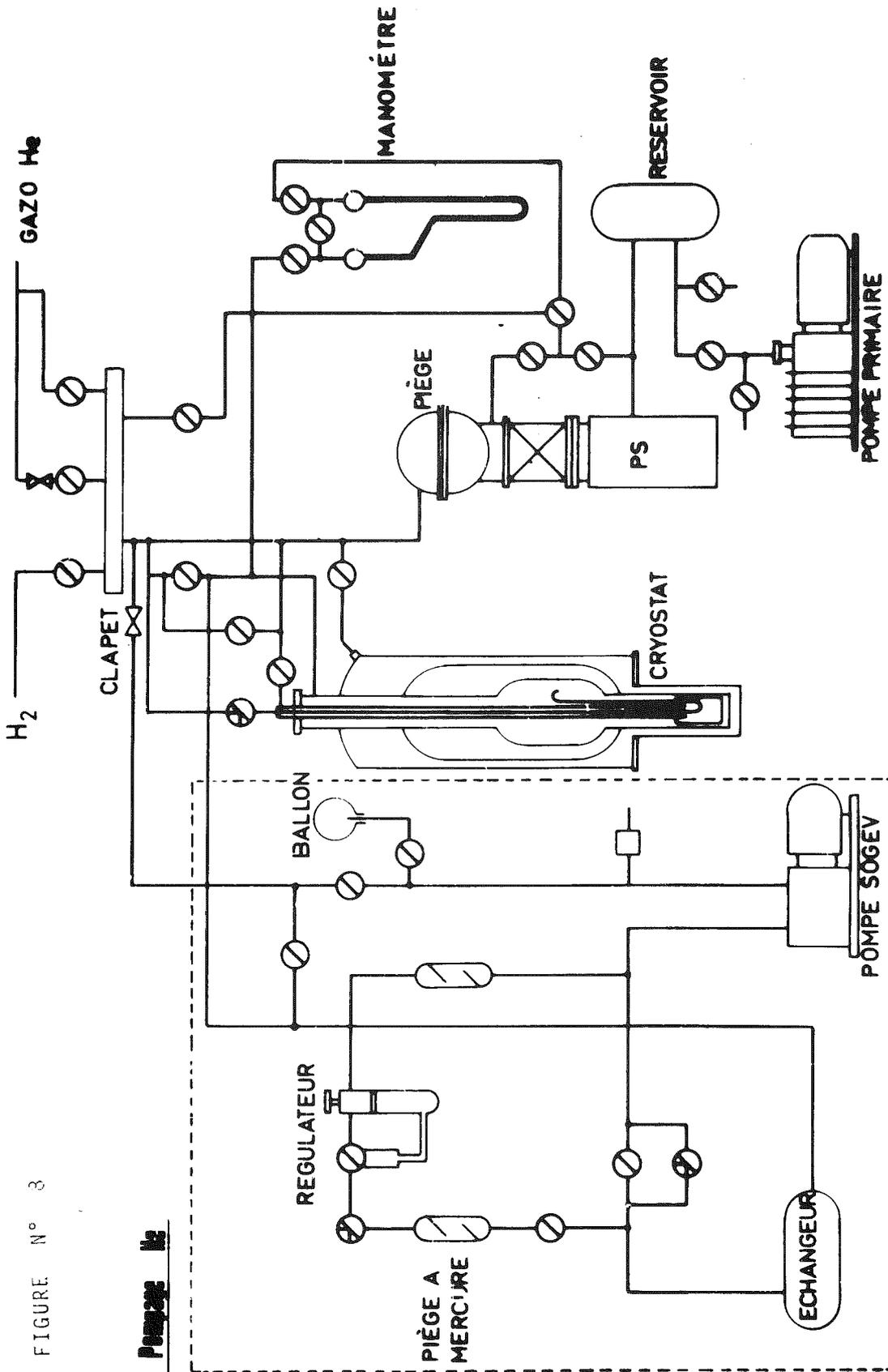


FIGURE N° 3

**Pompe He**

celle de l'azote liquide.

- La mesure se fait par une méthode potentiométrique, et la dérive éventuelle de la température est enregistrée, pendant la durée de l'expérience.

- Le dispositif de régulation, mis au point par M. Bongiraud, consiste à comparer la tension aux bornes d'une sonde dite de régulation, avec une tension de référence, et à modifier, en fonction de l'écart observé, l'intensité du chauffage.

## 2°/ Validité des mesures

L'échantillon, de faible volume, est placé dans un porte-échantillon massif en cuivre électrolytique ; il est recouvert d'un écran qui diminue les pertes par rayonnement. Nous nous efforçons de réaliser des contacts aussi bons que possible. Toutes ces précautions doivent assurer, en principe, une température aussi homogène que possible. Les températures mesurées en divers points du porte-échantillon ne diffèrent d'ailleurs sensiblement pas. Cependant, seule la surface de l'échantillon est irradiée par les Rayons X : ainsi les paramètres mesurés se rapportent aux grains de poudre qui constituent la surface de l'échantillon. Il existe donc un gradient de température entre cette surface et les sondes de mesure. Néanmoins, nous n'avons pas observé de différence importante entre les températures de transition déduites à partir de mesures de variation de la susceptibilité magnétique (cf. étude de la transition du 2ème ordre observée dans  $\alpha$ -MnS aux alentours de 150K - BERTAUT, SAYETAT, TCHEOU, BASSI, GEORGES, 1970), ou de celles déduites de mesure de chaleur spécifique (cf  $DyVO_4$  : transition à 14K et  $TbVO_4$  : transition à 32K). Toutefois, pour la zone de température 200K - 300K, quelques précautions supplémentaires sont nécessaires pour obtenir une définition précise de la température.

- Au voisinage de la température de l'hélium (c'est à dire  $T < 12K$ ), la stabilisation se fait à mieux que 0,1 K près. C'est aussi au voisinage de cette température que le gradient de température entre l'échantillon et la sonde est le plus faible (en raison du bon équilibre thermique du système cryogénique).

- la température réelle de l'échantillon est difficile à estimer : elle dépend des conditions expérimentales et aussi de la conductibilité thermique de l'échantillon. Toutefois, les écarts observés dans les cas cités plus haut (c'est à dire pour  $15K < T < 200K$ ) sont inférieurs au demi-degré.

Il est important de connaître l'ordre de grandeur de l'écart possible et de savoir qu'il est faible. Une meilleure précision n'est pas indispensable dans l'étude de variation relative de la maille, de part et d'autre d'une transition.

C H A P I T R E    I I I

=====

M O D E    O P E R A T O I R E    :

E X P E R I E N C E    E T    C A L C U L

I - M E S U R E   D E S   V A R I A T I O N S   D E   M A I L L E

A - M o d e   e x p é r i m e n t a l

Pour effectuer des mesures précises de paramètres, nous nous sommes efforcés, en nous plaçant dans les conditions optima, de limiter ou d'éliminer les principales causes d'erreur :

a) les erreurs systématiques géométriques telles que la mauvaise définition de l'origine des angles de diffraction, le jeu du goniomètre, ainsi que le déplacement du centre de gravité des réflexions (du à l'inertie du système), sont éliminées par le balayage continu, dans le même sens, des deux raies de diffractions, symétriques par rapport au faisceau direct.

(BLUM, DURIF, 1956)

b) les erreurs dues à l'excentricité de l'échantillon, à l'absorption du faisceau, à la divergence verticale et horizontale du faisceau, sont considérablement réduites pour des angles de diffraction voisins de 90° . Nous suivons donc l'évolution angulaire de réflexions d'angle le plus élevé possible. *Figure n° 8*

Enregistrement de deux raies symétriques par rapport au faisceau incident

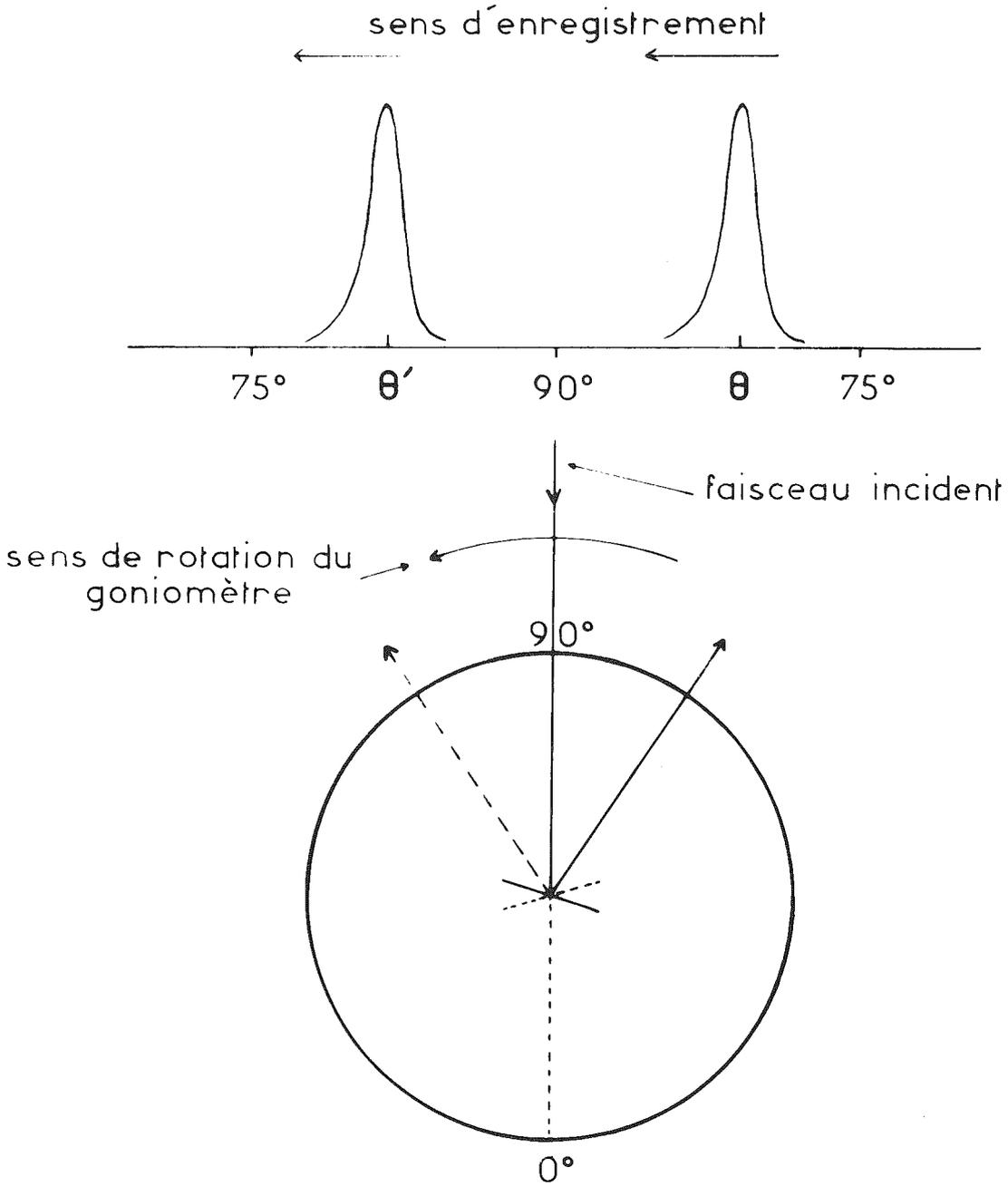


FIGURE N° 9

Ainsi, pour tracer la courbe de dilatation, par exemple, d'un matériau cubique il suffit de suivre l'évolution angulaire d'un seul pic de diffraction. IL faut enregistrer, à chaque température, les deux réflexions symétriques par rapport au faisceau incident, d'angle de diffraction le plus élevé possible, en effectuant un balayage continu, dans le même sens, du compteur.

*B - Mode de calcul :*

---

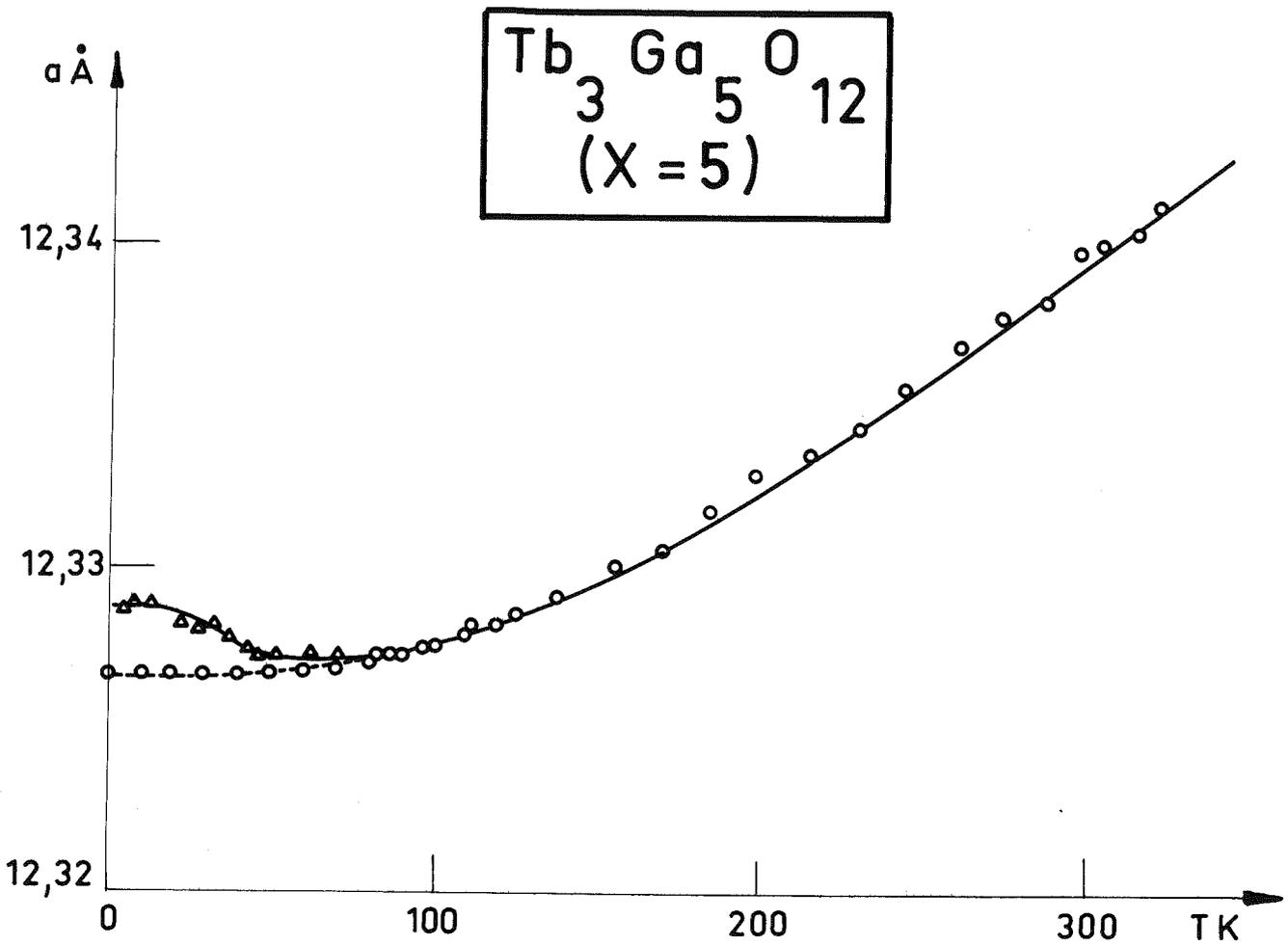
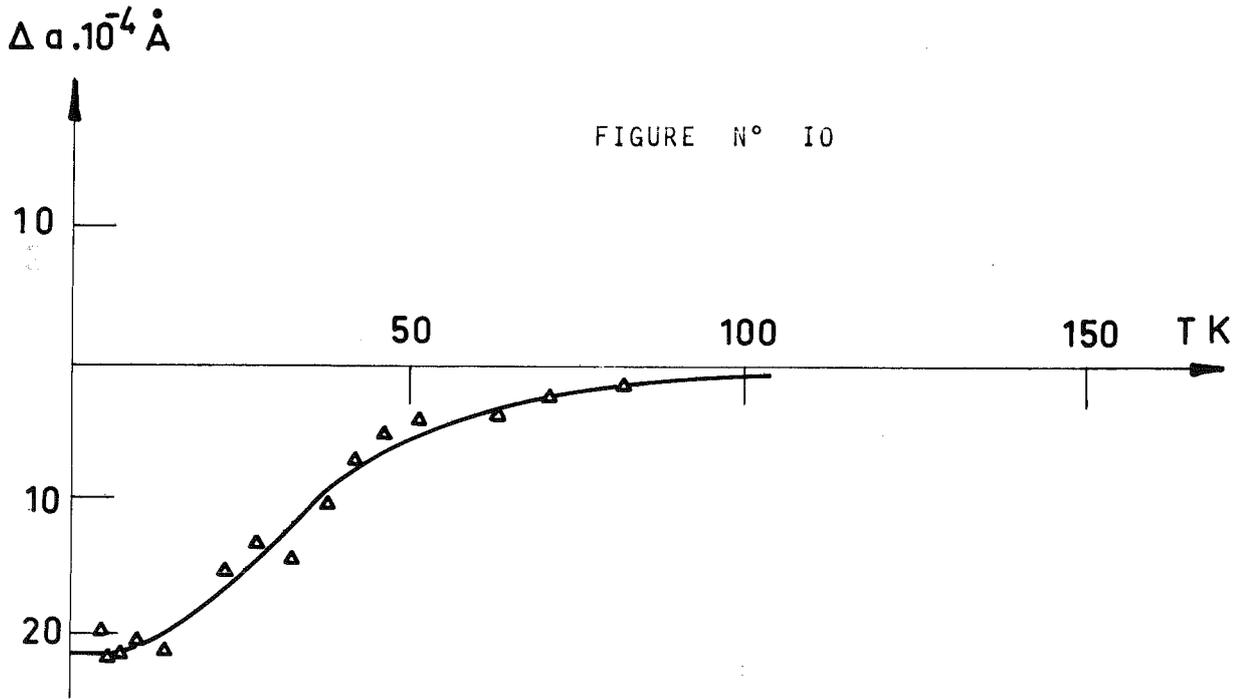
Pour évaluer la valeur de la maille avec la meilleure précision possible, on peut déterminer la position du centre de gravité de chacune des raies de diffraction, et en faire la moyenne. Cette méthode donne de bons résultats, mais elle est longue.

En première approximation, on peut supposer que les profils des raies de diffraction sont des courbes de Gauss. Le maximum du pic correspond à l'angle de diffraction le plus probable ; cependant, son repérage n'est pas assez précis, c'est pourquoi nous repérons la position du milieu de la largeur de la raie, à mi-hauteur de son maximum. Cette méthode présente un avantage certain : elle est très sensible ; en effet, suivre le déplacement du milieu de la raie à mi-hauteur, revient à suivre l'évolution de deux points situés sur les flancs de la raie, à mi-hauteur, (donc voisins des 2 points d'inflexion de la raie), et à en faire la moyenne.

Nous avons vérifié que l'écart entre les résultats obtenus par ces deux méthodes est minime, tout à fait négligeable dans une étude de variations relatives de maille. Ceci justifie l'emploi de la deuxième méthode, par ailleurs plus rapide.

N. B. Pour ce genre de mesures, l'approximation précédente est suffisante car, même si la raie n'est pas

FIGURE N° 10



tout à fait une gaussienne, l'écart avec le modèle idéal ne se manifeste que dans la forme des pieds du pic - donc loin de la zone de mesure.

C - Précision des mesures :

---

La sensibilité de la méthode dépend beaucoup de la position de la raie de diffraction utilisée. Pour des raies d'angles de diffraction voisins de  $85^\circ$ , et dans les conditions d'expérience et de mesure décrites ci-dessus, nous pouvons déceler des variations de maille avec une précision relative qui peut atteindre  $10^{-5}$ . Cette précision est effective, uniquement dans le cas où nous disposons d'un GRAND NOMBRE de mesures dans l'intervalle de température considéré.

REMARQUE IMPORTANTE : La précision relative sur la valeur absolue de la maille est moindre : elle peut être estimée à  $2 \cdot 10^{-4}$  ; en effet, elle dépend de la position exacte de l'échantillon par rapport au point de focalisation, et donc par rapport au compteur ; cependant l'écart, à la position idéale, est le même tout au long d'une même expérience.

Exemple : Sur la figure n° 10, nous avons reproduit la courbe de dilatation de grenat gallate de Terbium ; nous avons pu déceler, à basse température des variations de  $0,0003 \text{ \AA}$  sur une maille de  $12,5 \text{ \AA}$  - soit une variation relative de  $2,5 \cdot 10^{-5}$ .

On peut comprendre, sur cet exemple, que le maximum de précision n'est pas superflu ; la maille de  $\text{TbGaG}$  varie de  $12,0650 \text{ \AA}$  à  $12,0750 \text{ \AA}$  entre  $80\text{K}$  et  $300 \text{ K}$  (soit  $0,8\%$ ), ce qui correspond à un déplacement angulaire de la raie étudiée de  $84,375^\circ$  à  $83,918^\circ$  soit  $0,460^\circ$  - donc inférieur au  $1/2$  degré.

## II - MESURE DES DISTORSIONS DE MAILLE

---

C'est pour résoudre cette sorte de problème que nous avons choisi la radiation du chrome, et que, de plus nous éliminons, par un réglage assez fin du monochromateur, la radiation  $K\alpha_2$ , pour ne conserver que la radiation  $K\alpha_1$  (2,28962 Å).

Dans ce cas, les raies de diffraction sont plus espacées qu'avec n'importe quelle autre radiation usuelle, et les raies satellites dues à  $K\alpha_2$  sont éliminées. La détection des faibles distorsions (qui ne se traduisent souvent que par un léger élargissement des pics de diffraction) s'en trouve facilitée.

### A - Les changements de structure importants

---

sont aisés à mettre en évidence ; il suffit d'effectuer deux diagrammes complets de part et d'autre de la transition et, de comparer ces deux diagrammes. Deux cas peuvent se produire :

- soit : la nouvelle structure dérive de la première, par simple perte d'éléments de symétrie, et le nouveau groupe cristallographique est un sous-groupe du groupe de départ ; alors tous les pics de diffraction du nouveau diagramme se déduisent de ceux du premier diagramme uniquement par des considérations de symétrie (cf.  $TbVO_4$  : figure n°4)

- soit : il s'agit d'une transformation plus importante, et outre la perte d'éléments de symétrie, il apparaît des déplacements d'atomes, parfois importants, ce qui se traduit par des réflexions supplémentaires. Il faut trouver le nouveau groupe cristallographique à partir de la position et de l'intensité de toutes les raies du diagramme. (cf. CrN : figure n° I).

## B - Les moyennes et faibles distorsions

---

sont plus difficiles à mettre en évidence et leur évaluation exige une méthode appropriée.

Une distorsion est une modification cristallographique très faible d'une structure à une autre. Par exemple, lorsqu'une maille cubique devient "légèrement" rhomboédrique (c'est à dire lorsque l'angle du rhomboèdre est voisin de  $90^\circ$ ), par simple étirement de la maille selon sa diagonale, il s'agit d'une distorsion de la structure cubique en structure rhomboédrique. Dans ce qui suit, et par abréviation, nous parlerons de "distorsion rhomboédrique".

De telles distorsions perturbent très peu l'allure générale du diagramme, seules les raies correspondant à des angles de diffraction élevés (souvent supérieurs à  $60^\circ$ ) sont sensiblement modifiées. Nous donnons, dans ce mémoire, deux exemples correspondant à ce cas :

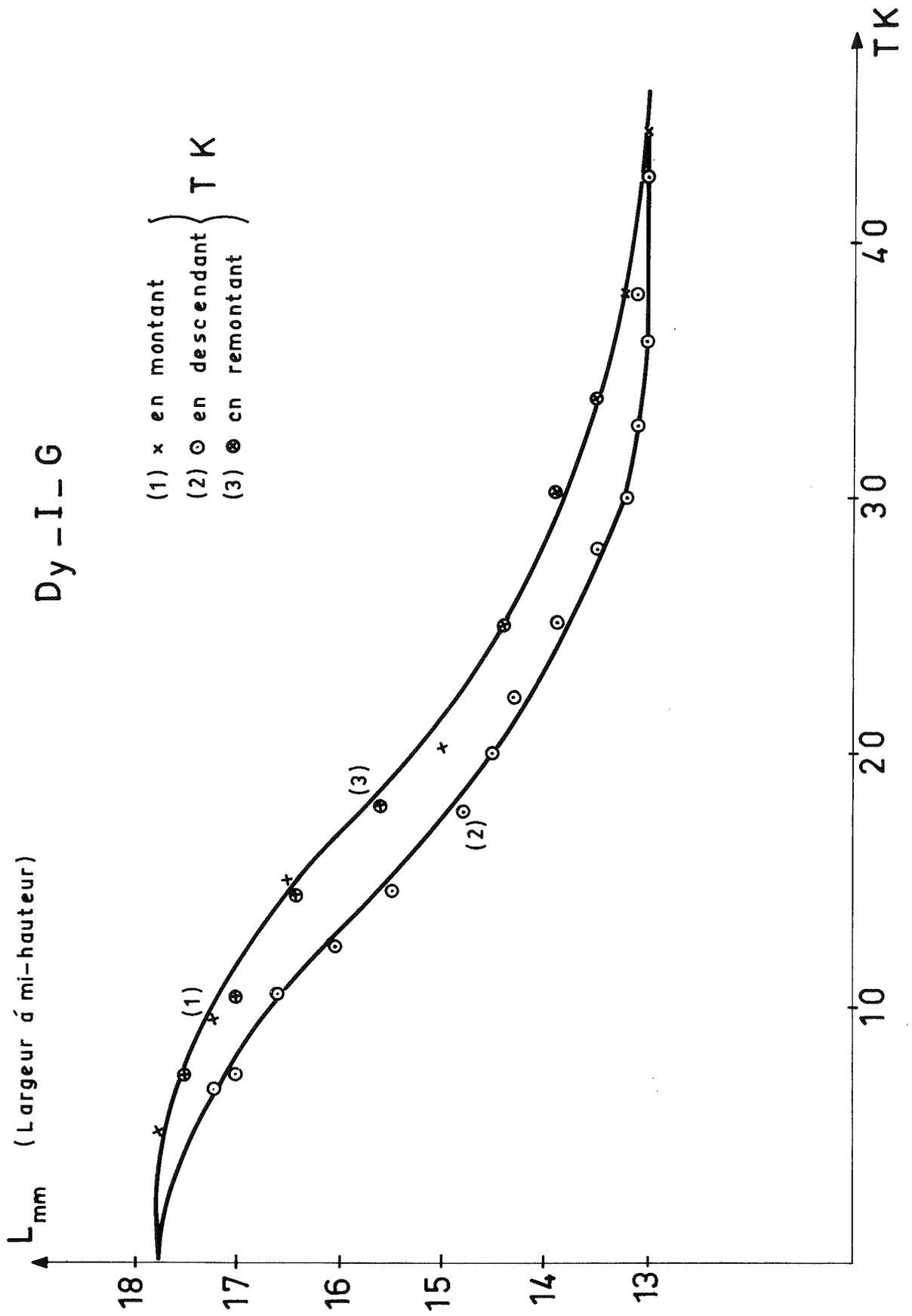
*Figure n° 2I*: diagrammes comparés à 300K et à 6K du ferrite grenat de terbium

*Figure n° 3* : diagrammes comparés à 300K et à 4,75K du vanadate de dysposium

Parfois, même les raies voisines de  $90^\circ$  ne sont pas dédoublées, mais seulement élargies : c'est le cas du grenat ferrite de dysprosium à basse température.

C'est pourquoi, il est nécessaire de suivre et d'analyser l'évolution du PROFIL des raies de diffraction, susceptibles d'être affectées par la distorsion et, situées à des angles voisins de  $90^\circ$ . On chiffre alors l'écart à la symétrie la plus haute, à chaque température : c'est le paramètre d'ordre.

FIGURE N° II



Par exemple :

. pour une distorsion rhomboédrique, on définit

$$\beta = 90^\circ - \alpha_R \quad (\alpha_R \text{ étant l'angle du rhomboèdre})$$

. pour une distorsion quadratique, on définit

$$\epsilon = |a - b|$$

### 1°/ Approche qualitative :

Pour une première approche qualitative de l'étude du phénomène, on peut tracer la variation de la largeur à mi-hauteur de la raie étudiée, en fonction de la température. *Figure n° 11*. En effet, l'élargissement  $\Delta L$  observé est relié de façon plus ou moins simple à la distorsion. Par exemple, dans le cas d'une "distorsion quadratique", une raie (h00) du système cubique donne naissance, dans le système quadratique, à deux raies (h00) et (0h0) dont les positions angulaires  $\theta_1$  et  $\theta_2$  dépendent de  $1/a^2$  et  $1/b^2$  respectivement ; si l'écart entre a et b est faible, les deux raies empiètent l'une sur l'autre, et on observe une raie plus large, de  $\Delta L$ , que la "raie cubique" ; alors  $\Delta L$  est égal à  $\theta_1 - \theta_2 = f(a - b)$ .

Cette méthode est surtout utile dans les cas où l'étude se fait à partir d'une raie déjà complexe, qui donne naissance au cours de la distorsion à un grand nombre de raies (c'est le cas des grenats de T.R.)

### 2°/ Méthodes quantitatives

#### a) principe

Pour évaluer l'écart entre les deux structures "déformée" et "non déformée", nous avons utilisé une méthode dont nous donnons le principe général ici ; cependant cette méthode doit être adaptée à chaque cas particulier, ainsi que nous le verrons par la suite.

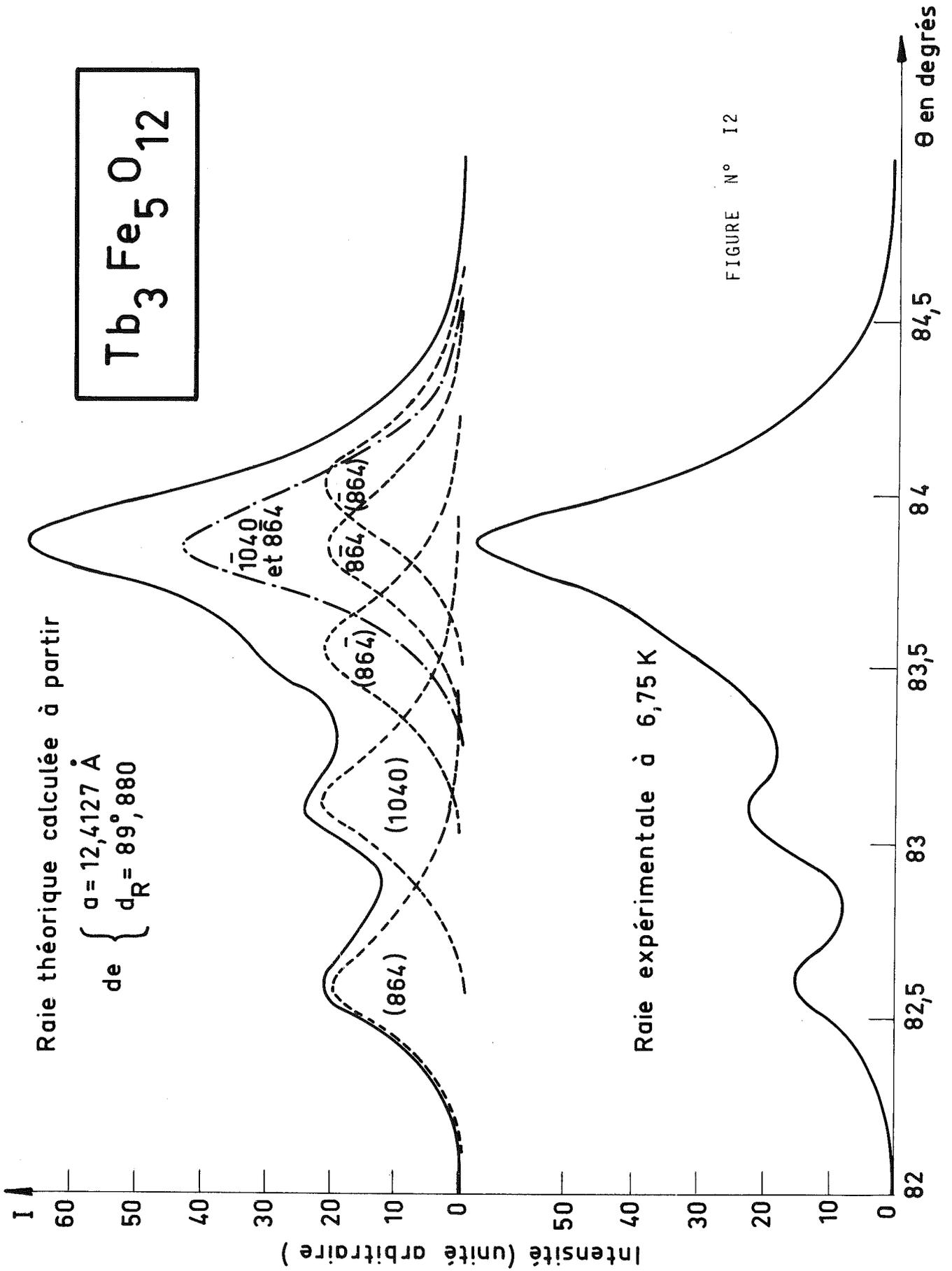


FIGURE N° 12

Si la maille cubique, de départ, est parfaitement définie par le seul paramètre  $a$ , la maille rhomboédrique (cube déformé) doit être caractérisée par deux paramètres  $\alpha_R$  et  $a_R$  (ou bien  $\beta = 90 - \alpha_R$  et  $\Delta a = a_R - a$ ) ; de même la maille quadratique doit être définie par  $a'$  et  $b'$  (ou bien  $\epsilon = a' - b'$  et  $\eta = a' - a$ ). Il faut donc déduire ceux-ci, seulement à partir du profil de la raie étudiée. Le principe consiste à construire des profils théoriques de raies, à partir de divers couples de valeurs théoriques des paramètres inconnus. La comparaison des profils calculés et expérimentaux permet de conclure :

- la superposition des profils conduit à la détermination d'un des paramètres  $\beta = 90 - \alpha_R$  ou  $\epsilon = a' - b'$  (c'est à dire à l'écart entre la structure déformée et la structure non déformée)

- et l'identité entre les positions des centres de gravité des raies théoriques et expérimentales suffit à déterminer l'autre paramètre. *Figure n° I2*

#### b) calculs

Nous avons fait ces calculs de deux façons différentes :

- Soit en supposant que toutes les raies, tant celles de la structure de départ que celles de la structure déformée sont des gaussiennes, c'est à dire que leurs intensités peuvent être décrites par la relation suivante :

$$I = I_0 e^{-\frac{(\theta - \theta_i)^2}{2\sigma^2}}$$

Il suffit de mesurer, sur la raie déformée,

$I_0$  = intensité maximum

et  $\sigma$  = écart quadratique moyen lié à la largeur  $L$  à mi-hauteur par la relation:

$$\sigma = L/2,36$$

- soit en supposant que les raies de la structure déformée ont strictement la même forme que les raies de départ (à température ambiante). En effet, les raies ne sont gaussiennes qu'en première approximation, et leur forme dépend beaucoup de la géométrie du système ; en particulier, le balayage continu du compteur déplace de façon sensible le centre de gravité des pics. Il faut donc relever le profil de la raie non déformée, point par point : c'est la raie de référence. Nous déconvoluons ensuite les profils à l'aide d'un programme simplexe non linéaire. (NELDER, MEAD, 1965 ; et BASSI, 1968).

Dans un cas, comme dans l'autre, il faut corriger les intensités des raies expérimentales du facteur de Lorentz - polarisation (qui varie beaucoup dans cette région angulaire), pour que la comparaison entre les raies théoriques et expérimentales soit efficace. (GUINIER : Radiocristallographie)

### 3°/ Précision

Les deux méthodes donnent des résultats assez semblables. La méthode simplexe permet de construire des profils théoriques plus voisins des profils expérimentaux, elle est plus longue bien que complètement automatique. Dans la plupart des cas, nous nous sommes contentés de l'approximation gaussienne. La précision dépend d'ailleurs beaucoup moins de la méthode utilisée, que de la sensibilité à la déformation de la raie étudiée, ainsi que de sa position angulaire.

Par exemple, dans l'étude de la distorsion rhomboédrique du grenat ferrite de terbium, l'angle de diffraction de la raie utilisée est voisin de  $83^\circ$ , nous avons pu mesurer  $\alpha_R = 89^\circ 52' 1/2$  avec une précision de  $0,20'$ . Pour un angle voisin de  $86^\circ$ , la précision peut atteindre  $0,10'$  (Cf. grenats d'holmium et d'yttrium)

Par contre, pour le grenat d'erbium, la raie utilisée est moins sensible à la déformation, et l'angle de diffraction est voisin de  $73^\circ$  ; dans ce cas, toute distorsion inférieure à 1'50 n'est pas visible. Pour obtenir une meilleure précision, il faudrait utiliser une autre radiation que celle du chrome.

#### *LIMITE DE CETTE TECHNIQUE*

---

1°/ Nous avons vu que les mesures étaient d'autant plus précises que l'angle de diffraction de la raie utilisée pour les mesures, était voisin de  $90^\circ$ . Pour obtenir, dans tous les cas, une précision maximum (voisine de  $10^{-6}$ ) il faudrait pouvoir ajuster la longueur d'onde des Rayons X, de sorte que l'angle de diffraction soit proche de  $90^\circ$  (par exemple  $86^\circ$ ). Il serait souhaitable d'adapter à notre technique de diffraction par des poudres, la méthode de Bottom, (BOTTOM, 1965 ; BOTTOM, CARVALHO,, 1971), qui consiste à sélectionner la longueur d'onde désirée, à partir d'une radiation blanche et, à l'aide d'un double monochromateur.

2°/ Nous nous sommes volontairement limités à l'étude de l'évolution des raies de diffraction (position et profil) qui fournit des renseignements macroscopiques (paramètres de la maille - symétrie). Des mesures précises de l'intensité des raies de diffraction fourniraient des renseignements microscopiques (paramètres de positions des atomes).



DEUXIEME PARTIE

LES GRENATS DE TERRES RARES

---

C H A P I T R E I

=====

H I S T O R I Q U E E T P R O S P E C T I V E S

---

I - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNETIQUES

---

A - Pappels des propriétés cristallographiques

---

Depuis leur découverte en 1955 (BERTAUT, FORRAT, 1956), les grenats ferrimagnétiques ont fait l'objet d'études nombreuses, à l'aide de techniques très diverses (NEEL, PAUTEENET, DREYFUS, 1964), car ils se sont révélés très importants, tant du point de vue physique fondamentale, que du point de vue de leurs applications industrielles.

De formule générale  $T_3Fe_5O_{12}$  [où T est soit une terre rare (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) soit l'yttrium], ils sont cubiques centrés : leur groupe d'espace est  $Ia\bar{3}d$  ( $O_h^{10}$ ). Les ions oxygènes forment un empilement dont les interstices sont occupés par les cations. La maille élémentaire contient huit unités de formule  $T_3Fe_5O_{12}$ . *Figure n° I3*

16 ions fer trivalents sont dans des octaèdres d'oxygène (site 16a) ; la symétrie ponctuelle de ce site est  $C_{3i}$  ( $\bar{3}$ ), son axe de symétrie est parallèle à  $[111]$ .

$\text{Fe}^{3+}$  16 a 0,0,0 ; 0,1/2,1/2 ; 1/2, 0, 1/2 ; 1/2, 1/2, 0 ;  
1/4, 1/4, 1/4 ;  
1/4, 3/4, 3/4 ; 3/4, 1/4, 3/4 ; 3/4, 3/4, 1/4 ;

24 d 3/8, 0, 1/4 ; 1/4, 3/8, 0 ; 0, 1/4, 3/8 ;  
1/8, 0, 3/4 ; 3/4, 1/8, 0 ; 0, 3/4, 1/8 ;  
5/8, 0, 3/4 ; 3/4, 5/8, 0 ; 0, 3/4, 5/8 ;  
7/8, 0, 1/4 ; 1/4, 7/8, 0 ; 0, 1/4, 7/8 ;

$\text{Tb}^{3+}$  24 c  
(1) 1/8, 0, 1/4 ; (2) 1/4, 1/8, 0 ; (3) 0, 1/4, 1/8 ;  
(4) 3/8, 0, 3/4 ; (5) 3/4, 3/8, 0 ; (6) 0, 3/4, 3/8 ;  
(7) 7/8, 0, 3/4 ; (8) 3/4, 7/8, 0 ; (9) 0, 3/4, 7/8 ;  
(10) 5/8, 0, 1/4 ; (11) 1/4, 5/8, 0 ; (12) 0, 1/4, 5/8 ;

## NOMENCLATURE DE LA STRUCTURE GRENAT

FIGURE N° 13

24 ions fer trivalents sont dans des tétraèdres d'oxygène (site 24d) ; la symétrie ponctuelle de ce site est  $S_4(\bar{4})$ , son axe de symétrie est parallèle à  $[001]$ .

24 ions terre rare sont dans des dodécaèdres d'oxygène (site 24c) ; la symétrie ponctuelle de ce site est  $D_2(222)$  orthorhombique ; les deux axes, de symétrie binaire, sont parallèles à  $[001]$  et  $[110]$ .

On peut se représenter ce dodécaèdre par un "cube tordu" ; c'est en première approximation un cube dont :

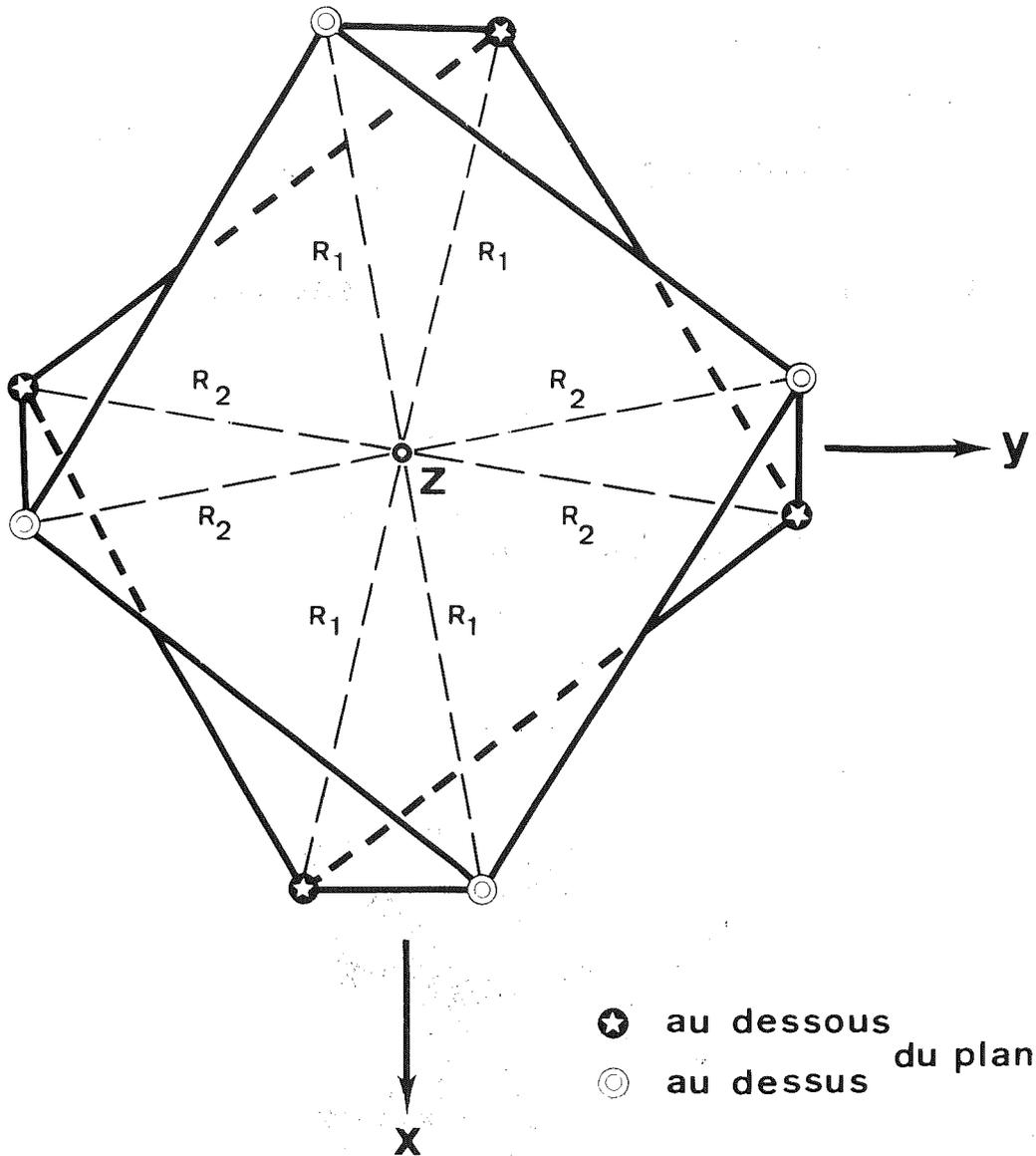
- 1) deux faces normales à un axe quaternaire tournent en sens inverse d'un angle voisin de  $11^\circ$ ,
- 2) ces deux faces sont légèrement gauches et étirées suivant une diagonale. *Figure n° I4*

96 ions oxygène occupent des positions générales (site 96h), qui dépendent de trois paramètres  $x, y, z$ . Chaque ion oxygène est situé sur un sommet commun à un tétraèdre, à un octaèdre et à deux dodécaèdres. Ces paramètres  $x, y, z$  ont été déterminés dans YIG par (GELLER, GILLES, 1957 ; GILLES, GELLER, 1959 ; BATT, POST, 1962), dans GdIG par (WEIDERBORNER, 1961), dans SmIG, DyIG, YbIG, LuIG, YIG par (EULER et BRUCE, 1965) dans TbIG, DyIG, HoIG, ErIG, TmIG, YbIG, par (TCHEOU, BERTAUT, FUESS, 1970), dans LuIG par (CZERLINSKI, EULER, 1961) *Figures n° I5 et I6*

### *B - Rappels des propriétés magnétiques*

---

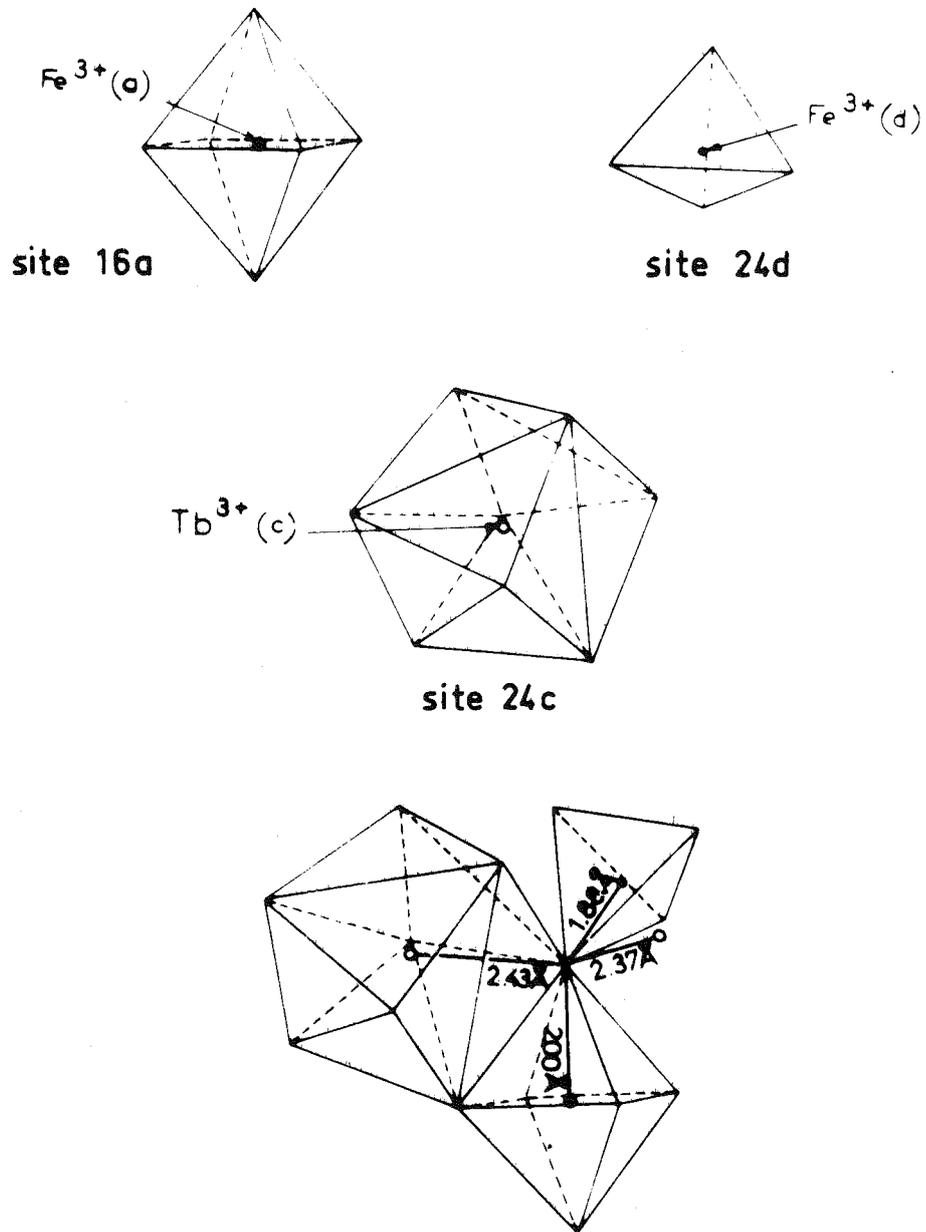
Ces ferrites grenats sont, à la fois magnétiques et isolants. Leurs propriétés magnétiques (BERTAUT, FORRAT, HERPIN, MERIEL, 1956 ; PAUTHENET, 1958 ; ALEONARD, 1960) illustrent la théorie du ferrimagnétisme de Néel (NEEL, 1948 ; NEEL, 1954).



Le complexe  $(\text{TbO}_8)^{13-}$  dans le grenat

site 24c

FIGURE N° 14



les sites cristallographiques dans les grenats

FIGURE N° 15

### 1°/ Origines du magnétisme

Deux sous-réseaux dans les cas des grenats de Sm, Eu, Lu et Y, trois sous-réseaux dans les cas des grenats de Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb sont porteurs d'ions susceptibles de donner naissance à des phénomènes magnétiques.

Il existe donc deux types d'ions, dont les comportements magnétiques sont différents. Ce sont :

- les ions  $Fe^{3+}$  : ils occupent les sites (16a), à environnement d'oxygène octaédrique, et (24d) tétraédrique. Ils sont de configuration  $3d^5$  (à couche 3d à moitié remplie) : seul le spin est responsable du magnétisme de ces ions. L'ion  $Fe^{3+}$  est dans un état s, comme dans l'approximation de l'ion libre.

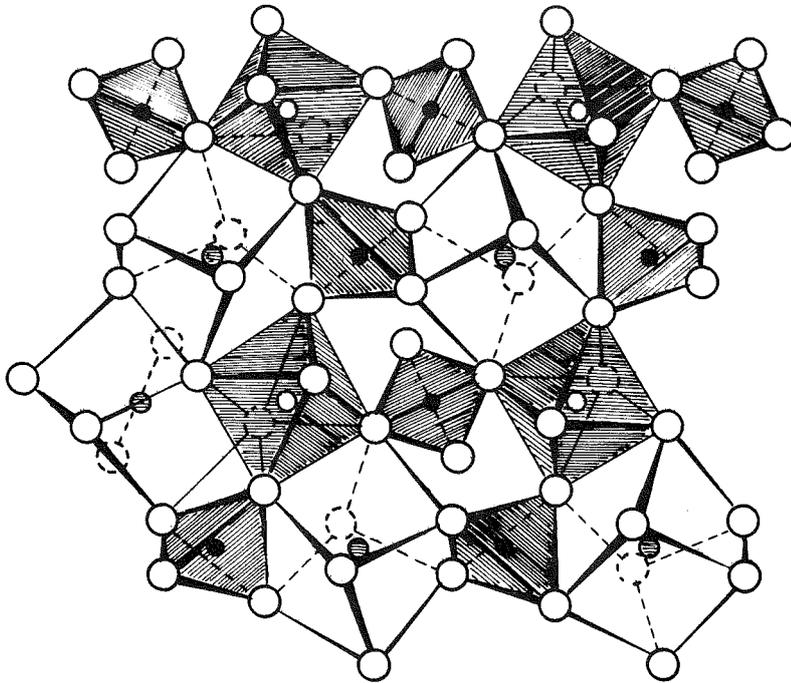
- les ions  $T^{3+}$  : ils occupent le site 24c dont l'environnement d'oxygène est un dodécaèdre (site anisotrope de symétrie orthorhombique). Ils sont de configuration  $4f^{(7...13)} 5s^2 5p^6$ , donc à couche 4f incomplète. Sauf dans le cas de Gd<sup>3+</sup> (où  $L = 0$ ), il faut ajouter au moment magnétique produit par le spin (S), un moment d'origine orbitale (L) selon le couplage dit de Russel-Saunders :  $J = L - S$  pour les grenats de la première séquence des T.R. et  $J = L + S$  pour les grenats de la deuxième séquence ( $Tb \leq T.R. \leq Yb$ ).

Ce couplage spin-orbite est en général comparable à celui existant dans l'ion libre (mais il est cependant un peu plus faible) : en effet, la présence des couches complètes 5s et 5p "protège" partiellement les électrons de la couche 4f, de l'influence d'actions extérieures (en particulier de l'influence du champ cristallin créé par les anions de l'environnement).

### 2°/ L'ordre magnétique

est déterminé par la nature et la valeur des

● Fe(d)    ○ Fe(a)    ● T.R.(c)    ○ Oxygene



vue en perspective d'une partie de la structure  
GRENAT suivant (001)

FIGURE N° 16

des interactions d'échange entre les divers ions porteurs de moments, et est influencé par l'action des ions non magnétiques (champ cristallin).

Les grenats étant isolants, on néglige habituellement, en première approximation, les phénomènes de covalence : les électrons sont localisés sur chaque ion et, les interactions d'échange sont alors équivalentes à un champ moléculaire. Ces interactions sont négatives, de type super-échange ou super-super échange (selon qu'elles s'exercent par l'intermédiaire d'un, ou de deux ions diamagnétiques (ANDERSON, 1950).

Elles sont d'autant plus fortes que la distance entre deux ions magnétiques est plus faible et que l'angle de liaison ion magnétique - ion diamagnétique - ion magnétique Fe - O - Fe est voisin de 180°.

Il y a six interactions différentes qui sont :

- les interactions Fe - Fe : J<sub>ad</sub>, J<sub>aa</sub>, J<sub>dd</sub>
- les interactions Fe - T.R. : J<sub>cd</sub> et J<sub>ca</sub>
- les interactions T.R. - T.R. : J<sub>cc</sub>

+ les interactions les plus fortes sont les interactions J<sub>ad</sub> (entre les ions fer du site a et les ions fer du site d). Elles sont équivalentes à un champ moléculaire de l'ordre de  $2 \cdot 10^6$  G. (la température d'ordre correspondante est de l'ordre de 550K . Ces interactions ont été étudiées par un grand nombre d'auteurs (ANDERSON, 1964 ; ALEONARD, 1960, PAUTHENET, 1958 ; WOJTOWICZ, 1962 ; HARRIS, 1963).

+ les interactions entre les ions fer d'un même sous-réseau (J<sub>aa</sub> et J<sub>dd</sub>) sont très faibles, très probablement de type super-super échange (les grenats  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

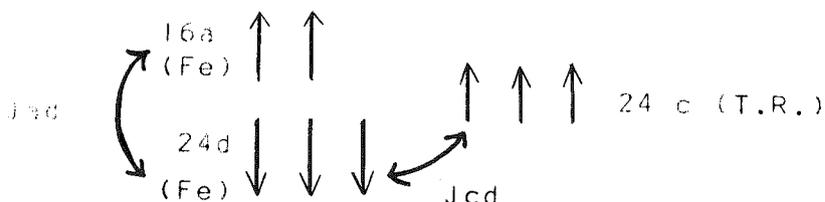
et  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , où seuls les sites (a) octaédriques sont occupés par des ions magnétiques, sont antiferromagnétiques: les interactions  $J_{aa}$  sont donc négatives) - (PLUMIER, 1971 ; PLUMIER, 1972).

+ les interactions TR - TR sont très faibles, et elles ont généralement été considérées comme négligeables. (PAUTHENET, 1959)

+ enfin, les interactions Fe - TR sont importantes, bien qu'environ dix fois moins grandes ( $2 \cdot 10^5 \text{G}$ ) que l'interaction  $J_{ad}$  (PAUTHENET, 1958 ; HARRIS, MEYER, 1962 ; CASPARI, KOICKI A., KOICKI S., WOOD, 1964 ; LISTER, 1966 ; MYERS, REMEIK, MEYER, 1968)

Et en particulier :  $|J_{cd}| \gg |J_{ca}|$  ; autrement dit, le champ d'échange agissant sur un ion terre rare provient en presque totalité de l'action de ses premiers voisins : les ions fer du site tétraédrique {d} (NOWIK, OFER, 1967)

Ainsi, en raison des fortes interactions négatives  $J_{ad}$ , les ions fer du site {a} sont fortement couplés antiferromagnétiquement aux ions fer du site d. D'autre part, sous l'influence, des interactions négatives  $J_{cd}$ , les ions T.R. sont couplés antiparallèlement aux ions fer du site {d}, donc antiparallèlement au moment résultant du fer.



Les études des structures magnétiques des grenats, par diffraction neutronique ont permis de vérifier ce modèle (BERTAUT, FORRAT, HERPIN, MIRIEL, 1956)

Les moments sont dirigés selon la direction de facile aimantation, qui est en général l'axe [111]. Cependant le grenat d'erbium constitue un cas particulier : à température ambiante l'axe [111] est l'axe de facile aimantation, mais à basse température c'est l'axe [100] qui est axe de facile aimantation. (ORLICH, HUFNER, 1969 ; ORLICH, HUFNER, 1970 ; HARRISSON, THOMSON, LANG, 1965 ; SIVARDIERE, TCHEOU, 1971, FILLION, 1973)

(En l'absence de champ extérieur appliqué, les directions aimantations par rapport aux axes cristallographiques, sont fixées par l'anisotropie magnétocristalline)

#### EN RESUME

Ce sont les interactions  $J_{ad}$  qui déterminent le modèle ferrimagnétique à deux sous-réseaux de fer. Les moments de terre rare, pratiquement découplés les uns des autres, se comportent comme ceux d'un paramagnétique, placés dans le champ moléculaire créé par les moments de fer : sous l'action de  $J_{cd}$ , les moments de T.R. s'orientent antiparallèlement au moment résultant du fer, donnant ainsi naissance à un ferrimagnétisme à trois sous-réseaux.

#### II - PROSPECTIVES

Les grenats sont des composés complexes, dont la maille cristallographique, apparemment simple, comprend un grand nombre d'atomes. Si la structure ferrimagnétique des grenats de fer et de terre rare est bien connue, du moins à température ambiante, l'origine exacte de cet ordre magnétique est moins bien définie, car un grand nombre de facteurs interviennent.

Ainsi, nous avons vu que les interactions d'échange  $J_{ad}$  et  $J_{dc}$ , (mais principalement les interactions  $J_{ad}$  entre les deux sous réseaux de fer), étaient responsables de l'arrangement magnétique.

Cependant, les propriétés thermomagnétiques des ferrites grenat (PAUTHENET, 1957 ; BALL, GARTON, LEASK, RYAN, WOLF, 1961 ; ALEONARD, 1960 ; LE DANG KOÏ, 1961, WOLF, BALL, HUTCHINGS, LEASK, WYATT, 1962) laissent prévoir que les ions terre rare jouent un rôle important à basse température. D'ailleurs, trois effets importants influencent le comportement de l'ion terre rare :

- 1) d'une part le champ cristallin, agissant sur l'ion terre rare est fortement anisotrope et perturbe, de ce fait, profondément les caractéristiques de l'ion terre rare, à symétrie sphérique. Cette anisotropie varie d'ailleurs, d'une terre rare à l'autre. (WOLF, 1965 ; VAN VLECK, 1966 ; GRÜNBERG, HUFNER, ORLICH, SCHMIDT, 1969 ; THOMAS, 1962).
- 2) d'autre part, si les interactions d'échange entre les ions fer sont isotropes, les interactions d'échange entre les réseaux de fer et de terre rare (et en particulier l'interaction  $J_{cd}$ ) ont un caractère fortement anisotrope (WOLF, 1959 ; WICKERSHEIM, 1961 ; VAN VLECK, 1962 ; WICKERSHEIM, WHITE, 1962 ; WOLF, BALL, HUTCHINGS, LEASK, WYATT, 1962 ; LEVY, 1964 ; LEVY, 1966).
- 3) enfin, le couplage spin-orbite est très important (comme il l'est dans tous les composés de T.R. puisqu'il est peu affecté par l'environnement).

Cette anisotropie devient sensible à basse température (en dessous de 100K) c'est à dire pour des températures pour lesquelles l'énergie de champ cristallin, ou l'énergie d'échange, sont grandes par rapport à l'énergie d'agitation thermique  $kT$ .

Cette anisotropie peut être représentée par un formalisme qui fut proposé par Wolf, puis développé par Wickensheim, Van Vleck, Wolf et al, P.P. Levy. Ce formalisme nécessite quelques approximations et quelques définitions que nous allons préciser :

- pour les ions T.R. qui sont dans un état S(Gd) ou dans un état singulet (Eu), le champ cristallin est négligeable par rapport au champ d'échange.

- mais il n'en est pas de même pour les ions de la deuxième séquence (T.R. > Tb) ; en effet, le champ cristallin est grand (par rapport au champ d'échange) ; il lève toutes les dégénérescences orbitales, il décompose le niveau fondamental :

. en doublets pour les ions de Kramers (nombre impair d'électrons sur la couche 4f)

. en singulets pour les autres ions (nombre pair d'électrons) ; cependant Wolf et al 1962, Tchéou, 1972 ont montré que dans ce cas, les deux singulets les plus bas sont très proches (pseudo-doublet) et bien séparés des niveaux supérieurs.

A basse température, seul le doublet ou le pseudo-doublet sont peuplés ; on le représente par un spin fictif  $S' = 1/2$ . Dans le cas où le champ cristallin est très grand par rapport au champ d'échange, la distance entre les différents doublets de Kramers est plus grande que la décomposition d'échange ; ainsi à basse température ( $kT$  faible), le problème est simplifié : il suffit de considérer l'action sur le doublet (ou le pseudo-doublet) le plus bas pour chaque ion.

Dans ce cas là, l'action d'un champ appliqué  $H_0$  sur  $S'$  sera représentée par un hamiltonien de la forme :

$$H_1 = \mu_B \cdot H_0 \cdot \vec{g} \cdot S'$$

$\mu_B$  = magnéton de Bohr

$\vec{g}$  est un tenseur qui caractérise l'anisotropie locale

(Par commodité, dans ce qui suit nous parlerons de tenseur d'anisotropie du champ cristallin)

Dans l'approximation de champ moléculaire, l'action des ions fer sur un ion T.R. sera représenté par un hamiltonien de la forme :

$$H_2 = He \cdot \vec{G} \cdot S'$$

$\vec{G}$  est un tenseur qui caractérise l'anisotropie de l'échange.

On peut montrer que l'arrangement des moments magnétiques du sous-réseau de terre rare dépend de la direction du champ d'échange, de celle du champ appliqué et, des deux tenseurs  $\vec{g}$  et  $\vec{G}$ . En particulier, en l'absence de champ extérieur appliqué, et si le champ d'échange se trouve dans un plan principal ( $\alpha, \beta$ ) du tenseur  $\vec{g}$  ( $\alpha, \beta, \gamma$ ), on peut déterminer la position des moments de T.R. :

$$\text{tg } \psi = -\frac{M_\beta}{M_\alpha} = \frac{g_\beta \cdot G_\beta}{g_\alpha \cdot G_\alpha} \text{tg } \theta$$

$\alpha, \beta, \gamma$  sont les axes principaux du tenseur  $\vec{g}$

$M$  : moment magnétique de l'ion T.R.

$\theta$  : angle entre He et l'axe  $\alpha$

$\psi$  : angle entre  $\vec{M}$  et l'axe  $\alpha$

En résumé : à basse température

on peut prévoir que, puisque les interactions entre sous-réseaux de fer sont fortes et isotropes, la disposition antiparallèle des moments de fer des sous-réseaux 16a et 24d subsistera, à basse température.

A température ambiante, chaque moment de T.R., s'oriente autiparallèlement à la résultante du fer, sous l'influence de l'interaction Jcd. Les moments des ions T.R. sont, de ce fait, parallèles entre eux, bien que les interactions Jcc entre ions T.R. soient très faibles et pour ainsi dire négligeables. On conçoit donc facilement que l'arrangement parallèle des ions T.R. soit fragile et qu'il soit susceptible d'être modifié à basse température lorsque le bilan des énergies auxquelles sont soumis ces ions est lui-même modifié : à température ambiante l'énergie d'agitation thermique masque l'anisotropie d'échange et de champ cristallin, mais à basse température elle est négligeable.

Des expériences de diffraction neutronique (HERPIN, KOEHLER, MERIEL, 1960 ; BERTAUT, SAYETAT, TCHEOU, 1970 ; TCHEOU, BERTAUT, FUESS, 1970) ont effectivement, mis en évidence, un arrangement non colinéaire des moments de T.R. à basse température, selon une structure magnétique conique (dite en parapluie).

Afin de contribuer à élucider le mécanisme qui amène cet arrangement magnétique non colinéaire, nous allons suivre l'évolution des paramètres cristallins en fonction de la température, par diffraction de Rayons x. Nous verrons que les phénomènes observés sont liés à l'anisotropie de l'échange et à l'anisotropie de champ cristallin :

1) en substituant progressivement dans l'un des grenats ( $Tb_3Fe_5O_{12}$ ), un ion Fe par un ion non magnétique, mais de dimensions voisines, l'ion Ga, nous réduisons progressivement l'interaction d'échange, alors que le champ cristallin n'est pratiquement pas affecté.

2) le champ cristallin et les interactions d'échange Jcd varient beaucoup avec la nature de la terre rare. C'est pourquoi, nous comparerons les résultats obtenus dans tous les ferrites grenats de T.R.

INTRODUCTION AUX CHAPITRES II ET III

=====

LE GRENAT FERRITE DE TERBIUM et

LES SOLUTIONS SOLIDES  $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$

La structure grenat peut donner lieu à un très grand nombre de composés (GELLER, 1967). Nous nous sommes limités à ceux, dont le site 24c est occupé par un ion terre rare (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), ou par l'yttrium. Dans les ferrites, les sites a et d sont occupés par des ions  $Fe^{3+}$ .

Nous commencerons l'exposé de ce travail par l'étude du ferrite grenat de terbium  $Tb_3Fe_5O_{12}$  (plus brièvement TbIG) qui présente, parmi la série des ferrites de terres rares, des propriétés magnétiques et cristallographiques particulièrement marquées. Nous verrons qu'à basse température, apparaissent simultanément une structure magnétique non colinéaire et une distorsion de la structure cristalline ; nous rechercherons les origines physiques de ces deux événements. *Chapitre II*

Afin de donner une explication plus approfondie, nous nous efforcerons, dans une étape suivante, d'étudier l'évolution des propriétés physiques de ce composé, en fonction de celle d'un des paramètres. C'est pourquoi, nous avons pratiqué sur  $Tb_3Fe_5O_{12}$ , une substitution progressive des ions  $Fe^{3+}$  par des ions non magnétiques. *Chapitre III.*

Or parmi les ions trivalents ( $Ga^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Sr^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ), susceptibles de remplacer l'ion  $Fe^{3+}$ , seuls le

gallium et l'aluminium permettent une substitution complète. Les ions  $\text{Ga}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  ne sont pas porteurs de moment magnétique.

Une comparaison des rayons ioniques (SHANNON, PREWITT 1969 et 1970) des ions :

	<u>dans les sites</u> <u>tétraédriques</u>	<u>dans les sites</u> <u>octaédriques</u>
$\text{Fe}^{3+}$	0,63 Å	0,69 Å
$\text{Ga}^{3+}$	0,61 Å	0,760 Å
$\text{Al}^{3+}$	0,53 Å	0,670 Å

montre que les dimensions des  $\text{Ga}^{3+}$  sont voisines de  $\text{Fe}^{3+}$

La substitution du fer par du gallium présente deux avantages :

- 1)  $\text{Ga}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ayant des dimensions voisines, l'édifice cristallin sera peu perturbé ; en particulier les positions des oxygènes varieront peu et, l'anisotropie due au champ cristallin sera peu modifiée.
- 2)  $\text{Ga}^{3+}$  entre, de préférence, dans les sites tétraédriques (donc dans le site a). Il est possible de déterminer, avec suffisamment de précision, le pourcentage des ions  $\text{Ga}^{3+}$ , dans le site a, pour chaque composé, et par suite les valeurs des diverses interactions d'échange.

#### PREPARATION

Ces composés ont été obtenus, sous forme de poudre polycristalline, selon les méthodes usuelles de préparation (c'est à dire par mélange des oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  -éventuellement  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  - porté, par paliers successifs de température, jusqu'à  $1400^\circ\text{C}$ ).

Afin de favoriser, au maximum, l'occupation du site tétraédrique par les ions  $\text{Ga}^{3+}$ , il est *ESSENTIEL* de procéder de la façon suivante :

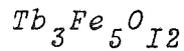
à partir de sa température d'obtention  $1400^{\circ}\text{C}$ , il faut refroidir le grenat *LENTEMENT* ( $50^{\circ}$  par heure environ).

C H A P I T R E II

=====

L E G R E N A T F E R R I T E D E T E R B I U M

---



I - ETUDE DESCRIPTIVE

---

A - Structure magnétique

---

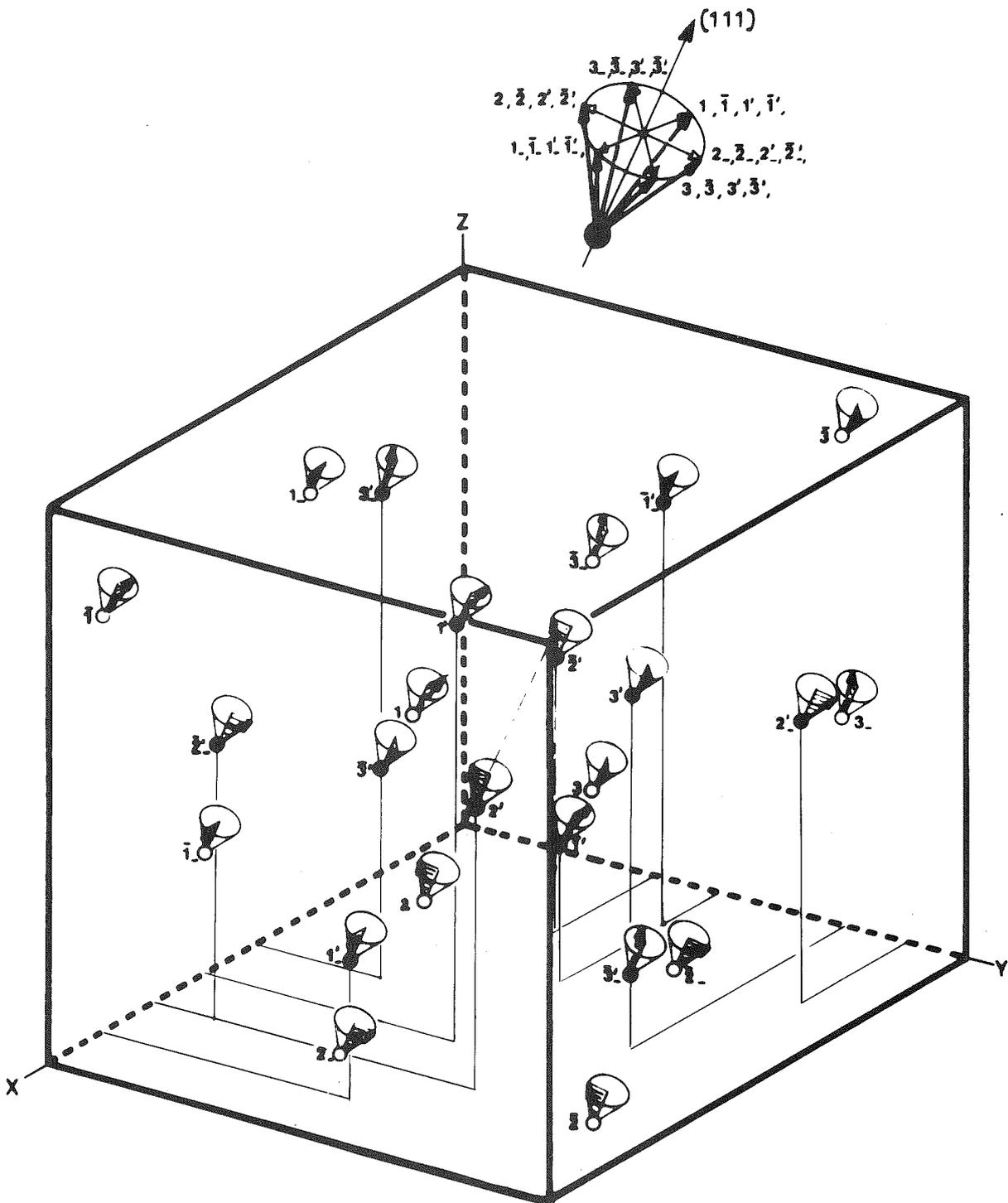
1°/ L'arrangement magnétique

Des études de diffraction neutronique ont été faites au C.E.N.G. à 673K (c'est à dire au dessus de  $T_N$ ), à 77K et 1,5K (TCHEOU, 1972 ; TCHEOU, BERTAUT, SAYETAT, DELAPALME, FUESS, 1969 ; BERTAUT, SAYETAT, TCHEOU, 1970).

L'enregistrement effectué à 77K, a confirmé un arrangement ferrimagnétique à trois sous réseaux ; les moments sont alignés selon l'axe  $[111]$  ; la maille magnétique est cubique centrée :  $1a3d$ .

Sur le diagramme réalisé à 1,5K apparaissent des raies de surstructure, provenant uniquement des ions  $\text{Tb}^{3+}$ . Elles sont caractéristiques d'un ordre magnétique, différent à basse température :

. Les ions  $\text{Tb}^{3+}$  sont répartis en six sous-réseaux  $C_1, C_2, C_3$  et  $C'_1, C'_2, C'_3$ . Les sites  $C_2$  et  $C_3$



Répartition des spins de Terre Rare  
dans la maille grenat

FIGURE N° 17

se déduisent de  $C_1$  par rotation de  $120^\circ$  et  $240^\circ$  respectivement, autour de l'axe  $[111]$ . (idem pour  $C'_1, C'_2, C'_3$ ).

. Il existe une relation entre les sous-réseaux  $C_j$  et  $C'_j$  : leurs composantes des spins perpendiculaires ( $S_\perp$ ) à l'axe  $[111]$ , sont antiparallèles.

. La théorie macroscopique des représentations (BERTAUT, 1963 ; BERTAUT, 1968) a permis de préciser les valeurs des moments et leurs orientations exactes :

les moments des spins sur les réseaux  $C$  et  $C'$  sont égaux à  $8,5 \mu B$ , et leurs directions font un angle de  $30^\circ$  avec l'axe  $[111]$ . *Figure n° 17.*

Pour représenter cette répartition (*Figure 18*), nous avons repéré les directions des spins de terre rare des sites  $C_1$  et  $C'_1$  par les angles, en coordonnées sphériques  $\theta_1, \phi_1$  et  $\theta'_1, \phi'_1$  dans le repère  $[011], [2\bar{1}1], [111]$ . Par rotation autour de l'axe  $[111]$ , nous obtenons les autres spins.

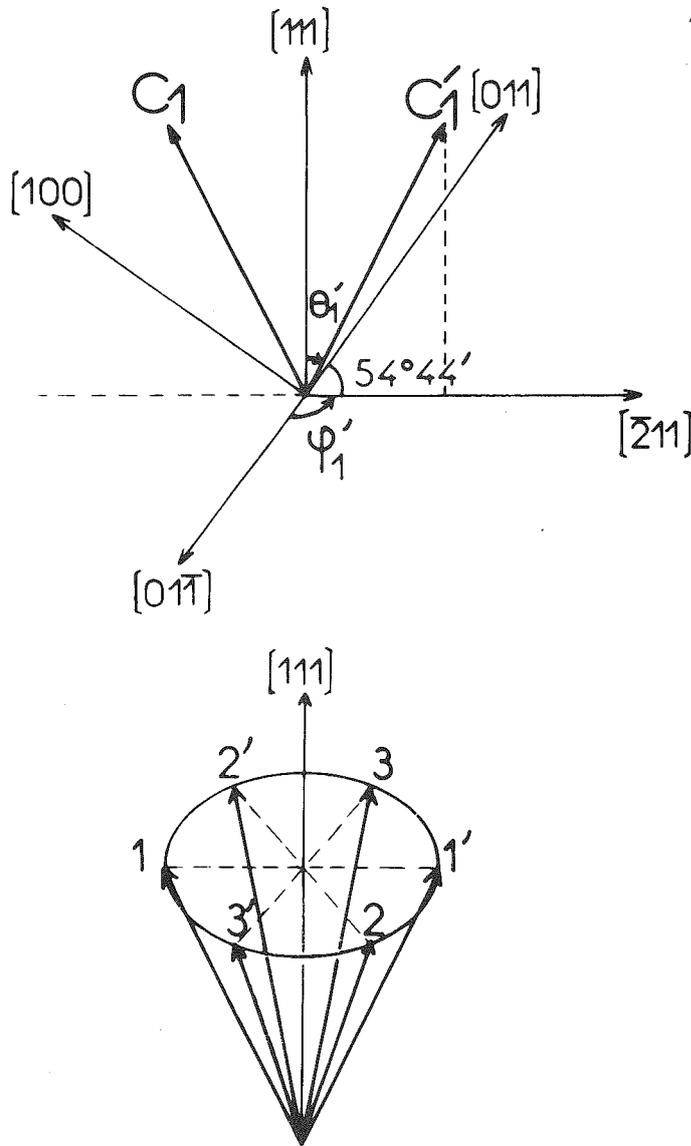
#### EN RESUME

A basse température, les spins des moments de fer du site 16a et ceux du site 24d sont en première approximation orientés antiparallèlement, et les spins des moments de  $Tb^{3+}$  sont répartis régulièrement sur un cône d'axe  $[111]$  et de demi-angle d'ouverture  $30^\circ$ . La valeur du moment de spin de chaque ion  $Tb^{3+}$  est de  $8,5 \mu B$ .

Le groupe d'espace magnétique est un groupe rhomboédrique  $R\bar{3}C'$ . La maille est centrée.

MAIS : cet arrangement magnétique n'est pas compatible avec une symétrie cubique, c'est pourquoi nous avons recherché une éventuelle distorsion du réseau cristallin.

FIGURE N° 18



Directions des spins de terre rare  
dans  $Tb_3Fe_5O_{12}$

Les expériences de diffraction neutronique ne permettent pas de mettre en évidence des distorsions cristallographiques faibles.

Nous avons donc entrepris des expériences de diffraction de Rayons X, aux grands angles, à basse température, selon le mode opératoire décrit dans la première partie, en l'adaptant à ce cas particulier (voir paragraphe suivant).

Précisons immédiatement que ces expériences ont permis de mettre en évidence une DISTORSION RHOMBOÉDRIQUE de la maille cristallographique : il ne s'agit que d'une déformation de la maille cubique sans modification importante, car seules les raies d'angle de diffraction élevé sont modifiées et aucune raie nouvelle n'apparaît.

Le groupe d'espace cristallographique est un groupe rhomboédrique sous groupe de  $1a\bar{3}d$ . La maille cristallographique ayant une symétrie au moins égale à celle de la maille magnétique, son groupe d'espace est  $R\bar{3}C$ .

EN CONCLUSION :

*Une structure magnétique noncolinéaire (dite en parapluie) et une distorsion rhomboédrique du réseau cristallin ont été observés à basse température. Les mailles magnétique et cristallographique sont toutes deux rhomboédriques ( $R\bar{3}C'$  et  $R\bar{3}C$ ).*

2°/ Son évolution avec la température

F. Tchéou (BERTAUT, SAYETAT, TCHEOU, 1970) a réalisé une expérience de diffraction neutronique, à température variable, sur un échantillon de  $Tb_3Fe_5O_{12}$  ; l'apparition progressive des raies de surstructure magnétique se produit aux environs de 45K. La *Figure n°I.9*, montre l'évolution thermique des sommets des raies (110) et (220) [le fond continu est schématisé par

Intensité .10<sup>6</sup>

Variation thermique des raies  
de surstructure de Tb<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

FIGURE N° 19

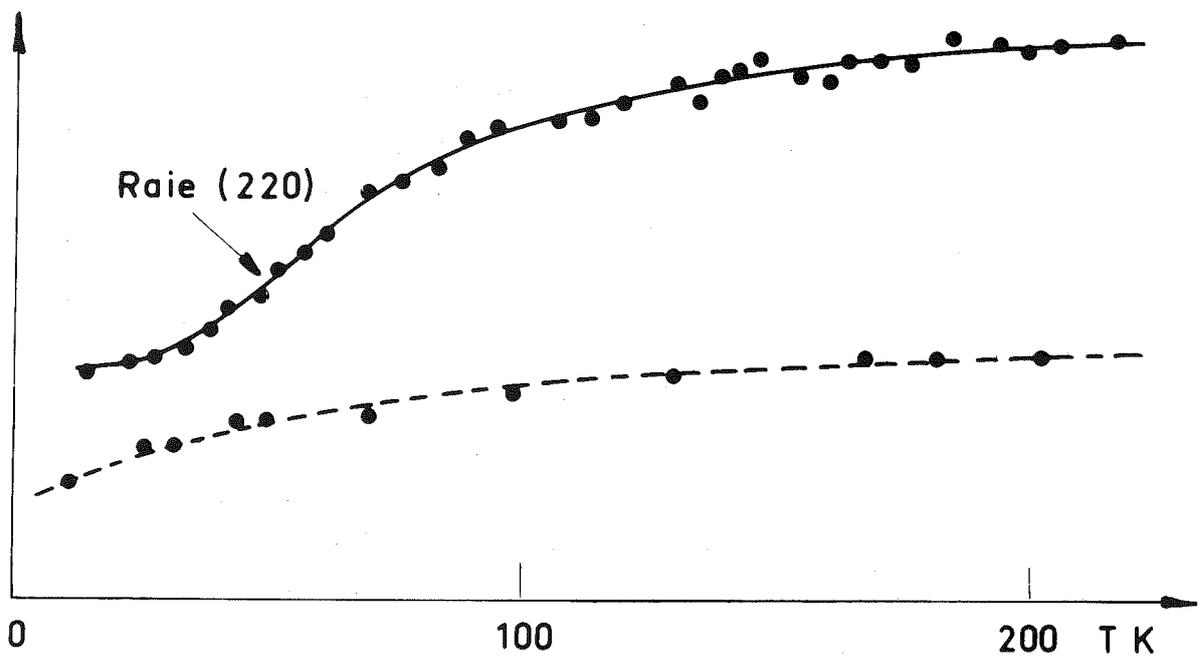
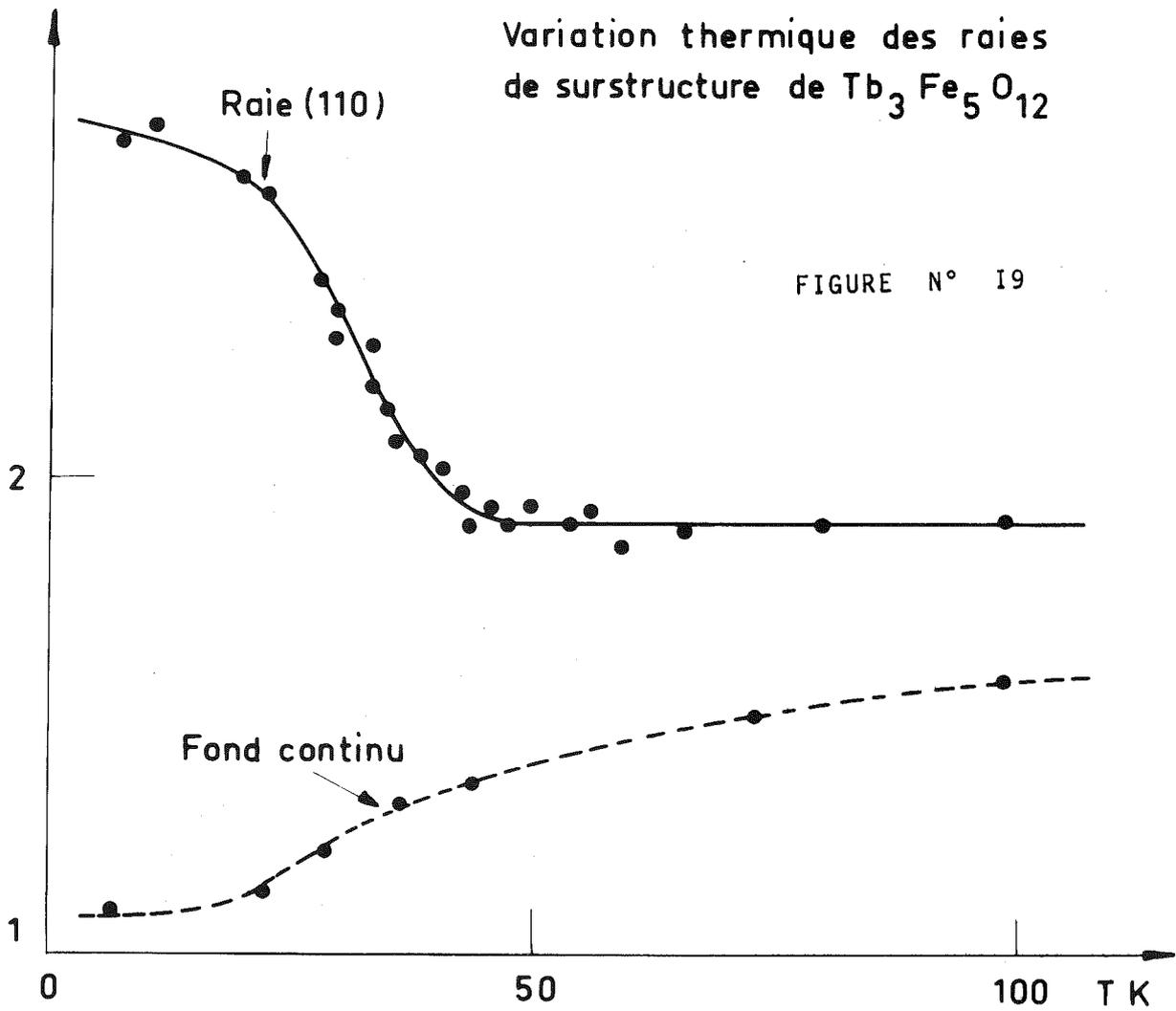
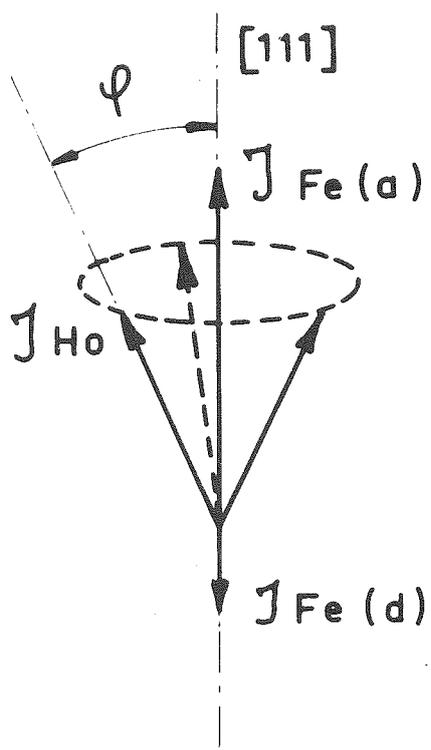
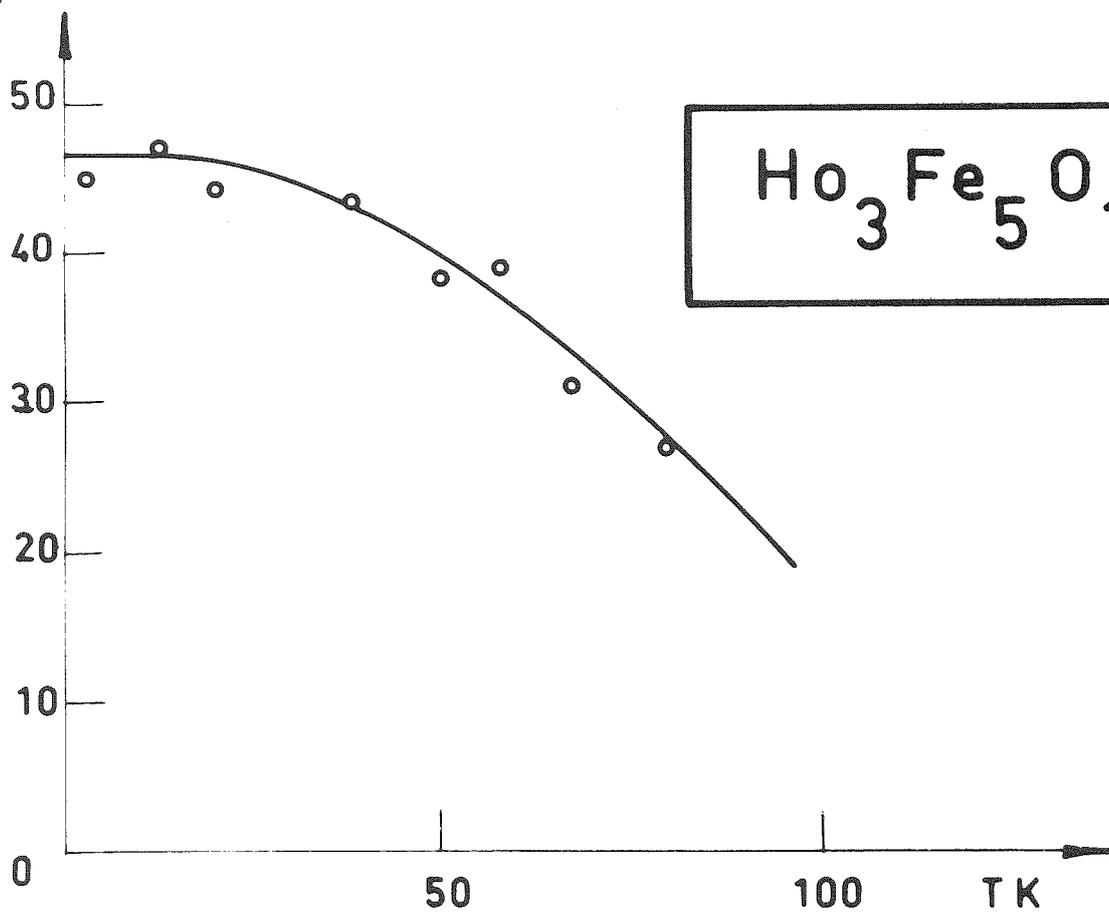


FIGURE N° 20



$\varphi = f(T)$  (Herpin)

$\varphi$  en degrés



des pointillés]. L'ordre magnétique de la terre rare apparait vers 45K.

Cette expérience ne permet pas de suivre l'évolution de la structure magnétique avec la température (puisque'il n'y a pas eu de mesures d'intensité des raies à chaque température). Cependant, l'équipe de Saclay avait montré, par ailleurs, (HERPIN, BOUCHER, MERIEL, PLUMIER, 1964), à propos du grenat ferrite d'holmium, (HoIG présente aussi une "structure en parapluie"), que cette augmentation lente de l'intensité des raies de surstructure lorsque la température décroît, correspondait à une ouverture progressive de l'angle du cône selon les génératrices duquel sont répartis les ions T.R. *Figure n° 20.*

DONC

*Un ordre magnétique différent de l'ion  $Tb^{3+}$  s'installe vers 45K : les spins de T.R. dévient progressivement de l'axe [III] (selon lequel des spins de Fe étaient alignés), et ils se placent selon les génératrices d'un cône d'axe [III], et de demi-angle d'ouverture  $30^\circ$ .*

*B - Description de la maille rhomboédrique,*

---

par passage du groupe cubique  $1a3d$  ( $O_h^{10}$ ) au groupe rhomboédrique  $R\bar{3}C$  ( $D_{3d}^6$ ).

Il est indispensable, maintenant,

- de décrire la répartition des atomes dans la maille rhomboédrique ;

- de préciser la symétrie des divers sites et tout particulièrement celle des sites de terre rare, [puisque (comme nous l'avons vu dans le chapitre II de

cette partie), on peut prévoir que l'anisotropie due au champ cristallin et à l'échange joue un rôle important à basse température.]

Le passage des axes cubiques  $\vec{a}_j$  aux axes rhomboédriques  $\vec{A}_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) se fait par la transformation :

$$\begin{cases} \vec{A}_1 = 1/2 (-\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3) \\ \vec{A}_2 = 1/2 (-\vec{a}_2 + \vec{a}_3 + \vec{a}_1) \\ \vec{A}_3 = 1/2 (-\vec{a}_3 + \vec{a}_1 + \vec{a}_2) \end{cases}$$

Les coordonnées cubiques  $x, y, z$ , sont reliées aux coordonnées rhomboédriques par les relations :

$$X = y + z \quad Y = z + x \quad Z = x + y$$

Cette maille rhomboédrique contient la moitié des atomes de la maille cubique ; le tableau n° 1, donne la correspondance entre les sites. C'est ainsi que le sous-réseau des sites (24d) de  $\text{Fe}^{3+}$  donne naissance à un sous-réseau 12f, celui du site (16a) de  $\text{Fe}^{3+}$  à deux sous-réseaux 2b et 6d ; enfin les sites 24c de terre rare se dédoublent en deux sous-réseaux 6e et 6e'.

I\_A\_B\_L\_E\_A\_U\_N\_°\_I

Ia3d		R3C	
Sites	Symétrie	Positions	Sites
Fe <sup>3+</sup> en 16a...	(3̄)	0,0,0 ; I/4, I/4, I/4	0,0,0 ; I/2, I/2, I/2
		0, I/2, I/2 ; +P.C. I/4, 3/4, 3/4 ; + P.C.	0, I/2, I/2 ; + P.C. I/2; 0,0 , + P.C.
Fe <sup>3+</sup> en 24d	(4̄)	+ (3/8, 0, I/4) ; +P.C. + (I/8, 0, 3/4) ; +P.C.	+ (X, Y, Z) ; + P.C. + (I/2+Y, I/2+X, I/2+Z) ; +P.C. avec X ≈ 5/8, Y ≈ 3/8, Z ≈ I/4
Tb <sup>3+</sup> en 24c	(222)	site c + (I/8, 0, I/4) ; + P.C.	+ (X, I/2-X, I/4) ; + P.C. avec X ≈ 3/8
		site C' + (3/8, 0, 3/4) ; + P.C.	+ (X, I/2-X, I/4) ; +P.C. avec X ≈ 7/8
O <sup>2-</sup> en 96h	(I)		en I2f (1) 0 <sub>I</sub> 0 <sub>II</sub> 0 <sub>III</sub> 0 <sub>IV</sub>

REMARQUES IMPORTANTES

1°/ Notons que, dans cette maille, les ions  $Tb^{3+}$ , non équivalents du point de vue magnétique, occupent bien 2 sites différents  $6e$  et  $6e'$ .

2°/ Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, la distorsion du réseau est faible, c'est à dire, apparemment, la maille est presque cubique. *CEPENDANT*, la véritable symétrie locale de l'ion terre rare (laquelle joue un rôle primordial dans le calcul du champ cristallin) à basse température, n'est pas  $D_2$  (du groupe  $O_h^{10}$ ) mais  $C_2$  (du groupe  $D_{3d}^6$ ). La symétrie locale de l'ion T.R. n'est pas orthorhombique mais monoclinique. Il ne reste plus qu'un axe de symétrie d'ordre 2. On comprendra, aisément, l'importance de ce résultat par le rappel suivant :

De nombreuses études ont été faites dont le but était de déterminer les paramètres du champ cristallin dans les grenats. Le calcul étant complexe, il a nécessité diverses approximations. Chronologiquement :

- 1 - on a supposé que l'environnement de l'ion T.R. était cubique ; dans ce cas le champ cristallin s'exprimait en fonction de 3 paramètres.
- 2 - un gros progrès a consisté à décrire l'environnement de la T.R. comme un cube déformé ; ce qui conduit, (THOMAS, 1962) à une expression du champ cristallin, exprimé en fonction de 6 paramètres.
- 3 - enfin, les meilleurs résultats ont été obtenus en effectuant les calculs, à partir de la forme véritable du polyèdre d'oxygène entourant la T.R., c'est à dire à partir de la symétrie  $D_2$  orthorhombique du site. (WOLF, 1964 ; TCHEOU, 1972)

Ces calculs conduisent à une expression du champ cristallin en fonction de neuf paramètres.

<sup>4</sup>- mais la symétrie véritable du site est rhomboédrique  $C_2$  et non orthorhombique  $D_2$  ; en toute rigueur, quinze paramètres seraient nécessaires à l'expression du champ cristallin.

### Conséquences

Notons que la symétrie habituellement considérée est la symétrie  $D_2$ . C'est, en fait, apparemment, la symétrie locale du site, à température ambiante.

Il y aurait donc, entre la température ambiante et la température de l'hélium, un changement de symétrie dans la structure, et en particulier un changement de symétrie du site de l'ion T.R.

OR, tous les calculs de champ cristallin ont été faits, à partir des paramètres des positions des ions oxygène, déduits de méthodes d'affinement pratiquées sur des résultats obtenus à température ambiante. Il serait alors souhaitable de connaître les positions des oxygènes à basse température.

D'autre part, les valeurs calculées sont habituellement comparées à celles données par des expériences réalisées à basse température, par spectroscopie infra-rouge par exemple. Mais, pour des raisons de commodité, on étudie, plutôt, le comportement de l'ion T.R. dans une matrice grenat, dont on a remplacé l'ion Fe par un ion non magnétique Ga ou Al. Cependant, si la symétrie du site de T.R. est la même dans TbIG et dans TbGaG à l'ambiante, rien ne prouve qu'elles soient identiques à basse température. Nous reviendrons sur ce problème plus tard.

### *C - Structure cristallographique*

---

Les expériences de diffraction neutronique et de Rayons X, ont permis de montrer que, les mailles magnétique et cristallographique appartenaient toutes deux à des groupes rhomboédriques : R3C' et R3C, respectivement. Nous allons préciser les caractéristiques de la maille cristallographique.

Comme d'habitude, nous avons utilisé la radiation  $\lambda K\alpha_1$  du chrome. Toutes les raies Debye-Scherrer, d'angle de diffraction supérieur à  $56^\circ$ , enregistrées à 6,75K sont déformées par rapport aux mêmes raies enregistrées à 300K. *Figure n° 2I.*

#### 1°/ Résultat qualitatif

L'examen qualitatif de ce diagramme permet d'inférer une distorsion rhomboédrique, d'angle  $\alpha_R$  inférieur à  $90^\circ$  ; autrement dit, la maille initiale cubique, est étirée suivant la diagonale  $[111]$  du cube ; cependant la modification de structure est très faible, puisqu'elle n'est sensible que pour des raies d'angle de diffraction élevé et puisque, aucune raie nouvelle, même d'intensité très faible, n'apparaît. Pour plus de commodité, nous continuerons à indexer le diagramme dans la maille cubique "étirée" ; nous appellerons  $a_R$  le côté de la maille, et  $\alpha_R$  l'angle du rhomboèdre ; nous chiffrerons la distorsion (c'est à dire l'écart entre la maille cubique et la maille rhomboédrique) par :

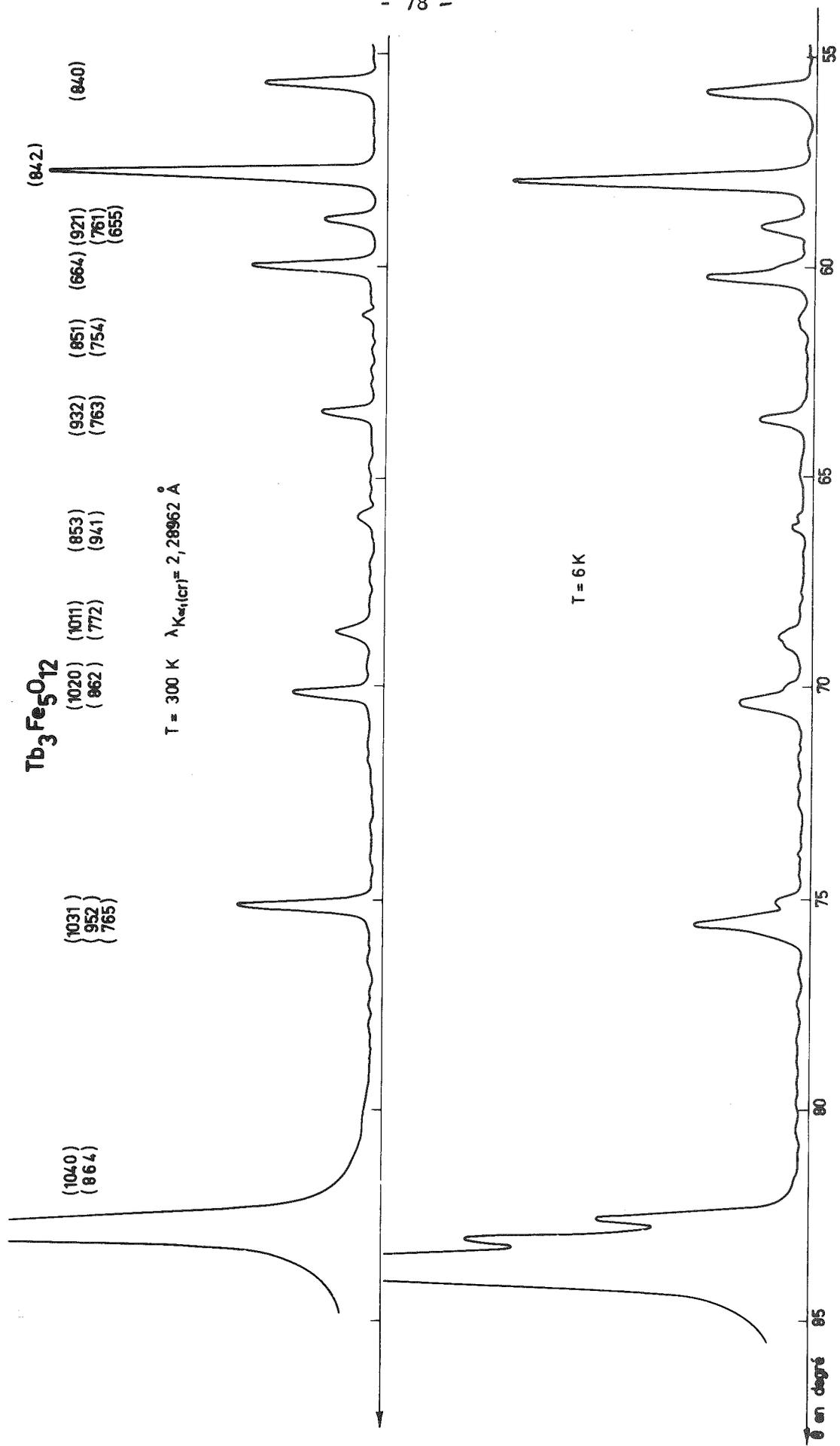
$$\beta = 90 - \alpha_R$$

$$\Delta a = a_R - a_R$$

#### 2°/ Résultat quantitatif

a) Dans cette nouvelle maille, nous pouvons calculer les distances interéculaires à l'aide de la

FIGURE N° 2 I



formule :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\left[ (h^2 + k^2 + l^2) - 2(hk + kl + lh) \frac{\cos \alpha_R}{1 + \cos \alpha_R} \right] \sin^2 \alpha_R}{a_R^2 (1 - 3\cos^2 \alpha_R + 2\cos^3 \alpha_R)}$$

La détermination des caractéristiques cristallographiques se réduit au calcul de  $a_R$  et  $\alpha_R$ , ou de  $\beta$  et  $\Delta a$ .

Afin d'évaluer ces paramètres, nous avons étudié le dernier pic de diffraction du diagramme. Il s'agit des raies (10,4,0) et (8,6,4), confondues dans le système cubique ; elles se décomposent en six raies dans le système rhomboédrique.

D'une manière générale, une seule raie cubique donne naissance à plusieurs raies rhomboédriques car :

$$d_{hkl} \neq d_{\bar{h}kl} \neq d_{h\bar{k}l} \neq d_{hk\bar{l}}$$

tandis que les égalités suivantes sont conservées :

$$d_{hkl} = d_{lkh} = d_{klh}$$

$$d_{hkl} = d_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

$$d_{hkl} = d_{khl}$$

Ainsi une raie hkl, de multiplicité 48 dans le système cubique donne 4 raies de multiplicité 12 dans le système rhomboédrique.

En particulier :

$$(10,4,0) \rightarrow \begin{matrix} (10,4,0) \\ (\bar{1}\bar{0},4,0) \end{matrix}$$

$$(8,6,4) \rightarrow \begin{matrix} (8,6,4) \\ (\bar{8},6,4) \\ (8,\bar{6},4) \\ (8,6,\bar{4}) \end{matrix}$$

Nous pouvons calculer les positions de ces différentes raies, en utilisant la formule précédente (X) pour un couple de valeurs  $\alpha_R$  et  $a_R$

Quant à leurs intensités respectives, elles s'évaluent à l'aide de la relation  $I = LP(\theta).n.F$  qui fait intervenir

le facteur de structure géométrique } F  
le facteur de diffusion atomique }  
la multiplicité des plans réflecteurs n  
le facteur de Lorentz-Polarisation LP

En négligeant la contribution des oxygènes, on montre que, chacune des six composantes de la raie déformée, a même intensité.

La *figure n°22*, illustre la décomposition de la raie (10,4,0) (8,6,4) pour un couple de valeurs  $a_R$  et  $\alpha_R$ .

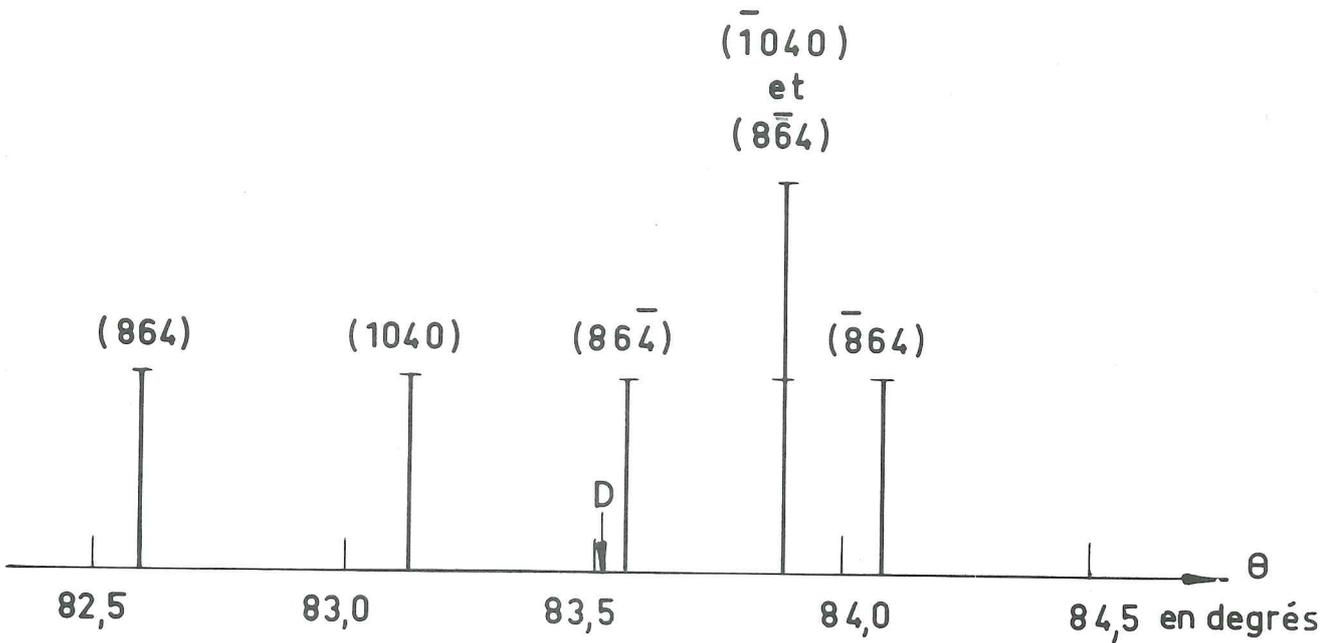
b) Nous appliquons maintenant sur cet exemple, la méthode de calcul, exposée dans la première partie, chapitre III :

Il faut centrer sur chaque position, déterminée plus haut, une raie qui a même forme que la raie enregistrée à la température ambiante (supposée cubique non déformée). La recombinaison de ces six contributions fournit un profil théorique, qui est alors comparé au profil expérimental :

*La superposition des profils calculés et expérimentaux, conduit à la détermination de l'angle  $\alpha_R$  du rhomboèdre, tandis que l'identité entre les positions des centres de gravité des raies théoriques et expérimentales, suffit à déterminer le côté  $a_R$  du rhomboèdre*

La *figure n°23*, compare les profils des raies théoriques et expérimentales (enregistrée à 6,75K).

Tb I G



Décomposition rhombédrique de la raie  $(1040) (864)$  pour  $a = 12,4127$  et  $\alpha_R = 89,880^\circ$

D : position de la raie pour  $a = 12,4127$  et  $\alpha_R = 90^\circ$

FIGURE N° 22

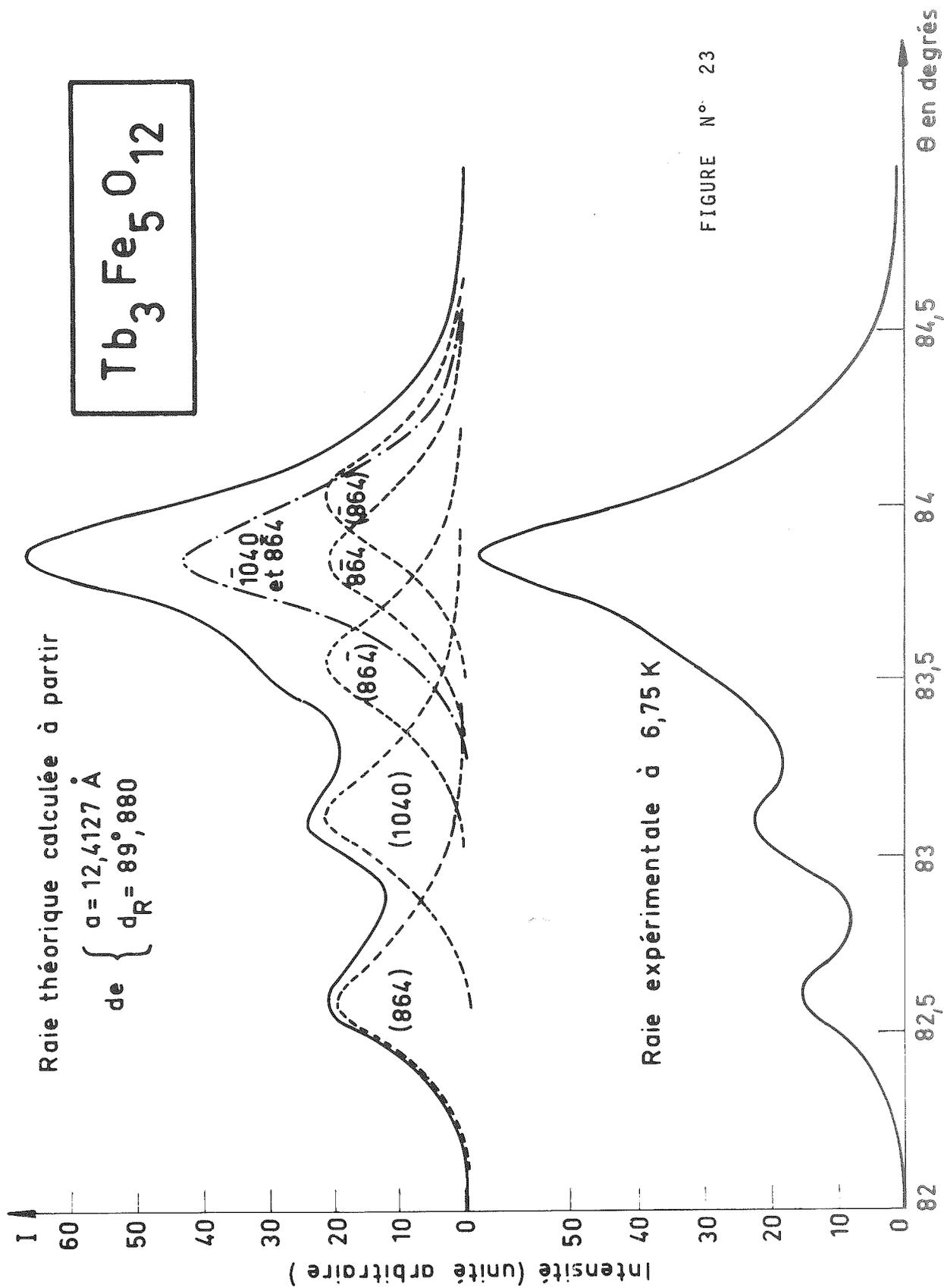


FIGURE N° 23

Remarquons, entre les deux courbes, un léger écart qui, d'ailleurs, n'influe en rien sur la précision du résultat. Cet écart peut d'ailleurs être expliqué par deux causes :

+ l'enregistrement des pics de diffraction a lieu par balayage continu du compteur ; l'inertie du système a alors pour effet de diminuer l'intensité du maximum des raies et d'augmenter l'intensité dans les creux entre deux raies.

+ d'autre part, un affinement de la structure cristallographique réalisé par J X Boucherle (1972) à partir d'enregistrements de diffraction de R X à l'ambiante, a mis en évidence un écart d'environ 10% entre l'intensité de la raie (10,4,0) et celle de la raie (8,6,4)  $[I(10,4,0) > I(8,6,4)]$

Ces études sont faites à partir de raies d'angle de diffraction élevé. Entre 100 et 300K, cet angle varie de façon sensible. D'autre part, la largeur B d'une raie est liée à la dimension des cristallites par la relation :

$$B = \frac{\lambda}{L \cos \theta}$$

$\lambda$  = longueur d'onde

L dimension des grains

$\theta$  angle de Bragg

Il en résulte que, pour des angles de diffraction élevés, la largeur d'une raie dépend de sa position angulaire, et varie de façon non négligeable entre 300 et 100K ; mais cet élargissement se calcule aisément, et il en est tenu compte dans les calculs, sous forme de terme correctif.

RESULTATS :

Le meilleur accord est réalisé pour (avec une précision de  $0,0003 \text{ \AA}$ ) et, pour (avec une précision de  $0,20'$ ).

$$\begin{aligned} a_R &= 12,4137 \text{ \AA} \\ \alpha_R &= 89^\circ 52' 1/2 \end{aligned}$$

Ces valeurs se rapportent à la maille cubique "étirée selon sa diagonale".

Les paramètres correspondant de la maille rhomboédrique, appartenant au groupe  $R\bar{3}C$ , sont :

$$\begin{aligned} a'_R &= 10,7430 \text{ \AA} \\ \alpha &= 109^\circ 24' 40'' \end{aligned}$$

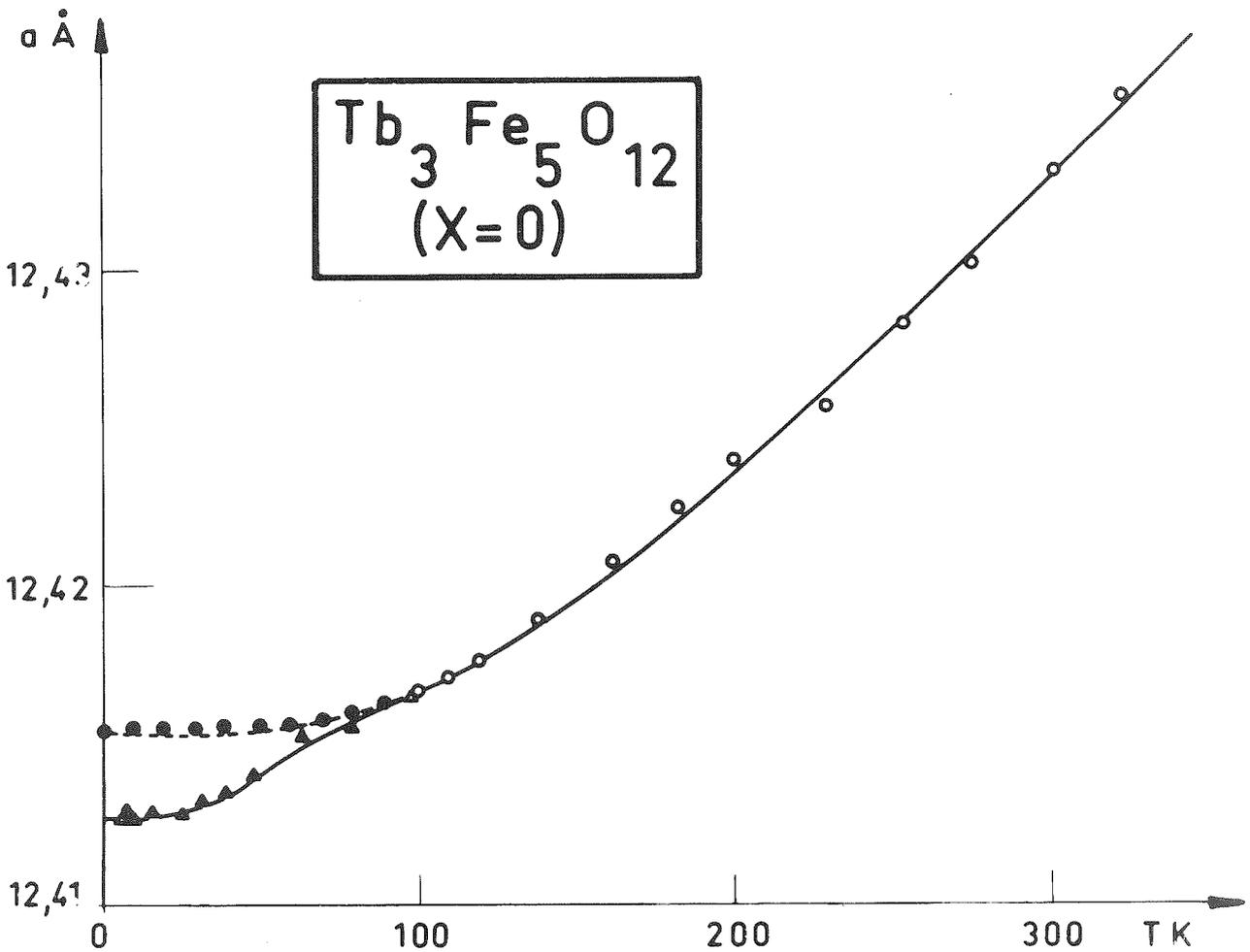
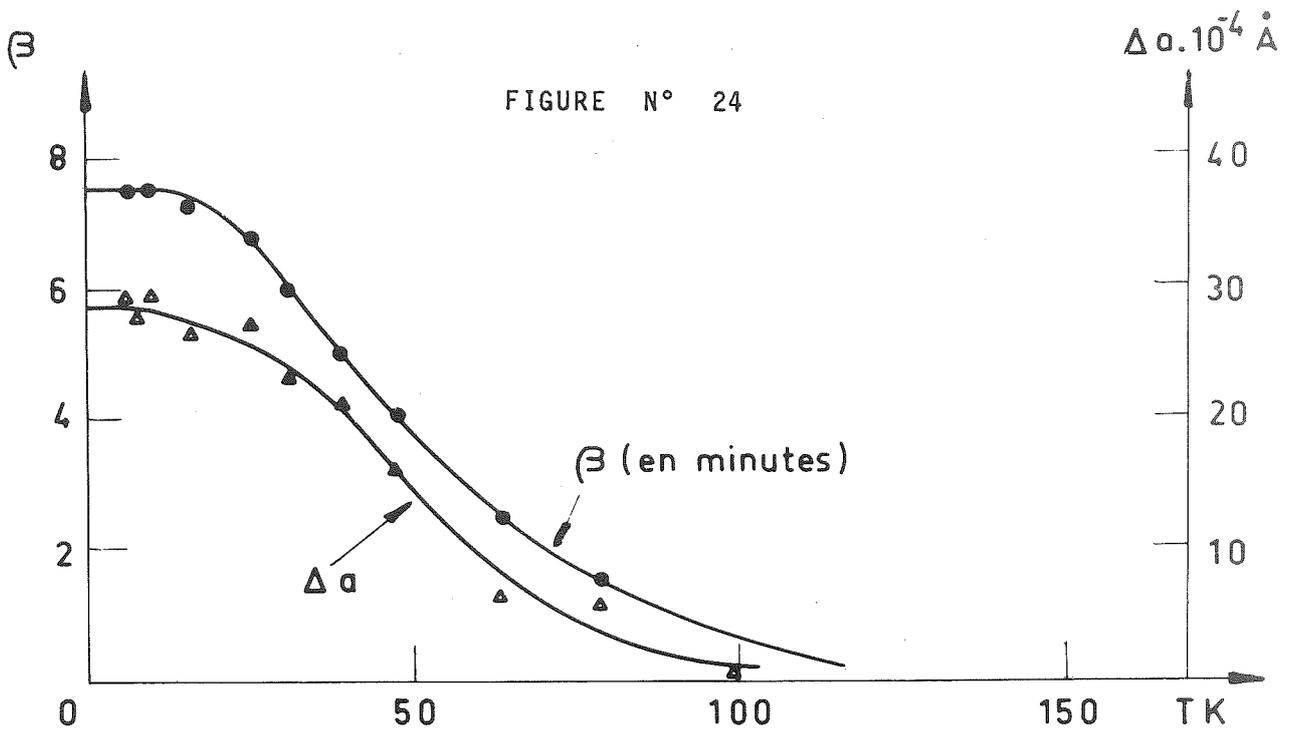
N.B. A titre de comparaison, l'angle du rhomboèdre qui correspondrait à une maille cubique (c'est à dire telle que  $\alpha_R = 90^\circ$ ) serait égale à  $\alpha = 109^\circ 28'$

3°/ Variation avec la température

Nous avons suivi l'évolution du profil de ces raies avec la température, et pratiqué, sur chaque enregistrement, des affinements similaires ; ce qui nous a permis de suivre l'évolution de la distorsion avec la température.

a) angle du rhomboèdre : distorsion  $\beta = 90 - \alpha_R$

Sur la *figure n° 24*, nous avons représenté cette évolution. La déformation est maximum à la température de l'hélium liquide, où elle atteint 7,5 minutes, elle reste constante jusqu'à 14K environ, puis décroît lorsque la température augmente ; un point d'inflexion aux environs de 45K est nettement visible. La distorsion est perceptible jusqu'au voisinage de 150K.



b) côté du rhomboèdre

Nous avons également suivi l'évolution thermique de  $a_R$ . Nous voulions voir si, la maille cubique devenait rhomboédrique par simple étirement selon sa diagonale, ou si, le côté de la maille  $a_R$  subissait aussi une variation. Il a fallu comparer les valeurs de  $a_R$ , déterminées, à chaque température, par l'affinement décrit plus haut, avec les valeurs que prendrait la maille, aux mêmes températures, si le grenat ne se déformait pas.

Nous avons tracé la courbe de dilatation de la maille entre 2,6 et 350K. Cette courbe (*Figure n° 24*) met en évidence, une contraction progressive de  $a_R$  au voisinage de 45K

En assimilant la courbe de dilatation, entre 100K et 300K, à une courbe de Debye, nous avons pu :

- d'une part, déterminer la température de Debye ( $\theta_D = 530K$ )
- d'autre part, extrapoler, point par point, la maille cubique depuis 100K jusqu'à 0K (voir méthode de calcul dans le chapitre V)

Dans le tracé des courbes de dilatation, nous avons adopté les conventions suivantes :

- o les ronds figurent les points déterminés en considérant la maille cubique
- $\Delta$  les triangles figurent les points calculés en considérant la maille déformée
- les ronds pleins sont les points calculés à partir d'un modèle théorique de dilatation de Debye.

Une comparaison, entre la courbe théorique (c'est à dire  $a_c$ ) et la courbe expérimentale (c'est à dire  $a_R$ ), permet de calculer la contraction anormale de la maille ( $\Delta a = a_c - a_R$ ).

Nous avons porté, pour comparaison, sur un même graphique (*Figure n° 24*)  $\Delta a = f(T)$  et  $\beta = f(T)$  ( $\Delta a$  et  $\beta$  sont les deux grandeurs qui chiffrent la distorsion du réseau cristallin ; c'est à dire les écarts par rapport à la maille d'origine). Ces deux fonctions ont même allure.

## II - CORRELATION ENTRE TOUS LES RESULTATS

---

### A - Résumé

---

Un ordre magnétique différent de l'ion  $Tb^{3+}$  s'installe vers 45K : les spins de T.R. dévient progressivement de l'axe  $[111]$  et se placent selon les les génératrices d'un cône d'axe  $[111]$  et de demi-angle d'ouverture  $30^\circ$ . Simultanément, les mailles cristallographique et magnétique deviennent rhomboédriques, par étirement selon la diagonale  $[111]$  et par contraction des arêtes du cube. La valeur de la maille ( $a = 10,7030 \text{ \AA}$   $\alpha = 109^\circ 24' 50''$  à 4K), le groupe d'espace ( $R\bar{3}C$ ), les sites cristallographiques et leurs symétries, les positions des ions  $Fe^{3+}$  et  $Tb^{3+}$  sont bien définis (cf. tableau n° 1)

Seuls les paramètres permettant de décrire les positions exactes des oxygènes (qui sont en position générale), ne sont pas connus à basse température.

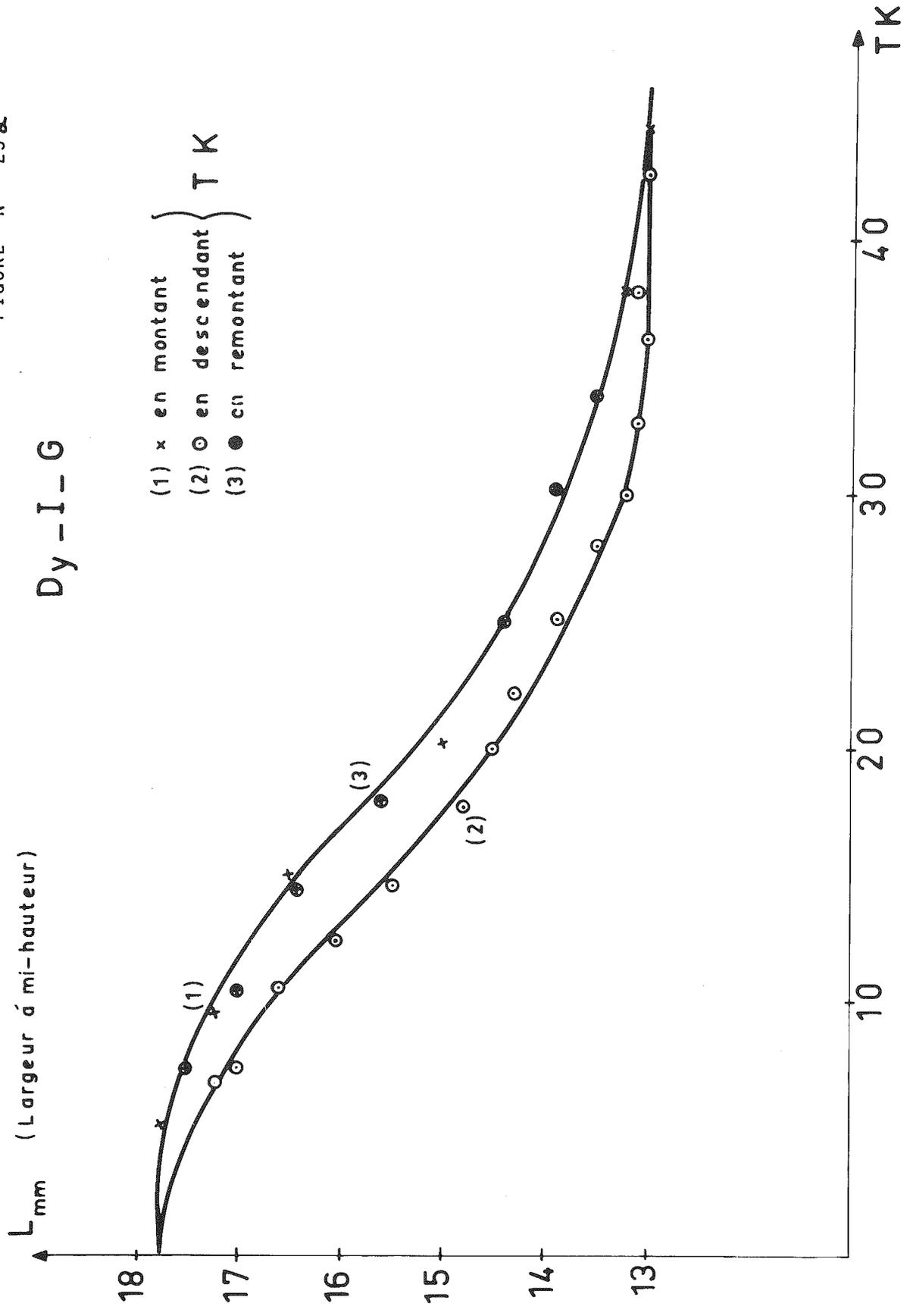
### B - Validité des résultats

---

#### 1°/ Installation progressive de l'ordre magnétique et de la distorsion

Nous avons interprété les variations lentes des

FIGURE N° 25a



courbes obtenues par diffraction de Rayons X et de neutrons, [Figure n° 13 et figure n° 24] par l'apparition progressive des nouvelles structures magnétique et cristallographique entre 80 et 20K, avec une variation importante au voisinage de 45K. Toutefois, il est important de remarquer que les expériences, tant de Rayons X que de neutrons, ont été pratiquées sur des poudres. Pour connaître avec plus de précision, le mécanisme de "cette transition", il serait nécessaire d'effectuer certaines expériences avec des monocristaux. En effet,

a) nous avons manipulé avec des échantillons polycristallins plus ou moins écrouis ; nous savons que, par broyage, nous diminuons la taille des grains, mais nous introduisons des tensions internes (dues à l'apparition de macles et de dislocations) qui risquent de perturber cette transition. En effet, nous avons mis en évidence un phénomène d'hystérésis à la distorsion rhomboédrique (Figure n° 25 a )

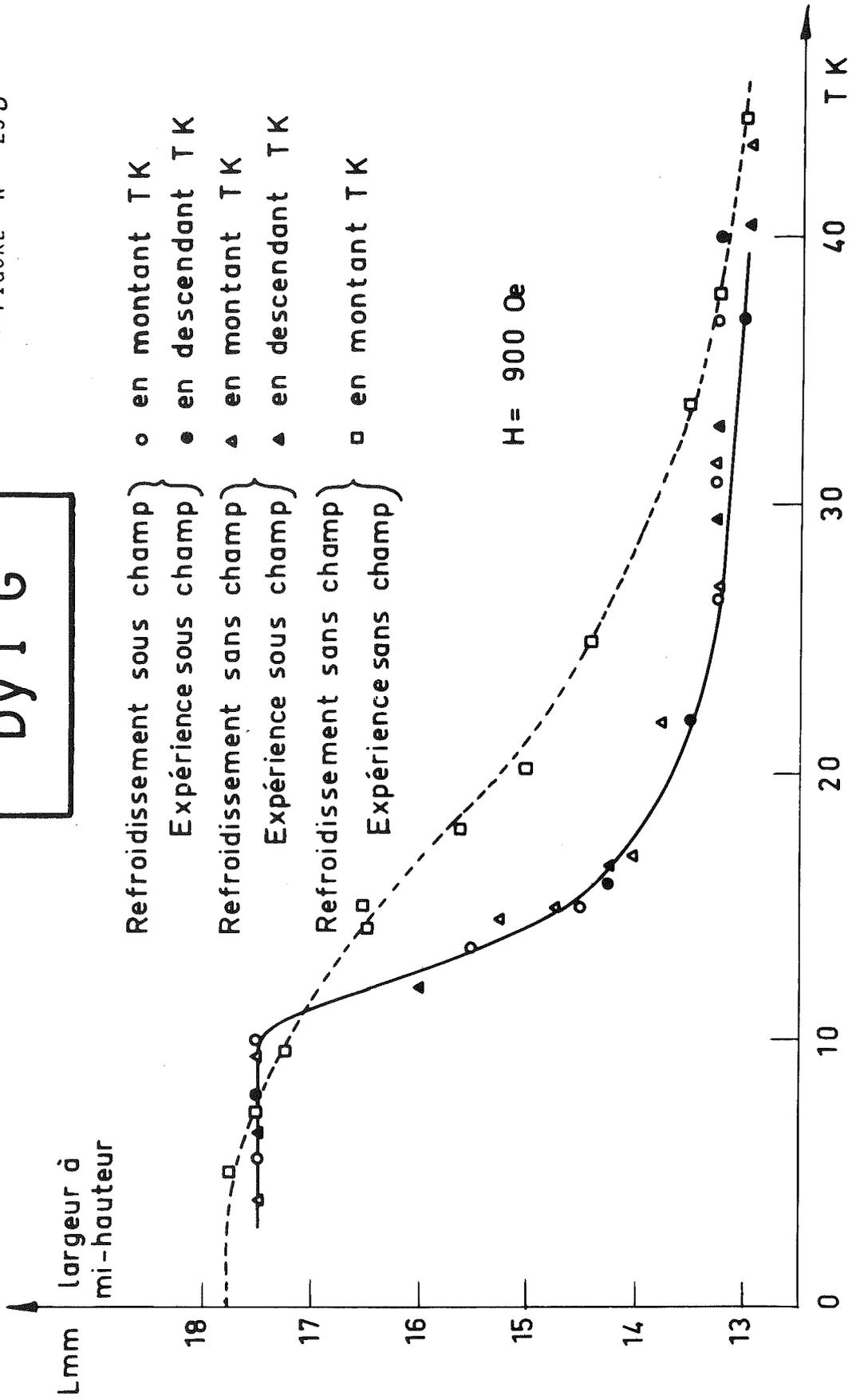
. Nous avons vérifié que, l'aire du cycle d'hystérésis est d'autant plus grande que la poudre a été plus écrouie (c'est à dire qu'elle renferme plus de tensions internes).

. La présence de ces tensions internes ou de ces distorsions locales contrarie l'apparition de la distorsion : la structure rhomboédrique apparaît plus bas lorsque la température décroît, et elle disparaît plus haut, lorsque la température croît (hystérésis).

N.B. Nous avons reporté ici, par commodité, une courbe qui concerne le grenat de Dy, mais la même étude a été faite sur TbIG

FIGURE N° 25b

Dy I G



b) il est probable, qu'en plus se superpose un effet de domaines car l'application d'un champ magnétique de 1000 oersted appliqué parallèlement au porte-échantillon (et dont la fonction est de rendre l'échantillon monodomaine), modifie de façon sensible la forme de la courbe représentant l'évolution de la distortion avec la température (*Figure n° 25 b*)

Pour toutes ces raisons, la température (45K) à laquelle le phénomène semble s'installer n'a qu'une importance indicative.

2°/ Il ne s'agit pas d'une transition

D'ailleurs, le passage de la structure grenat ferrimagnétique à la structure non colinéaire décrite ne constitue pas une transition magnétique au sens habituellement défini (cf. première partie - chapitre I). L'ordre magnétique semble s'installer progressivement avec une inflexion nette au voisinage de 45K, cependant il est vraisemblable qu'il n'y a pas de changement de symétrie entre la température de Néel et la température de l'hélium liquide et que, les grenats ferrimagnétiques sont rhomboédriques dès la température d'ordre. L'axe de facile aimantation de la plupart des ferrites grenats est selon la direction [111] : la symétrie est donc, de ce fait, rhomboédrique. Si aucun écart, au système cubique, n'a été mis en évidence, c'est que le pouvoir de résolution des techniques de diffraction par les Rayons X est insuffisant.

Effectivement, plusieurs expérimentateurs, en particulier DILLON, par des mesures de biréfringence magnétique (DILLON, REIMEIKA, 1970 ; DILLON, 1958), ou Cohen, par des mesures d'effet Mossbauer (COHEN, 1963), ont montré, sans ambiguïté, que les ferrites grenats sont uniaxiaux, donc, par suite qu'ils ne

sont pas cubiques à température ambiante. De toute façon, aucun groupe de Shubnikov cubique ne peut décrire une structure ferro ou ferrimagnétique, ferro ou ferriélectrique (NERONOVA, 1959);

### III - INTERPRETATION DES RESULTATS

---

Les trois phénomènes observés (ordre magnétique - distorsion cristallographique et anomalie de dilatation) apparaissent simultanément. Nous avons cherché à les corrélés. Tant dans l'arrangement magnétique non colinéaire, que dans les propriétés cristallographiques, l'anisotropie magnétocristalline joue un rôle prépondérant.

Rappelons quelques manifestations macroscopiques et l'origine microscopique de l'anisotropie magnétique

#### . expression macroscopique

Tout cristal possède des directions privilégiées, selon lesquelles il est plus facile de l'aimanter. Il faut souvent une quantité d'énergie beaucoup plus importante pour aimanter un cristal à saturation dans une direction de difficile aimantation que dans une direction facile. L'excès d'énergie requise dans la direction difficile est l'énergie d'anisotropie magnétique du cristal ou énergie magnétocristalline.

celle-ci s'exprime, sous une forme macroscopique, en fonction de l'angle entre la direction de l'aimantation et les axes du cristal.

Par exemple, pour un cristal cubique, l'expression de l'énergie d'anisotropie  $E_k$ , en fonction

des cosinus directeurs  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  de la direction de l'aimantation par rapport aux arêtes du cube est :

$$E_k = - K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_2^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots$$

$K_1$  et  $K_2$  sont des constantes d'anisotropie, caractéristiques du cristal considéré ( $K_1 \gg K_2$ )

. origine microscopique

Dans les grenats ferrites de terre rare, trois facteurs contribuent à l'anisotropie magnétocristalline, ce sont par ordre de grandeur décroissante :

- |  |                         |     |             |
|--|-------------------------|-----|-------------|
| - Le couplage spin-orbite de l'ion terre rare  | : 1770 cm <sup>-1</sup> | *   | ] pour TbIG |
| - le champ cristallin qui se manifeste au niveau de l'ion terre rare                 | : 130 cm <sup>-1</sup>  | * * |             |
| - l'interaction d'échange entre le sous réseau (c) de terre rare et celui (d) du fer | : 5,4 cm <sup>-1</sup>  | *** |             |

\* BLEANEY, 1955

\*\* WHITE, ANDELIN, 1959

\*\*\* ALEONARD, 1960

N.B. La principale source d'anisotropie magnétocristalline, provient des interactions entre les sous-réseaux de fer et celui de terre rare, comme l'ont montré les auteurs suivants :

NOWIF, OFER, (1967)

ATZMONY, BAUMINGER, EINHORN, HESS, MUSTACHI, OFER, (1968)

ATZMONY, HARDY, WALKER, LOH, (1971)

PEARSON, (1962)

## A - *Ordre magnétique de la terre rare*

---

### 1°/ L'arrangement magnétique

Comme le laissaient prévoir les valeurs et la nature des diverses interactions d'échange (qui sont responsables de l'arrangement magnétique), l'arrangement magnétique est :

- ferrimagnétique, à température ambiante (sous l'influence des interactions J<sub>ad</sub>).

- conique (en parapluie), à basse température (lorsque l'agitation thermique ne masque plus le caractère anisotrope des interactions d'échange J<sub>cd</sub>, ni l'anisotropie du champ cristallin) ; ainsi les moments de T.R. prennent une position d'équilibre, qui résulte de l'action compétitive de l'interaction d'échange (qui, en première approximation, tend à les amener selon [111], et du champ cristallin (qui tend à les amener selon [100])).

Ceci sera confirmé ultérieurement, par l'étude expérimentale de l'évolution des arrangements des moments de T.R., avec la diminution de l'interaction J<sub>cd</sub> (cf.  $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$ )

### 2°/ Son évolution avec la température

Lorsque la température décroît, les effets de champ cristallin et d'anisotropie d'échange, deviennent progressivement prépondérants, par rapport à l'énergie thermique : les moments des ions T.R. se réorientent progressivement : ils s'écartent de l'axe [111], au fur et à mesure que la température décroît, pour atteindre, à basse température, une position d'équilibre ([211] pour TbIG). *Figure n° 19, Figure n° 20.*

## *B - Distorsion cristallographique*

---

Nous avons vu que la distorsion cristallographique, se produit lorsqu'apparaît le nouvel arrangement magnétique.

OR :

1°/ Rappelons que :

La MAGNETOSTRICTION est la déformation du réseau cristallin qui accompagne l'apparition ou une variation de l'aimantation.

Lorsque, sous l'action d'un champ magnétique, qui lui est appliqué, un cristal acquiert une aimantation, on voit son aimantation modifiée, il se déforme ou, tout au moins, il subit des variations ou des modifications. C'est la magnétostriction forcée.

Lorsqu'un cristal paramagnétique, devient ferro- ou ferrimagnétique, au dessous d'une température T, une aimantation spontanée apparaît et de ce fait la symétrie se trouve abaissée.

Dans TbIG, au dessous de  $T_N$ , l'aimantation est selon [ III ] (axe de facile aimantation), trois des quatre axes d'ordre 3 ont disparu, et la maille élémentaire cubique, devient rhomboédrique. D'autre part, au dessous de 45K, les spins de T.R. dévient de l'axe [ III ], l'anisotropie magnétocristalline est modifiée, et la maille élémentaire devient nettement rhomboédrique. C'est la magnétostriction spontanée.

On voit qu'il existe un lien entre la magnétostriction et l'aimantation (que celle-ci soit produite par un champ extérieur ou qu'elle apparaisse spontanément) ; plus exactement, il existe un lien entre la magnétostriction et l'anisotropie magnétique.

LA MAGNETOSTRICTION

a) expression macroscopique

L. Néel, (1954) a donné l'expression de la magnétostriction pour un cristal cubique, sous une forme macroscopique ; c'est la variation dimensionnelle, dans une direction quelconque (dont les cosinus directeurs par rapport aux axes cubiques sont  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ ):

$$\begin{aligned} \frac{\lambda l}{l} = \frac{3}{2} \lambda_{100} (T, H) (\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - 1/3) \\ + 3\lambda_{111}(T, H) (\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + \alpha_3\alpha_1\beta_3\beta_1) \\ + \dots \end{aligned}$$

$\lambda_{100}$  et  $\lambda_{111}$  sont les coefficients de magnétostriction à saturation, dans les directions  $[100]$  et  $[111]$  respectivement.

$$\lambda_{100} = \left[ \frac{\delta l}{l} \right]_{100} \quad \text{ce sont des fonctions de la température et du champ appliqué.}$$

$$\lambda_{111} = \left[ \frac{\delta l}{l} \right]_{111}$$

Ajoutons que, les notations souvent utilisées sont :

$$\begin{aligned} \lambda_{Y,2} &= \frac{3}{2} \lambda_{100} \\ \lambda_{E,2} &= \frac{3}{2} \lambda_{111} \end{aligned}$$

b) origine microscopique :

La magnétostriction et l'anisotropie ont même origine microscopique, la magnétostriction est le résultat de la compétition entre l'énergie élastique, l'énergie d'anisotropie et l'énergie d'échange. C'est une conséquence du fait que, l'énergie d'anisotropie cristalline dépend de l'état des tensions du cristal.

La distorsion du cristal se produit (elle correspond à un minimum du bilan des énergies), si du fait de cette magnétostriction, l'énergie d'anisotropie décroît plus que n'augmente l'énergie d'élasticité.

## 2°/ Application au cas de TbIG

### a) Résultats qualitatifs

Dans le grenat ferrite de terbium, l'aimantation spontanée est dirigée suivant  $[111]$  ; dans ce cas :

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1/\sqrt{3}$$

L'énergie d'anisotropie s'écrit :  $E_k = -\frac{K_1}{3} + \frac{K_2}{27}$  ; ( $K_2 \ll K_1$ )

Dans une direction d'observation quelconque, l'expression de  $\delta l/l$  est :

$$\frac{\delta l}{l} = \lambda_{111}(\beta_1\beta_2 + \beta_2\beta_3 + \beta_3\beta_1) + \dots$$

### En particulier

. dans la direction  $[100]$  de la maille cubique

$$\left[ \frac{\delta l}{l} \right]_{100} = 0$$

donc la variation observée sur le côté de la maille n'est pas due à la magnétostriction.

. dans la direction  $[111]$  , c'est à dire selon la diagonale de la maille,

$$\left[ \frac{\delta l}{l} \right]_{111} = \lambda_{111}$$

c'est l'allongement relatif de la diagonale de la maille.

### En conclusion.

. la contraction supplémentaire de la maille, observée à basse température, (c'est à dire  $\Delta a = |a_C - a_R| = f(T)$ )

(figure n°24) ne peut avoir une origine magnétostrictive.

. dans le cas de TbIG, la déformation rhomboédrique, observée à basse température, correspond à un étirement de la maille cubique, selon sa diagonale [111].

Evaluons l'allongement  $\delta = l - l_0$  de la diagonale :

$$\left[ \begin{array}{l} l^2 = l_0^2 + 2 \cos \alpha l_0^2 \\ \alpha = 90 - \beta \end{array} \right. \quad \left[ \begin{array}{l} \delta l \cdot 2l_0 = 2\beta \cdot l_0^2 \\ \frac{\delta l}{l} = \beta \text{ en rad} \end{array} \right.$$

$$\lambda_{111} = \beta$$

#### b) Résultats quantitatifs

Nos expériences de diffraction des Rayons X, nous permettent de déterminer  $\lambda_{111}$ , ainsi que sa variation avec la température.

Nos résultats sont reportés sur la *figure n°26*.

A 4,2K, la magnétostriction selon [111] atteint  $2180 \cdot 10^{-6}$  qui est une valeur gigantesque, comparée à celles habituellement connues (à titre de comparaison les constantes de magnétostriction du fer sont de  $20 \cdot 10^{-6}$  pour  $\lambda_{100}$  et  $17 \cdot 10^{-6}$  pour  $\lambda_{111}$ ).

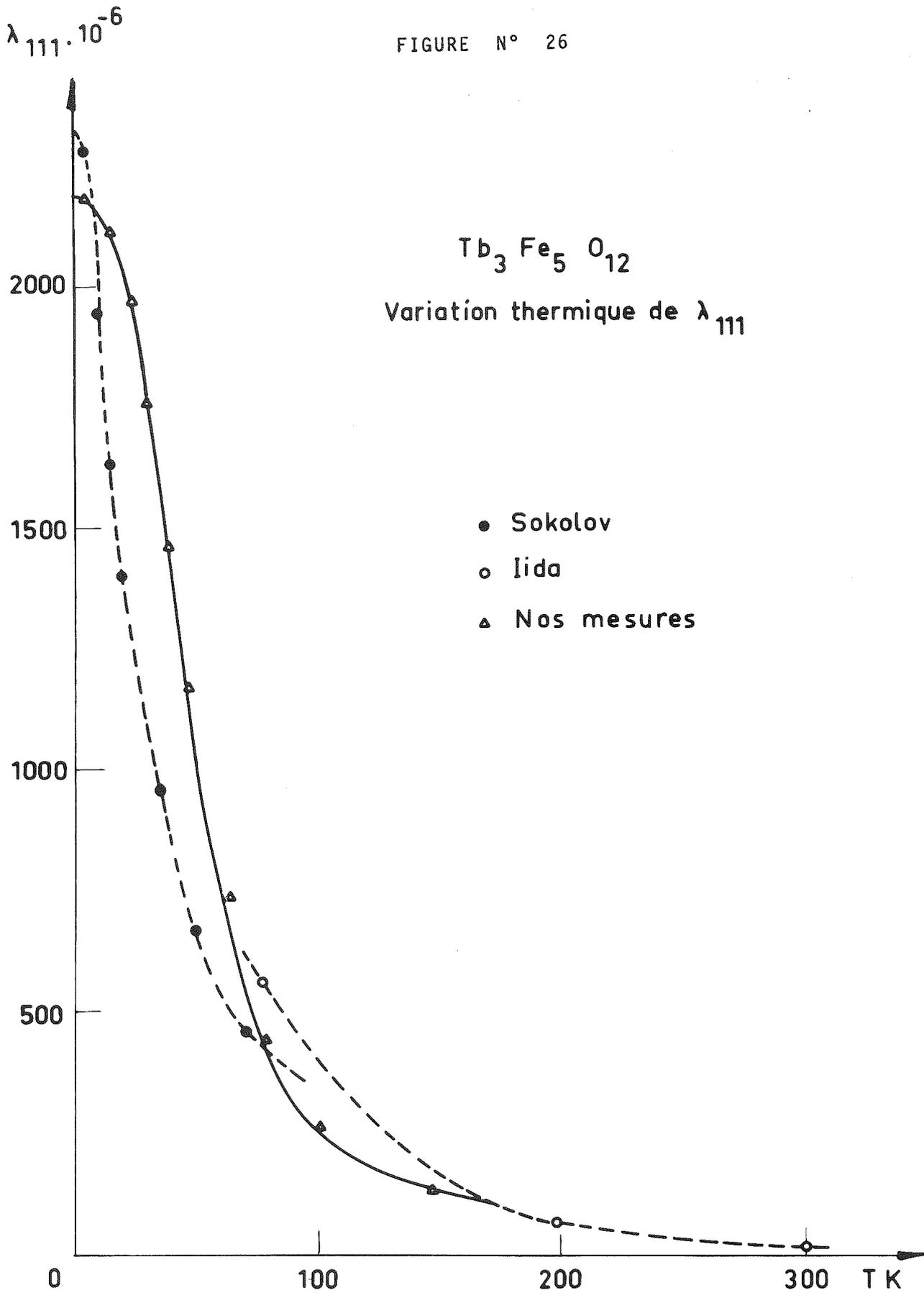
$$\lambda_{111} = + 2180 \cdot 10^{-6} \quad \text{à 4K}$$

#### c) Discussion des résultats

Nous comparons nos résultats à ceux, obtenus par d'autres expérimentateurs, qui ont utilisé d'autres méthodes :

S. Iida (IIDA, 1963) a appliqué un champ magnétique de 14 Kœ , sur des monocristaux, selon les

FIGURE N° 26



divers axes cristallographiques (à 300K, 200K, 78K) et, il a mesuré la magnétostriction induite, à l'aide de jauges de contraintes.

- V.I. Sokolov, P. Belov, Tan Duc Hien (BELOV, SOKOLOV, 1965 ; SOKOLOV, THAN DUC HIEN, 1967), successivement sur des échantillons polycristallins, puis sur des monocristaux, ont appliqué des champs magnétiques croissant de 0 à 22 Koe (à des températures comprises entre 4,2 K et 55 K) ; ils ont mesuré la magnétostriction induite, par une méthode de variation de capacité ; enfin ils ont déduit les valeurs des constantes de magnétostriction, par extrapolation de ces isothermes en champ nul. *Figure 27.*

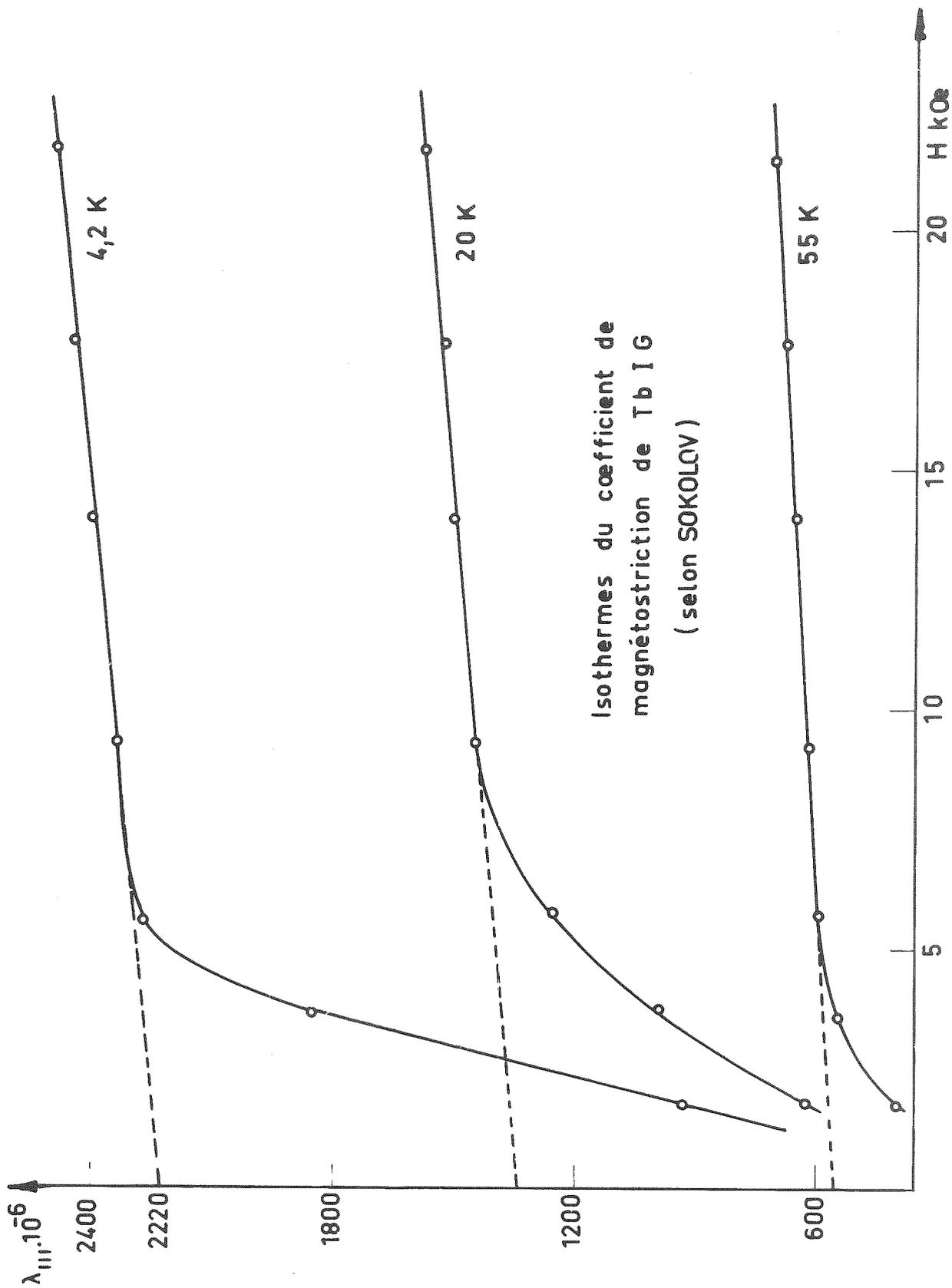
- Une étude récente, par topographie aux Rayons X des domaines magnétiques dans TbIG, réalisée par Petrott et Mathiot (PETTROF, MATHIOT 1974), a conduit à des valeurs de  $\lambda_{111}$  égales à  $2175 \cdot 10^{-6}$  à 4,2K, et à  $520 \cdot 10^{-6}$  à 77K. Ces résultats sont en très bon accord avec les nôtres.

Nous constatons que nos résultats sont en bon accord avec ceux de Sokolov. Figure n° 26, en particulier à 4,2K, les valeurs de  $\lambda_{111}$  sont très voisines. La courbe de Sokolov et la nôtre diffèrent un peu, à plus haute température. Ces différences sont probablement imputables aux deux méthodes utilisées :

a) la méthode de Rayons X, parce qu'elle a été pratiquée sur des échantillons polycristallins, peut conduire à une courbe  $\lambda(T)$  un peu trop "étalée" en fonction de T (cf. discussion des résultats page

b) d'autre part, alors que les mesures faites à l'aide des Rayons X se rapportent à la maille élémentaire, les mesures magnétiques sont des mesures macroscopiques : elles ont été faites avec un monocristal, lui même composé d'un grand nombre de

FIGURE N° 27



"domaines cristallographiques" en l'absence de tout champ appliqué. De ce fait, les phénomènes existant dans chacun de ses domaines, se compensent globalement ; l'application d'un champ magnétique est donc nécessaire pour rendre le cristal monodomaine : ainsi l'effet local devient coopératif et, par suite, mesurable à l'échelle macroscopique (c'est à dire à l'aide de jauge de contrainte -ou par variation de capacité). On voit que le champ magnétique n'est ici qu'un "outil", il n'induit pas, en première approximation, une distorsion du réseau (le champ appliqué - 22 Koe - est d'ailleurs très inférieur au champ d'échange -2000Koe). Cependant, afin d'éliminer tout phénomène supplémentaire, créé par l'action de ce champ (un peu de magnétostriction forcée due à l'application de ce champ selon une certaine direction), il est nécessaire d'extrapoler les isothermes  $\lambda(H)$  en champ nul, pour trouver les constantes de magnétostriction.

Nous remarquons que les isothermes  $\lambda(H)$ , tracées par Sokolov (*Figure n° 27*), mettent en évidence une absence de saturation, même pour des champs plus élevés. Ceci est une conséquence de la non colinéarité de la structure magnétique, à basse température, (due à l'anisotropie de l'interaction d'échange). L'application d'un champ magnétique, sur un monocristal, avait pour but de rendre celui-ci monodomaine, mais il est vraisemblable que la présence de ce champ perturbe l'arrangement magnétique (l'énergie d'anisotropie a une valeur de quelques milliers d'oersted) et, par conséquence risque de modifier la magnétostriction. L'extrapolation en champ nul, si elle est nécessaire, n'est qu'un palliatif, elle ne conduit pas à coup sûr, aux valeurs exactes des constantes de magnétostriction spontanée.

Dans ce cas, les méthodes de Rayons X, de part leur nature, doivent donner des résultats plus rigoureux. (Malheureusement, seules les expériences sous champ et sur monocristal, nous permettraient de déterminer  $\lambda_{100}$ ).

EN RESUME :  $Tb_3Fe_5O_{12}$

Conjointement à l'établissement d'une structure magnétique "en parapluie", à basse température, apparaît une distorsion cristallographique, d'origine magnétostrictive, ainsi qu'une dilatation anormale de la maille, qui ne peut pas être imputée à la magnétostriction.

Nous avons vu que :

1) l'ordre magnétique est le résultat d'une compétition, entre l'énergie d'échange et l'énergie de champ cristallin.

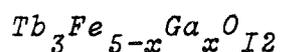
2) la distorsion du réseau a, en partie, une origine magnétostrictive. Les valeurs des constantes de magnétostriction sont particulièrement importantes ; elles sont positives pour TbIG.

C H A P I T R E    I I I

=====

L E S    S O L U T I O N S    S O L I D E S

---



Dans ce qui suit, nous allons essayer de rechercher l'ORIGINE de la magnétostriction, particulièrement importante, ainsi que celle de l'anomalie de dilatation, observées dans  $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

Cette magnétostriction parait liée à la nature de la T.R., elle est importante pour les territes de Tb (cf. chapitre précédent), et à titre un peu moindre pour les territes de Dy et Ho (cf. chapitre suivant). Ces trois T.R. possèdent un moment orbital et un couplage spin-orbite importants.

Les coefficients de magnétostriction de YIG sont bien connus (parce que facilement étudiés par des méthodes de résonance) ; leur comportement en fonction de la température s'explique bien par la théorie du modèle à un ion. (FLANDERS, PEARSON, 1966 ; NILSEN, COMSTOCK, WALKER, 1965 ; CALLEN, CLARK, DE SAVAGE, COLEMAN, 1963).

Dans ce cas, leur variation, en fonction de la température, est liée à la variation des aimantations des sous réseaux magnétiques.

Les coefficients de magnétostriction de YIG, sont cent fois plus petits que ceux de TbIG. Si l'on admet,

en postulat, que les aimantations des sous-réseaux de fer subissent des variations en fonction de la température identiques dans YIG et dans TbIG, on peut conclure, raisonnablement, que la contribution à la magnétostriction des sous-réseaux a et d du fer est négligeable dans TbIG par rapport à celle du sous-réseau c de terre rare.

Des expériences effectuées par BELOV, SOKOLOV et THAN DUCK HIEN (1965) et (1969), ont mis en évidence dans les grenats gallates de Tb, Dy, Ho, et dans les germanates de la forme  $Sm_3(R_2)Ge_3O_{12}$  une magnétostriction forcée importante (de l'ordre de 200 et  $60 \cdot 10^{-6}$  respectivement), indépendamment de tout ordre magnétique :

La magnétostriction est, alors, due à l'interaction du nuage électronique anisotrope avec le champ cristallin ; en effet, au cours du processus d'aimantation, l'orientation du moment orbital varie et le nuage électronique se modifie ; ainsi apparaît une perturbation dans le champ cristallin.

Bien que le moment orbital et le couplage spin-orbite, aient des valeurs identiques, dans les gallates et les germanates (comparables à celles de l'ion libre), les valeurs de la magnétostriction dans les gallates sont différentes de celles dans les germanates. Cet écart s'explique par le fait que les T.R. occupent des sites dodécaédriques et octaédriques respectivement dans les gallates et les germanates ; le champ cristallin agissant sur l'ion T.R. y est donc différent en amplitude et symétrie. {Ce processus est analogue à celui qui permet d'expliquer la magnétostriction observée dans les métaux de T.R. (TSUYA, CLARK, BOZORTH, )}.

Dans les ferrites grenats, la magnétostriction est plus importante. Le phénomène précédent est favorisé,

amplifié par la présence d'interaction d'échange Fe - T.R. anisotrope. Le mécanisme peut s'analyser comme suit (BELOV, SOKOLOV, 1965) :

Par l'intermédiaire du très fort couplage spin-orbite, existant dans les ions T.R., l'ordre magnétique des moments de spin (qui résulte des interactions d'échange) induit un ordre magnétique des moments orbitaux des ions T.R., lequel perturbe localement le champ électrostatique du cristal.

Ceci correspondrait à un accroissement de l'énergie d'anisotropie cristalline qui est alors compensée par une distorsion du réseau - c'est à dire par une variation de l'énergie élastique.

Nous voyons que les trois facteurs (couplage spin-orbite ; champ cristallin, champ d'échange), qui contribuent à l'anisotropie magnétocristalline, interviennent de façon plus ou moins complexe (parce que plus ou moins directe), dans le mécanisme de la magnétostriction.

Afin de mieux comprendre le phénomène, nous avons étudié l'influence, sur l'ordre magnétique et sur la structure cristalline d'un de ces paramètres. Tout d'abord, nous avons choisi de faire varier l'interaction d'échange Jcd (entre les ions  $Fe^{3+}$  du sous-réseau tétraédrique d et, les ions  $Tb^{3+}$  du sous-réseau dodécaédrique c). Nous avons vu précédemment, que c'est cette interaction qui est responsable, pour la plus grande partie, de l'anisotropie magnétocristalline.

Dans ce but, nous avons étudié les composés grenats  $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$ . En effet, en substituant le fer par du gallium,

. ne sont pas modifiés :

- 1) le couplage spin-orbite, puisqu'il est caractéristique de l'ion T.R.
- 2) le champ cristallin agissant sur  $Tb^{3+}$  (car l'environnement d'oxygènes n'est pas, ou peu perturbé par la substitution d'ions ter par des ions Gallium dont les dimensions sont voisines)

. sont modifiées de façons diverses, les interactions d'échange

- 1) les interactions Jac, Jdd et Jcc sont faibles et leurs influences sont, de toute façon, négligeables.
- 2) à cause de la préférence du gallium pour les sites tétraédriques (d), Jaa est peu modifié (du moins à faible concentration) et, Jcd est, en valeur relative, beaucoup plus diminuée que Jac.

## I - ETUDE DESCRIPTIVE

---

### A - Analyse cristallographique,

---

à température ambiante des divers grenats mixtes.

#### 1°/ Structure

Nous avons tout d'abord vérifié, par diffraction de Rayons X, que tous ces composés appartenaient bien à la structure grenat.

Nous reproduisons dans le tableau n° 2 les valeurs des mailles à 295K de  $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$ . Figure n° 39

TABLEAU N° 2

en $\begin{matrix} a \\ \circ \\ A \end{matrix}$	12,432	12,430	12,427	12,418	12,406	12,363	12,339
X formule	0	0,2	0,5	1	2	4	5

Dans cette structure grenat, deux sortes de paramètres sont inconnus :

- 1) la proportion des atomes de fer et de gallium sur les sites octaédriques a et sur les sites tétraédriques d
- 2) les paramètres de position x, y, z, des ions oxygènes (seuls ions en positions générales).

2°/ Pourcentage des ions  $Fe^{3+}$  dans les sites 16a et 24 d

(BOUCHERLE, 1972)

a) analyse chimique des composés

Des analyses effectuées par fluorescence X, par FLORESTAN, (1972), ont permis de déterminer les quantités de fer et de gallium, présentes dans chacun des composés.

Ces résultats sont exprimés en pourcentage de poids ; chaque pourcentage permet de calculer la valeur réelle de la quantité X de gallium, dans  $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$

TABLEAU N° 3

X Formule	0,2	0,5	1	2	4
$Fe^{3+}$ en%	28,25	26,38	23,21 <sub>5</sub>	17,09	5,60
X calculé	0,191 ±0,004	0,490 ±0,031	1,001 ±0,031	2,013 ±0,024	3,993 ±0,008
$Ga^{3+}$ en%	1,47	3,58 <sub>5</sub>	7,35	14,15	27,97
X calculé	0,200 <sub>5</sub> ±0,002 <sub>5</sub>	0,491 ±0,005	1,015 ±0,010	1,980 ±0,020	4,027 ±0,040

Ces résultats permettent de conclure que: la totalité des composés mis en présence dans la réaction a réagi.

Le paramètre X de la formule, représente bien la quantité réelle de Ga, incluse dans le composé.

b) occupation statistique des sites 16a et 24d par Fe<sup>3+</sup>

Introduisons deux variables p et q, qui caractérisent l'occupation des sites 16a et 24 d.

q atomes de Ga occupent le site 16a octaédrique

(3 - q) atomes de Fe occupent le site 16a octaédrique

p atomes de Ga occupent le site 24 d tétraédrique

(2 - p) atomes de Fe occupent le site 24 d tétraédrique

$$p + q = x \quad (\text{d'après le paragraphe précédent})$$

Pour plus de commodité, nous utiliserons la variable  $f = p/x$ , qui représente le pourcentage de gallium sur le site tétraédrique 24 d.

Ce travail a été exposé en détail dans la thèse de troisième cycle de J.X. BOUCHERLE (1972). Nous reproduisons ici le principe de la méthode et les résultats.

Des calculs analogues avaient été réalisés pour le système  $Y_3(Ga,Fe)_5O_{12}$  par Geller d'une part (1967° et par Fisher et al d'autre part (1965), selon une méthode proposée par Messieurs Néel et Pauthenet, dans une étude concernant le territe de Cu (PAUTHENET, 1952 ; NEEL, 1950)

La méthode utilisée par Geller est très intéressante, elle ne nécessite pas une connaissance exacte des paramètres de structure (position des oxygènes - distorsion); elle utilise la mesure de l'aimantation à OK, pour la

détermination du pourcentage d'occupation des sites : dans le système  $Y_3(Ga,Fe)_5O_{12}$ , seul le fer possède un moment magnétique, dont la valeur ( $5\mu_B$ ) est bien connue à OK ; cependant, dans le système  $Tb_3(Ga,Fe)_5O_{12}$  cette méthode est inapplicable, en raison de la mauvaise connaissance du moment du terbium (grandeur et direction), à OK.

Fisher a opéré, à partir des intensités des raies des diagrammes de neutrons et de Rayons X, par une méthode d'affinement (programme ORFLS) - (BUSING, MARTIN LEVY, 1962). Nous avons appliqué cette méthode pour trois composés, à partir de diagrammes de neutrons (pour  $x = 1$ ,  $x = 2$ ,  $x = 4$ ) et, à partir de diagrammes de Rayons X (pour  $x = 2$ ). Nous avons choisi, comme valeur de départ de l'affinement ( $t = 0,6$ ), qui correspond à une répartition statistique égale du gallium, sur chacun des sites.

Les résultats sont exprimés sous forme " $f=p/x$  : fonction de  $x$ " c'est à dire, pourcentage du Ga sur le site 24 d en fonction de  $x$ , quantité totale de Ga, ils sont reportés dans le tableau n° 4

Ils sont comparés à ceux obtenus pour  $Y_3(Ga,Fe)_5O_{12}$  par Geller et Fisher sur la *figure n° 28*.

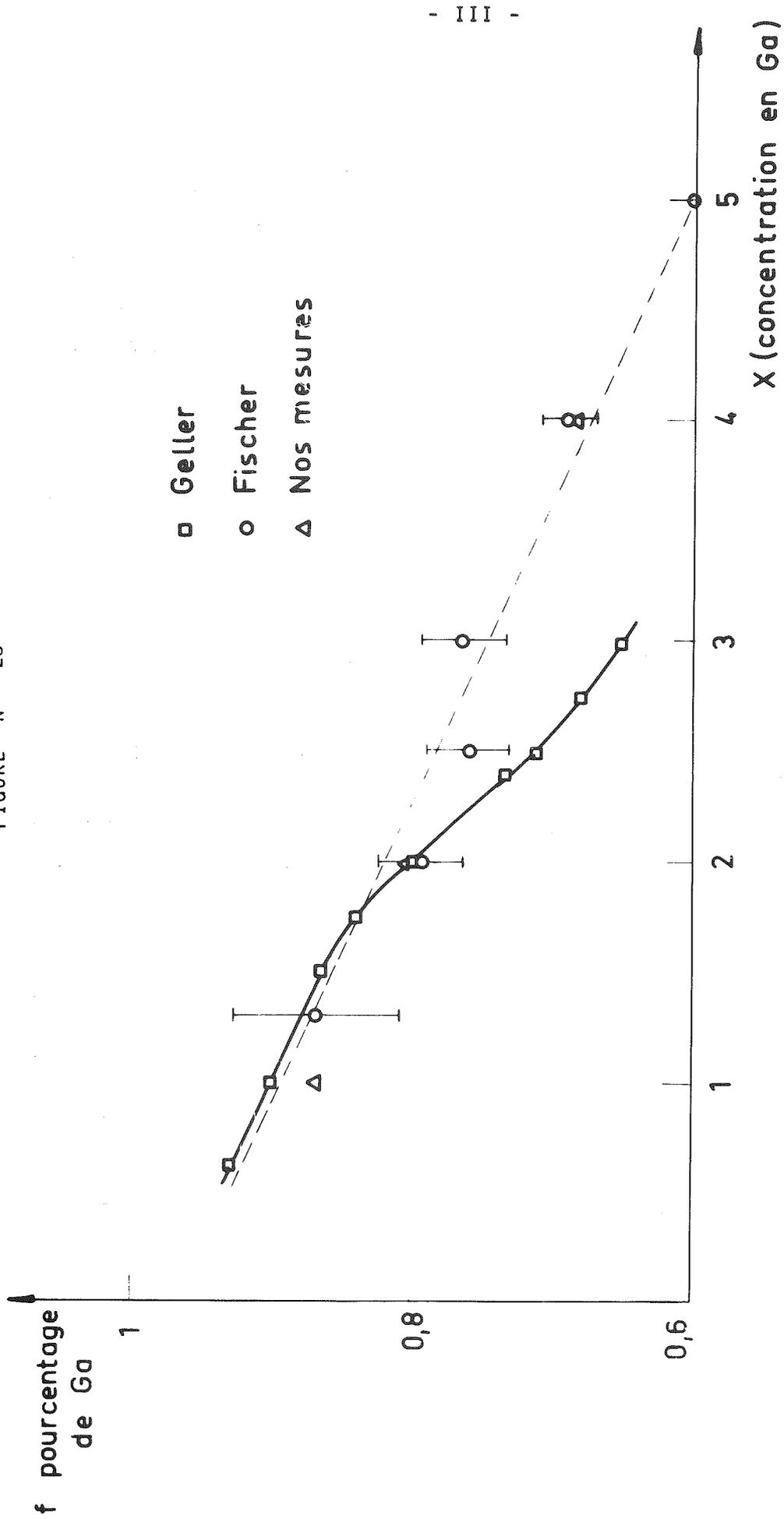
#### Remarques

Pour des concentrations élevées en gallium ( $x > 1,5$ ), les valeurs de Fisher, et les nôtres, s'écartent de celles de Geller.

Il peut y avoir deux explications à cela :

I) la précision avec laquelle  $f$  (proportion de Ga sur I6a) est déterminée n'est pas très bonne ; en effet, la plupart des réflexions observées sont insensibles à une répartition des Ga très inégale sur les deux sites : ces réflexions sont faibles et, les contributions des sites I6a et

FIGURE N° 28



- III -

Variation de f en fonction  
de la concentration en Ga

$24$  d s'y retranchent ; malheureusement, un faible nombre de réflexions ( $2n$ , impair, impair) correspond à une contribution des sites d seuls.

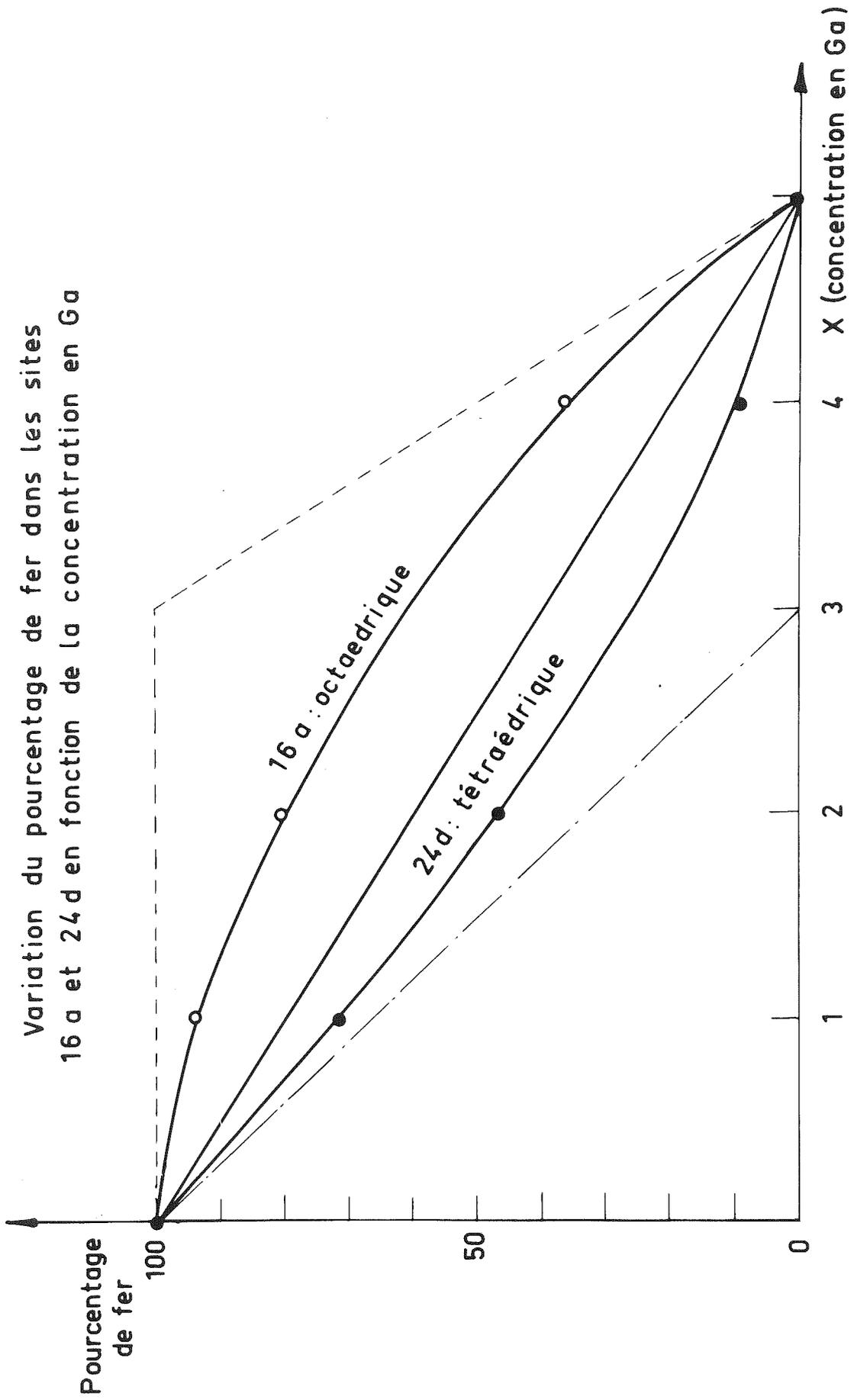
2) par ailleurs, pour des concentrations  $x$  importantes, le traitement thermique a une grosse influence sur la proportion de Ga, susceptible d'entrer dans les deux sites.

Cependant, nos résultats sont en assez bon accord avec ceux de Fisher, et la précision est suffisante, pour les calculs ultérieurs de structure magnétique.

Nous avons calculé les proportions de Fer, dans les deux sites :

Concentration	Site tétraédrique			Site octaédrique		
	Ga	Fe	nombre de Fe	Ga	Fe	nombre de Fe
X = 0		100%	3		100%	2
X = 1	29%	71%	2,13	6,5%	93,5%	1,86
X = 2	53,3%	46,6%	1,40	20%	80%	1,60
X = 4	91%	9%	0,27	63%	37%	0,74

FIGURE N° 29



Nous avons reporté sur la *figure n°2*, la variation du pourcentage de ter dans les sites octaédriques et tétraédriques en fonction de la quantité totale  $x$  de gallium. Les courbes en pointillé figurent le cas idéal où, les  $Ga^{3+}$  entreraient uniquement dans les sites tétraédriques.

Nous avons vérifié expérimentalement que :

- 1) *le  $Ga^{3+}$  entre de préférence dans les sites tétraédriques. La proportion des ions  $Fe^{3+}$  dans les sites tétraédriques décroît plus vite que celle des sites octaédriques.*
- 2) *comme les interactions d'échange sont proportionnelles au nombre d'ions en compétition, les lois représentées sur la *figure n°2*, sont, à une constante de proportionnalité près celles des variations de  $J_{cd}$  et  $J_{ca}$  en fonction de la quantité totale  $x$  de gallium.*

Nous voyons que :

- pour  $x \leq 2,5$  ,  $J_{cd}$  décroît linéairement avec  $x$
- alors que  $J_{ca}$  est presque constant ; il décroît très peu pour  $x \leq 1,5$

### 3°/ Paramètres (x, y, z) des oxygènes. Distances oxygène-cation

Les affinements ont été pratiqués (pour  $x = 1$ ,  $x = 2$ ,  $x = 4$ ) sur les diagrammes de diffraction neutronique (effectués dans la zone paramagnétique), à partir des paramètres  $x, y, z$  des oxygènes relatifs à  $Tb_3Fe_5O_{12}$ .

Les résultats sont rassemblés dans le tableau n° 4, et comparés à ceux de  $Tb_3Fe_5O_{12}$  (TCHEOU, BERTAUT, FUESS, 1970) et à ceux de  $Tb_3Ga_5O_{12}$  (TCHEOU, 1973).

T A B L E A U N ° 4

Concentration totale en gallium	f = p/x	Paramètres de l'oxygène			B Total	R
		x	y	z		
x = 0 TCHEOU et al (1970)		-0,0279 (0,0005)	0,0555 (0,0003)	0,1505 (0,0006)	B Oxygène = 0,81	
x = 1	87% (2,5%)	-0,0277 (0,0004)	0,0555 (0,0003)	0,1502 (0,0006)	420°C (neutrons) 0,8 (0,05)	2,2 %
x = 2 neutrons	79,8% (2,2%)	-0,0287 (0,006)	0,0552 (0,0004)	0,1506 (0,0007)	420°C (neutrons) 0,79 (0,07)	2,6 %
x = 2 (RX)	81,3% (2,0%)	"	"	"	Ambiante (RX) 0,57 (0,07)	4,85 %
x = 4	68,3% (0,6%)	-0,0288 (0,0005)	0,0552 (0,0003)	0,1502 (0,0005)	Hélium (neutrons) 0,4 (0,06)	1,4 %
x = 5 TCHEOU (1972)	60,0%	-0,0287 (0,0010)	0,0544 (0,0008)	0,1490 (0,0013)		

TABLEAU N° 5

Concentration	a (295K)	d - h	a - h	c - h Å	
x = 0	12,432 (4)	1,862 (11)	2,025 (12)	2,464 (7)	2,371 (7)
x = 1	12,418 (4)	1,863 (6)	2,018 (7)	2,460 (4)	2,368 (6)
x = 2	12,406 (4)	1,848 (8)	2,021 (8)	2,463 (5)	2,372 (8)
x = 4	12,363 (4)	1,845 (5)	2,010 (6)	2,454 (6)	2,367 (5)
x = 5	12,339 (4)	1,847 (13)	1,989 (10)	2,457 (10)	2,367 (13)

d - h : distance site 24 d - oxygène (96 h)

a - h : distance site 16 a - oxygène (96 h)

c - h : distance site 24 c (terre rare) - oxygène (96 h)

Les distances entre les cations et les oxygènes de leur environnement, ont été calculées à partir des valeurs des mailles, mesurées précédemment. (cf. tableau n° 5.

Nous voyons que, à la précision des mesures près, pour l'ensemble des composés  $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$ , les distances  $Tb^{3+} - O^{2-}$  sont identiques. Néanmoins, ceci n'exclue pas une distorsion éventuelle du polyèdre d'oxygènes. Autrement dit, nous avons vérifié expérimentalement que :

*La substitution du fer par du gallium, en tout ou en partie ne modifie pas la valeur du champ cristallin ; cependant, nous n'avons pas pu déterminer l'influence de cette substitution sur l'anisotropie du champ cristallin (qui peut être plus ou moins modifiée).*

*B - Structures magnétiques des grenats mixtes*

---

*Tb<sub>3</sub>Fe<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> à basse température*

---

1°/ Expériences

Des expériences de diffraction neutronique ont été réalisées au CENG sur plusieurs composés (x = 1 ; x = 1,5 ; x = 2 ; x = 3 ; x = 4)

x = 4 Ce composé n'est pas ordonné, même à 1,5K

x = 3 Seules subsistent, à température de l'hélium liquide, des traces de "raies magnétiques" caractéristiques d'un ordre à courte distance.

x ≤ 2,5

c'est à dire (x = 1 ; x = 1,5 ; x = 2)  
Ces composés sont ordonnés.

Les raies de surstructure, dues aux ions T.R., primitivement observées dans TbIG existent aussi ; toutefois leurs intensités sont différentes dans chacun des composés ; pour x = 2, elles sont très faibles, et, quelques unes sont presque nulles.

En outre, apparaissent des raies supplémentaires, d'origine purement magnétique, dont l'intensité croit avec la concentration en gallium.

EN RESUME

*La substitution progressive des ions Fe<sup>3+</sup> par des ions Ga<sup>3+</sup> entraîne un changement graduel de l'arrangement magnétique.*

2°/ Résultats

Les structures magnétiques ont été résolues pour x = 1 et x = 2, selon la méthode utilisée pour TbIG.

Les résultats concernant les composés x = 0, x = 1

et  $x = 2$  sont rassemblés dans le tableau n°6

Rappelons que, les directions des moments de T.R. des sites C et C' sont repérés, en coordonnées sphériques, par les angles  $\theta_1, \phi_1$  et  $\theta'_1, \phi'_1$  dans le repère d'axes  $[0\bar{1}\bar{1}], [2\bar{1}\bar{1}], [111]$ . Les autres spins sont obtenus par rotation de  $120^\circ$  et  $240^\circ$ , autour de l'axe  $[111]$ .  $\mu_1$  désigne la valeur des moments de chaque site ; les calculs ont été faits en supposant que les moments des sites 16a et 24d étaient :

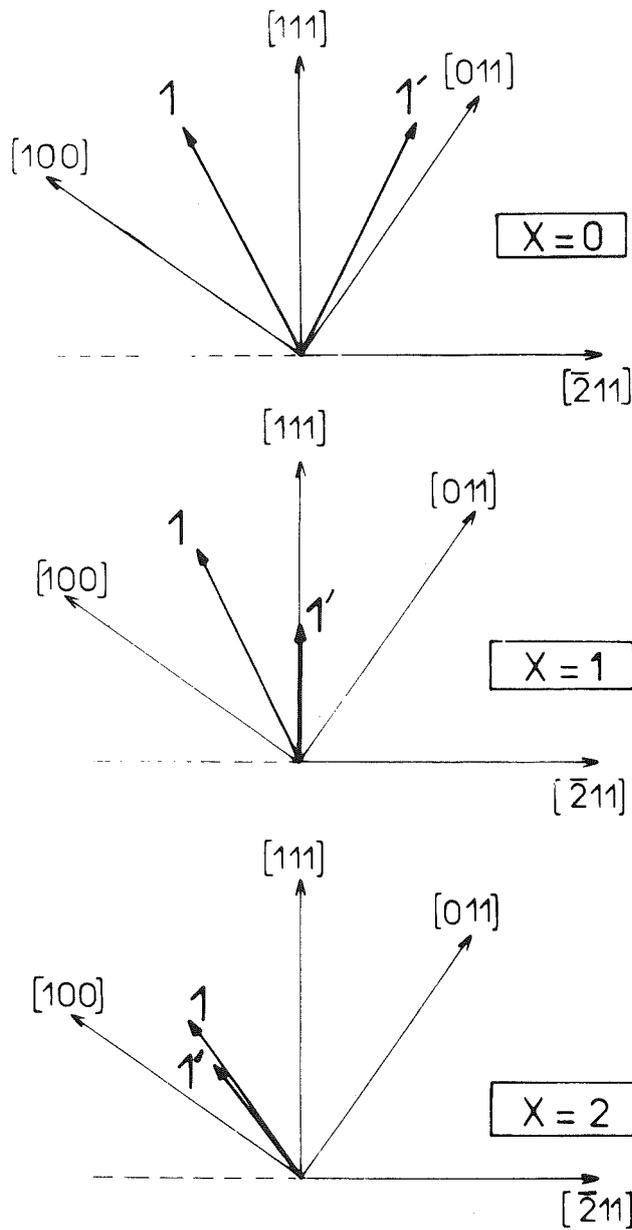
$$\mu_{16a} = \frac{(2 - q)}{2} 5\mu_B$$

$$\mu_{24d} = \frac{(3 - p)}{3} 5\mu_B$$

Dans ce cas, les aimantations  $M_1$  et  $M_2$  des sous réseaux 24d et 16a sont :  $M_1 = 3 \mu_{24d}$  et  $M_2 = 2\mu_{16a}$

Tb <sup>3+</sup>				Fe <sup>3+</sup>					Résultante fer selon [III]				
concentration en gallium	Site C <sub>I</sub>			Site C' <sub>I</sub>			Site 24 d tétra.			Site 16 a oct.			M = M <sub>1</sub> - M <sub>2</sub>
	$\theta_1$ en °	$\phi_1$	$\mu_1$ en $\mu_B$	$\theta'_1$	$\phi'_1$	$\mu'_1$	$\theta_{24d}$	$\mu_{24d}$ en $\mu_B$	M en $\mu_B$	$\theta_{16a}$	$\mu_{16a}$ en $\mu_B$	M <sub>2</sub> en $\mu_B$	
X = 0	30	270	8,5	30	90	8,5	180	5	15	0	5	10	5
X = 1	28,5	270	7,6	0,5	270	4,5	180	3,55	10,62	0	4,675	9,35	1,27
X = 2	36,0	270	6,5	38,0	270	4,75	180	2,33	7	0	4,0	8	-1

TABLEAU n°6 - VALEURS ET ORIENTATIONS DES SPINS POUR TROIS CONCENTRATIONS



Arrangement de spins de  
T.R dans  $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$

FIGURE N° 30

L'incertitude sur les valeurs de  $\theta_1$  est de l'ordre de  $4^\circ$ , elle est à peu près de  $I_{\mu_B}$  sur les valeurs des moments.

Par ailleurs, il est difficile de distinguer les spins des sites C de ceux des sites C'. En effet, la précision est insuffisante : les calculs ont été faits (pour  $x = 1$ ) en permutant les sites C et C' ; les intensités des raies de surstructure sont égales et, parmi les autres raies magnétiques, seules les réflexions ( $2m, 2n + 1, 2p + 1$ ) ont des intensités légèrement différentes, le facteur de véracité varie alors de 8,4% à 7,8%. Ce qui ne constitue pas une mesure significative.

L'examen de ces résultats montre que, lorsque  $x$  augmente :

a) l'arrangement ferrimagnétique a disparu pour  $x = 4$ , valeur pour laquelle l'interaction d'échange Jad (responsable de l'ordre magnétique) ne vaut plus que 3,3% de l'interaction Jad existant dans TbIG.

b) les spins de T.R. ont toujours un arrangement "en parapluie" autour de l'axe [111], mais la forme du parapluie varie avec la concentration en gallium.

Sur la figure n° 30, nous avons représenté les directions des spins de T.R. et leurs valeurs pour trois concentrations.

La température d'ordre diminue lorsque  $x$  augmente ; cette température est inférieure à 4K ; et pour  $x > 3$  aucune raie de surstructure n'a été observée jusqu'à 1,5K.

Si le nombre, et la précision des résultats expérimentaux, ne nous permettent pas de suivre l'évolution de la grandeur des moments des spins de  $Tb^{3+}$  avec  $x$ , par contre, on voit que :

les spins de  $Tb^{3+}$  des sites C et C' tendent à se

rapprocher de la direction  $[100]$  lorsque  $x$  augmente.

c) enfin, quelque soit la concentration  $x$ , la composante selon  $[111]$  des spins des ions  $Tb^{3+}$  reste anti-parallèle aux spins  $Fe^{3+}$  du sous-réseau tétraédrique 24d (et non pas à la résultante des moments  $Fe^{3+}$ ).

Par ailleurs, les moments de  $Tb^{3+}$  sont assez faibles et nettement différents d'un site à l'autre pour  $x \neq 0$ .

### C - Etude cristallographique des grenats mixtes

$Tb_3Fe_{5-x}Fa_xO_{12}$  à basse température

#### 1°/ Expériences

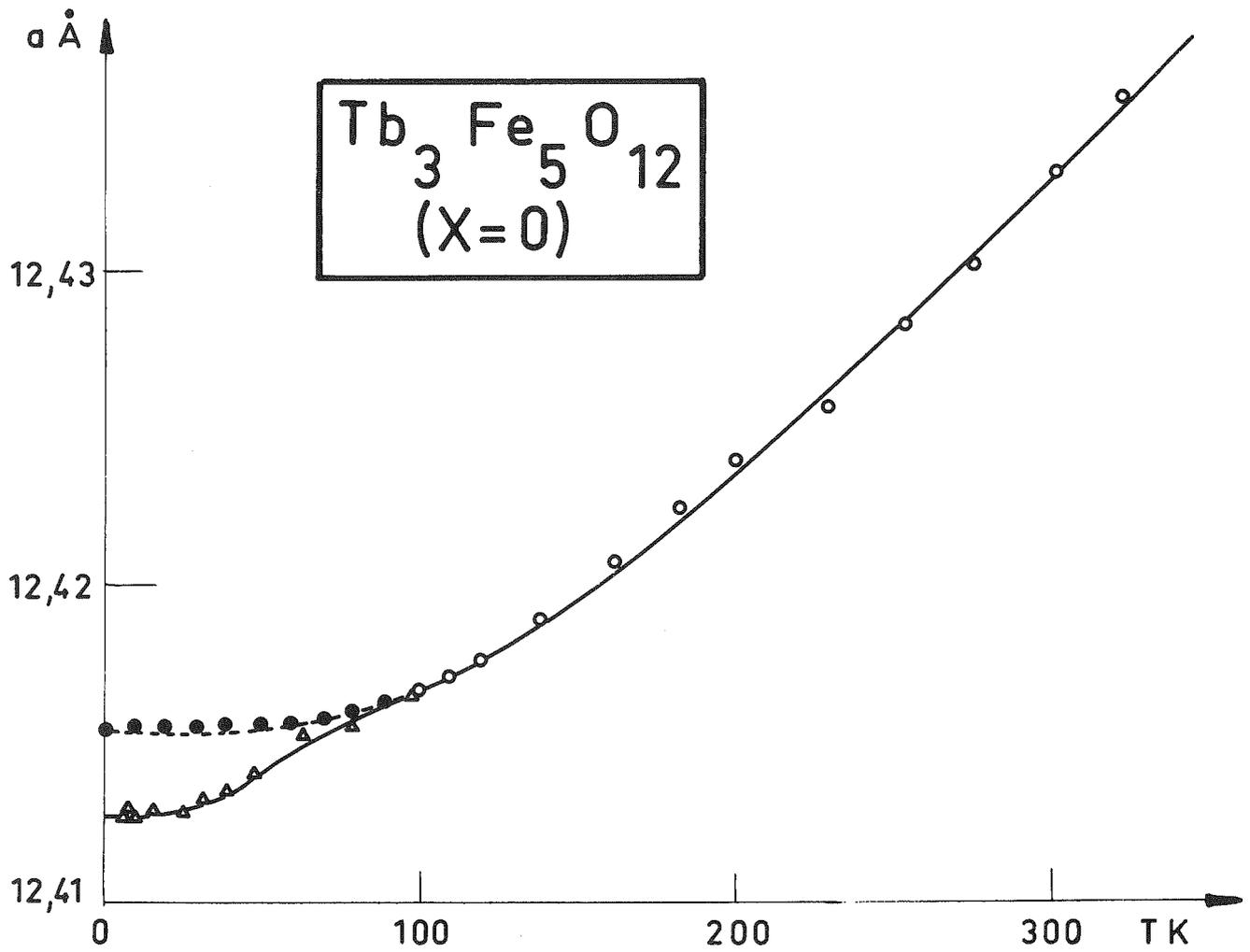
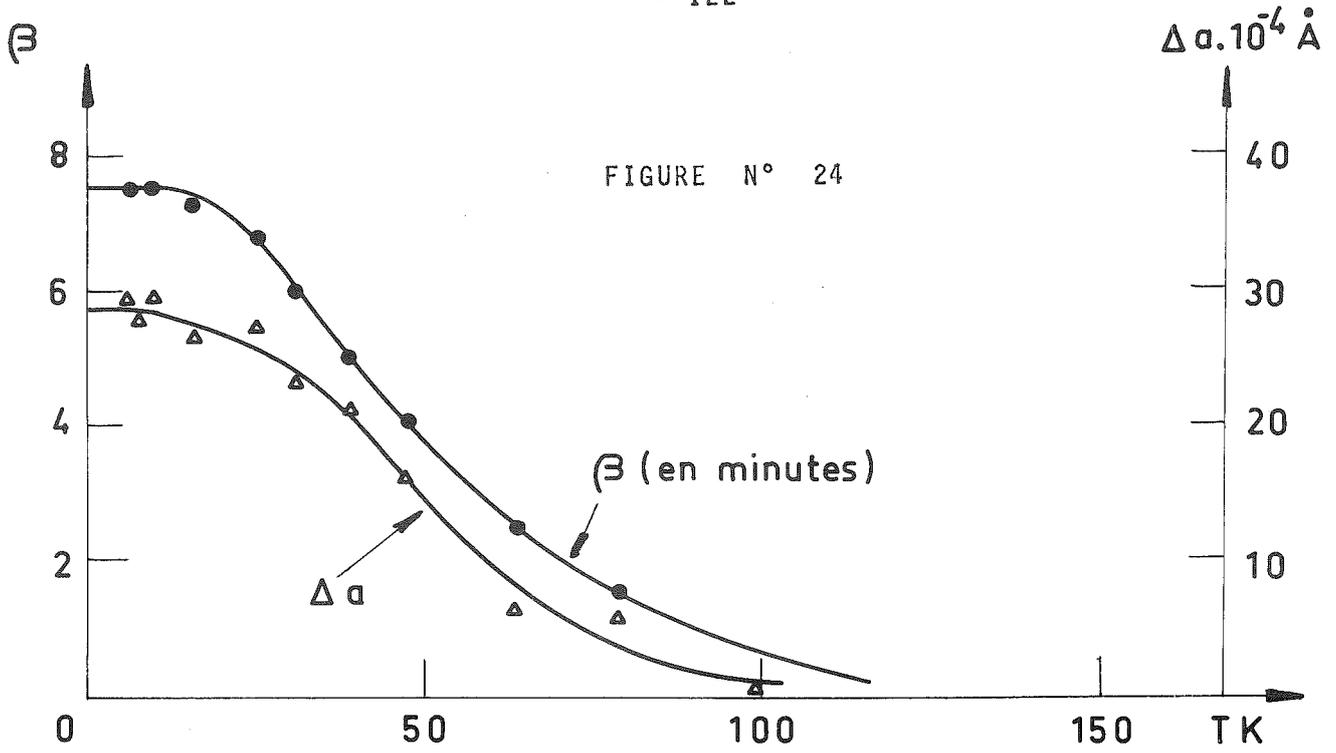
Des expériences de diffraction par les Rayons X ont été faites sur les composés ( $x = 0,2$  ;  $x = 1$  ;  $x = 2$  ;  $x = 4$  ;  $x = 5$ ) et, à titre de comparaison, sur  $Tb_3Al_5O_{12}$ .

Nous avons utilisé la même méthode et les mêmes notations que pour l'étude de  $TbIG$

Nous reproduisons sur les figures n° 31 à 36 et 24 les courbes de dilatation de tous ces composés - et éventuellement les courbes  $\beta = f(T)$  et  $\Delta a = f(T)$  qui caractérisent la distorsion cristallographique.

En assimilant ces courbes de dilatation, entre 100 et 300K, à des courbes de Debye (dernier chapitre), nous avons pu déterminer la température de Debye de chacun de ces composés, puis extrapoler, point par point, la valeur de la maille cubique depuis 100K jusqu'à 0K.

Dans le tableau n° 7, nous avons reporté les résultats relatifs à l'affinement des paramètres de Debye.



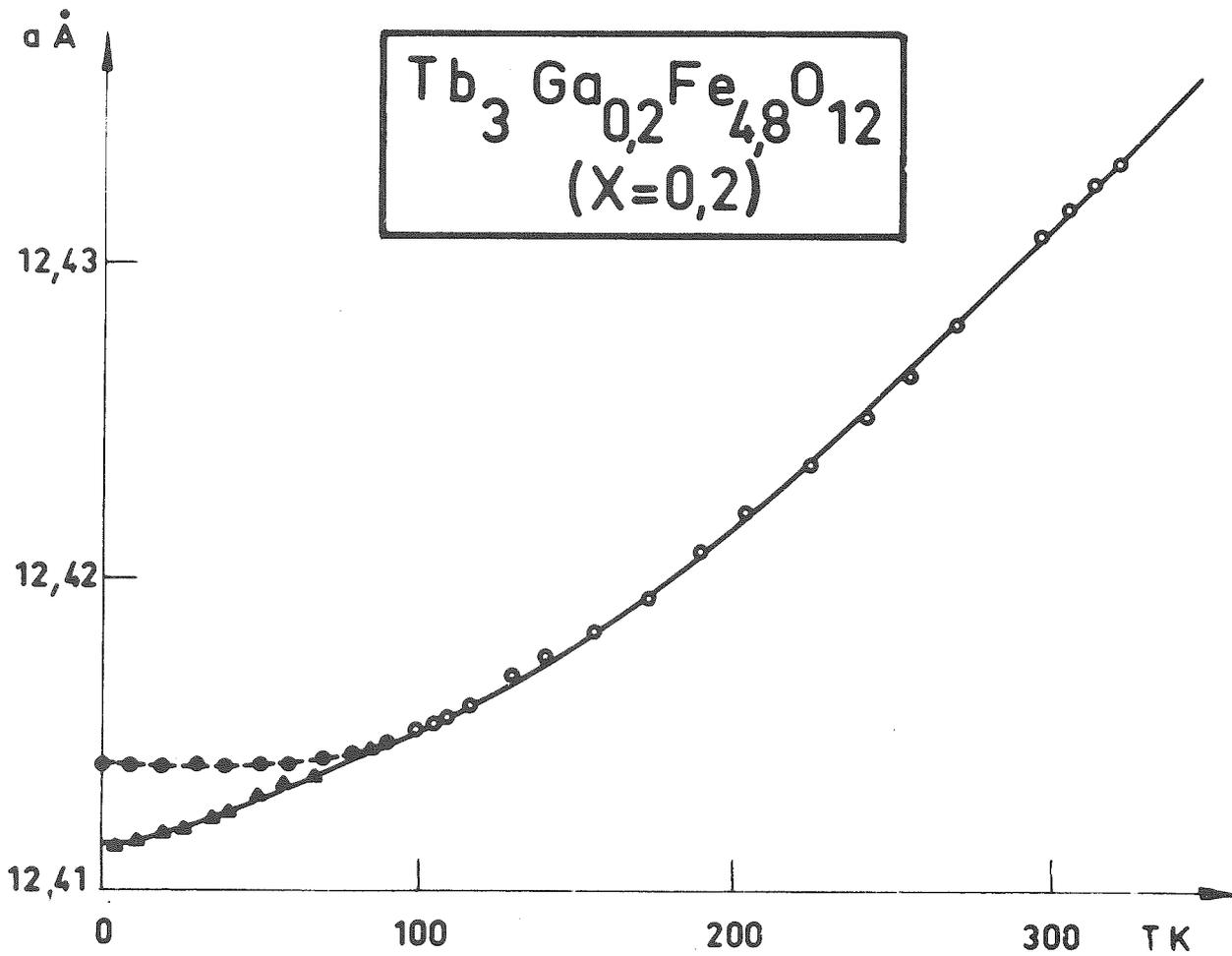
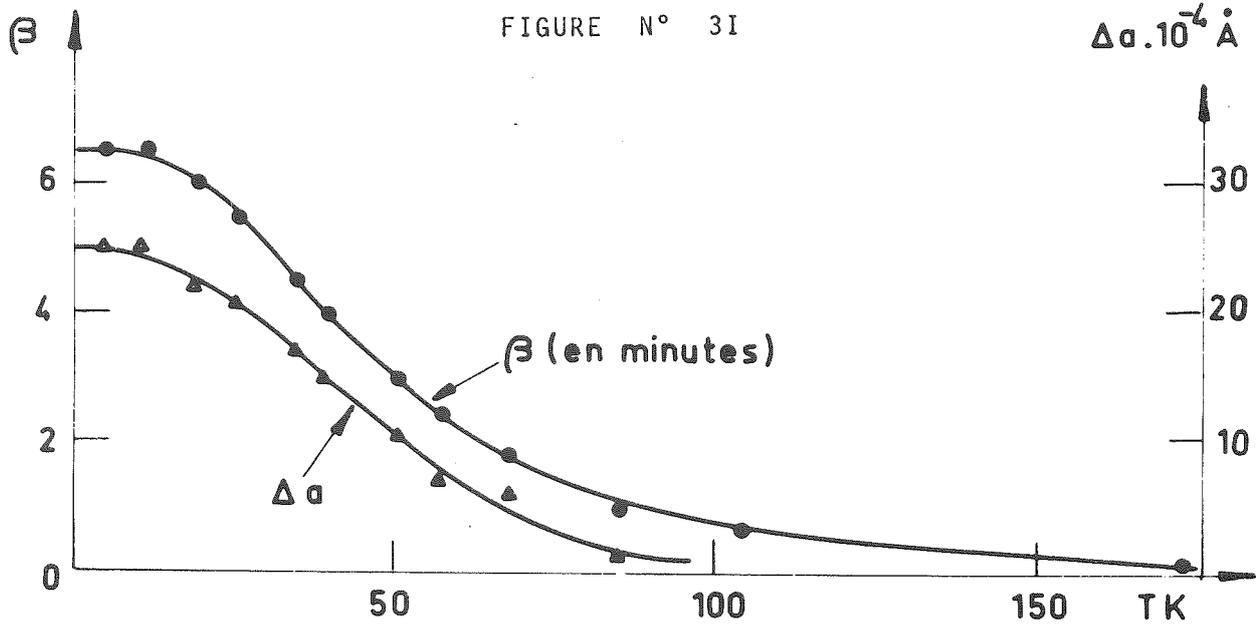


FIGURE N° 32

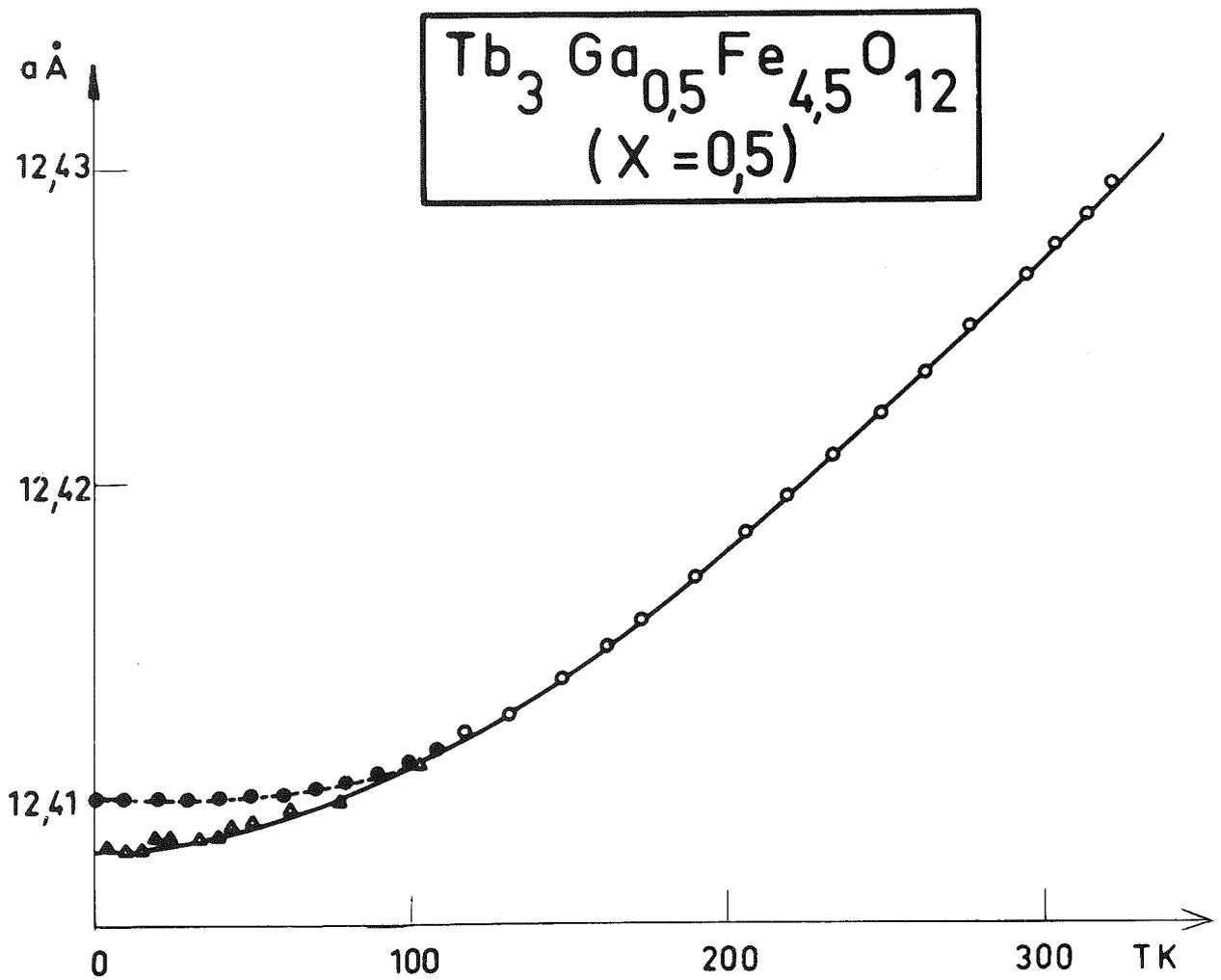
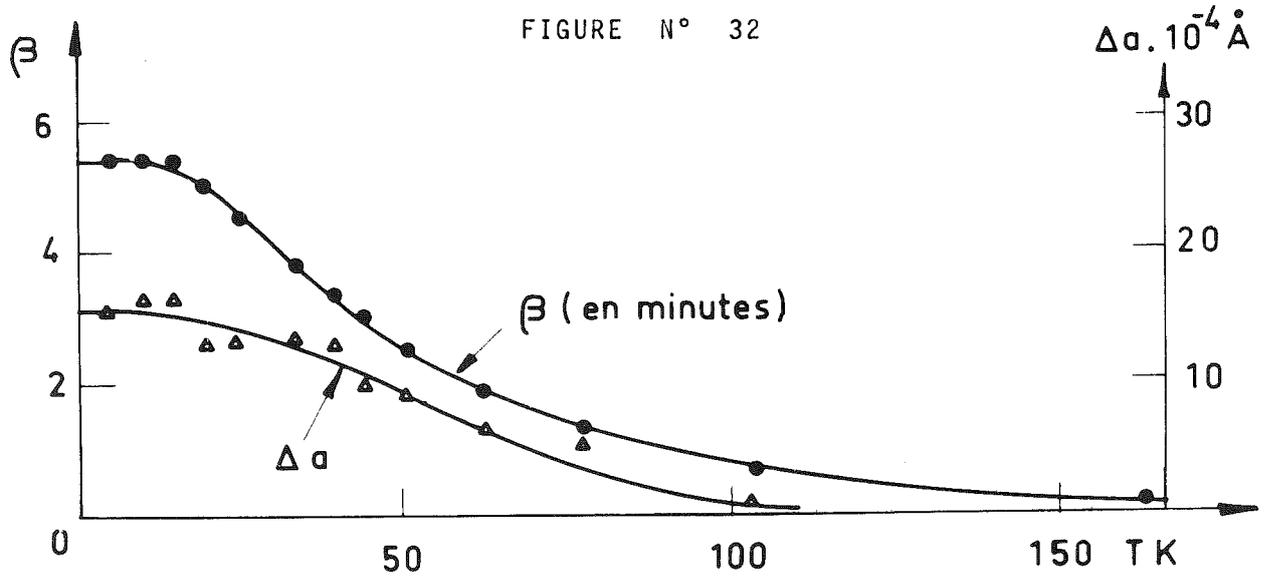


FIGURE N° 33

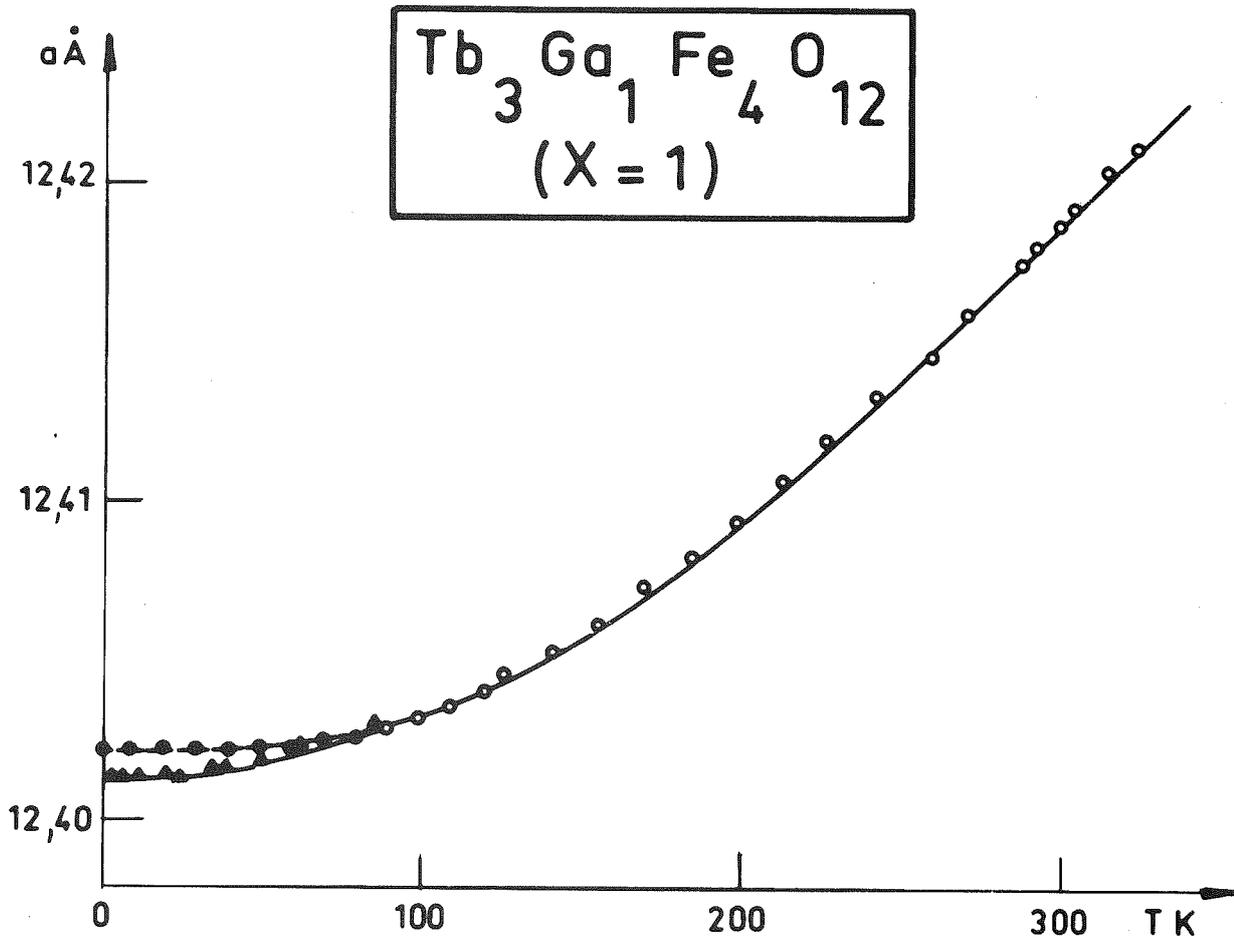
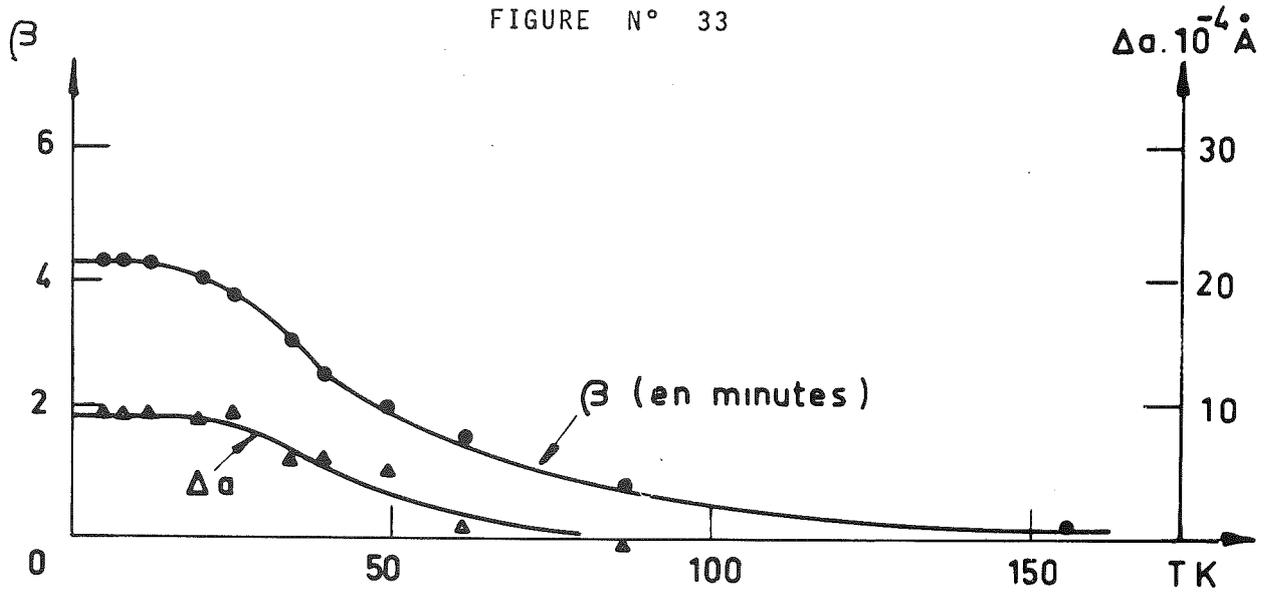


FIGURE N° 34

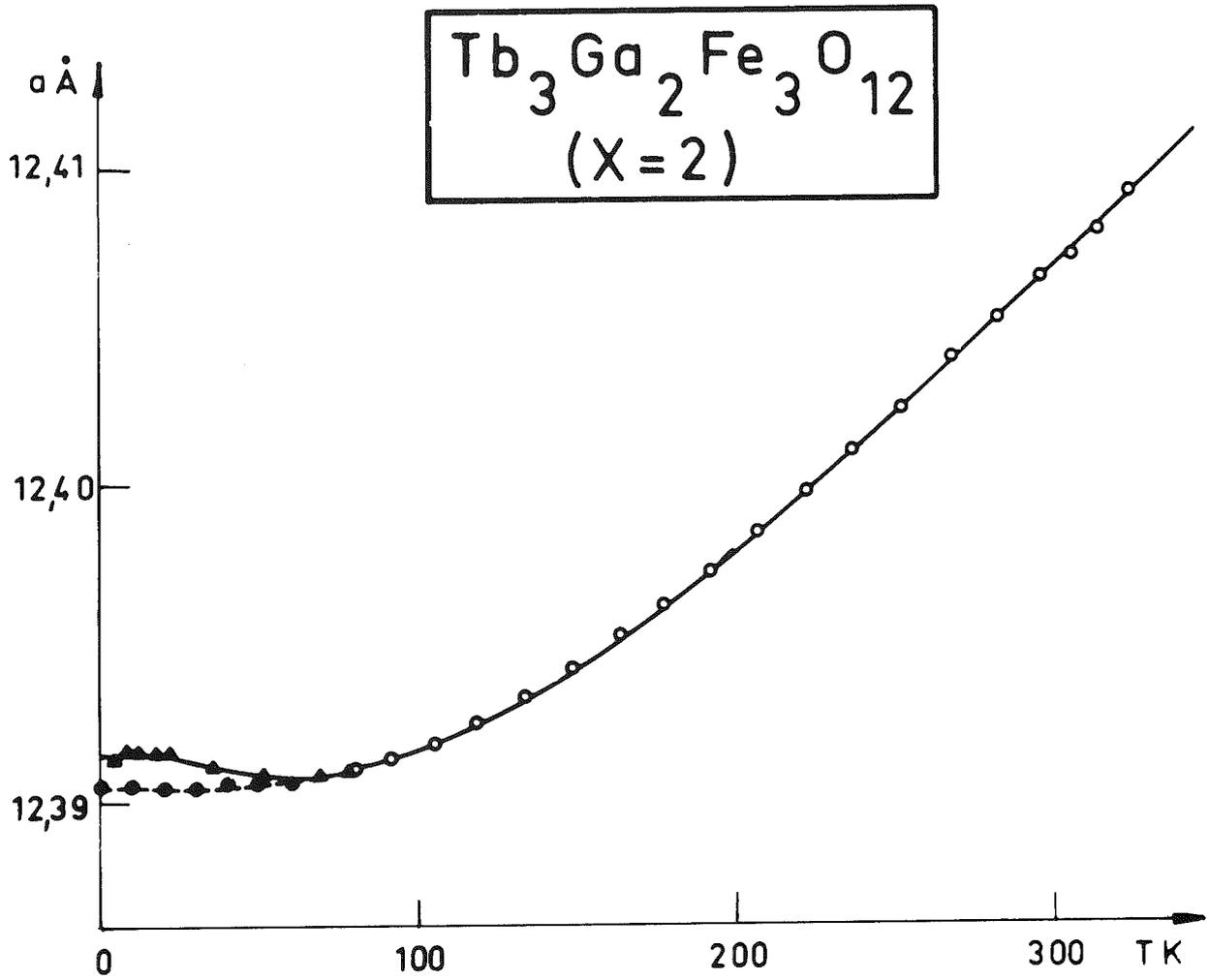
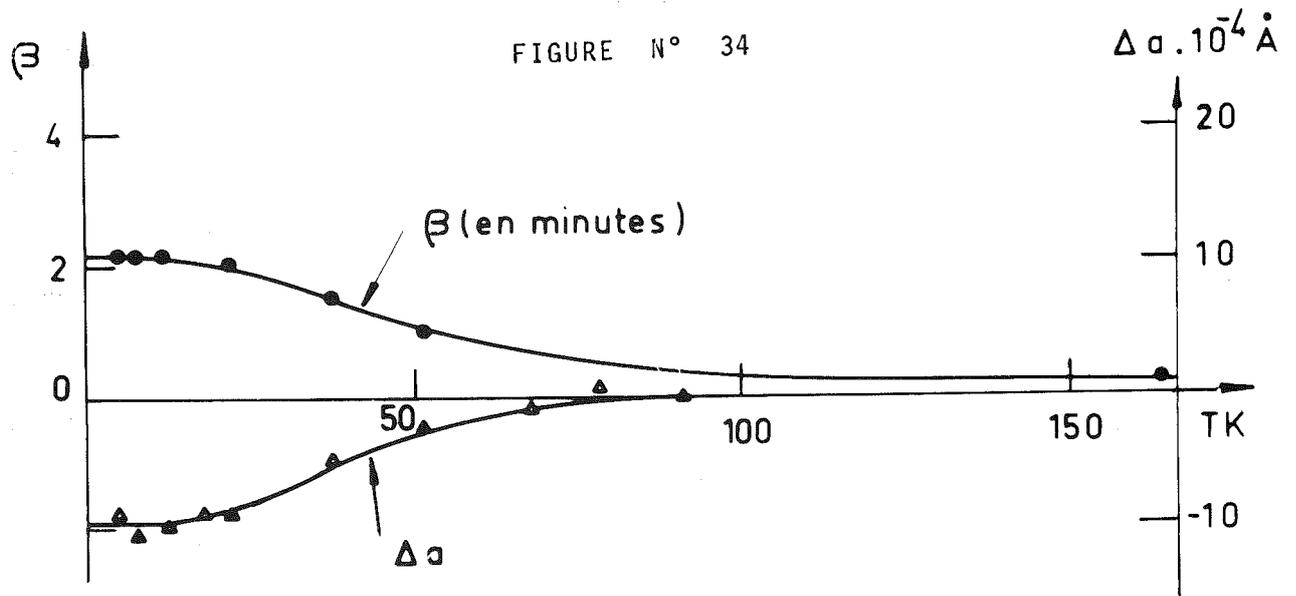
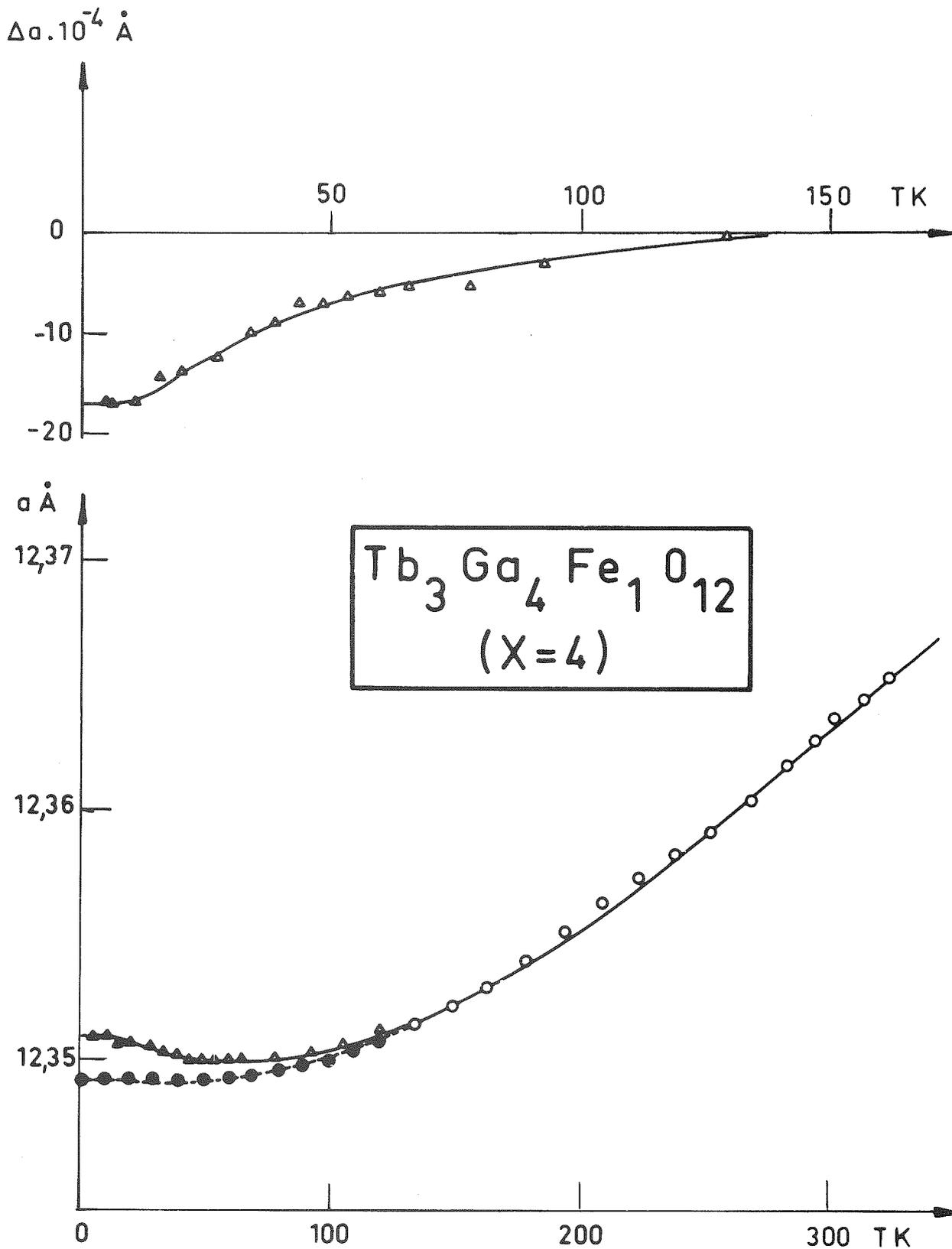
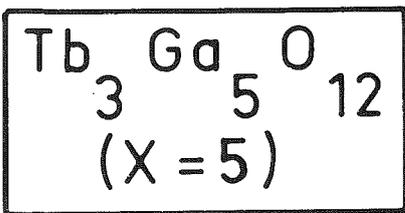
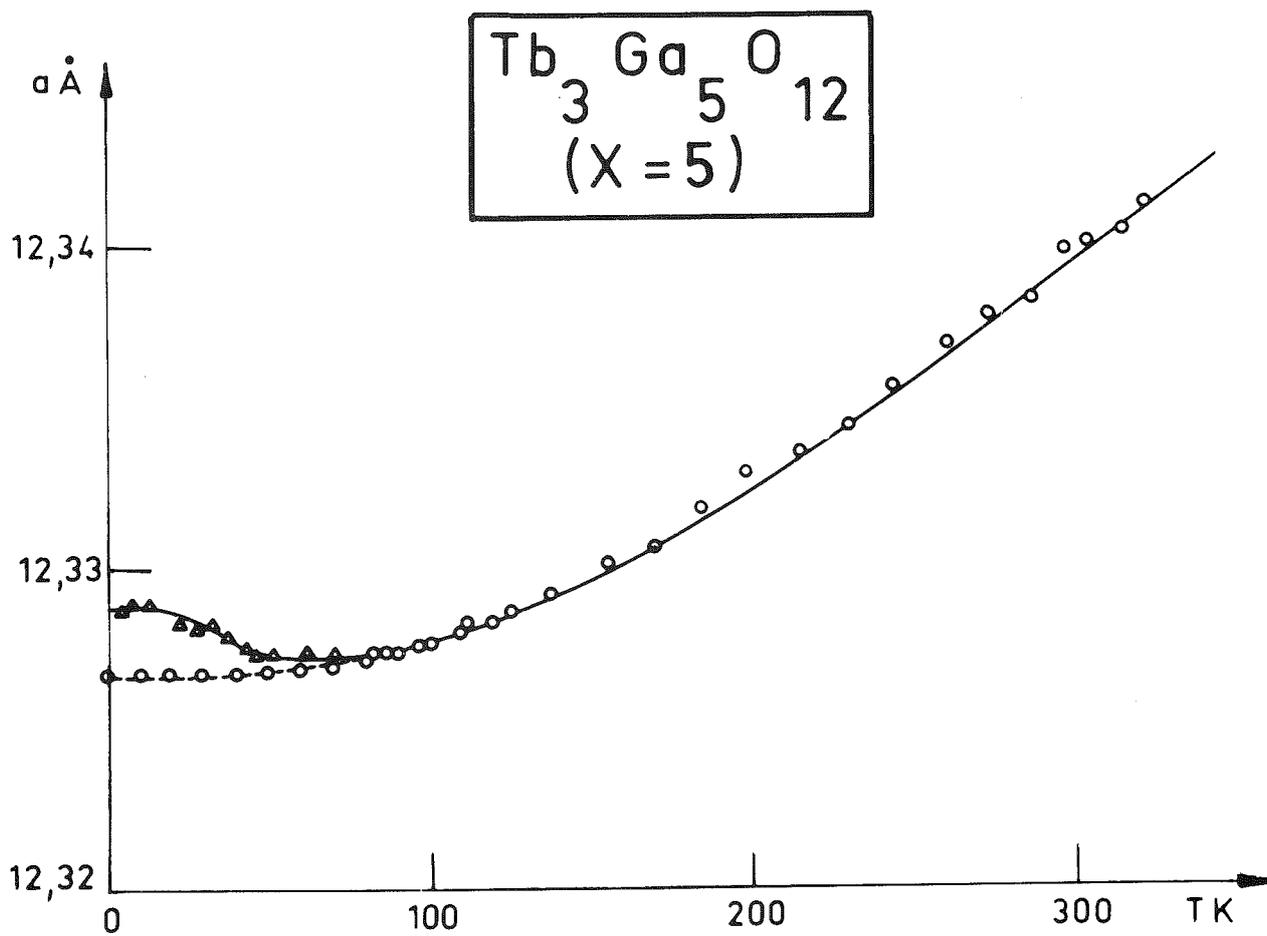
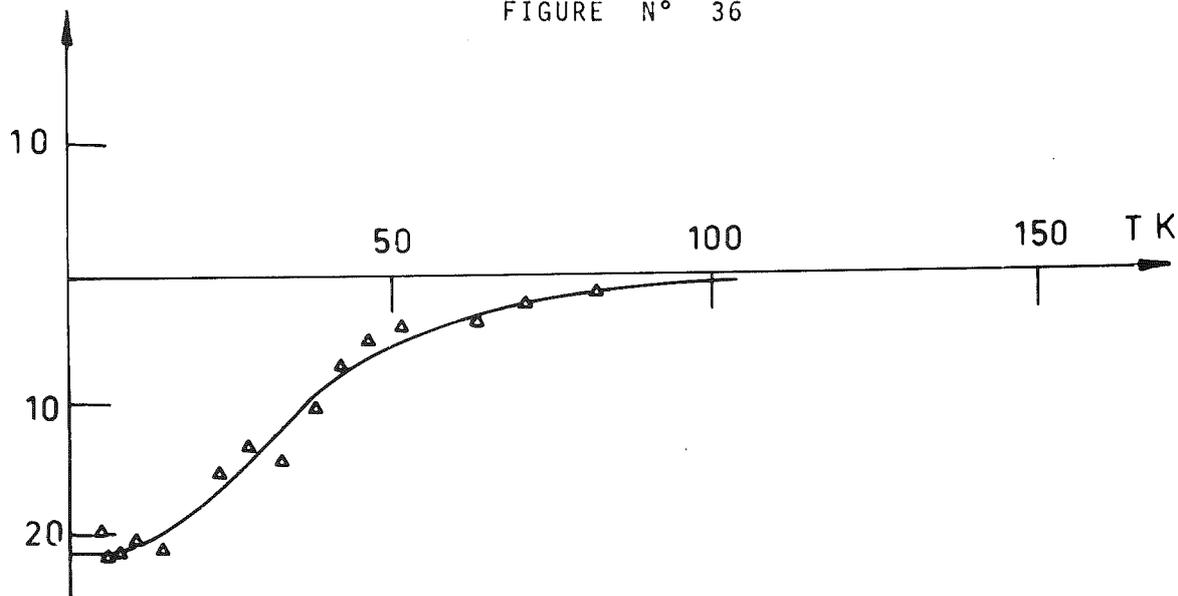


FIGURE N° 35



$\Delta a \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$

FIGURE N° 36



L'affinement a porté sur 3 variables :

$\theta_D$  température de Debye

$a_0$  maille à 0K

$$l_0 = a_0 \frac{K\gamma 3R}{V}$$

K = compressibilité isotherme

V = volume

$\gamma$  = coefficient de Gruneisen

TABLEAU N° 7 AFFINEMENT DE DEBYE

x	0	0,2	0,5	1	2	4	5
$\theta_D$ en K	525 (37)	530 (16)	525 (9)	555 (10)	530 (10)	570 (20)	500 (45)
$a_0$ en Å	12,4155 ( $2,5 \cdot 10^{-4}$ )	12,41385 ( $0,6 \cdot 10^{-4}$ )	12,40990 ( $0,7 \cdot 10^{-4}$ )	12,40220 ( $0,7 \cdot 10^{-4}$ )	12,39050 ( $0,6 \cdot 10^{-4}$ )	12,3492 ( $1,1 \cdot 10^{-4}$ )	12,32665 ( $2,5 \cdot 10^{-4}$ )
$l_0 \times 10^{-4}$ en Å. d <sup>0-1</sup>	3,5	3,55	3,48	3,30	3,30	3,05	2,5

N.B. Les valeurs entre parenthèses représentent les écarts-types

## 2°/ Résultats

### a) température de Debye

Les valeurs des températures de Debye obtenues, compte tenu de la marge d'erreur, sont sensiblement égales. Tous ces composés ont d'ailleurs la même structure, le fer et le gallium ont un poids et un encombrement voisins, il est donc probable que l'énergie

cristalline (ou encore l'énergie de cohésion) est à peu près la même.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Meyer (HARRIS, MEYER, 1962 ; HENDERSON, ONN, MEYER, REMEIKA, 1969).

b) distorsion  $\beta$

Nous avons récapitulé sur la *figure n°37*, les courbes de variation de  $\beta$  avec la température. Ces courbes ont même allure :

- . une distorsion maxima à basse température, constante jusqu'à 15K environ ;
- . la distorsion maxima décroît lorsque  $x$  croît ; pour  $x = 4$  aucune distorsion n'a été détectée ;
- . les distorsions décroissent brusquement au voisinage de 45K, mais elles restent perceptibles jusqu'à 150K.

Ces effets, bien que faibles, sont connus avec une bonne précision. L'erreur sur  $\beta$  est inférieure à 0,25'.

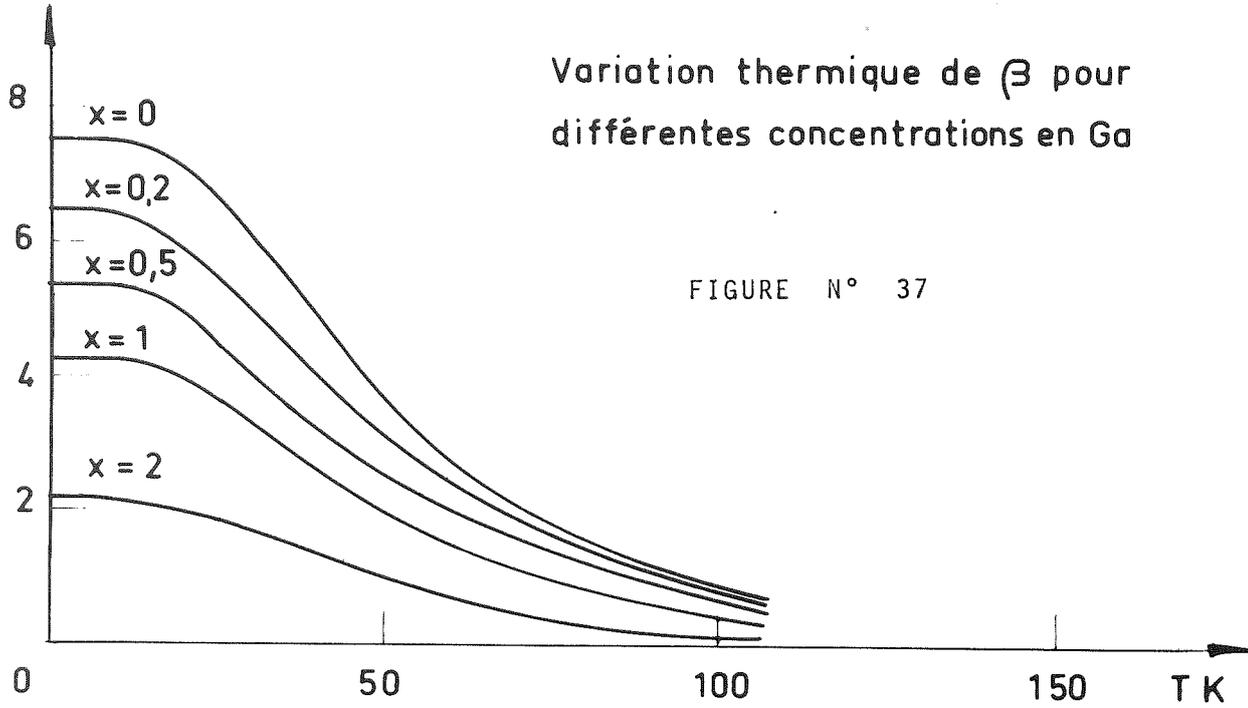
La distorsion (c'est à dire la magnétostriction), décroit lorsque la concentration en Fe décroît. Cf. *Figure n°40* où nous avons porté  $\beta = f(x)$ .

c) côté de la maille

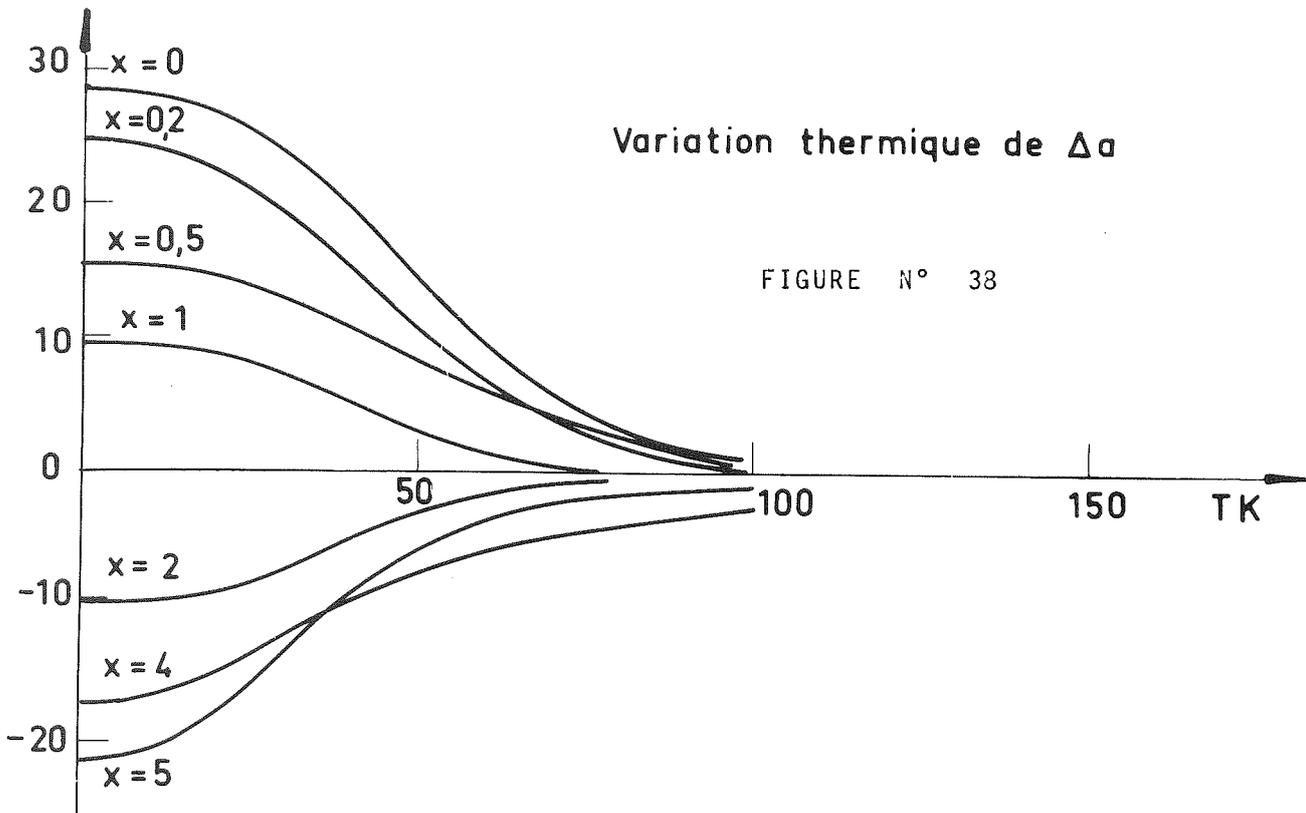
Nous avons récapitulé sur la *figure n° 38*, toutes les courbes de variation de  $\Delta a$  ( $= a_{th} - a_{exp}$ ) avec la température ; tous ces composés présentent des anomalies de dilatation en dessous de 50K.

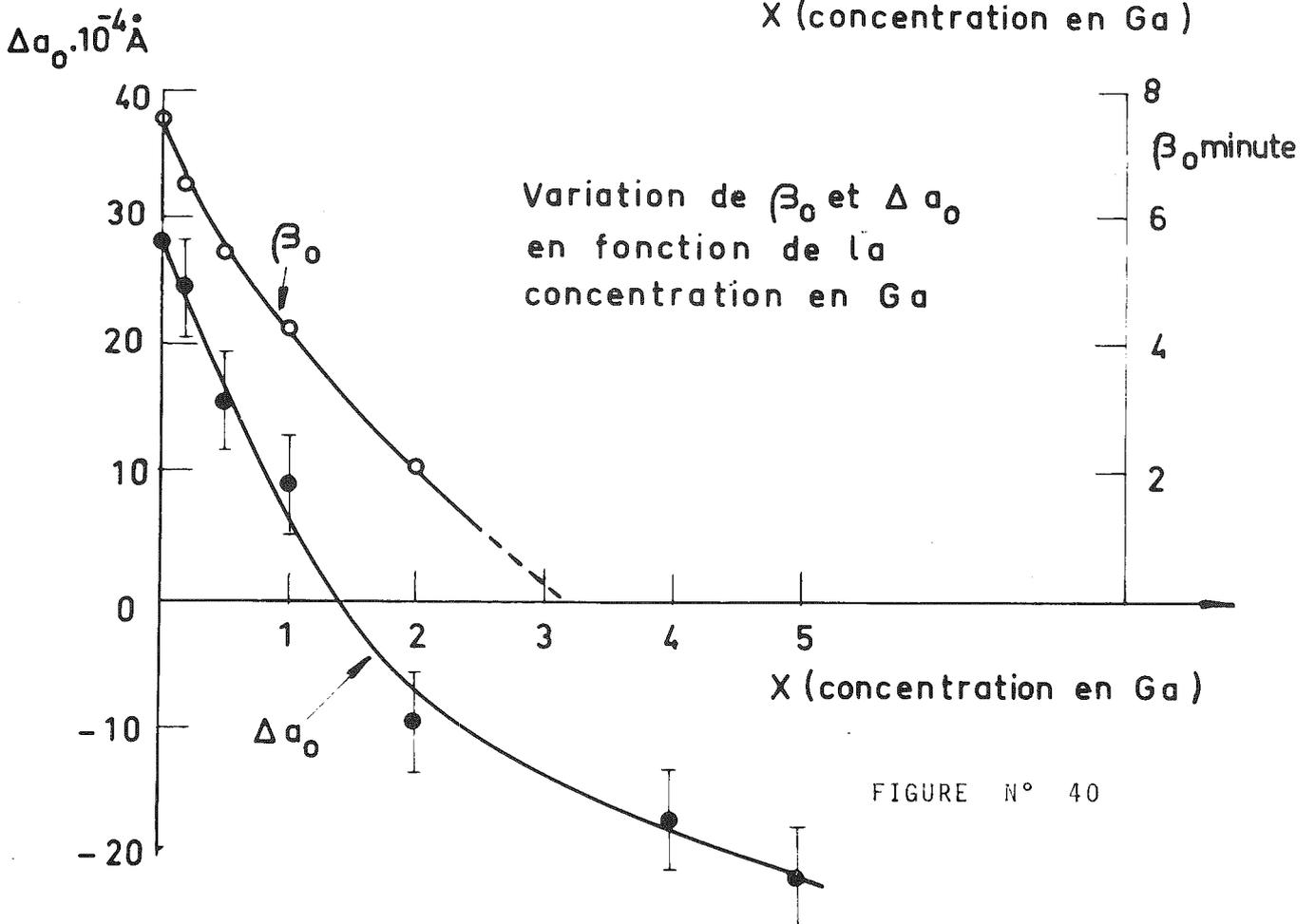
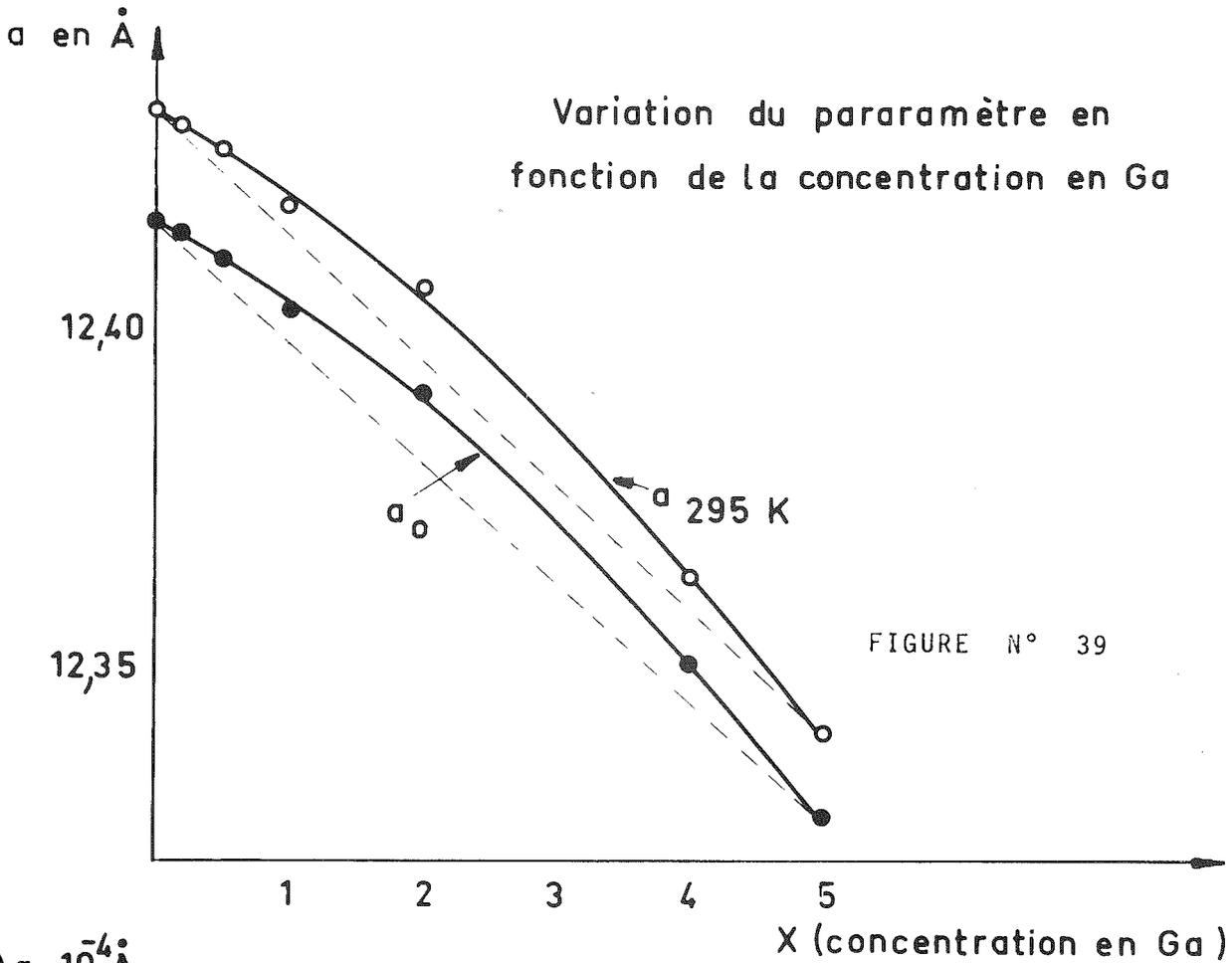
- . pour  $0 \leq x < 1,4$ , l'écart  $\Delta a$  décroît
- . pour  $x \sim 1,4$ , la courbe de dilatation est très voisine d'une courbe de Debye.
- . pour  $1,4 < x \leq 5$ , l'écart  $\Delta a$  change de signe ; le coefficient de dilatation devient négatif.

$\beta$  (en minutes)



$\Delta a \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$





Nous avons vérifié qu'une anomalie semblable (remontée de la valeur de la maille à basse température) existe dans TbAlG ; cependant elle est moins importante (Cf. *figure n° 61*)

Par contre, cette anomalie n'existe pas dans YIG, ni dans YGaG. *Figure n°50 et figure n°62.*

Ceci permet de penser, qu'il faut chercher l'origine de ces anomalies de dilatation (observées dans tous les composés comportant du Tb, tant dans ceux qui sont magnétiquement ordonnés, que dans ceux qui ne le sont pas), au niveau du comportement de l'ion Tb.

Nous avons vu précédemment que, la précision sur les mesures des paramètres  $a$ , était de l'ordre de  $4.10^{-5}$ , la précision est suffisante pour nous permettre de tracer  $\Delta a = f(x)$ . *Figure n° 40.*

Nous avons aussi reporté sur la *figure n° 40* les courbes à 295K et à 0K de variation du paramètre de la maille en fonction de la concentration en gallium. Ces courbes ont même allure que celles déterminées par Geller et par Fisher sur  $Y_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$ . (GELLER, 1967 ; STEEVER, URIANO, 1965 ; SLACK, OLIVER, 1971).

## II - CORRELATION ENTRE TOUS LES RESULTATS

---

### RESUME

La substitution progressive du fer par du gallium, induit :

- a) une réduction rapide des interactions d'échange

entre les ions  $Tb^{3+}$  et les ions  $Fe^{3+}$ , et en particulier de l'interaction Jcd [ct.  $Jcd = f(x)$ ], alors que le champ cristallin agissant sur l'ion  $Tb^{3+}$  n'est pas modifié de façon sensible, du moins en amplitude.

b) une modification de l'ordre magnétique de  $Tb^{3+}$  à basse température.

L'arrangement "en parapluie" des spins de  $Tb^{3+}$ , autour de l'axe  $[111]$ , subsiste, mais la forme du parapluie est progressivement modifiée : la direction des spins de  $Tb^{3+}$  se rapprochent de l'axe d'anisotropie du champ cristallin  $[100]$  (et des axes équivalents)

c) une diminution rapide de la magnétostriction

d) une variation progressive de l'anomalie de dilatation

### III - INTERPRETATION DES RESULTATS

---

#### A - Ordre magnétique de la terre rare

---

1°/ Lorsque l'interaction d'échange anisotrope Jcd diminue, les spins de  $Tb^{3+}$  tendent vers  $[100]$ , qui est la direction de facile aimantation du champ cristallin déterminée par la forme du tenseur d'anisotropie [g]. Ceci s'explique bien par le fait que : la direction des spins de T.R. résulte de la compétition entre l'énergie d'échange et l'énergie de champ cristallin. Or, lorsque x augmente, l'énergie d'échange diminue alors que l'énergie de champ cristallin n'est pas modifiée de façon sensible. Donc la direction des spins se rapproche progressivement de l'axe d'anisotropie du champ cristallin. Aux faibles concentrations en terre rare, c'est le champ cristallin qui tend à fixer l'orientation des moments de Tb.

Ainsi ces résultats confirment l'anisotropie du champ cristallin et, suggèrent que l'axe [100] est probablement l'axe d'anisotropie du gallate de terbium ( $Tb_3Ga_5O_{12}$ ) à basse température.

(Rappelons qu'un ordre magnétique a été observé dans TbGaG à 0,25K par mesure de susceptibilité et de chaleur spécifique ; cet ordre, antiferromagnétique est d'origine dipolaire et il est induit par des interactions hyperfines. (HAMMANN, MANNEVILLE, 1972).

2°/ Remarquons que, les valeurs des moments  $Tb^{3+}$ , appartenant aux deux sites inéquivalents C et C', ont des valeurs assez faibles et très différentes d'un site à l'autre ; ceci entraîne le fait que, le champ cristallin soit différent dans les deux sites.

Par ailleurs, la forme du "parapluie", sur lequel sont répartis les spins de T.R., se modifie de façon sensible lorsque la concentration en Ga augmente. En se rapportant à la formule, qui permet de calculer la position des spins de T.R.

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{M_B}{M_\alpha} = \frac{g_\beta \cdot G_\beta}{g_\alpha \cdot G_\alpha} \operatorname{tg} \theta$$

On voit que, une modification de la répartition des spins ne peut s'expliquer que par un changement, dans les relations entre les  $g_i \cdot G_i$ . Ainsi, il faut admettre que l'anisotropie du champ cristallin ( $g$ ) et, encore plus, celle du champ d'échange ( $G$ ) (qui est la cause principale de l'anisotropie magnétocristalline) varient lorsque la concentration en Ga augmente.

En particulier, l'anisotropie du champ cristallin est certainement différente dans le grenat territe de Tb et dans le grenat gallate de Tb.

3°/ Comme la composante selon  $[111]$  des spins de  $Tb^{3+}$ , reste antiparallèle aux spins  $Fe^{3+}$  du sous-réseau d, on peut en conclure que : c'est bien l'interaction c-d qui lie les spins des ions  $Tb^{3+}$  à ceux du ter ; autrement dit, l'interaction d'échange anisotrope provient essentiellement des ions  $Fe^{3+}$  des sites tétraédriques et non pas des  $Fe^{3+}$  des sites octaédriques. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu, sur EulG, par Nowik et Ofer, qui ont montré que 88% de l'interaction existant entre le ter et la terre rare provient des ions  $Fe^{3+}$  tétraédriques. (NOWIK, OFER, 1967).

## *B - Distorsion cristallographique*

---

1°/ Magnétostriction : distorsion  $\beta=f(T)$

### a) nos expériences

Nous avons vu (paragraphe 1 de ce chapitre) que, pour des concentrations en ions  $Fe^{3+}$  comprises entre 100% et 70%, l'interaction  $J_{ca}$  ne varie pratiquement pas, alors que  $J_{cd}$  décroît rapidement (100% à 60%).

Nous avons constaté (Figure n° 40) que la magnétostriction décroît rapidement lorsque le nombre de ter diminue, plus précisément lorsque  $J_{cd}$  diminue.

Notons que pour de faibles concentrations en Ga, la magnétostriction décroît linéairement avec x.

Ceci confirme l'hypothèse formulée par Belov. En effet, lorsque  $J_{cd}$  diminue, il en résulte une modification de l'ordre magnétique de la T.R. ; les moments de spin ne sont plus parallèles entre eux et il s'en suit une diminution de l'ordre des moments orbitaux. Ainsi, le champ cristallin est moins perturbé localement et la magnétostriction est donc moins importante.

b) comparaison avec les résultats de Belov

(BELOV, MILL, SOKOLOV, HIEN, 1971 )

Nous reproduisons ici les résultats de Belov et al *Figure n°4I*, relatifs aux ferrites grenats  $Tb_3Co_{x/2}Fe_{5-x}Ge_{x/2}O_{12}$ . Les mesures ont été faites, à l'aide de jauges de contrainte, et les résultats sont donnés pour des valeurs de champ appliqué de 55 Koe, ou en champ nul : par extrapolation.  $x$  ions  $Fe^{3+}$  ont été substitués par  $y$  ions  $Ge^{4+}$  et  $y$  ions  $Co^{2+}$  ( $x = 2y$ ) ; selon Geller (GELLER, WILLIAMS, SHERWOOD, 1964), les ions  $Ge^{4+}$  paramagnétiques remplacent les ions  $Fe^{3+}$  du site {a} tétraédrique, alors que les ions  $Co^{2+}$  remplacent les ions  $Fe^{3+}$  du site octaédrique. Ainsi l'interaction Jcd est progressivement diminuée, comme dans notre cas.

Par contre, l'interaction Jca est modifiée de façon plus complexe puisque les ions  $Co^{2+}$  qui entrent dans le site {a} sont porteurs de moments magnétiques ; d'autre part le champ cristallin agissant sur la T.R. sera perturbé puisque les ions  $Co^{2+}$ ,  $Ge^{4+}$  et  $Fe^{3+}$  ont des rayons ioniques très différents.

Néanmoins, nos résultats sont en bon accord avec ceux de Belov, ce qui tend bien à confirmer que, l'interaction Jcd joue un rôle prépondérant. En effet,

sur la *figure n° 4I*, nous avons reporté la variation, avec la température, de la magnétostriction  $\lambda$ , pour plusieurs valeurs de  $x$  (0 ; 0,8 ; 2 ; 3), dans  $Tb_3Co_{x/2}Fe_{5-x}Ge_{x/2}O_{12}$ . Ces courbes sont comparables, en allure, avec les nôtres. *Figure n° 4I*.

N.B. Ces résultats sont donnés pour des champs appliqués de 55 Koe ; ceci suffit à expliquer les faibles écarts observés.

FIGURE N° 4I

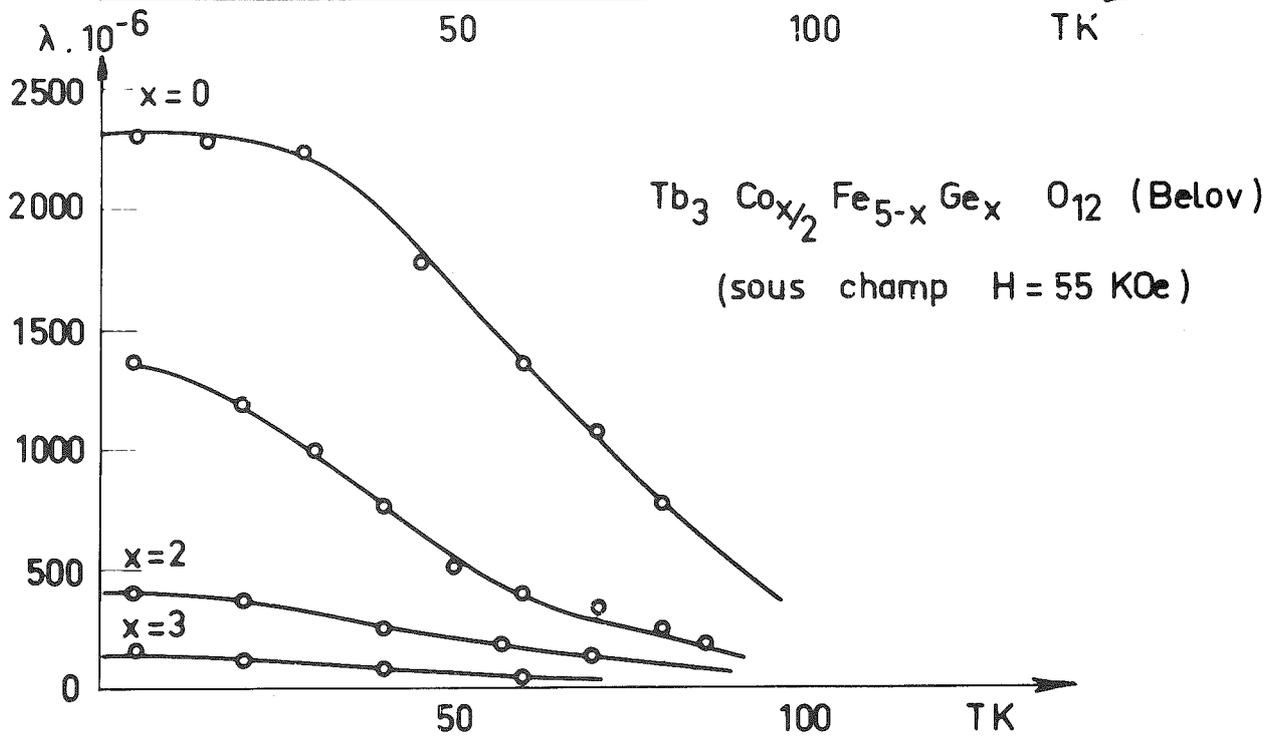
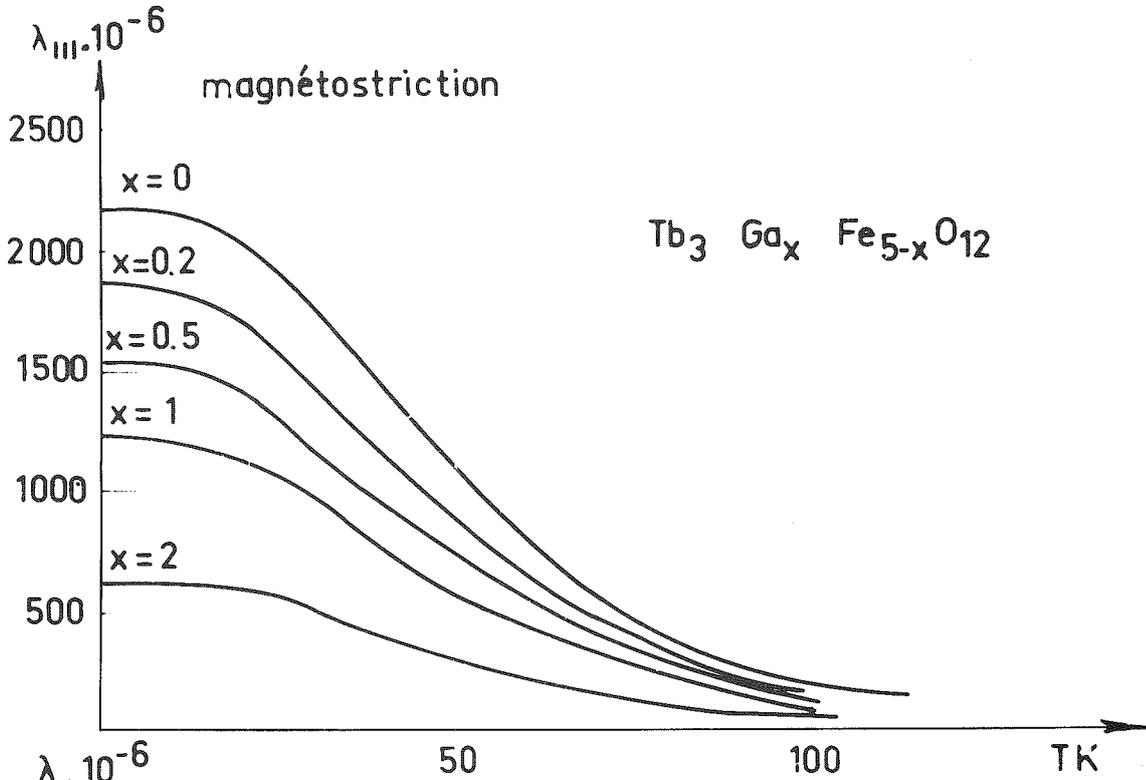
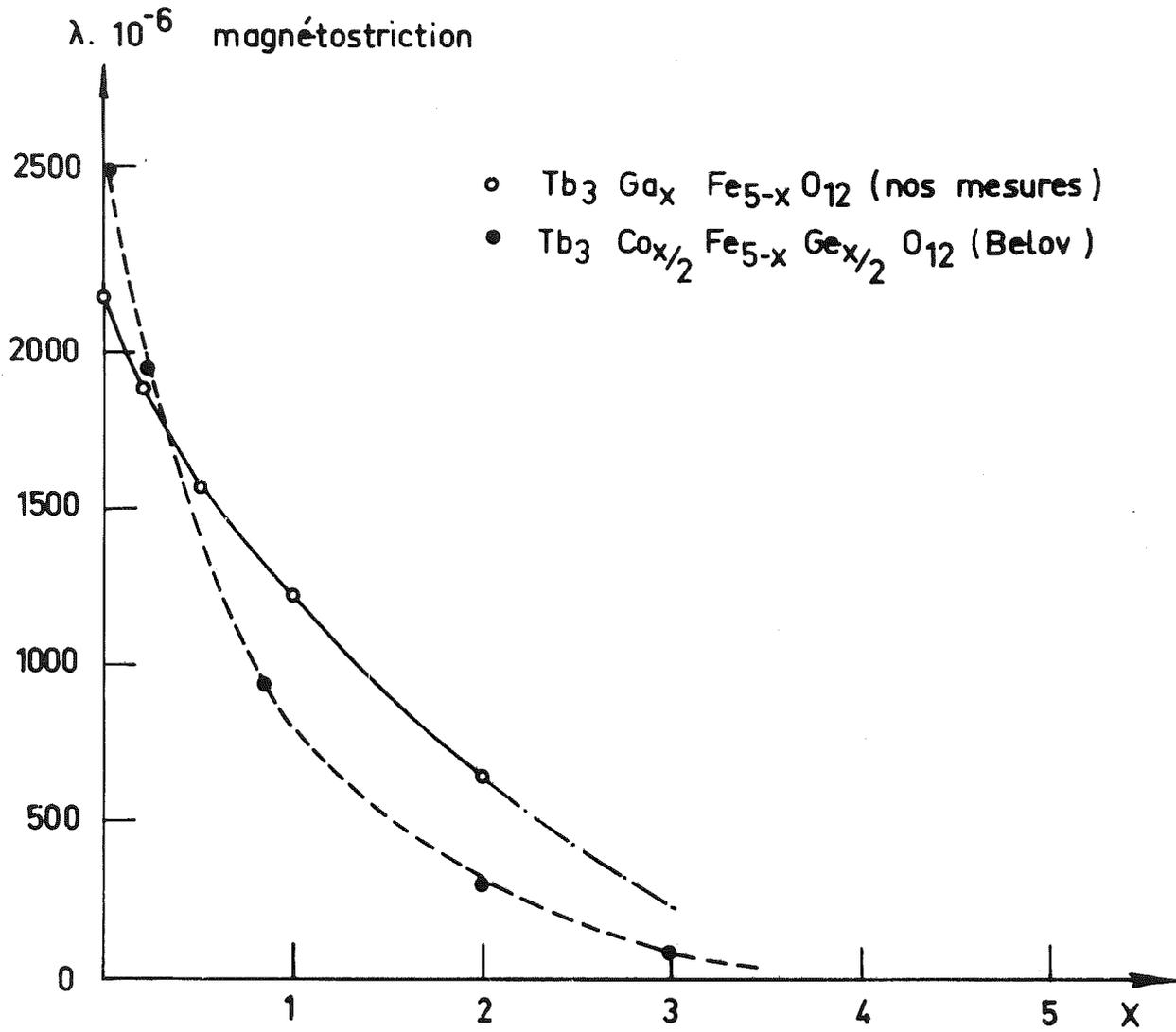


FIGURE N° 42



. nous pouvons comparer, sur la *figure n° 42* nos résultats et ceux de Belov (valeurs extrapolées en champ nul) concernant la variation de la magnétostriction avec  $x$ . La décroissance observée par Belov et Sokolov est plus rapide, ce qui s'explique par la présence d'ions  $\text{Co}^{2+}$ , qui participent à la magnétostriction.

2°/ Anomalies de dilatation :  $\Delta a = f(T)$

a) les modifications de paramètres, à basse température, ne peuvent être provoquées :

. par la magnétostriction ; en effet, nos mesures ne nous permettent pas de déterminer  $\lambda_{100}$  (cf. chapitre 11).

. ni par une striction d'échange ; en effet, pour TbIG, les courbes de variation  $\Delta a$  et celles de l'aimantation spontanée, avec la température, sont trop différentes pour expliquer des modifications de volume (PAUTHENET, 1958).

b) par contre, ces variations anormales de paramètres pourraient s'expliquer par des écarts à la loi de Debye (cf. Chapitre V) ; en effet, certains phénomènes (existence d'ondes de spin ; interaction magnons-phonons ; contribution nucléaire) jouent un rôle important dans cette zone de température (HARRIS, MEYER, 1962). Dans ce cas, la loi de Gruneisen n'est plus justifiée : il n'y a plus de proportionnalité entre le coefficient de dilatation  $\alpha$  et, la chaleur spécifique  $C_V$  ; le coefficient de Gruneisen varie alors avec la température et, peut même prendre des valeurs négatives (BLACKMAN, 1959 ; LAVAL, 1963).

Mais, l'absence de toute mesure des constantes élastiques, à basse température, concernant les grenats, (en particulier les grenats de terbium), nous empêche de conclure en faveur d'une variation de la

constante de Gruneisen.

N.B. Les seules mesures de constantes élastiques existantes ont été faites, par des mesures de vitesses de propagation d'ultra sons), à température ambiante sur des monocristaux de YIG. (CLARK, STRAKNA, 1961)

c) cependant, il faut noter qu'une anomalie de dilatation (positive ou négative, selon les cas), a été observée dans tous les grenats comportant l'ion  $Tb^{3+}$  :

c'est à dire dans tous les composés  $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$  (qu'ils soient ordonnés ou qu'ils ne le soient pas), mais aussi dans TbGaG et dans TbAlG ; par contre YIG et YGaG suivent une loi de Debye normale à basse température. En outre, toutes ces variations anormales de la maille ont été observées dans le même intervalle de température.

Ces anomalies semblent donc liées à l'ion  $Tb^{3+}$  ; elles pourraient s'expliquer par une modification du polyèdre d'oxygènes environnant : ceci provoquerait une modification des niveaux d'énergie les plus bas, dans le sens d'un abaissement de l'énergie totale.

pour les composés  $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$  tels que  $x \leq 2,5$  qui possèdent des propriétés magnétostrictives, nous remarquons que la magnétostriction et l'anomalie de dilatation apparaissent simultanément ; nous avons mis en évidence, dans ces cas (page 75), une symétrie monoclinique du site de terbium à basse température : il s'est donc produit apparemment une modification de la symétrie du site de T.R. entre 300K (symétrie orthorhombique, presque monoclinique) et 4K (symétrie monoclinique) - donc une modification du polyèdre d'oxygènes, donc une modification du champ cristallin, c'est à dire de  $[g]$ .

Or, cette perturbation du champ cristallin est un effet de la magnétostriction

celle-ci résulte de l'interaction du nuage électronique anisotrope avec l'environnement d'oxygène.

Cette perturbation peut justifier une variation anormale des paramètres de maille. IL s'agirait d' une conséquence indirecte du phénomène de magnétostriction.

. pour les composés  $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$  tels que  $x > 2$ , et pour TbGaG et TbALG, l'anomalie de dilatation est négative ; ces produits ne sont pas ordonnés magnétiquement : en l'absence d'interaction d'échange Jcd et malgré le fort couplage spin-orbite, il ne peut y avoir de magnétostriction forcée, cependant une modification du polyèdre d'oxygènes, donc du champ cristallin ne peut être exclu.

Il est extrêmement important, pour justifier cette hypothèse, (cf. page 73) de connaître exactement :

① soit : les positions des niveaux d'énergie de l'ion  $Tb^{3+}$  dans chacun des composés, à la fois à température ambiante et à basse température.

N.B. Un certain nombre d'études a été fait, à *basse température* par diverses méthodes sur :  
TbIG par mesure de chaleur spécifique  
(HARRIS, MEYER, 1962)

(Tb) YIG par résonance ferrimagnétique  
(DILLON, WALKER, 1961 ; WALKER, 1962)

(Tb) YGaG par étude de spectre d'absorption en lumière visible et par fluorescence

(Tb Ga G par absorption infra-rouge  
(TCHEOU, 1972)

② soit : les paramètres de positions x, y, z, des oxygènes, dans chacun des composés, à la fois à température ambiante et à température de l'hélium.

Des expériences de diffraction de Rayons X sur

monocristaux à basse température sont donc souhaitables ; mais elles n'apporteraient peut être pas nécessairement la solution exacte car lorsqu'un monocristal est faiblement déformé, il risque d'être maclé.

C - En résumé

Une réduction progressive de la principale interaction d'échange Jcd (entre le sous-réseau tétraédrique de fer et celui de T.R.), sans modification simultanée du champ cristallin agissant sur la T.R. entraîne :

1 - UNE MODIFICATION DE L'ORDRE MAGNETIQUE DE  $Tb^{3+}$

à basse température, selon un processus logique :

La direction des spins de T.R. se rapproche progressivement de l'axe d'anisotropie du champ cristallin.

L'examen des valeurs et des positions des ions  $Tb^{3+}$  dans chaque composé  $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$  permet de confirmer :

- . L'anisotropie du champ cristallin
- . L'anisotropie du champ d'échange ; celle ci provenant essentiellement des ions  $Fe^{3+}$  des sites tétraédriques

et d'affirmer que :

- . L'anisotropie du champ cristallin et de l'échange varient avec la concentration en Ga

2 - UNE VARIATION SIMULTANEE IMPORTANTE DE LA MAGNETOSTRICTION qui illustre le rôle important, bien qu'indirect, joué par l'interaction d'échange Jcd dans le mécanisme de la magnétostriction.

Cette expérience constitue une vérification indirecte du principe de ce mécanisme :

Grâce au très fort couplage spin-orbite des ions T.R., l'ordre magnétique des moments de spin (qui résulte de l'interaction Jcd) induit un moment magnétique des moments orbitaux, lequel perturbe localement le champ électrostatique du cristal. Ceci correspond à un accroissement de l'énergie d'anisotropie cristalline qui tend à être en partie compensée par une variation de l'énergie élastique du cristal, c'est à dire par une distorsion du réseau. Une diminution de Jcd entraîne une modification de l'ordre magnétique de la T.R., plus exactement un certain désordre des moments de spin et donc une diminution de l'ordre des moments orbitaux ; le champ cristallin local est moins perturbé, et la magnétostriction moins importante.

3 - UNE MODIFICATION *SIMULTANÉE* DE L'ANOMALIE DE DILATATION. Une comparaison de ces courbes de dilatation ( $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$ ) avec celles relatives à TbGaG, TbAlG et YGaG, YIG, permet de conclure que ces anomalies sont liées au comportement de l'ion terbium dans son environnement. Elles ont probablement, comme origine, une modification, à basse température, de l'environnement en oxygènes du terbium, c'est à dire, une modification du champ cristallin ou plus exactement une variation des niveaux d'énergie les plus bas du Tb. Cette hypothèse pourra être vérifiée par des affinements des paramètres des ions oxygènes ; ces affinements seront pratiqués, à partir de mesures des intensités des pics de diffraction sur des échantillons polycristallins.

C H A P I T R E    I V

=====

L E S    A U T R E S    G R E N A T S

---

Après avoir observé dans TbIG, à basse température, simultanément, une structure magnétique non colinéaire, une distorsion de la structure cristalline, et une anomalie de dilatation, nous avons pu montrer, en étudiant les mêmes propriétés dans  $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$ , que ces trois phénomènes n'étaient pas indépendants et nous avons souligné le rôle important joué par l'interaction d'échange anisotrope Jcd.

Nous avons vu que, le très fort couplage spin-orbite existant dans les T.R. était à l'origine de la magnétostriction (qui résulte de l'interaction entre le nuage électronique anisotrope et l'environnement.) Cette magnétostriction est favorisée par la présence d'une interaction d'échange Jcd forte et anisotrope.

On peut donc prévoir, qu'un certain nombre de grenats territes de T.R. qui possèdent ces deux propriétés, auront à la fois des propriétés magnétostrictives (S.O. fort - Jcd forte) et, des structures magnétiques non colinéaires (Jcd anisotrope).

## I - ETUDE DESCRIPTIVE

---

DyIG

### A - Expériences et résultats

---

#### 1°/ Rappels

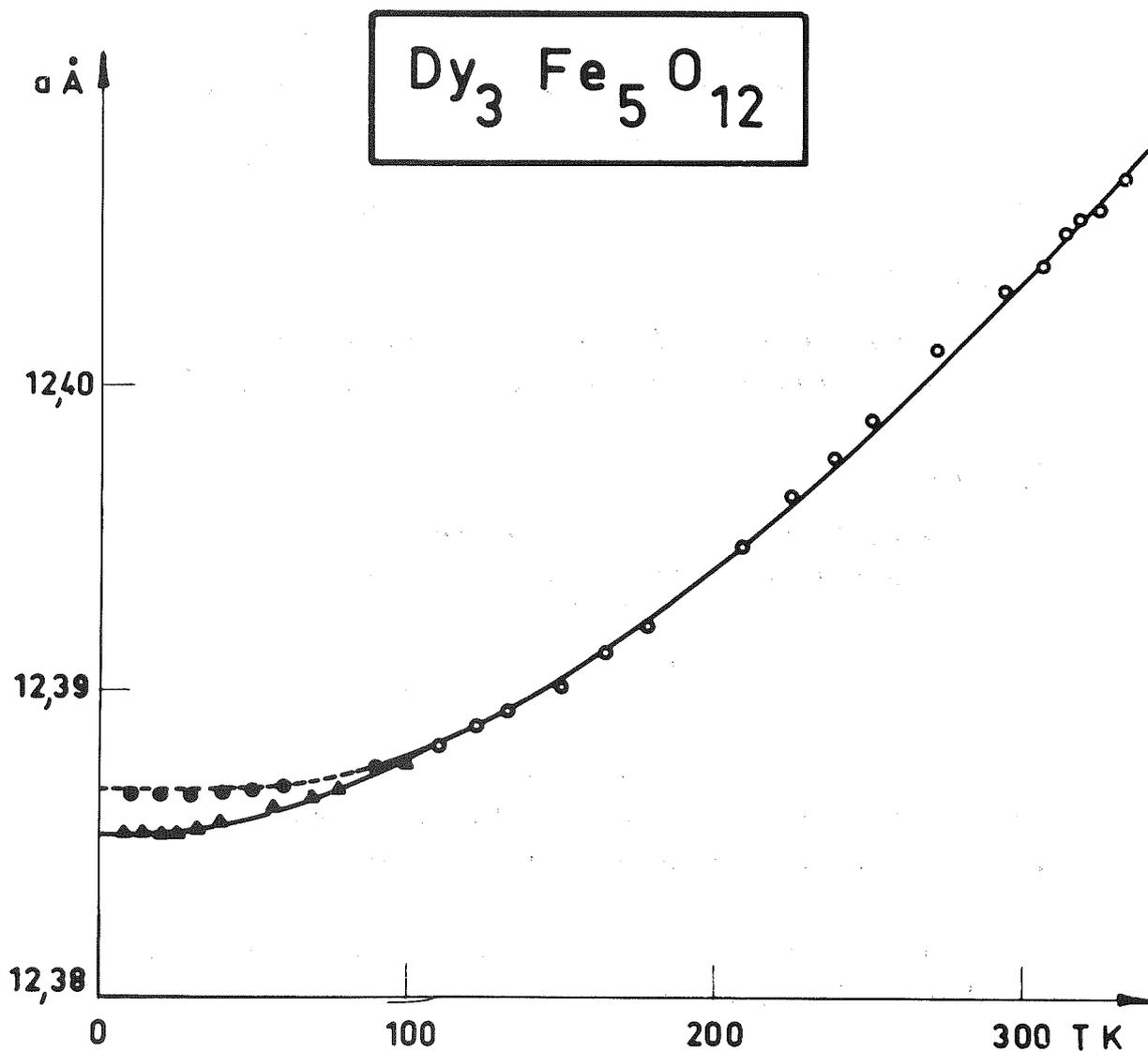
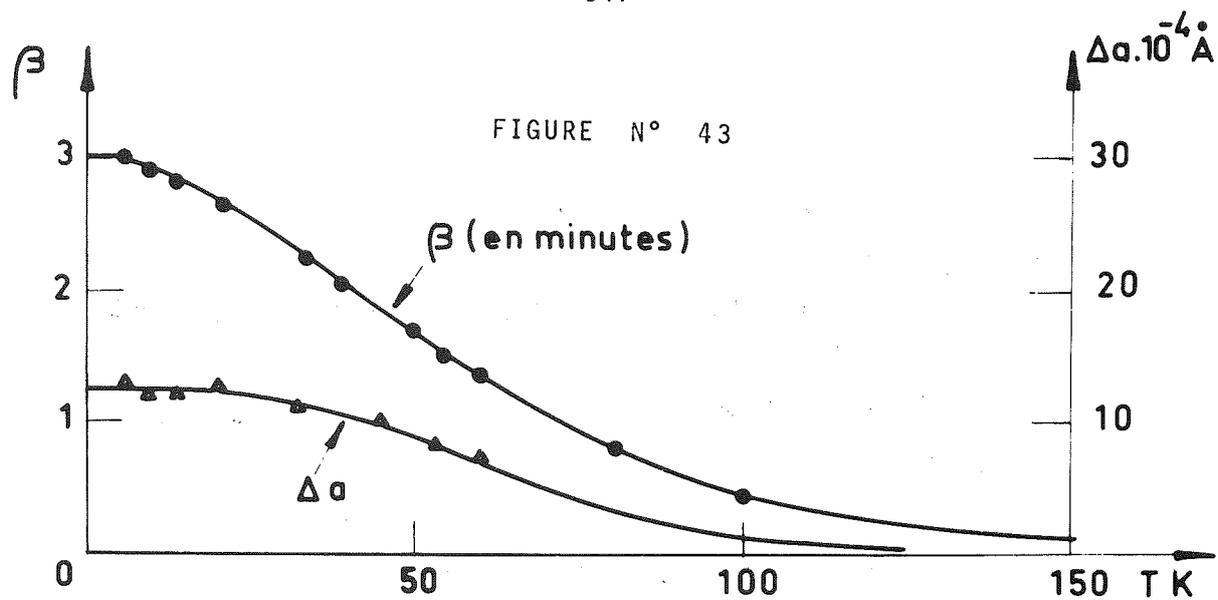
Des expériences de diffraction neutronique (TCHEOU, BERTAUT, FUESS, 1970) ont permis de mettre en évidence à basse température une structure magnétique non colinéaire, prévue antérieurement par Wolt et al (WOLF, BALL, HUTCHINGS, LEASK, WYATT, 1962) et par Clark et al (PICKART, HALPERIN, CLARK, 1970).

Les moments de Dysprosium sont répartis sur deux sites C et C', non équivalents du point de vue magnétique ; ils sont situés selon les génératrices de deux cônes d'axe [111] et de 1/2 angle d'ouverture 13° pour les spins du site C et, 55° pour C' - les valeurs des moments de spin sont  $M_C = 8,8 \mu_B$  ; enfin les moments de ces deux sites  $M_C$  et  $M_{C'}$  se trouvent du même côté de l'axe [111].

#### 2°/ Résultats cristallographiques

Cette répartition des spins, n'est pas compatible avec une symétrie cubique : une étude par diffraction des Rayons X était nécessaire. Deux informations nous permettent de prouver que la structure cristalline, (de même que la structure magnétique), est rhomboédrique.

a) l'axe de facile aimantation : c'est l'axe [111] aussi bien à la température de l'hélium, qu'à température ambiante.



(HARRISON, THOMSON, LANG, 1965 ;  
PEARSON, 1962  
GELLER, REMEIK, SHERWOOD, WILLIAMS, ESPINOSA, 1965)

b) le profil des raies de diffraction X à basse température :

les raies d'angle de diffraction élevé, sont légèrement déformées ; en particulier la raie (10,4,0) (8,6,4) est nettement plus large à 4K (largeur = 17 mm) qu'à 300K (largeur = 13 mm), mais elle n'est pas dédoublée (comme dans TbIG) ; cependant son profil est légèrement dissymétrique ce qui permet de conclure :

. que la distorsion est bien rhomboédrique

. que celle ci est négative  $\beta = 90 - \alpha_R < 0$

c, à, d,  $\alpha_R > 90^\circ$

autrement dit :

*la maille cristallographique devient rhomboédrique par contraction selon la diagonale [III]*

### RESULTATS

Caractéristiques de la maille cristallographique, à la température de l'hélium liquide :

$$a_R = 12,3876 \text{ \AA}$$

$$\alpha_R = 90^\circ 03'$$

La précision sur la valeur de la maille est  $0,0003 \text{ \AA}$ , et celle sur  $\alpha_R$  est supérieure à  $0,20'$ .

Sur la *figure n° 43*, nous avons représenté la courbe de dilatation et les courbes  $\beta + t(T)$  et  $\Delta a = f(T)$

Remarques : nous observons une distorsion rhomboédrique (négative) et, une anomalie de dilatation (positive). Ces phénomènes se produisent dans la même zone de tem-

pérature que pour les composés précédents. En l'absence d'expériences de diffraction neutronique à température variable, et par analogie avec les études précédentes, on peut affirmer que :

EN RESUME :  $Dy_3Fe_5O_{12}$

Simultanément, les mailles cristallographique et magnétique deviennent rhomboédriques, par contraction selon la diagonale principale [III] et selon les arêtes du cube initial.

Simultanément, apparaissent : une structure magnétique non colinéaire (les moments de Dy dévient de la résultante des moments Fe) - une anomalie de dilatation - et une distorsion d'origine magnétostrictive.

## B - Magnétostriction

### 1°/ Nos résultats

a) valeur : le coefficient de magnétostriction selon [III] est négatif et, atteint à 4K la valeur :

$$\lambda_{111} = - 875.10^{-6} \text{ à } 4 \text{ K}$$

b) variation avec la température :

La magnétostriction (coefficient  $\lambda_{111}$ ) suit la même loi en fonction de la température que la distorsion  $\beta$ .

### 2°/ Comparaison avec d'autres résultats

a) Signe : les expériences effectuées par :

- Iida (IIDA, 1967) à 77K à l'aide de jauge de contrainte

- Clark, Rhyne et Callen (CLARK, RHYNE, CALLEN, 1968) à basse température, sur des monocristaux de grenats dilués  $Dy_xY_{1-x}IG$  à l'aide de jauge de contrainte.
- Belov et sokolov (BELOV, SOKOLOV, 1965), à basse température, sur des échantillons polycristallins de  $DyIG$ , par une méthode capacitive, ont mis en évidence une magnétostriction négative

b) L'ordre de grandeur : est compatible avec ceux de :

Clark :  $- 815.10^{-6}$   
Belov :  $- 500.10^{-6}$

- le résultats de Belov est, sans aucun doute possible, trop faible car il résulte d'une expérience faite avec un champ de 5000 oe, valeur insuffisante pour obtenir une saturation de la magnétostriction.

- le résultat de Clark provient d'extrapolation en champ nul, à partir de mesures faites avec des champs variant de 0 à 110Koe.

Deux causes risquent de perturber le résultats :

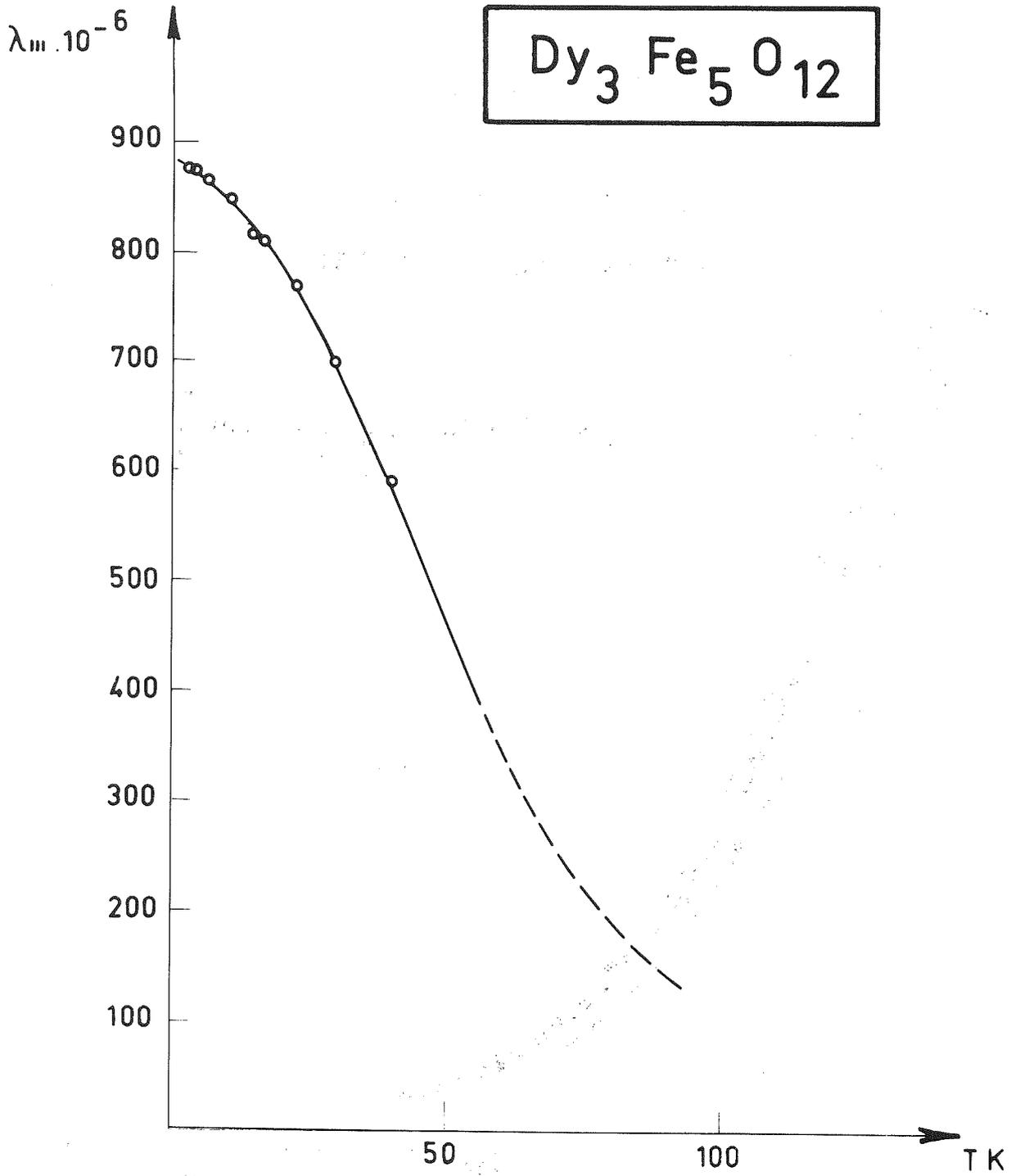
1 - l'application d'un champ magnétique élevé, peut modifier l'anisotropie magnétique et par conséquent : l'arrangement magnétique de la magnétostriction

2 - l'utilisation de grenat dilué -à faible teneur en Dy- où les interactions d'échange anisotropes jouent un rôle peut être différent, de celui qu'elles joueraient, dans  $DyIG$ .

c) variation avec la température :

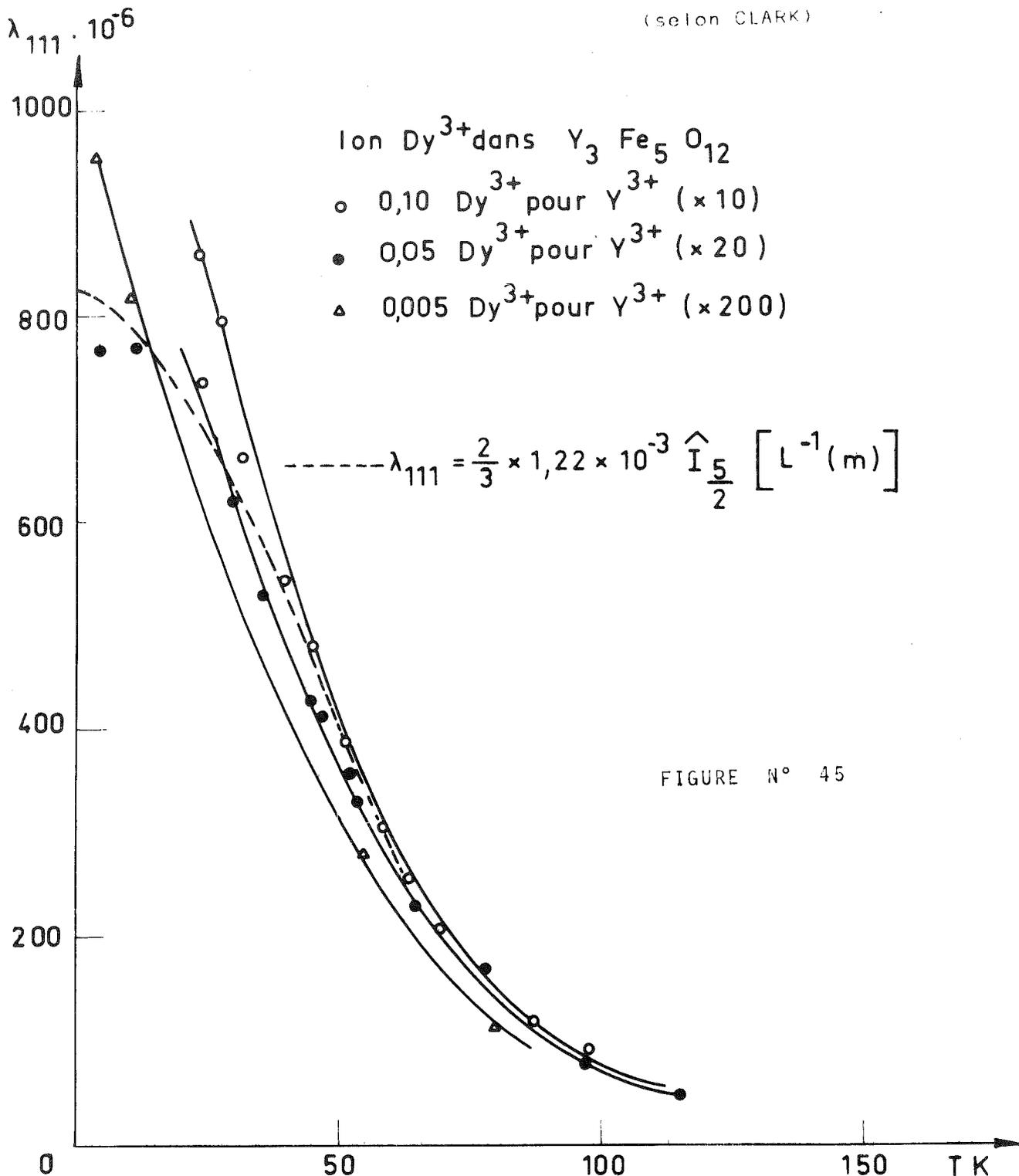
Nous avons reporté nos résultats sur la *figure n°44* et ceux de Clark sur la *figure n°45*  
La comparaison des deux figures, permet de vérifier que les deux courbes ont même allure.

FIGURE N° 44



### Magnétostriction dans $Dy_3 Fe_5 O_{12}$

(selon CLARK)



HoIG

*A - Expériences et résultats*

---

1°/ Rappels :

Dans une étude déjà ancienne, faite par diffraction neutronique sur HoIG, HERPIN, MERIEL, KOEHLER (1960), avaient mis en évidence, pour la première fois, sur des grenats, une structure magnétique non colinéaire à basse température. Comme dans les cas précédents, les moments de T.R. ne sont plus parallèles à la résultante des moments de ter : leur structure magnétique est représentée par un double parapluie d'axe [111] et de 1/2 angle d'ouverture respectivement 29° (pour le site C) et, 63° (pour le site C') ; les moments Mc et Mc' sont situés du même côté de l'axe [111] et leurs valeurs sont de  $8\mu_B$

Une étude ultérieure (MERIEL, HERPIN, BOUCHER, PLUMIER, 1965), a permis de montrer que, la structure magnétique évoluait lentement avec la température : les angles des cônes diminuent progressivement lorsque la température augmente et, la structure tend à devenir linéaire (au dessus de 100K) - *Figure n° 20*

Cette répartition des spins n'est pas compatible avec une symétrie cubique.

2°/ Résultats cristallographiques (RX)

La distorsion est très faible : en effet, seule la raie (10,4,0) (8,6,4) d'angle de diffraction voisin de 85° est sensiblement élargie. Comme pour DyIG (voir références précédentes), l'axe de facile aimantation est [111] : aussi nous avons admis que la distorsion est rhomboédrique. Le profil de la

raie ne nous permet pas de déterminer le signe de la distorsion ; cependant, pour des raisons de continuité dans la série des T.R., il est vraisemblable que la distorsion est négative.

### RESULTATS

Caractéristiques de la maille cristallographique à la température de l'hélium liquide

$$\begin{aligned} a_R &= 12,3590 \text{ \AA} \\ \alpha_R &= 90^\circ 01' 1/4 \end{aligned}$$

La précision sur la valeur de la maille est de  $0,0003 \text{ \AA}$  et, celle sur  $\alpha_R$  est de l'ordre de  $0,10'$

Sur la *figure n°46*, nous avons représenté : la courbe de dilatation

remarques : ces courbes sont identiques à toutes les courbes précédentes.

Nous observons une faible anomalie de dilatation mais ce résultat n'est pas significatif, car l'anomalie de dilatation observée est du même ordre de grandeur que l'incertitude.

### B - Magnétostriction

#### 1°/ Nos résultats

Le coefficient de magnétostriction selon  $[111]$ , prend la valeur :

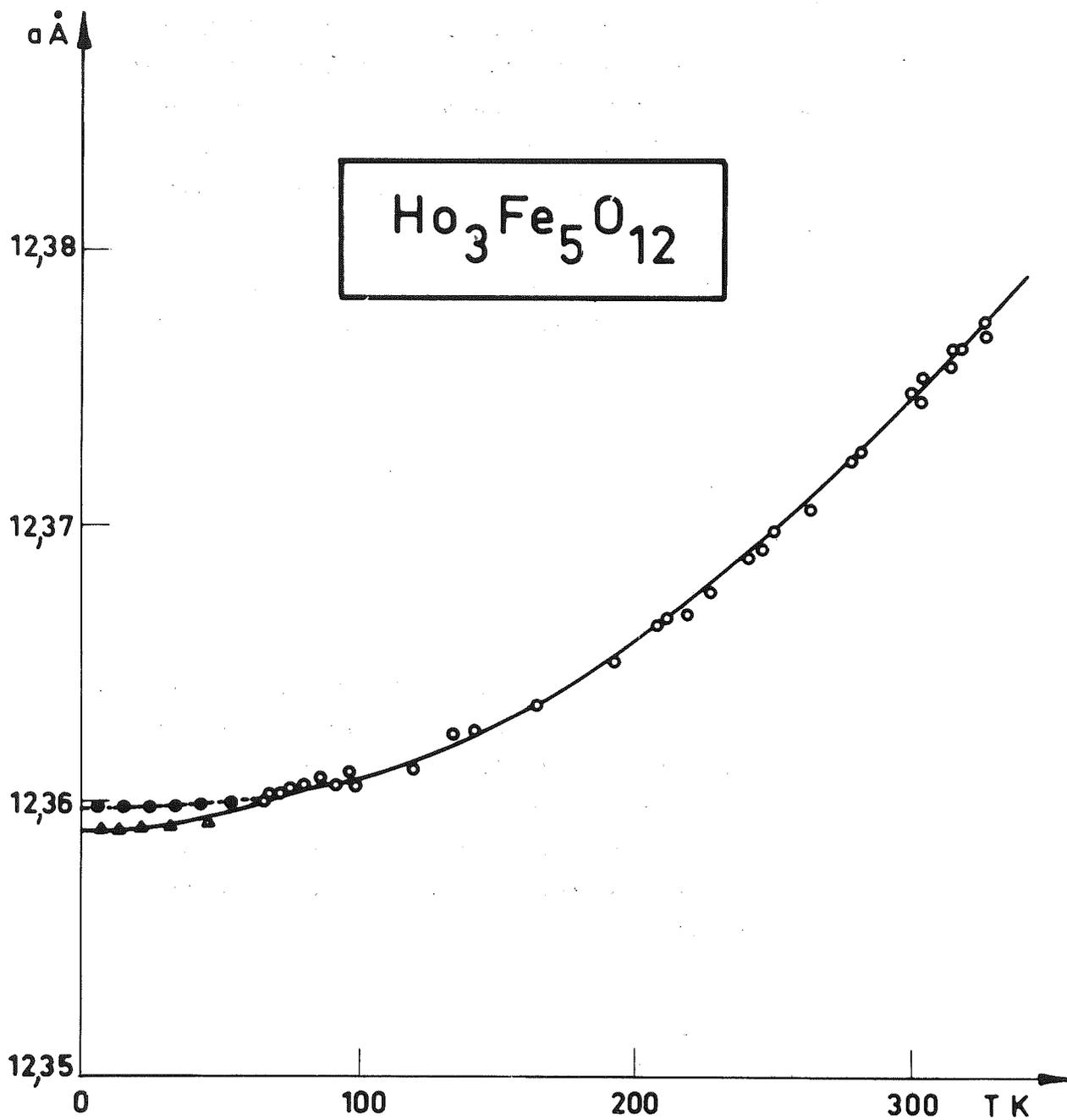
$$\lambda_{111} = - 450 \cdot 10^{-6} \quad \text{à } 4 \text{ K}$$

#### 2°/ Comparaison avec d'autres résultats

Il n'existe aucune mesure précise pour HoIG car :

- la valeur donnée par Clark  $\lambda_{111} = - 500 \cdot 10^{-6}$  provient d'une mesure faite à l'aide d'un champ de 5000 oersted (BELOV, SOKOLOV, 1965).

FIGURE N° 46



Une autre expérience faite par Sokolov et Than Duc Hien (SOKOLOV, THAN DUC HIEN, 1967), sous champ variable (de 0 à 25 Koe), ne permet pas de conclure : elle montre que la magnétostriction varie beaucoup avec le champ appliqué, à 4,2K ; or, l'application d'un champ magnétique élevé, risque de perturber l'arrangement non colinéaire des spins.

- enfin, Iida a mesuré les coefficients de magnétostriction pour des températures supérieures à 80K.

#### LES AUTRES GRENATS

---

##### YIG

Pour ce grenat, la précision des mesures par diffraction de Rayons X est très bonne (de l'ordre de 0,10' sur la mesure de l'angle  $\alpha_R$ ) : il n'y a pas de distorsion supérieure ou égale à 0,20' (c'est à dire pas de magnétostriction supérieure ou égale à  $60.10^{-3}$  à 4,2K.); Ce qui est vraisemblable puisque l'yttrium est paramagnétique.

##### SmIG ; EuIG ; GdIG

Nos expériences ne nous ont pas permis de mettre en évidence des distorsions respectivement supérieures ou égales à 0,70' ; 0,50' ; 0,25' qui correspondent à des coefficients de magnétostriction de l'ordre de  $200.10^{-6}$  ;  $150.10^{-6}$  et  $75.10^{-6}$

*ImIG ; LuIG ; YbIG*

Aucune distorsion, donc aucune magnétostriction, ne peut être détectée, car si elles existent, elles sont très faibles et dans ces trois cas, la précision ne dépasse pas 1,50' à 2'.

*ErIG*

Sur la courbe de dilatation, nous observons une anomalie de dilatation au dessous de 60K (l'anomalie de longueur à 0K est de l'ordre de  $16.10^{-4}$  avec une précision assez médiocre de l'ordre de  $6.10^{-4}$ ).

Nous n'avons pas observé de déformation du profil des raies de diffraction, à basse température ; il est pourtant probable qu'une faible distorsion existe : des expériences plus précises (utilisant une autre radiation qui permettrait d'étudier une raie dont l'angle de diffraction serait plus élevé) seraient nécessaires.

N.B. Si cette distorsion existe, elle est quadratique ainsi qu'en témoignent les résultats d'expériences d'effet Mossbauer (ORLICH, HUFNER, 1969 - 1970), d'anisotropie (HARRISON, THOMSON, LANG, 1965), de diffraction neutronique (SIVARDIERE, TCHEOU, 1972), de diagrammes de phases magnétiques (FILLION, 1973).

## II - CORRELATION ENTRE LES RESULTATS

---

### A - Tableaux récapitulatifs des résultats

---

Afin de mieux voir l'influence, sur les propriétés magnétoélastiques et sur les propriétés magnétiques, des trois facteurs principaux (spin-orbite - champ cristallin - interaction d'échange Jcd), nous récapitulons dans deux tableaux tous les résultats concernant :

1 - la série des grenats territes  $T_3Fe_5O_{12}$

2 - la série des grenats substitués  $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$

Nous avons reproduit :

1 - les valeurs du coefficient de magnétostriction, et de l'anomalie de maille à OK

2 - celles des trois facteurs agissant sur l'ion T.R. et qui contribuent à l'anisotropie magnéto-cristalline

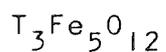
S.O. : le couplage spin-orbite

Hc : le champ cristallin et son tenseur [g]  
d'anisotropie

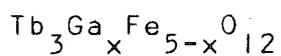
Jcd : l'interaction d'échange T.R. - ter et son tenseur [G] d'anisotropie.

3 - nous y avons ajouté les valeurs des moments orbitaux (L) et des moments de spins (S), ainsi que les valeurs de l'aimantation à saturation  $\sigma$ .

(GELLER, REMEIK, SHERWOOD, WILLIAMS, ESPINOSA, 1965)



T.R.	Y	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
L	0			0	3	5	6	6	5	3	0
S	0			7/2	6/2	5/2	4/2	3/2	2/2	1/2	0
$\mu_{NB}$	4,2			16,0	18,2	16,9	15,2	10,2	1,2	0	-5,07
$\lambda_{III} \cdot 10^{-6}$ à 4K					2180	875	450				
$\Delta a \cdot 10^{-4}$ en Å					28		$\epsilon$				
S.O. (a)→ en $cm^{-1}$ (b)→		1200	1320	1620 1470	1700	1900	2160 2993	2440 2617	2640	2880	
Hc en $cm^{-1}$		245		0	130	115	100	90	80	70	
gx				**** 1,991		**** 11,07		*		** 3,73	
gy				1,991		1,07		2,6		3,60	
gz				1,991		7,85		3,7		2,85	
Jcd en $cm^{-1}$			2,74	2,6	5,4	4,8	4,7	2,3	0	2,74	
**			2,73	3,46							
Gx			12,7					15,0		31,9	
Gy			11,9					9,6		22,4	
Gz			20,3					10,3		8,5	
H éch $cm^{-1}$				545	970	720	565	210	130	85	



X	0	0,2	0,5	1	2	2,5	3	4	5
L S $\sigma$									
$\lambda_{III}$ à 4K $10^{-6}$	2180	1890	1570	1235	625		0		
$\Delta a \cdot 10^{-4}$ en Å	28	24,5	15,5	9	-9,5			-17	-21,5
Jcd $\text{cm}^{-1}$ [G] ?	5,4	5,0	4,6	3,9	2,5	1,9	1,34	0,5	0
S.O.	1700								
Hc * [g] ?	110								

\* Nous avons supposé, dans le chapitre précédent, que la substitution de Fe par du Ga ne modifiait ni le couplage spin-orbite, ni le champ cristallin. Cette hypothèse semble correcte en ce qui concerne le C.S.O., puisque celui-ci est peu affecté par l'environnement ionique. (TAYLOR, DARKY). Par contre, l'évolution de l'anomalie de dilatation avec la concentration en Ga, (*Figure n° 37*) peut être la conséquence d'une évolution de l'anisotropie [g] du champ cristallin

L'anisotropie, du champ cristallin peut être caractérisé par un tenseur  $[g]$ , dont les composantes  $g_x, g_y, g_z$  sont définies par rapport aux axes locaux. Nous avons reporté ici une série de valeurs de  $[g]$  qui ont été obtenues :

\* pour  $ErIG$  par ORLICH et HUFNER (1969) par mesures d'absorption

\*\* pour  $YbIG$  par WICKERSHEIM et WHITE (1962), par mesures spectroscopiques

\*\*\* pour  $DyIG$  par BALL, WOLF et al (1961), par des mesures de résonance à partir de mesures faites par des méthodes de résonance, dans des composés diamagnétiques du type (TR)YGaG

\*\*\*\* pour  $GdIG$  par HUTCHINGS, WOLF et al (1966)

Un certain nombre de mesures ont été faites à partir de divers grenats (T.R.)GaG ; (T.R.)YAIG ; (T.R.)LuGaG ; (T.R.)LuAIG ; ou (T.R.)EuGaG par :  
(WOLF, BALL, HUTCHINGS, LEASK, WYATT, 1962) pour Nd, Dy, Er et Yb  
(GRUNBERG, HUFNER, ORLICH, SCHMITT, 1969) pour Dy  
(BELYAEVA, EREMENKO, PAVLOV, ANTONAV, 1967) pour Er  
(WICKERSHEIM, 1961 ; WICKERSHEIM, WHITE, 1962) pour Yb

*L'ordre de grandeur de l'anisotropie est à peu près le même, mais la forme du tenseur  $[g]$  diffère sensiblement d'un produit à l'autre.*

- les valeurs des interactions d'échange reproduites ici ont été données :

pour  $J_{cd}$  \* par HARRIS et MEYER (1962), à partir des mesures de chaleur spécifique, et en tenant compte des mesures magnétiques de ALEONARD, (1960)

- les valeurs du couplage spin-orbite ont été données par :

<sup>1</sup>/S.O. (a) (TAYLOR, DARBY) d'après des expériences de Judd (JUDD, 1963)

<sup>2</sup>/S.O. (b) (NEWMAN) d'après des expériences de Dieke (DIEKE, 1968)

Ces valeurs ont été obtenues pour des ions T.R., dans des sels ( $\text{LaCl}_3$ ) ou solutions, mais elles sont peu affectées par l'environnement ionique.

- les valeurs du champ cristallin, reproduites ici, sont des valeurs théoriques très approximatives. Elles ont été calculées par White et Andelin. (WHITE, ANDELIN, 1959), à partir d'un schéma très simplifié : les ions T.R. sont soumis à la fois à un champ d'échange et à un champ cristallin, d'amplitude relatives arbitraires ; le champ cristallin est supposé cubique et il est représenté par le potentiel de huit ions négatifs placés au sommet du cube.

En outre, un très grand nombre d'études théoriques ou expérimentales ont été faites (VAN VLECK, 1966 ; HUFNER, 1969 ; AYANT THOMAS, 1962 ; WOLF, 1964 ; KONINGSTEIN, 1964 ; DILLON WALKER, 1961 ; VEYSSIE, 1964 ; TCHEOU, 1972, etc...) ; mais, dans une première approximation, pour évaluer l'ordre de grandeur, nous nous contenterons de ce résultat, tout en soulignant que :

*la valeur du champ cristallin est probablement très sensible à des variations même faibles de l'environnement, de sorte que pour les grenats très anisotropes (Tb, Dy, Ho), on peut s'attendre à des valeurs très différentes.*

et pour Jcd \*\* .par MYERS, REMEIK, MEYER, (1968) pour EuIG  
.par LITSTER, BENEDEK, (1966) pour GdIG

L'anisotropie de l'interaction d'échange est caractérisée par un tenseur  $[G]$  ( $G_x, G_y, G_z$ ) dont les axes concordent avec ceux du tenseur  $[g]$ . (WOLF, 1959).

Les valeurs ont été données par :

- (ORLICH, UFNER, 1969 - 1970) pour Er
- (ATZMONY, BAUMINGER, MUSTACHI, NOWIK, OFER, TASSA, 1969) pour Eu
- (WICKERSHEIM, WHITE, 1960 et 1961) pour Yb

Par ailleurs, WOLF et VAN VLECK (1960), d'une part, et CASPARI et al (1964), d'autre part, ont calculé la partie isotrope de l'énergie d'échange, à partir de mesures de la susceptibilité faites, à température ambiante, et à la température de compensation.

### *B - Analyse des résultats*

---

L'examen comparé des deux tableaux conduit aux conclusions suivantes :

#### Composés $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$

Ce tableau illustre le rôle joué par l'interaction Jcd (voir chapitre précédent). La magnétostriction spontanée décroît rapidement, quasi linéairement avec Jcd, lorsque le couplage S.O. est constant et lorsque le champ cristallin varie peu (du moins en amplitude).

#### Composés $T_3Fe_5O_{12}$

1°/ Interaction d'échange

Les trois grenats ( $T = Tb, Dy, Ho$ ), qui sont le

siège de magnétostriction spontanée importante, possèdent aussi une interaction Jcd supérieure à celle des autres grenats. Ce qui confirme le rôle important de Jcd.

Cependant, d' autres facteurs interviennent,

2°/ pour certains grenats (T = Tb, Dy, Ho, Er) le champ cristallin est un peu plus important, mais surtout il est particulièrement anisotrope, notamment pour les grenats de Tb, Dy, Ho, Er, et Sm. En effet,

- . les valeurs du tenseur d'anisotropie [g] des grenats de Dy et d'Er le prouvent
- . pour les autres grenats (en particulier Tb, Ho), les valeurs du tenseur [g] ne sont pas connues. En effet, dans la plupart des grenats, les expériences de résonance ferrimagnétique ne permettent pas de calculer cette anisotropie : les raies de résonance sont beaucoup trop larges, surtout à basse température ; mais DILLON et NIELSEN (1960), ont tourné la difficulté en étudiant le comportement à température de l'hélium liquide, de monocristaux de YIG dopés avec des T.R. (car les raies de résonance du YIG pur sont très fines à basse température (DILLON, 1957)). Des expériences plus approfondies pratiquées par DILLON et WALKER, (1961), ont mis en évidence une anisotropie gigantesque, dans YIG dopé avec du Tb (concentration en Tb allant de 0,01% à 0,19%). Les pics de résonance dépendent fortement de l'orientation du champ appliqué, ce qui se traduit par des niveaux d'énergie de l'ion Tb "qui se croisent presque" (near-crossing levels), pour certaines orientations de l'aimantation (DILLON, WALKER, 1961 et WALKER, 1962). Ce phénomène, selon KITTEL (1960), est une conséquence directe de l'anisotropie, qui serait due à l'action combinée du champ cristallin et du champ d'échange. Mais, d'une part ici, le champ d'échange

est faible et d'autre part selon HUBER (1965), il s'agit d'une conséquence de l'existence d'un champ cristallin très anisotrope (l'interaction d'échange ne jouant qu'un rôle secondaire)

. enfin, PEARSON, (1962), confirme l'anisotropie dans les grenats de Tb, Dy, Ho, Er, par comparaison des constantes d'anisotropie mesurées, avec celles, calculées à partir d'un modèle à un ion faisant intervenir à la fois une interaction d'échange et une interaction de champ cristallin (cubique).

Toutes ces informations concourent à prouver que :

*Le champ cristallin agissant sur les ions T.R. (en particulier Tb, Dy, Ho, Er) dans les composés grenats est particulièrement anisotrope.*

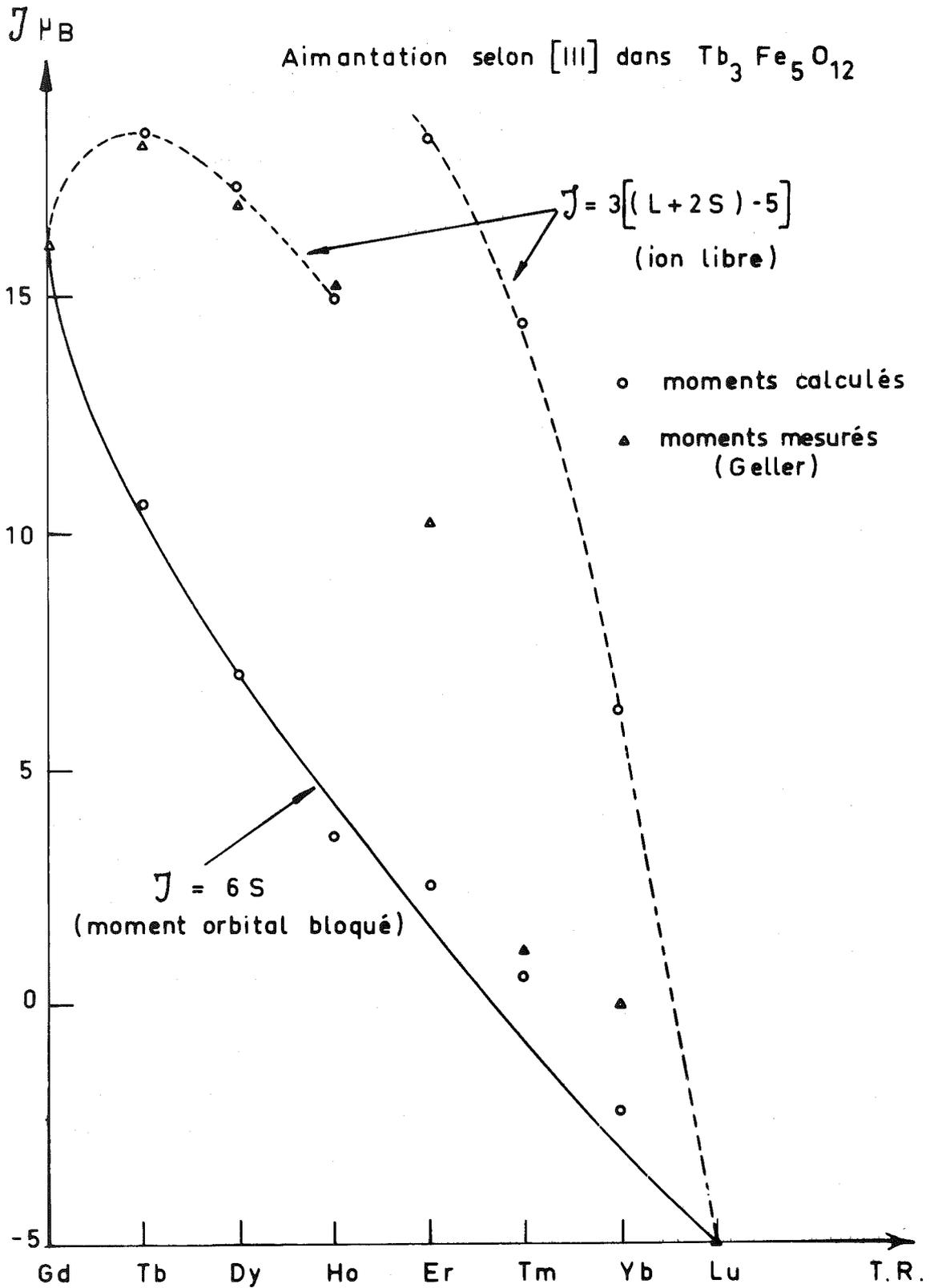
#### Remarque importante

Il faut noter que les valeurs de  $[g]$  obtenues par résonance ferrimagnétique n'ont qu'un sens indicatif car elles donnent l'anisotropie de la T.R. dans un grenat "hôte" qui est alors un gallate ou un aluminat. Or, ces ions (surtout Tb ou Sm) sont particulièrement sensibles à l'environnement local (PEARSON, 1962 ; DILLON, WALKER, 1961) et *il est probable que le champ cristallin est différent dans TbIG et dans TbGaG ; nos résultats sur la dilatation corroborent cette hypothèse.*

#### 3°/ Blocage du moment magnétique

Un champ cristallin important entraîne un "blocage" plus ou moins grand du moment orbital ; cependant, dans la série des T.R., l'action du champ cristallin est atténuée par la présence de deux couches

FIGURE N° 47



électroniques externes pleines. Voyons, d'après les valeurs données par les expériences, le comportement des ions T.R. dans les divers ferrites grenats.

Nous avons reporté sur une même *figure (n° 47)* les aimantations à saturations mesurées par GELLER (1965) à partir de monocristaux ultra purs, et les valeurs calculées lorsqu'on attribue à l'ion T.R., soit la valeur du moment d'un ion libre, soit celle du spin seul (en tenant compte, dans chaque cas, des angles que font les spins de T.R. avec les spins de fer). Nous voyons que les diverses T.R. ont des comportements sensiblement différents.

- les moments des ions Tb - Dy - Ho ont des valeurs identiques à celles des ions libres correspondants

- le moment de l'ion Er a une valeur réduite par rapport à celle de l'ion libre

- les moments des ions Tm et Yb ont des valeurs voisines à celle du spin seul, le moment orbital est presque complètement "bloqué".

4°/ Le couplage spin-orbite est important dans tous les grenats ; une rotation du moment de spin induira une rotation du moment orbital.

#### EN RESUME

---

*Les trois ferrites grenats (Tb, Dy, Ho) qui sont le siège de phénomènes magnétoélastiques importants (magnétostriction spontanée gigantesque - anomalie de dilatation), ont en commun les propriétés suivantes :*

- *interaction d'échange Jcd importante*
- *champ cristallin agissant sur la T.R. très anisotrope*
- *moment magnétique identique à celui de l'ion libre.*

### III - INTERPRETATION DES RESULTATS

---

#### Remarque préliminaire : anisotropie du champ cristallin

Nous avons vu que le champ cristallin est anisotrope, principalement dans les grenats territes de Tb, Dy, Ho. D'autre part, les nombreuses expériences de résonance et d'absorption (citées plus haut) ont montré que, le champ cristallin agissant sur ces trois T.R. est aussi très anisotrope, lorsque celles-ci sont les hôtes de grenats tels que (TR)YGaG ; (TR)YAIG ; (TR)LuGaG ; (TR)LuAIG : l'ordre de grandeur de l'anisotropie  $\gamma$  est identique, mais le tenseur  $[g]$  varie sensiblement, d'un grenat à l'autre. Ceci permet de conclure :

1 - que l'anisotropie du champ cristallin est, avant tout, liée à la NATURE DES T.R. - autrement dit, à la forme de leurs fonctions d'onde. Cependant celle-ci est conditionnée par la forme de l'environnement en oxygènes.

2 - en effet, le champ cristallin est très sensible à l'environnement : une modification, même légère, de l'entourage "oxygène" perturbe l'anisotropie du champ cristallin. C'est pourquoi, il est hasardeux (même incorrect pour certains grenats) de prendre comme valeurs du champ cristallin dans les territes, celles mesurées dans les gallates, ou même dans les grenats dopés.

#### EN BREF

---

L'anisotropie du champ cristallin provient surtout de l'anisotropie du nuage électronique et à titre moindre de celle de l'environnement.

La forme du nuage d'électrons de Tb, Dy, et Ho est très anisotrope

## A - Magnétostriction

---

### 1°/ Mécanisme

A cause du fort couplage spin-orbite, le moment magnétique orbital tend à s'orienter, parallèlement, au moment magnétique de spin.

Lorsque sous l'action de l'interaction d'échange anisotrope  $Jcd$ , les moments des spins des T.R. dévient de la direction  $[III]$ , le moment orbital suit.

Or, le moment orbital est dirigé selon l'axe du nuage électronique, c'est à dire perpendiculairement à l'orbite électronique : done l'orbite bascule dans le même temps que le spin dévie de l'axe  $[III]$  ; mais nous avons vu que la forme du nuage électronique est très anisotrope, donc le basculement de celui-ci, à l'intérieur de son environnement (c'est à dire du site), crée une perturbation du champ électrostatique local qui correspond à une augmentation de l'anisotropie locale ; celle-ci est, en partie compensée par des déplacements des oxygènes environnant, ce qui se traduit par une distorsion locale du site de T.R.

Nous pouvons donc expliquer ainsi une distorsion locale du site cristallographique .

Mais par ailleurs, nous savons que, en raison du fort couplage S.O., chaque moment orbital s'oriente par rapport au moment de spin du même ion ; enfin, comme il existe un ordre des moments de spin (grâce à  $Jcd$ ), il en résulte un ordre des moments orbitaux. Grâce à l'interaction  $Jcd$ , le phénomène devient coopératif. C'est pour cette même raison que les distorsions locales deviennent coopératives, produisant une distorsion du réseau. C'est la magnétostriction .

2°/ Ordre de grandeur

a) explication qualitative

Nous avons vu qu'un fort couplage spin-orbite, et qu'une interaction d'échange forte et anisotrope, étaient à l'origine de la magnétostriction. Or, bien que tous les ferrites grenats de T.R. de la seconde séquence possèdent bien ces deux propriétés, nous n'avons observé une magnétostriction, d'une valeur exceptionnellement grande, que pour les grenats de Tb, Dy, Ho. En effet, deux autres facteurs favorisent l'apparition de la magnétostriction

- une contribution magnétique orbitale importante
- un nuage électronique anisotrope

Ainsi s'explique la différence de comportement entre les grenats de Tb, Dy, Ho et ceux de Tm et Yb :

ex : YbIG - Le moment orbital est presque bloqué

Le nuage électronique est presque sphérique ( $[g]$  isotrope) ; et le basculement, à l'intérieur du site, du nuage quasi-isotrope perturbera peu l'énergie électrostatique locale.

Ainsi les comportements des ions Yb et Tm sont voisins de ceux d'ions dans un état "S" et, il est vraisemblable que l'ordre de grandeur des constantes magnétoélastiques sera comparable à celle du fer ou du Ni.

Cas particulier : ErIG

Des expériences de diffraction de Rayons X plus précises permettraient, peut être, d'observer une magnétostriction faible. En effet, d'autres auteurs (WOLF et al, 1962 ; BALLYAEVA et al, 1967), donnent des valeurs de tenseur  $[g]$  plus anisotropes que celles reportées ici (ORLICH, HUFNER, 1969) - FILLION, 1973)

b) résultat quantitatif

Le calcul rigoureux des constantes de couplage magnétoélastique (coefficients de magnétostriction) peut se faire à partir de la variation de potentiel électrostatique engendrée, à condition de connaître la forme des fonctions d'onde (c'est à dire la densité de charge), selon la méthode donnée par TSUYA et al ( TSUYA, CLARK, BOZORTH, 1965), pour les métaux de T.R.

c) critique des modèles utilisés :

Modèle à un-ion  
Modèle à deux-ions  
Modèle mixte

Nous venons de voir que la magnétostriction est une conséquence de l'existence d'une forte anisotropie, laquelle a deux origines :

- l'anisotropie d'interaction entre 2-ions :  
Fe - TR : c'est l'échange Jcd
- l'anisotropie de champ cristallin, qui est une anisotropie à I-ion, puisqu'elle provient de chaque ion T.R., indépendamment les uns des autres.

Or, dans la plupart des matériaux, la deuxième source est dominante (FOLIN, 1958), c'est pourquoi "le modèle à un ion" (CALLEN E.R., CALLEN H.B. , 1960) a été abondamment développé et appliqué avec succès. Chaque ion contribue individuellement à l'anisotropie, indépendamment des autres ions. Ce modèle est compatible avec la théorie du champ moléculaire, c'est à dire avec un champ d'échange isotrope, et les effets de corrélation ne sont pas pris en compte.

Sur ces mêmes bases, E.R. Callen et H.B. Callen et al ont édité une théorie de la magnétostriction à "un-ion" d'abord pour des cristaux cubiques (CALLEN E.R., CALLEN H.B., 1963), puis pour des cristaux de symétrie quelconque (E.R. CALLEN, H.B. CALLEN, 1965) (H.B. CALLEN, SHTRIKMAN, 1965).

. ce modèle a été appliqué avec succès au grenat d'Yttrium (YIG) (E.R. CALLEN, CLARK, DESAVAGE, COLEMAN, H.B. CALLEN, 1963), ce qui nous paraît raisonnable puisque dans ce cas là, l'échange entre les ions Fe est isotrope, et puisque l'yttrium n'est pas magnétique; idem pour GdIG (PHILLIPS, WHITE, 1967)

. par contre, Comstock et al (COMSTOCK, RAYMOND, 1967 et COMSTOCK, BUCHANAN, WHITE, 1968) ont mesuré la magnétostriction de YIG dopé avec Yb<sup>3+</sup> ( $\lambda_{100} = 97.10^{-6}$  et  $\lambda_{111} = -31.10^{-6}$  à 4,2K) et ont montré que la magnétostriction avait, dans ce cas, comme origine l'anisotropie de l'échange; le modèle à un-ion ne s'applique donc pas ici, ce qui nous paraît raisonnable puisque (comme nous l'avons vu) le champ cristallin, quasi-isotrope, ne joue qu'un rôle secondaire; par contre l'énergie d'échange est très anisotrope.

. nous venons d'examiner deux cas extrêmes, et nous allons examiner la magnétostriction dans les grenats de Tb, Dy, Ho. Nous allons contronter les résultats antagonistes de Clark d'une part, et de Sokolov d'autre part.

Dans l'hypothèse du modèle à un-ion, le coefficient de magnétostriction est de la forme:

$$\lambda(T, H) = \lambda_0 \hat{I}_{1+1/2} [L^{-1}(m)]$$

où  $\hat{I}_{1+1/2}$  est une fonction de Bessel normalisée d'ordre  $1 + 1/2$

$L^{-1}$  (m) est l'inverse de la fonction de Langevin du moment.

a) CLARK, RHYNE et CALLEN, (1968), ont mesuré la magnétostriction des grenats de dysprosium dilué (Dy)YIG, en fonction de la température. L'accord entre les valeurs expérimentales et calculées est inexistant pour  $\lambda_{100}$  ; il est correct pour  $\lambda_{111}$ , mais pour des températures supérieures à 60K. Par ailleurs, CLARK, DESAVAGE, TSUYA et KAWAKAMI, (1966), avaient appliqué la théorie du modèle à un-ion pour DyIG, HoIG et ErIG avec succès, mais toute cette étude avait été faite à des températures supérieures à 80K.

Or, nous savons (par l'étude des structures magnétiques au chapitre II) que, l'anisotropie de l'interaction d'échange se manifeste en dessous de 45K.

De plus, Clark affirme que la magnétostriction est directement proportionnelle au nombre d'ions T.R. - ce qui lui permet de conclure que l'anisotropie à un-ion est bien à l'origine du phénomène observé. Mais, au dessous de 50K, les expériences n'ont été faites qu'avec trois dilutions de Dy<sup>3+</sup> (1%, 5%, 10%) et les trois séries de résultats sont visiblement réparties sur trois courbes expérimentales. *Figure n° 45.*

Ce dernier argument nous paraît, de toute façon, erroné car, en fait, il ne permet pas, de conclure que "le modèle à un-ion" (comme il vient d'être défini) convient. Il tend seulement à prouver que, les interactions d'échange, existant entre deux ions T.R., ne contribuent pas à la magnétostriction.

B) KIRYUKIN et SOKOLOV, (1967), ont montré, dans Tb<sub>x</sub>Y<sub>3-x</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, que le coefficient de magnétostriction, rapporté à un ion Tb<sup>3+</sup>, était une fonction fortement croissante de la concentration en ion Tb<sup>3+</sup>. *Figure n° 48.*

### Magnétostriction dans $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

(selon CLARK)

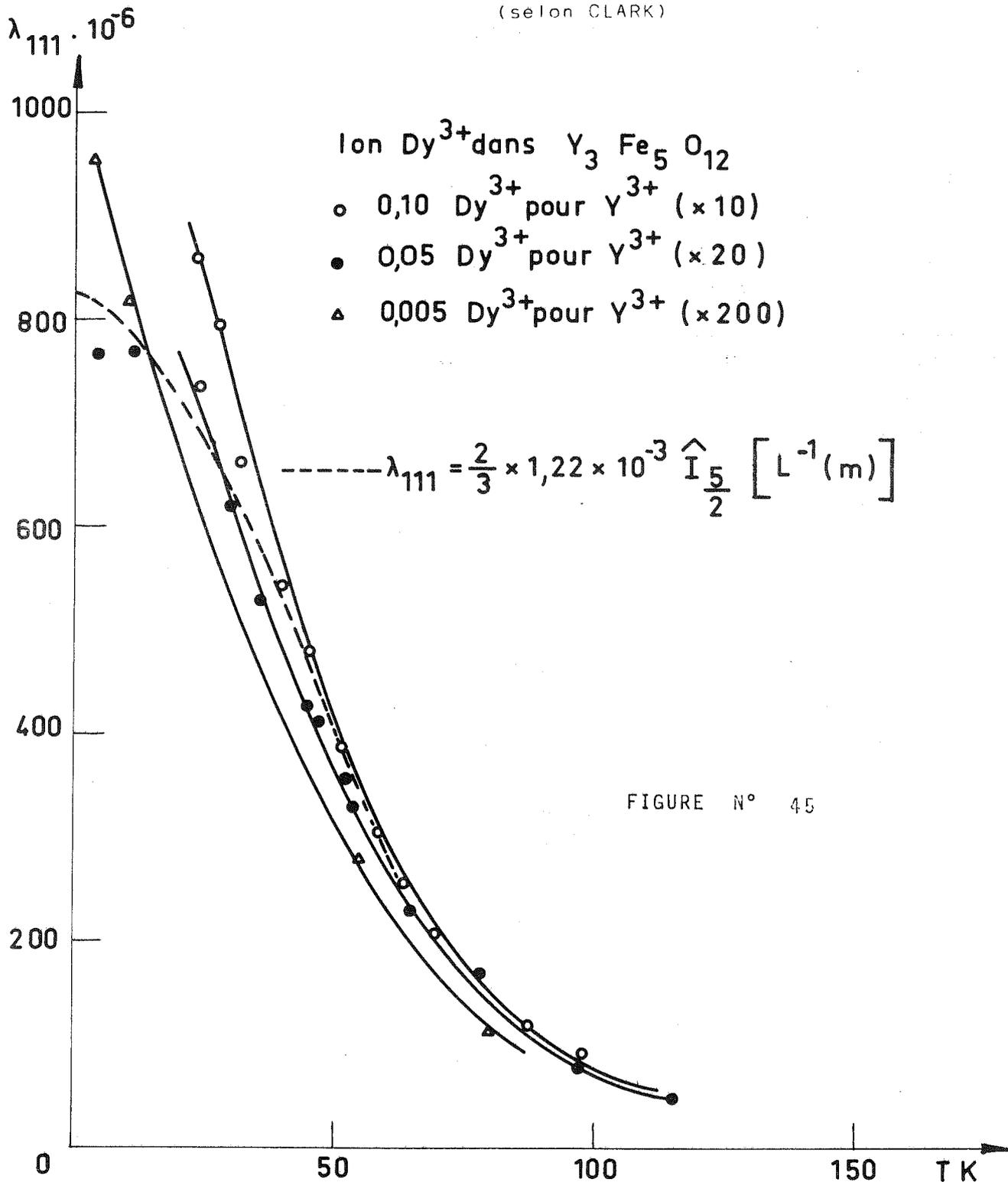
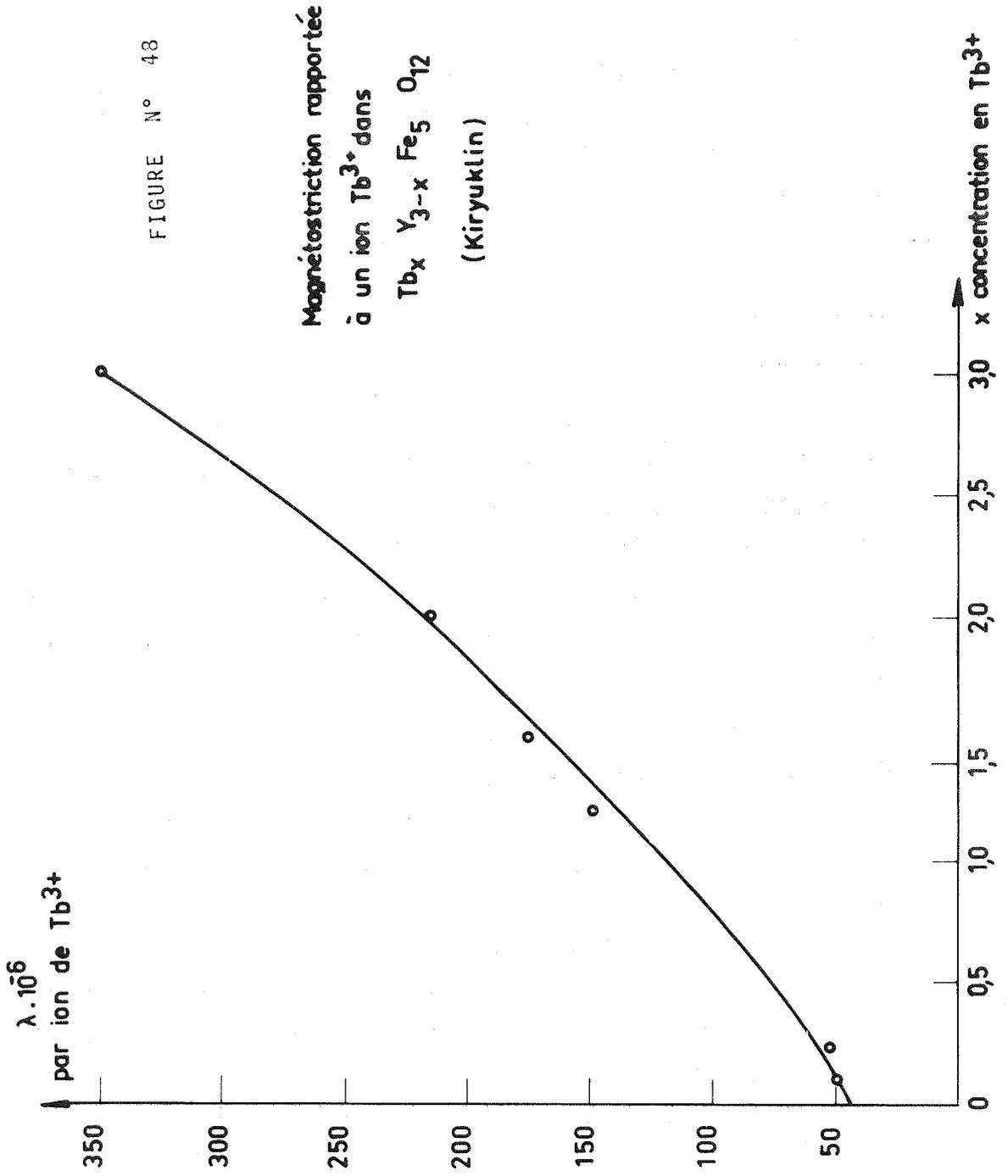


FIGURE N° 45



et, ils concluent que le modèle à un-ion ne convient pas. A notre sens, il s'agit de la même inexactitude de raisonnement que ci-dessus.

En résumé : dès que l'interaction d'échange n'est plus négligeable (c'est à dire dès que celle-ci induit un ordre non colinéaire des spins : phénomène qui déclenche le processus de magnétostriction) le modèle n'est plus applicable.

#### EN RESUME

---

La magnétostriction, comme l'anisotropie, varie beaucoup d'un grenat de T.R. à l'autre : ceci est lié à l'état orbital des T.R. Il est donc difficile de prévoir un modèle théorique unique :

1 - Le modèle à un-ion, ne tient compte que d'un échange isotrope, et, s'applique bien au grenats d'yttrium ou de gadolinium

2 - Pour YbIG et TmIG, on peut construire un modèle qui ne dépend que de l'anisotropie d'échange.

3 - Pour les grenats de Tb, Dy, Ho (et Er), il faut tenir compte des deux sources d'anisotropie (champ cristallin et échange)

(PHILLIPS, WHITE (1967) ont proposé un modèle qui est proche de celui du modèle à un-ion, où l'anisotropie de l'échange est cependant représentée ; ils considèrent une interaction anisotrope entre chaque ions T.R. et la résultante des moments de terre ; mais leur étude n'a été appliquée qu'à Yb, Gd, et Y

#### 3°/ Signe

Nous avons observé une magnétostriction spontanée positive pour TbIG et , négative pour DyIG et HoIG.

Nous avons vu que la magnétostriction était liée au basculement du nuage électronique anisotrope, à l'intérieur d'un site cristallographique. Revenons sur le mécanisme de la magnétostriction.

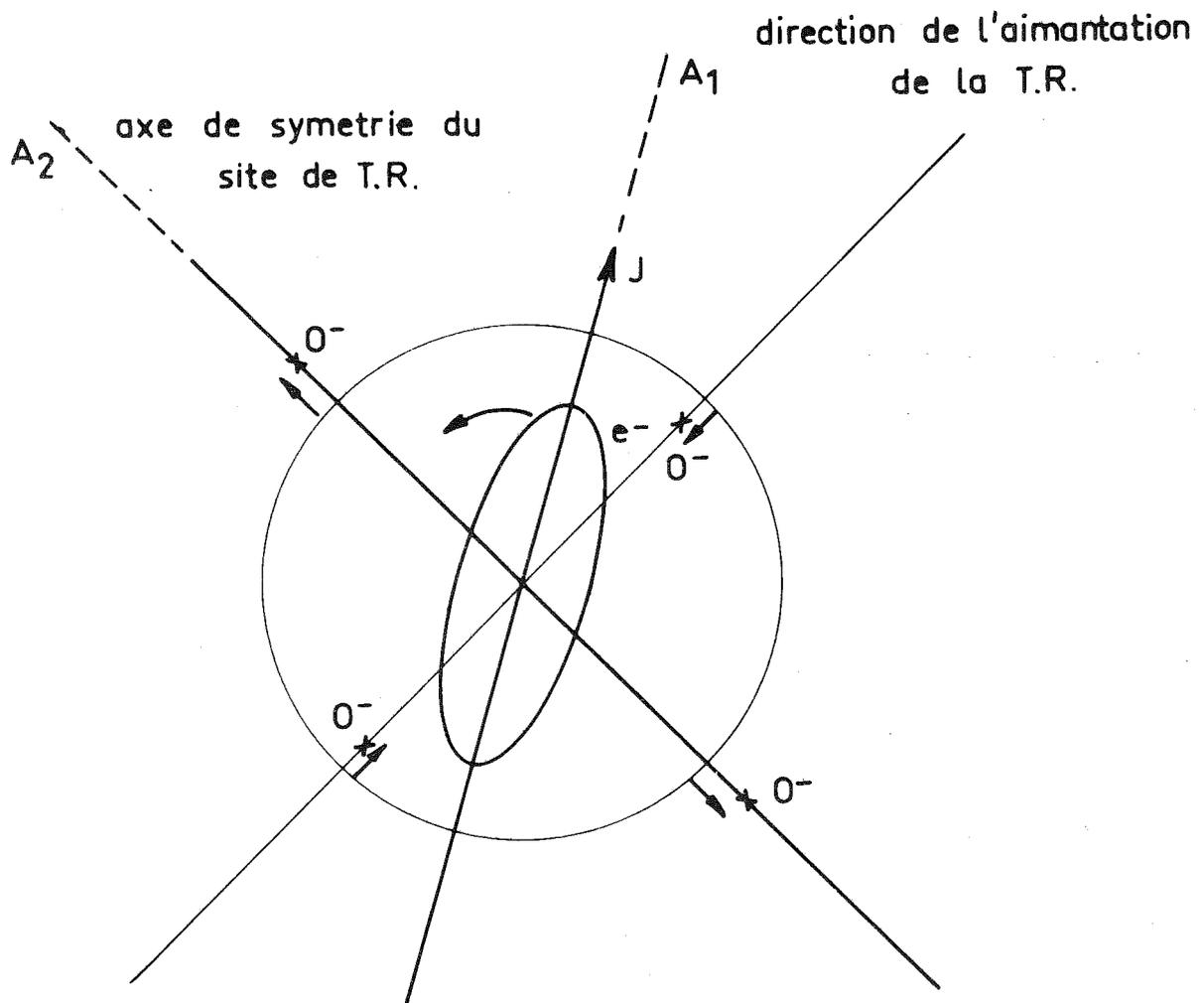
Considérons une distribution de charges électroniques "étirée" selon son axe de symétrie  $A_1$  (forme du nuage : cigare). Le moment orbital (et par suite l'aimantation  $J$ ) est dirigé selon l'axe du nuage (c'est à dire selon l'axe du cigare). Supposons que, cette distribution de charges soit placée dans un site cristallographique, dont l'axe de symétrie  $A_2$  n'est pas confondu avec  $A_1$ . Si la maille cristallographique est distordue, c'est à dire si le site de la T.R. est "étiré" selon l'axe  $A_2$ , les charges négatives des oxygènes voisins, situées selon ou près de l'axe  $A_2$ , s'éloignent de l'atome central (alors que les charges situées selon ou près de l'axe normal à  $A_2$ , s'en rapprochent). L'énergie électrostatique du système est modifiée : les forces de répulsion deviennent plus faibles selon  $A_2$  et plus fortes selon un axe perpendiculaire à  $A_2$ . La distribution de charges a tendance à tourner, dans un sens qui correspond à une diminution de l'énergie électrostatique : l'axe  $A_1$  du nuage électronique (c'est à dire la direction de  $J$ ), tend à s'orienter parallèlement à l'axe  $A_2$  du site.

Sur la *figure n° 49*, nous avons schématisé ce cas. Il correspond à une magnétostriction positive : c'est bien le cas du grenat de Tb.

. L'axe  $A_2$  de symétrie du site  $C_2$  de T.R. est un axe binaire perpendiculaire à l'axe  $[111]$

. L'axe  $A_1$  de symétrie du nuage électronique est parallèle aux directions des spins de T.R. (déterminées

FIGURE N° 49



Représentation schématique du mécanisme de la magnétostriction

par diffraction neutronique). Ainsi dans TbIG,  $A_1$  fait un angle de  $30^\circ$  avec  $[111]$ .

A partir du grenat de Dy, la magnétostriction spontanée est négative (le site de T.R. est "contracté" selon son axe de symétrie ; le phénomène s'explique de façon identique avec une distribution de charges aplatie (comparable à une galette).

Donc, en ajoutant un électron à la couche 4f (en passant du Tb au Dy) le nuage électronique passe d'une forme étirée à une forme aplatie. Nous atteignons ainsi, une information intuitive sur la forme des fonctions d'onde.

#### *B - Anomalie de dilatation*

---

Nous avons observé des anomalies de dilatation, plus ou moins importantes, dans les grenats de Tb, Dy, Ho et Er. Ces résultats confirment donc ceux du chapitre précédent : ces anomalies sont liées à la nature de l'ion T.R.

Rappelons que :

Dans les grenats, le champ cristallin agissant sur la T.R. est très sensible à des modifications même très faibles de l'environnement en oxygène. (PEARSON, 1962 ; DILLON, 1960).

Il suffit pour en avoir une preuve, de comparer les valeurs du tenseur d'anisotropie  $[g]$  du champ cristallin, dans divers grenats d'une même T.R. : TRGaG ; TRAIG ; (TR)YGaG ; (TR)LuGaG. Un grand nombre de ces résultats ont été récapitulés par Wolf et al, (WOLF, BALL, HUTCHINGS, LEASK, WYATT, 1962).

Rappelons que :

- composés ordonnés : ils sont le siège de magnétostriction spontanée et, l'étude du mécanisme de celle-ci a mis en évidence une modification du polyèdre d'oxygènes, qui peut expliquer la contraction du réseau qui accompagne la magnétostriction

- composés non ordonnés : Les anomalies observées correspondent à une dilatation du réseau et elles se produisent dans la même zone de température ( $T < 50K$ )

Plusieurs auteurs (PEARSON, 1962 ; WOLF et al, 1962 . WALKER, 1962 ; DILLON et al, 1962) avaient déjà émis l'hypothèse que le champ cristallin, agissant sur Tb, n'était pas le même dans TbIG et dans TbGaG. Le champ cristallin dans YIG est encore différent. Par contre, il est comparable dans TbGaG et TbAlG.

Nous avons d'ailleurs observé des anomalies de même nature, dilatation dans TbGaG, TbAlG ; et dans les composés non ordonnés Tb(Ga)IG, alors que la courbe de dilatation de YIG est une loi de Debye.

Nous interprétons ce résultat par une modification, à basse température, du polyèdre d'oxygènes environnant du à un peuplement progressif des niveaux d'énergie les plus bas. Ce qui pourrait se traduire par un déplacement de ces niveaux d'énergie.

On peut vérifier cette hypothèse de deux façons :

1 - en comparant les niveaux d'énergie du  $Tb^{3+}$  déterminés à 4,2K et à 50K, par des expériences de résonance ou d'absorption

2 - par affinement des paramètres d'oxygènes obtenus par des expériences de diffraction de Rayons X, à basse température.

Nous avons d'ailleurs obtenu un résultat analogue pour le phosphate de terbium  $TbPO_4$  (structure zircon) ; le site de T.R. est aussi un dodécaèdre déformé.

EN RESUME

---

1°/ Nous avons observé des propriétés magnétoélastiques, extrêmement importantes, seulement pour un certain nombre de grenats. L'étude comparée de l'ensemble des propriétés physiques de tous les grenats de T.R. (ferrites - gallates - aluminates - grenats substitués) nous a permis d'analyser les conditions physiques qui sont responsables de la magnétostriction :

<sup>1</sup> - Le fort couplage spin-orbite (qui existe dans tous les grenats), est un des principaux éléments de la chaîne des couplages qui provoquent la magnétostriction.

Une interaction d'échange anisotrope importante favorise l'apparition d'une magnétostriction spontanée. (D'ailleurs Belov, Sokolov et al (BELOV, SOKOLOV et al, 1965 et 1969) ont mis en évidence une magnétostriction importante dans les gallates de Tb, Dy, Ho sous l'action d'un champ magnétique). Dans les ferrites, l'interaction d'échange joue donc un rôle identique à celui d'un champ extérieur appliqué.

<sup>2</sup> - Ces conditions sont nécessaires pour qu'il y ait magnétostriction, mais, elles ne sont pas suffisantes. En effet, la magnétostriction résulte du basculement de l'orbite électronique, à l'intérieur du site cristallographique, (sous l'effet de l'échange anisotrope et, grâce au couplage S.O.). Ce déplacement provoque une perturbation du champ électrostatique, (provenant de la répartition des oxygènes du site et de la distribution de charges des électrons).

Donc, pour que le basculement de l'orbite perturbe le champ électrostatique, il faut que la répartition des charges électroniques soit anisotrope.

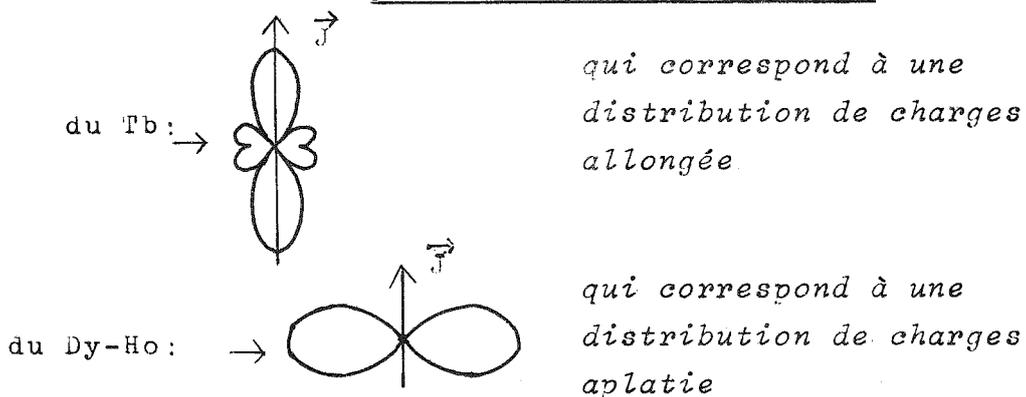
Cette dernière condition est une condition suffisante. Elle est réalisée dans les grenats de Tb, de Dy et d'Ho, et à titre beaucoup moindre, dans le grenat d'Er.

2° Le modèle à un-ion (qui ne tient compte que de l'anisotropie du champ cristallin), est valable pour les grenats d'Y et de Gd car l'échange y est isotrope.

Le modèle à deux-ions (qui ne tient compte que de l'anisotropie de l'échange) est valable pour les grenats d'Yb (et sans doute de Tm) car le champ cristallin y est presque isotrope.

Pour les grenats de Tb, Dy, et Ho, il faut utiliser un modèle qui tienne compte à la fois de l'anisotropie de champ cristallin et de l'anisotropie d'échange.

3° Les signes de la magnétostriction spontanée observés, nous apportent une première information intuitive sur la forme des fonctions d'onde :



Les anomalies de dilatation sont aussi liées à l'anisotropie du nuage électronique, et elles proviennent, sans doute, d'une modification du polyèdre d'oxygènes, à basse température. Ce polyèdre se modifie aussi avec la concentration en Ga dans les composés  $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$ . Ces anomalies constituent un indicatif sensible de la variation du tenseur  $[g]$  du champ cristallin.

ANISOTROPIE DANS LES GRENATS : Structures magnétiques non colinéaires et Magnétostriction

Nous allons revoir les caractéristiques de ces trois propriétés physiques, afin de préciser leurs liens réciproques.

A - L'anisotropie a deux origines

a) L'anisotropie de champ cristallin qui est due, d'une part, à la forme du nuage électronique, et à titre moindre, à la répartition des oxygènes environnant, aux sommets d'un dodécaèdre déformé.

b) L'anisotropie de l'échange qui est une conséquence de l'existence d'un très fort couplage spin-orbite (l'ordre des moments de spin induit un ordre des moments orbitaux lequel perturbe en retour l'échange entre spins).

B - Structures magnétiques non colinéaires

Tous les grenats territes de T.R. de la 2ème séquence (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) ont une structure magnétique non colinéaire à basse température. L'ordre de la T.R. (en parapluie) résulte d'un compromis entre l'énergie d'échange et l'énergie d'anisotropie cristalline. Cependant, c'est l'échange anisotrope qui joue un rôle prépondérant. (Même en l'absence d'anisotropie du champ cristallin, sous la seule influence de l'interaction d'échange, YbIG a une structure magnétique non colinéaire).

C - Magnétostriction

A cause d'une interaction d'échange anisotrope et,

grâce au très fort couplage spin-orbite, il se produit une interaction entre le nuage électronique anisotrope et le réseau cristallin. C'est la magnétostriction.

Le C.S.O et l'interaction d'échange jouent des rôles importants, mais qui sont des rôles de CATALYSEURS.

Ici, c'est l'anisotropie du champ cristallin qui joue le rôle prépondérant.

*Ainsi, en première approximation, c'est l'anisotropie d'échange qui est responsable des structures magnétiques non colinéaires et c'est l'anisotropie de champ cristallin qui est responsable de la magnétostriction.*

Nous voyons que, le couplage spin-orbite joue un rôle tout à fait exceptionnel, dans toutes ces propriétés, bien qu'il s'agisse d'un rôle indirect. Dans le mécanisme de la magnétostriction, il intervient de deux façons (par l'échange anisotrope et aussi directement en couplant le spin à l'orbite).

C H A P I T R E V

=====

D I L A T O M E T R I E

I - C O U R B E S D E D I L A T A T I O N : R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A L X

Dans ce chapitre, nous avons récapitulé tous nos résultats concernant la dilatation des grenats :

Nous avons reproduit les courbes de dilatation des mailles, en fonction de la température entre 4K et 350K pour :

- . le territe d'Yttrium : YIG (*Figure n° 50*)  
et les territes de toutes les terres rares  
(Sm à Lu) (*Figures n° 51 à 60*)
- . l'aluminate de terbium : TbAlG (*Figure n° 61*)
- . les gallates de terbium, et d'yttrium.  
(*Figures n° 24, 62*)
- . les grenats substitués :  $Tb_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$   
(*Figures n° 31 à 36*)

Sur la *Figure n° 63*, nous avons reporté les valeurs des mailles à 300K et à 0K, de tous les territes grenat de terre rare.

## II - RAPPELS SUR LES THEORIES DE DILATATION DES CORPS SOLIDES

---

### 1°/ Vibrations dues au réseau

Les phénomènes de dilatation dans les solides, sont dus aux vibrations des atomes, situés aux noeuds du réseau cristallin.

Les expériences montrent que les lois de dilatation sont complexes ; en particulier, elles ne sont linéaires que dans de faibles intervalles de températures, et seulement pour des températures élevées.

Ainsi, considérons la variation thermique d'une des grandeurs thermodynamiques : la chaleur spécifique, par exemple. Pour la plupart des solides, celle-ci tend vers une même constante ( $3R$ ), et pour des températures suffisamment élevées (loi de Dulong et Petit) ; par ailleurs, pour des corps solides non métalliques à réseau cristallin relativement simple, la chaleur spécifique tend vers zéro suivant une loi en  $T^3$ , à basse température. Enfin, dans le domaine de températures intermédiaires, la loi est complexe.

De nombreuses approches théoriques de ce problème ont été faites

a) tout d'abord, par Einstein, qui a représenté les mouvements d'agitation thermique des atomes par le mouvement d'un ensemble de  $3N$  oscillateurs harmoniques, vibrant tous à la même fréquence  $\nu$  ; chaque atome est ici considéré comme un oscillateur indépendant. Ce modèle rend compte, convenablement, des comportements à haute température, un peu moins bien des comportements à basse température, pas du tout dans la zone de température intermédiaire.

b) ensuite par Debye, qui a tenu compte du couplage existant entre les atomes ; les oscillateurs ne sont plus indépendants les uns des autres et, il en résulte une distribution plus ou moins complexe (selon le réseau et l'état des forces existantes entre les atomes) du spectre des fréquences de l'ensemble des oscillations. Afin d'éviter la recherche difficile et fastidieuse du spectre exact des fréquences, dans chacun des cas à résoudre (laquelle exige la connaissance exacte de la structure cristalline et de l'état de toutes les forces de liaisons), Debye a admis que le spectre des fréquences des oscillations, dans un cristal, est identique au spectre acoustique non dispersif d'un solide homogène ; le nombre total d'ondes élastiques étant limité à  $3N$  nombre de degrés de liberté. A partir de ces hypothèses et, en utilisant les méthodes statistiques de Boltzmann, Debye a construit une formule d'interpolation, qui permet de calculer les valeurs des différentes grandeurs thermodynamiques, à toutes températures.

On peut calculer ainsi l'équation d'état d'un cristal, puis l'énergie interne et la chaleur spécifique :

$$C_v = 3R \left[ \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right] = \frac{\Phi(\theta/T)}{\Phi(0)}$$

avec  $\rightarrow y = \frac{h\nu}{kT}$

$\rightarrow x = \frac{\theta_D}{T}$

$\rightarrow \theta_D = \text{température de Debye} = \frac{h \nu_m}{k}$

où  $\nu_m$  est la "fréquence de coupure" c'est à dire la fréquence maxima du spectre de fréquences ( $\theta_D$  est une "image" de la cohésion du cristal, de sa densité)

→  $\phi(\theta_D/T)$  est la fonction de Debye. C'est une fonction universelle de  $\theta_D/T$ . Cette fonction est généralement donnée sous forme de tables (BEATTIE, 1926), mais nous avons généralement utilisé pour nos calculs, un développement rationnel de la fonction de Debye, donné par THACHER, (1960).

### Validité de l'approximation de Debye

Les hypothèses de départ limitent l'application de ce formalisme, à des corps à réseau cristallin à haute symétrie, de préférence cubique ; en particulier, cette approximation est inapplicable pour des cristaux fortement anisotropes (structure en chaîne ou en couche), car les forces de liaison y sont fortement anisotropes et, le spectre des fréquences est alors complexe (en tout cas très différent de celui d'un milieu homogène amorphe).

### 2°/ Contributions autres que celles du réseau

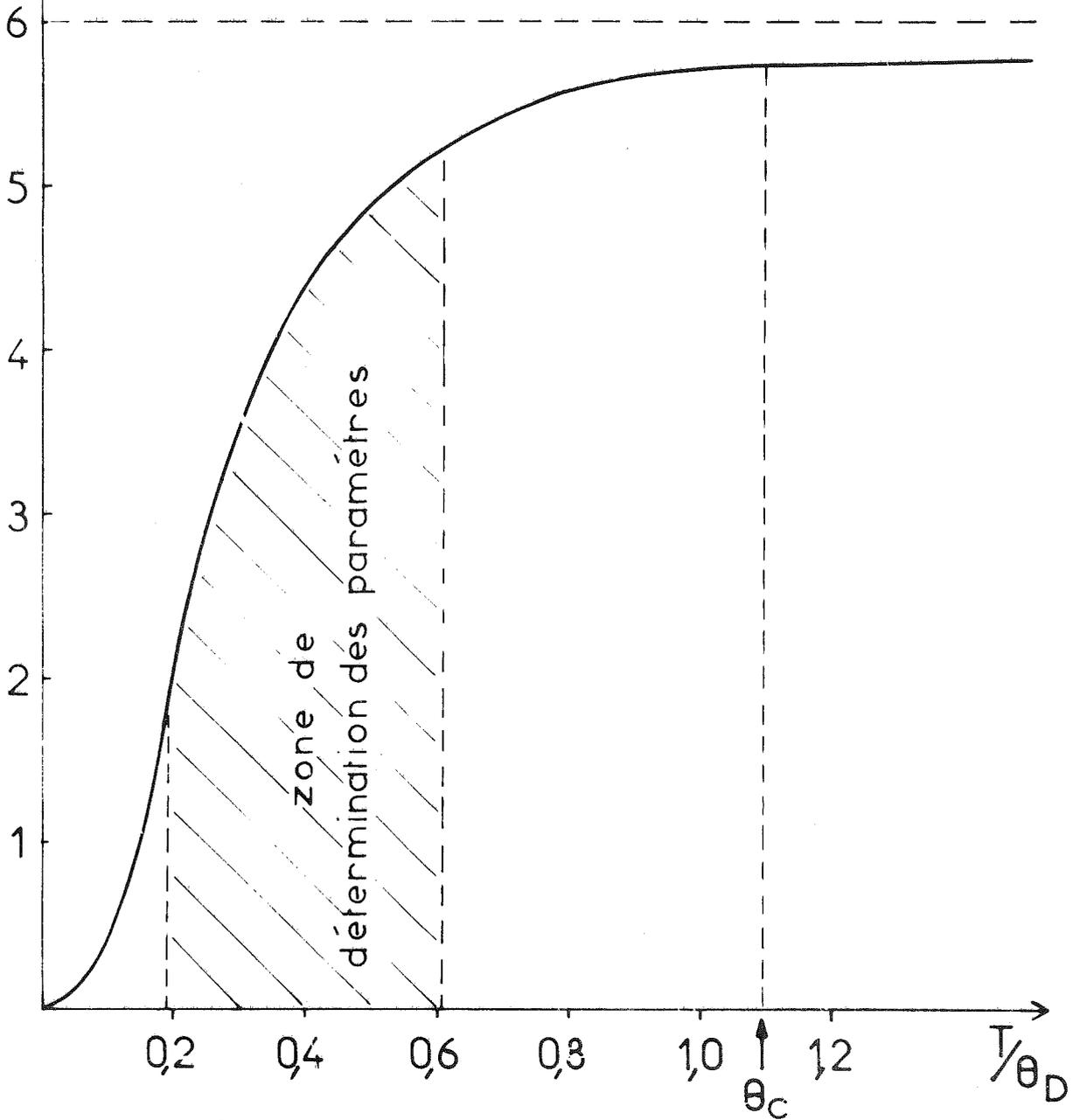
Il existe d'autres contributions aux grandeurs thermodynamiques, en particulier à la chaleur spécifique. Il convient de les évaluer et d'en tenir, éventuellement compte, dans notre cas particulier

a) les grenats sont des isolants et nous négligeons donc toute contribution électronique, due aux électrons de conduction qui se déplacent quasi librement à l'intérieur d'un métal et qui, contribuent, de ce fait, à l'énergie interne.

b) par contre, une contribution magnétique importante existe au voisinage de la température d'ordre. Cependant, le pic de chaleur spécifique correspondant à l'apparition de l'ordre magnétique est situé aux alentours de 580K, donc il est fort éloigné de la zone de température (100K - 350K), dans laquelle nous avons déterminé les paramètres. *Figure n° 64.*

$C_V$  (cal/mole.°C)

FIGURE N° 64



$\theta_c$  température de Curie  
 $\theta_b$  température de Debye

Chaleur spécifique dans l'approximation de Debye

D'autre part, les phénomènes magnétiques importants (onde de spin, interaction magnon-phonon, modification des niveaux d'énergie) sont négligeables au dessus de 100K.

### *En résumé*

---

*En nous limitant aux résultats des mesures faites entre 100K et 350K, nous admettrons que l'approximation de Debye est suffisante pour l'étude des grenats de terre rare.*

### *III - COURBES THEORIQUES*

---

En introduisant quelques approximations supplémentaires (qui ont d'ailleurs une origine empirique), il est possible d'obtenir, à partir des grandeurs thermodynamiques, définies comme précédemment, des expressions d'autres grandeurs physiques : par exemple du coefficient de dilatation  $\alpha$ .

Rappelons que le coefficient de dilatation volumique est défini, comme suit :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

et le coefficient de dilatation linéaire  $\lambda$  est tel que :

$$\alpha = 3\lambda$$

Le paramètre  $a$  (côté de la maille) est une fonction de la température :

$$a = a_0 \left[ 1 + \int_0^x \lambda(T) dt \right]$$

Or, Gruneisen a remarqué que pour bon nombre de cristaux cubiques, le rapport liant  $\alpha$  et  $C_V$  était à peu

près constant. Il a donc défini une constante  $\gamma$  (constante de Gruneisen)

$$\gamma = \frac{\alpha V}{C_V K}$$

K	compressibilité
	isotherme
V	volume

Cependant,  $\gamma$  n'est pas une constante pour toutes les températures, il prend même pour certains composés, des valeurs négatives (BLACKMANN, 1959 ; NOVIKOVA, LAVAL, 1963).

Toutefois, dans la zone de température (100 - 350K) où, comme nous l'avons vu, les phénomènes de dilatation sont dus uniquement aux vibrations du réseau, on peut admettre que  $\gamma$  est approximativement une constante dans la plupart des cas.

Ainsi, dans ces conditions :

$$a = a_0 \left[ 1 + \frac{K\gamma}{3V} \cdot \frac{9RT^4}{\theta_D^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1} \right]$$

Plus simplement :

$$a = a_0 + I_0 \cdot \frac{T^4}{\theta_D^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1}$$

$a_0$  : maille à 0K

$$I_0 = a_0 \frac{K\alpha 3R}{V}$$

$\gamma$  : coefficient de Gruneisen

K : compressibilité isotherme

V : volume

$\theta_D$  : température de Debye

Il est possible, en faisant un développement limité au 1er ordre de transformer l'expression précédente et d'exprimer  $\alpha$  en fonction de trois paramètres

$\theta_D$	température de Debye
$a_0$	maille à 0K
$I_0$	qui dépend à la fois de $a_0$ et de $\gamma$ ;

Il suffit ensuite d'ajuster les valeurs de ces trois paramètres, afin que les courbes théorique et expérimentale coïncident. Ainsi, cette méthode d'affinement, par moindres carrés, permet, à partir des valeurs expérimentales de la maille, mesurées entre 100K et 300K (c'est à dire dans la région cubique), de déterminer  $\theta_D$ ,  $a_0$  et  $I_0$ .

Un dernier test de la validité de la méthode consiste à calculer  $\theta_D$  pour différentes températures (c'est à dire en faisant des affinements successifs prenant en compte un nombre croissant de données expérimentales) et, à vérifier que  $\theta_D(T)$  est bien une constante.

#### Précision

Cette méthode nous permet d'évaluer d'une part, la température de Debye et  $I_0$  avec une précision d'environ 10%, et d'autre part la valeur de la maille  $a_0$  extrapolée à 0K avec une précision de l'ordre de  $10^{-5}$  ; c'est pourquoi, nous avons pu mettre en évidence et évaluer, de façon quantitative, des effets magnétoélastiques aussi faibles que les anomalies de dilatation, existantes dans les grenats de Tb, Dy et Ho.

#### *IV - RESULTATS*

---

Nous rassemblons ici des données numériques, déduites de l'étude précédente : les températures de Debye,

- 1 - pour tous les ferrites de T.R. (Sm à Lu) (Fig. n° 65)
- 2 - pour les grenats de Tb substitués (Cf. Chap. III)

#### *Discussion des résultats*

---

Nous constatons que :

- . les températures de Debye de tous les ferrites sont du même ordre de grandeur
- . aux incertitudes près, les températures de Debye des grenats de terbium substitués sont sensiblement égales.

Or, nous avons vu, d'après la définition même du modèle de Debye, que  $\theta_D$  ne représente pas une grandeur physique réelle, cependant, c'est une image de la cohésion du cristal. Nous avons donc vérifié que  $\theta_D$  ne variait pas plus que la température de fusion, d'un grenat à l'autre.

D'autre part, tous les grenats de Tb substitués ont même structure, des mailles très voisines et de plus, le ter et le gallium ont des poids et des encombrement voisins ; il semble donc logique que leurs température de Debye soient identiques.

FIGURE N° 65

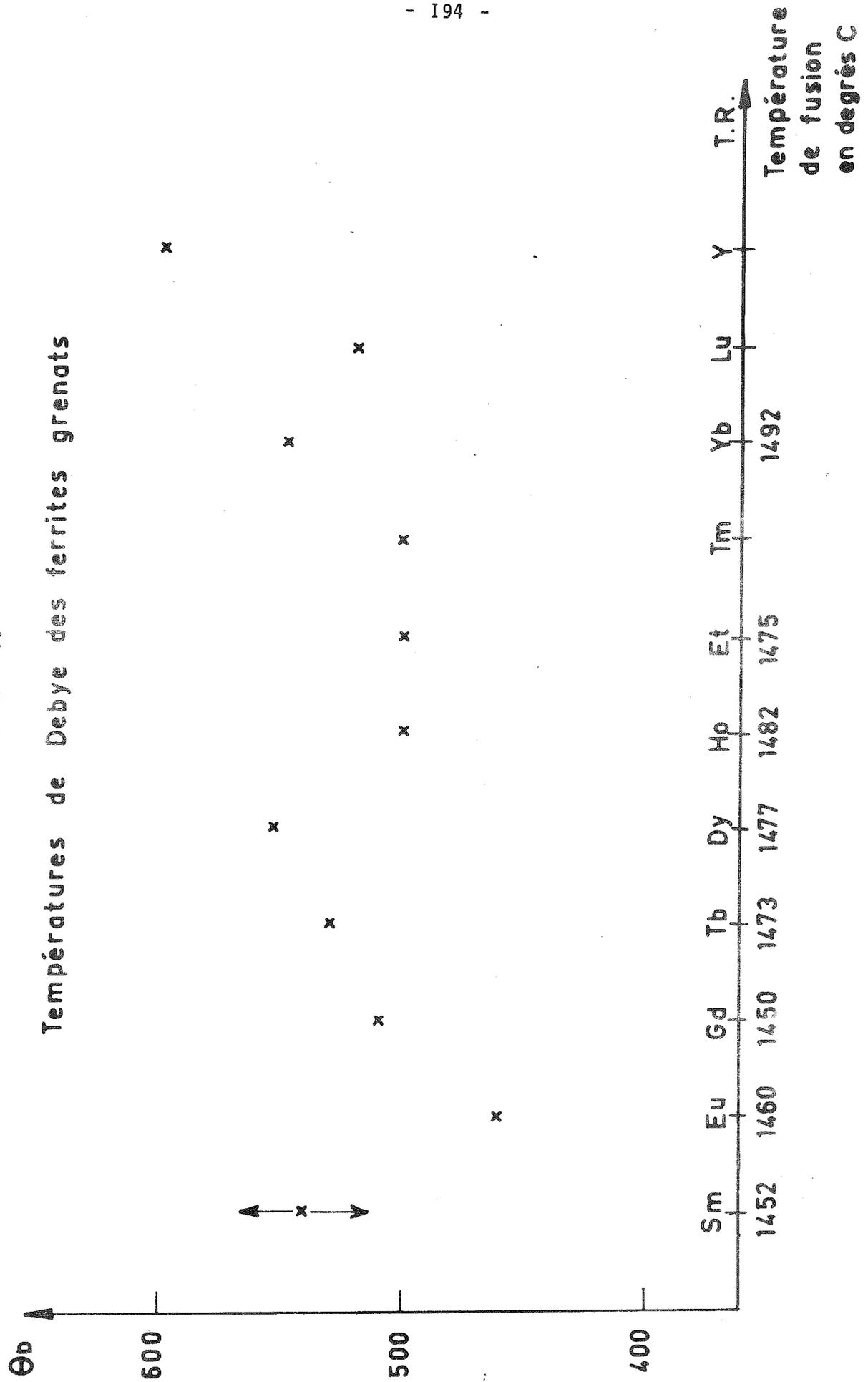


FIGURE N° 63

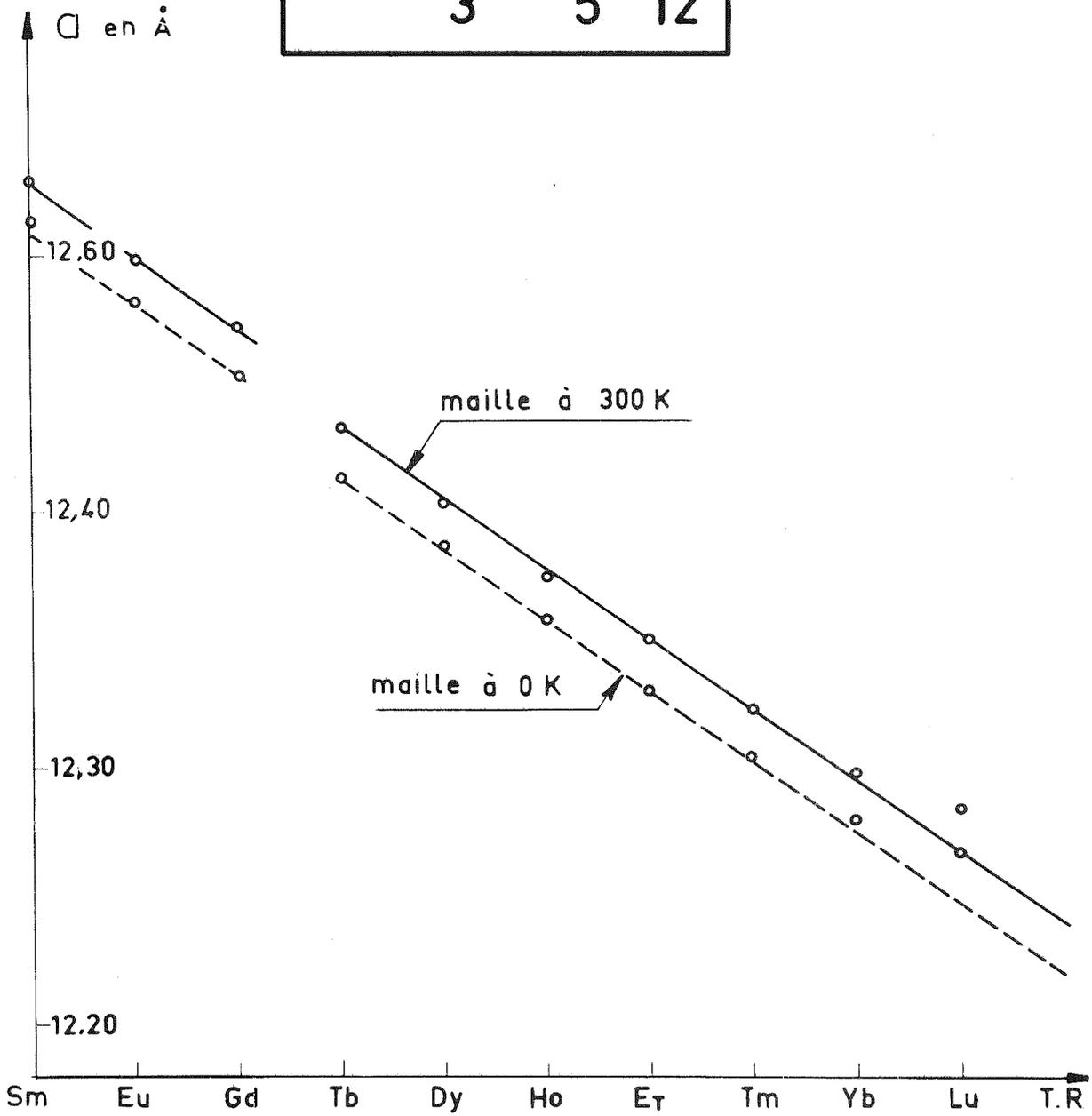
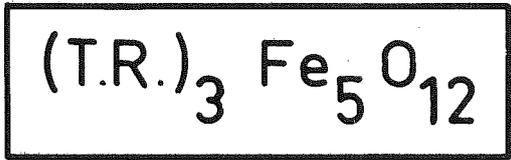


FIGURE N° 50

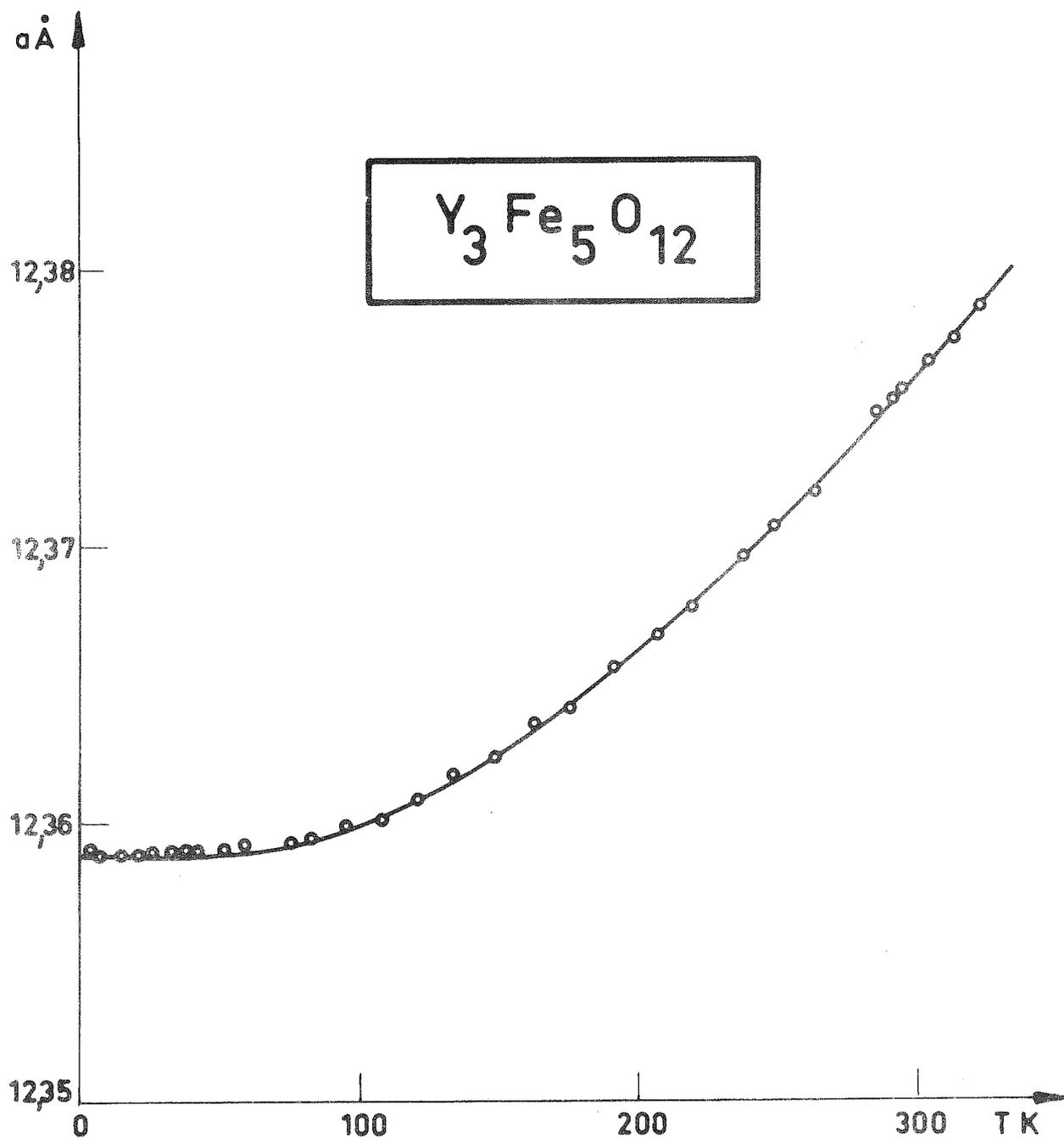


FIGURE N° 5I

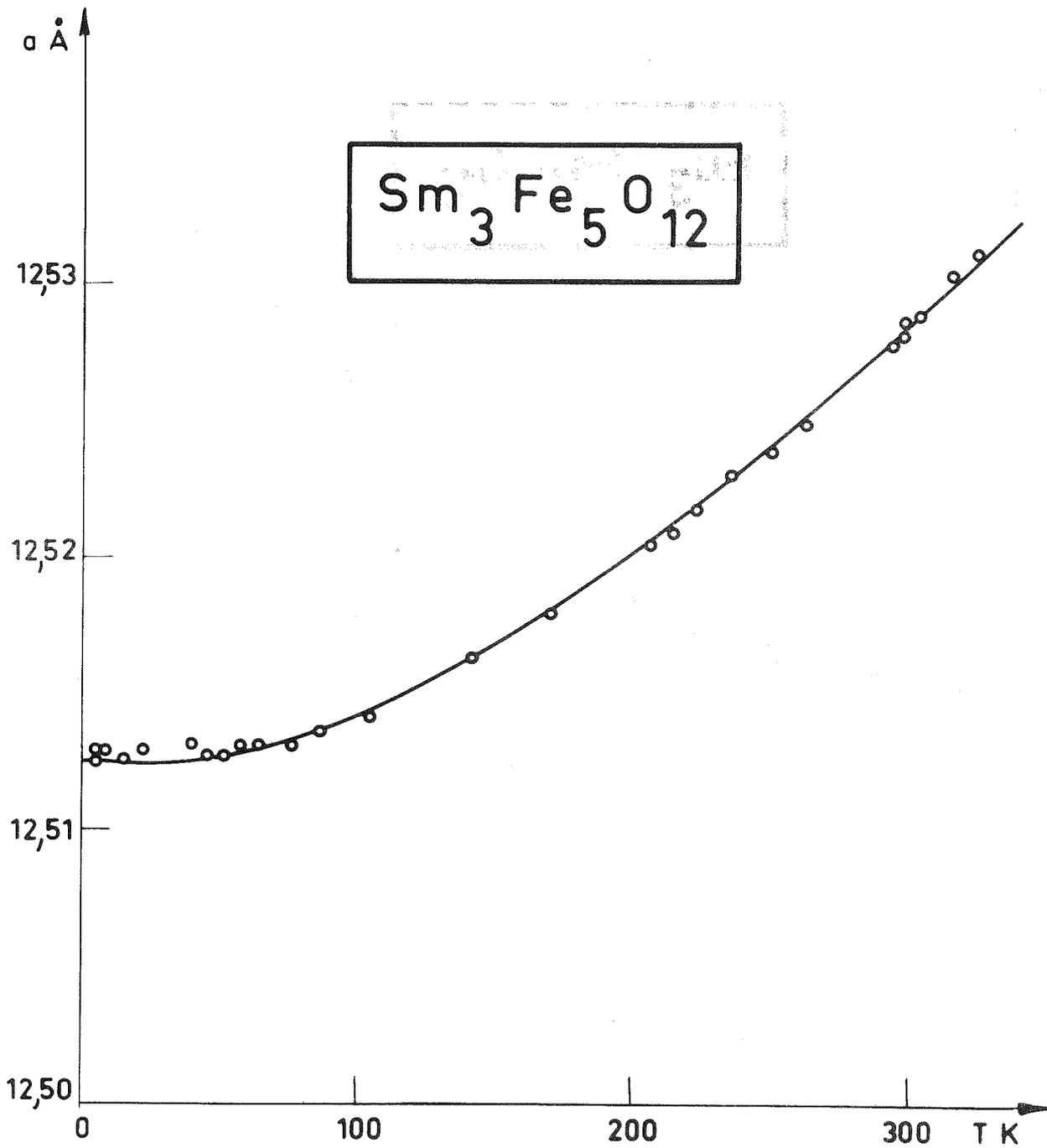


FIGURE N° 52

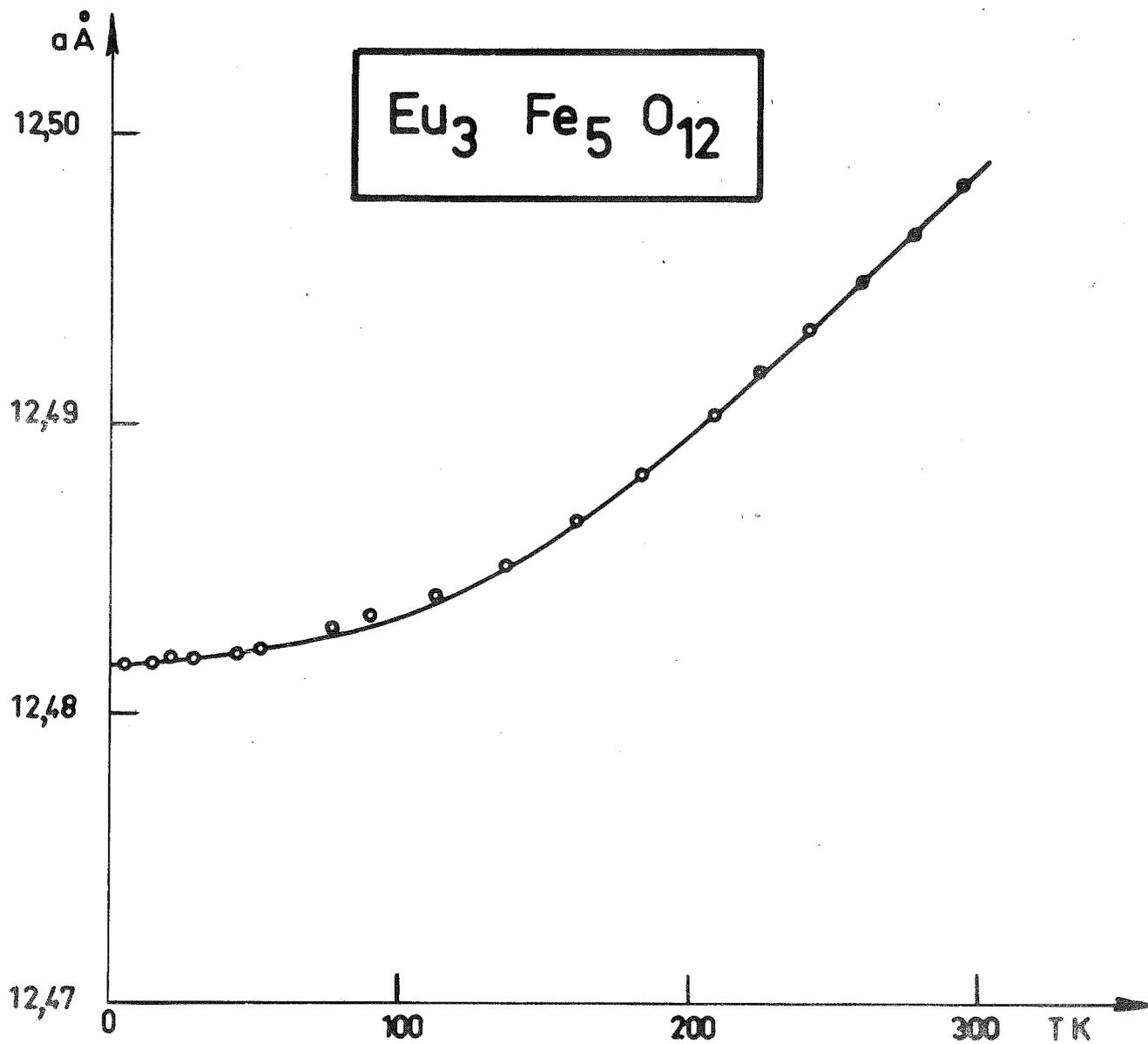


FIGURE N° 53

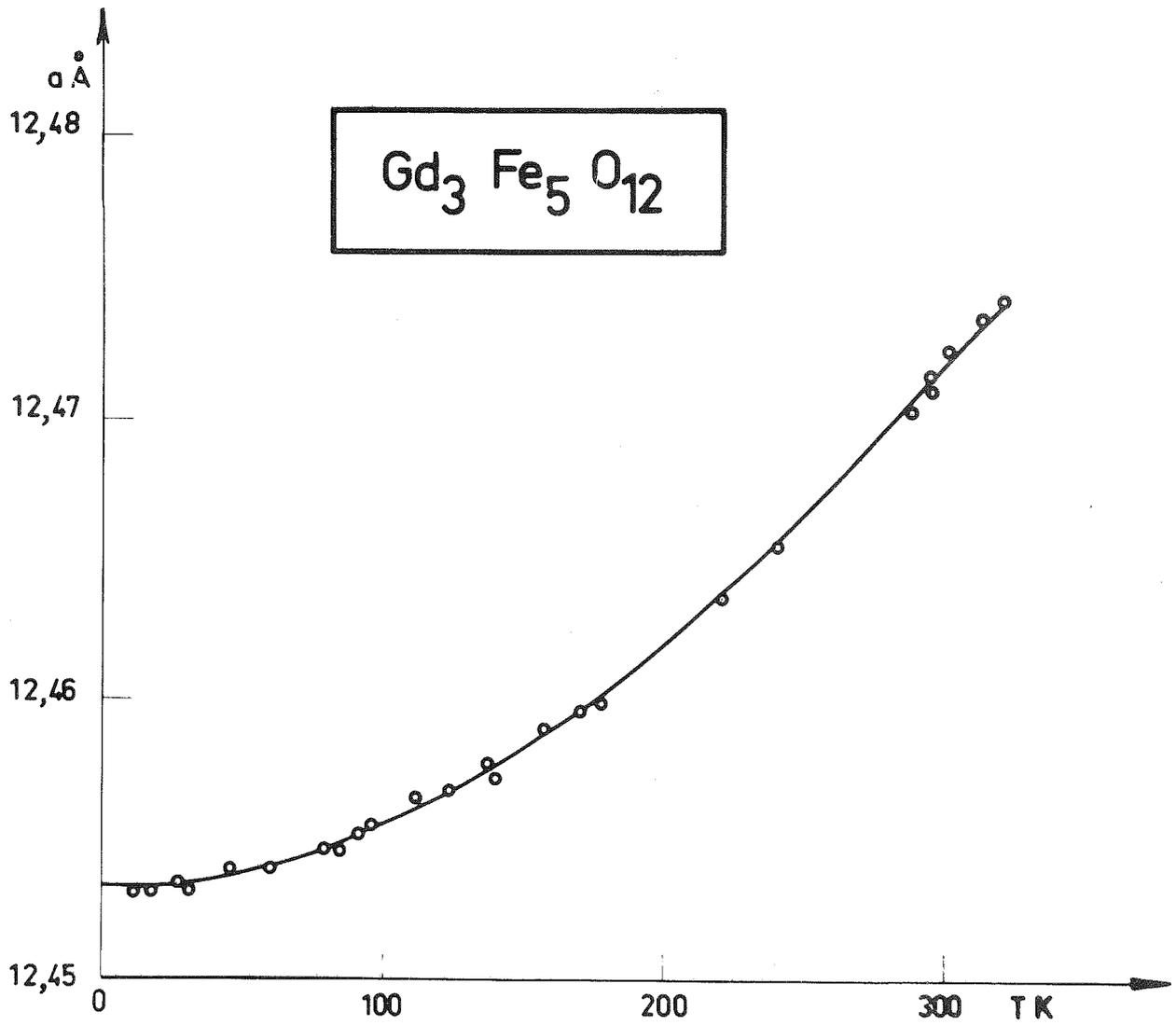
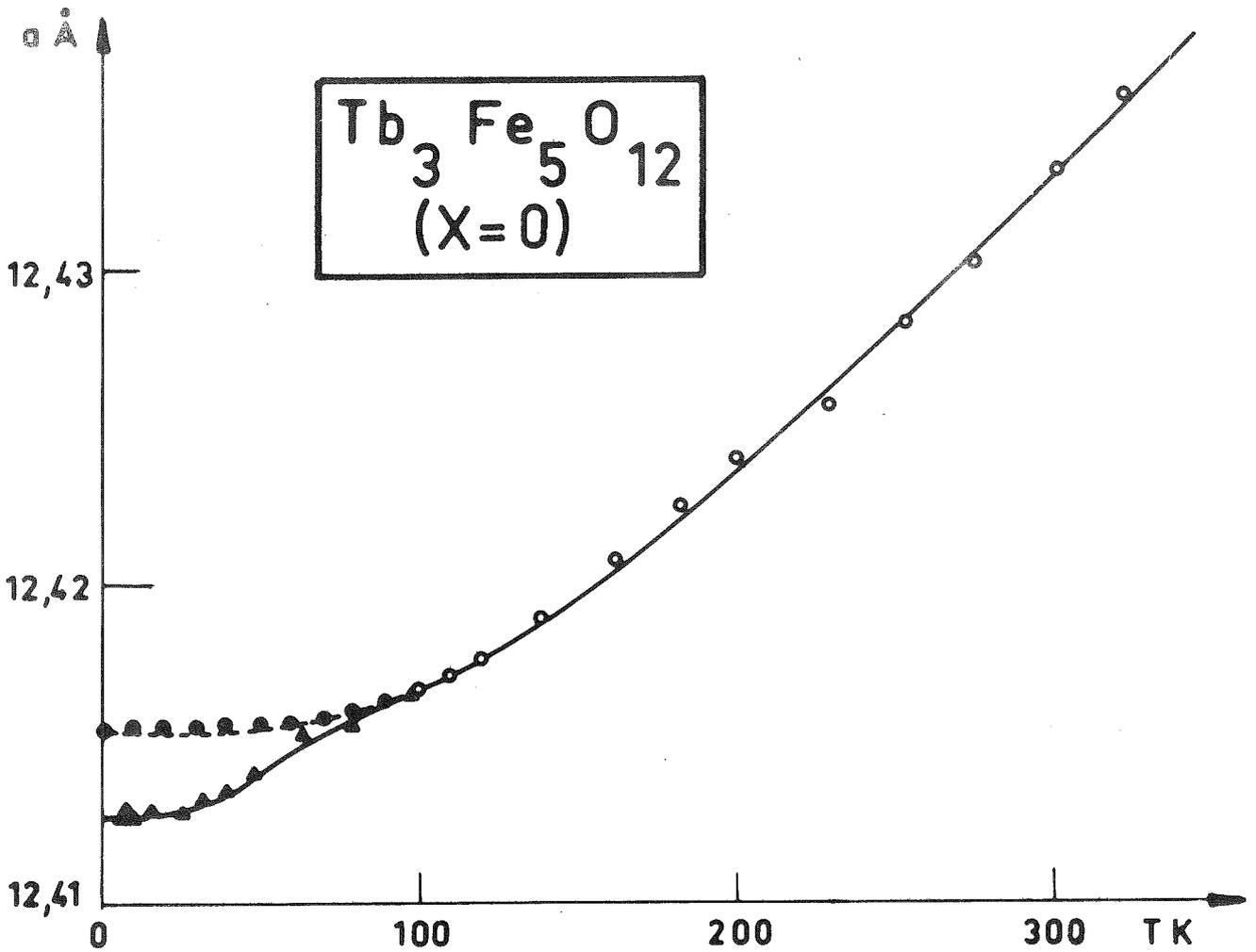
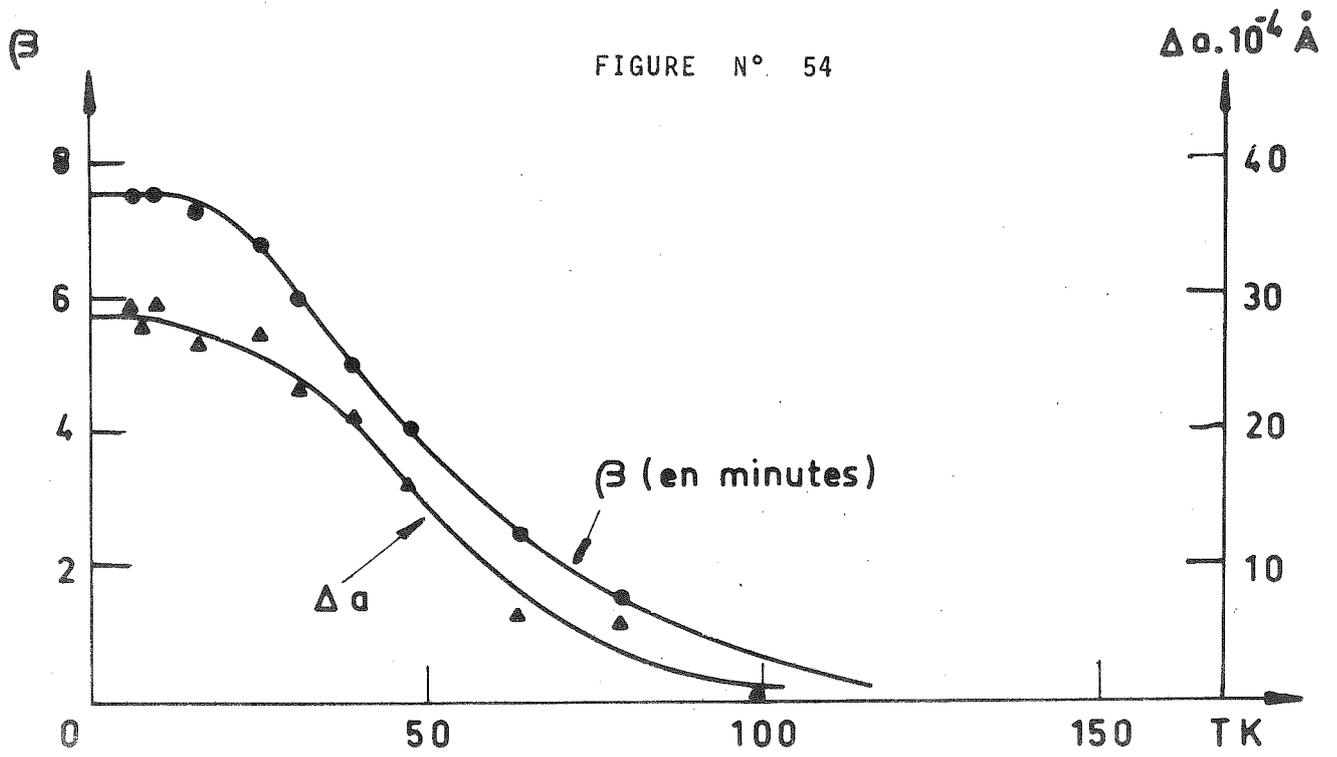


FIGURE N° 54



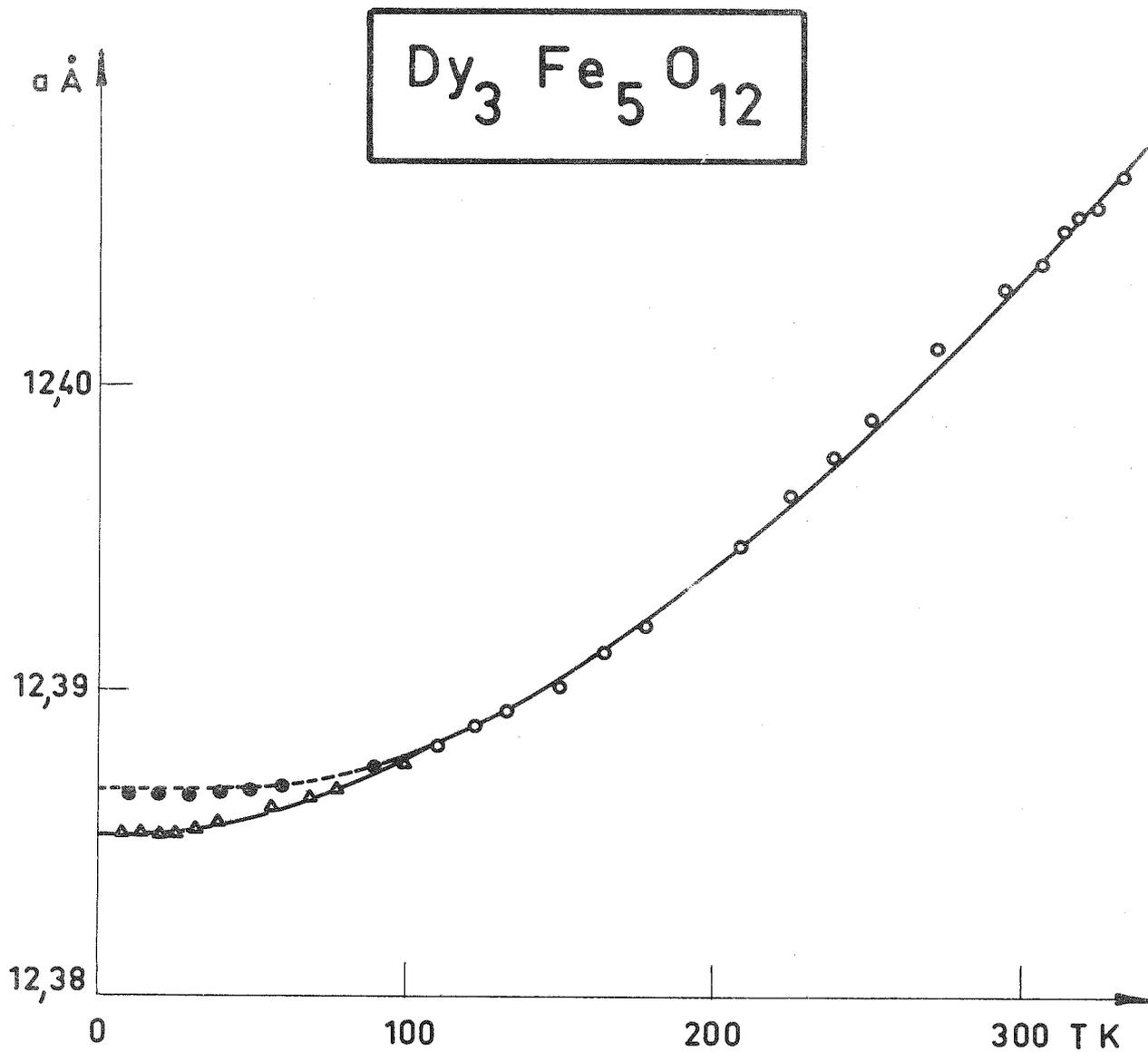
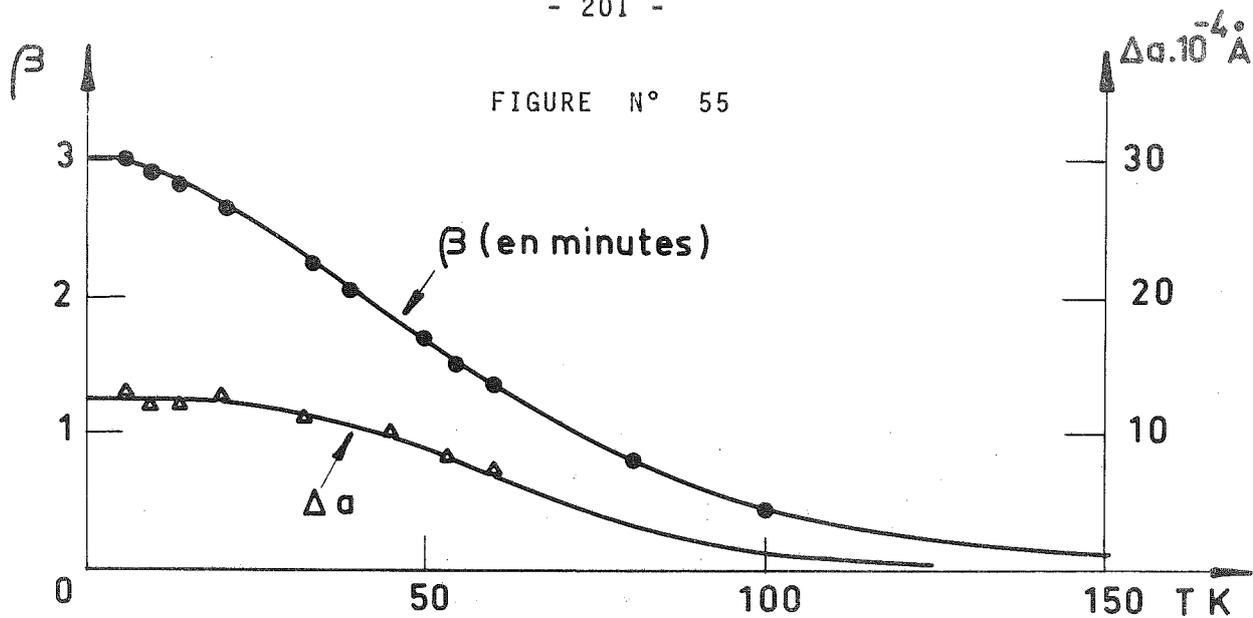


FIGURE N° 56

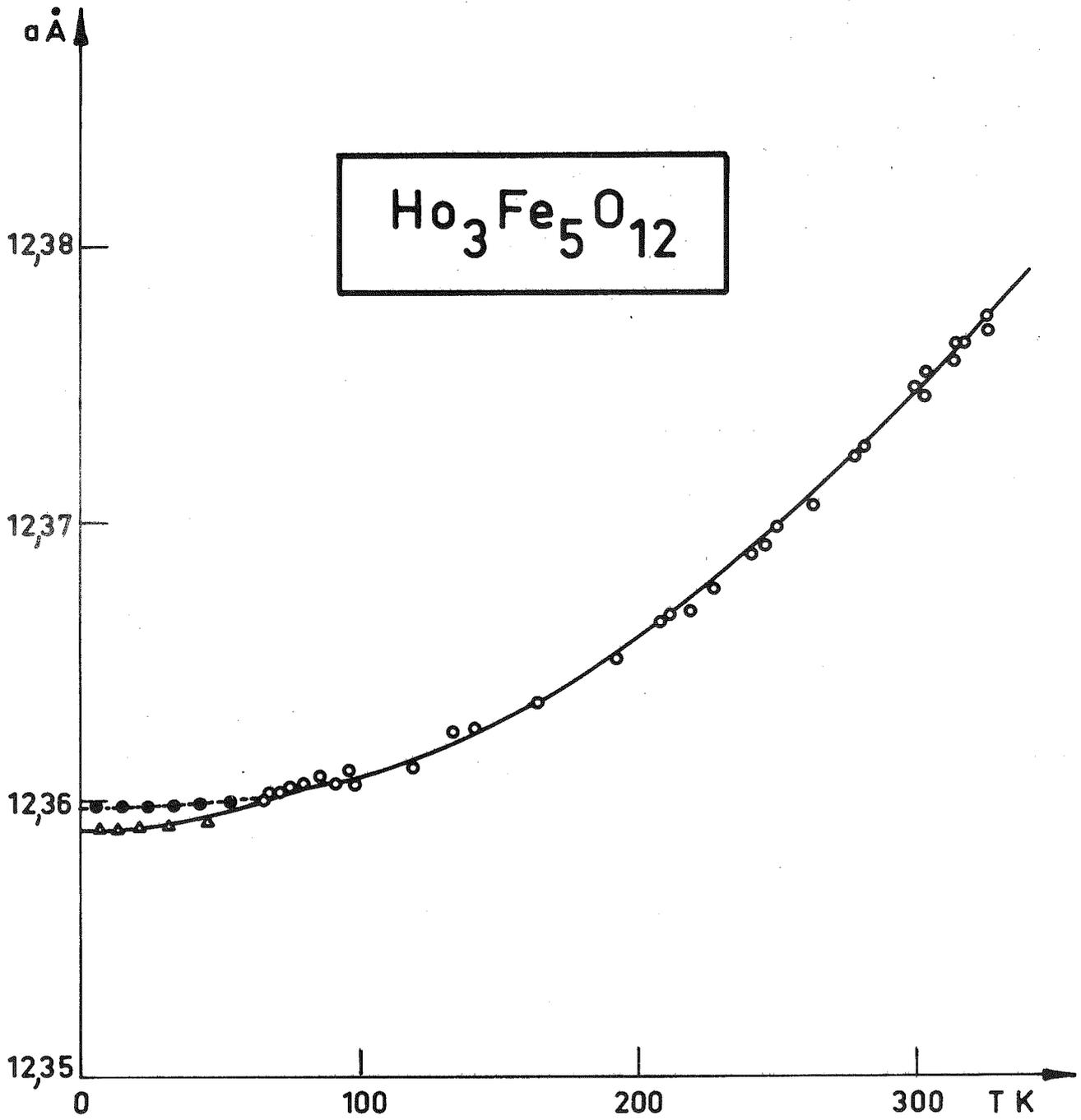


FIGURE N° 57

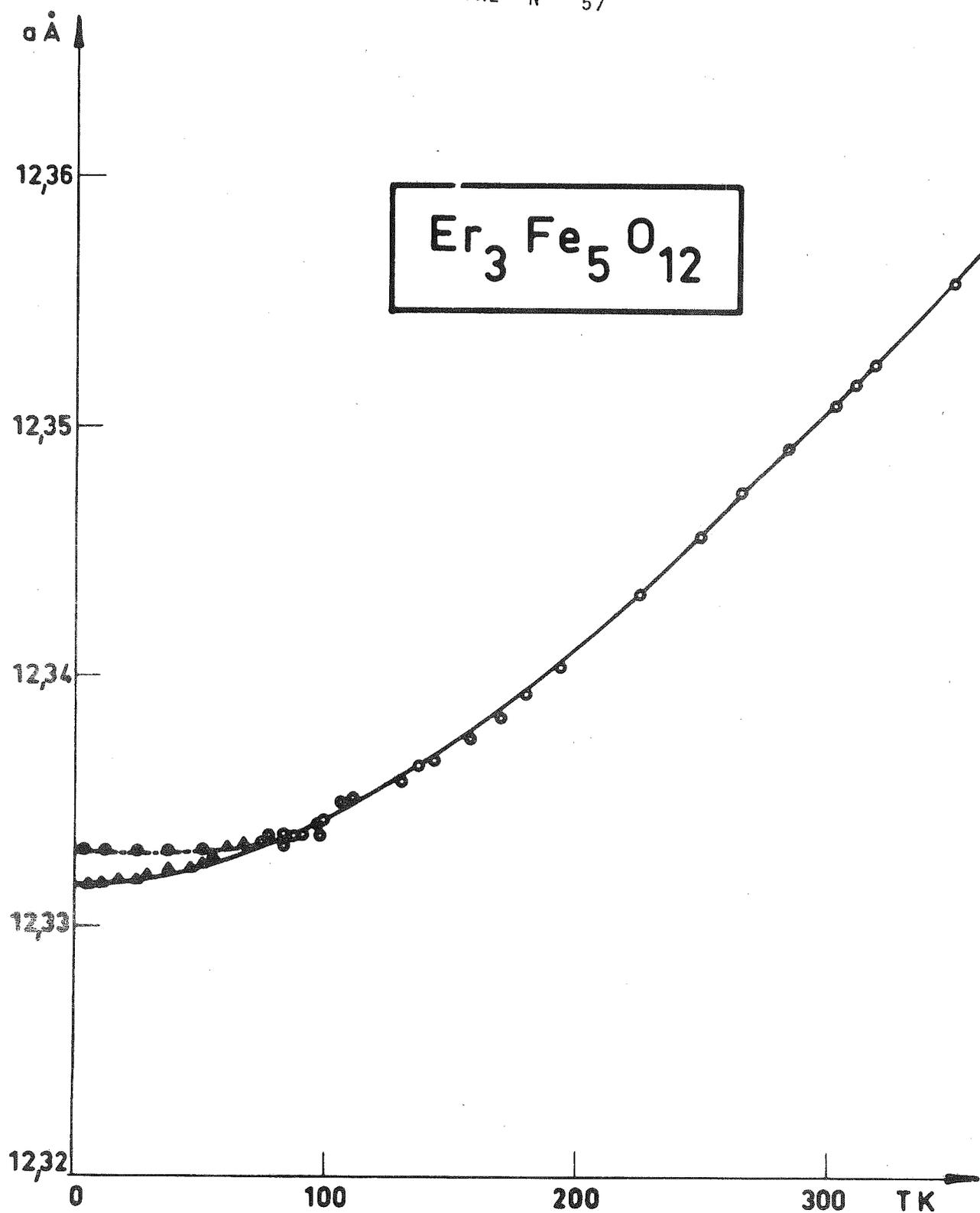


FIGURE N° 58

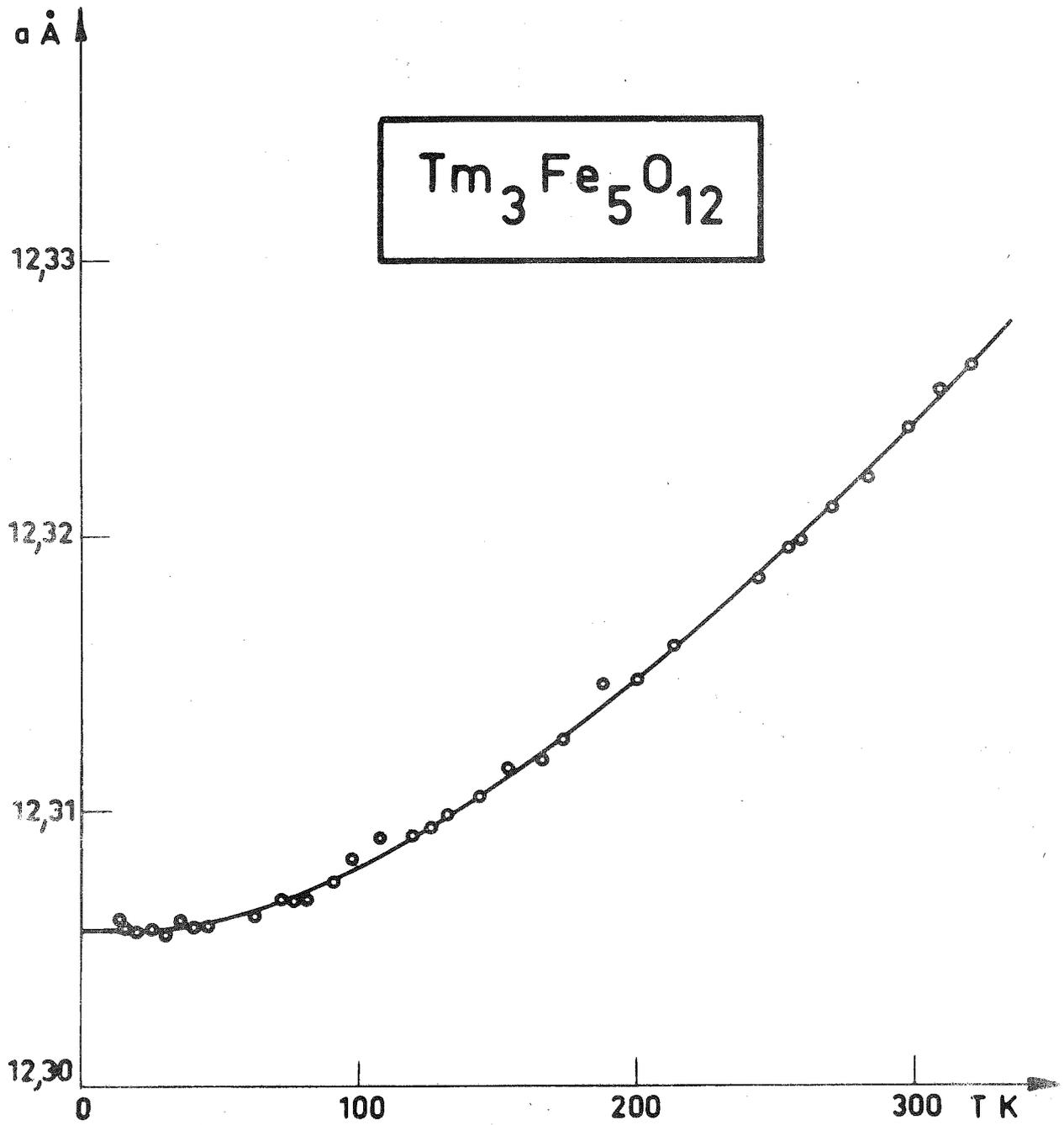


FIGURE N° 59

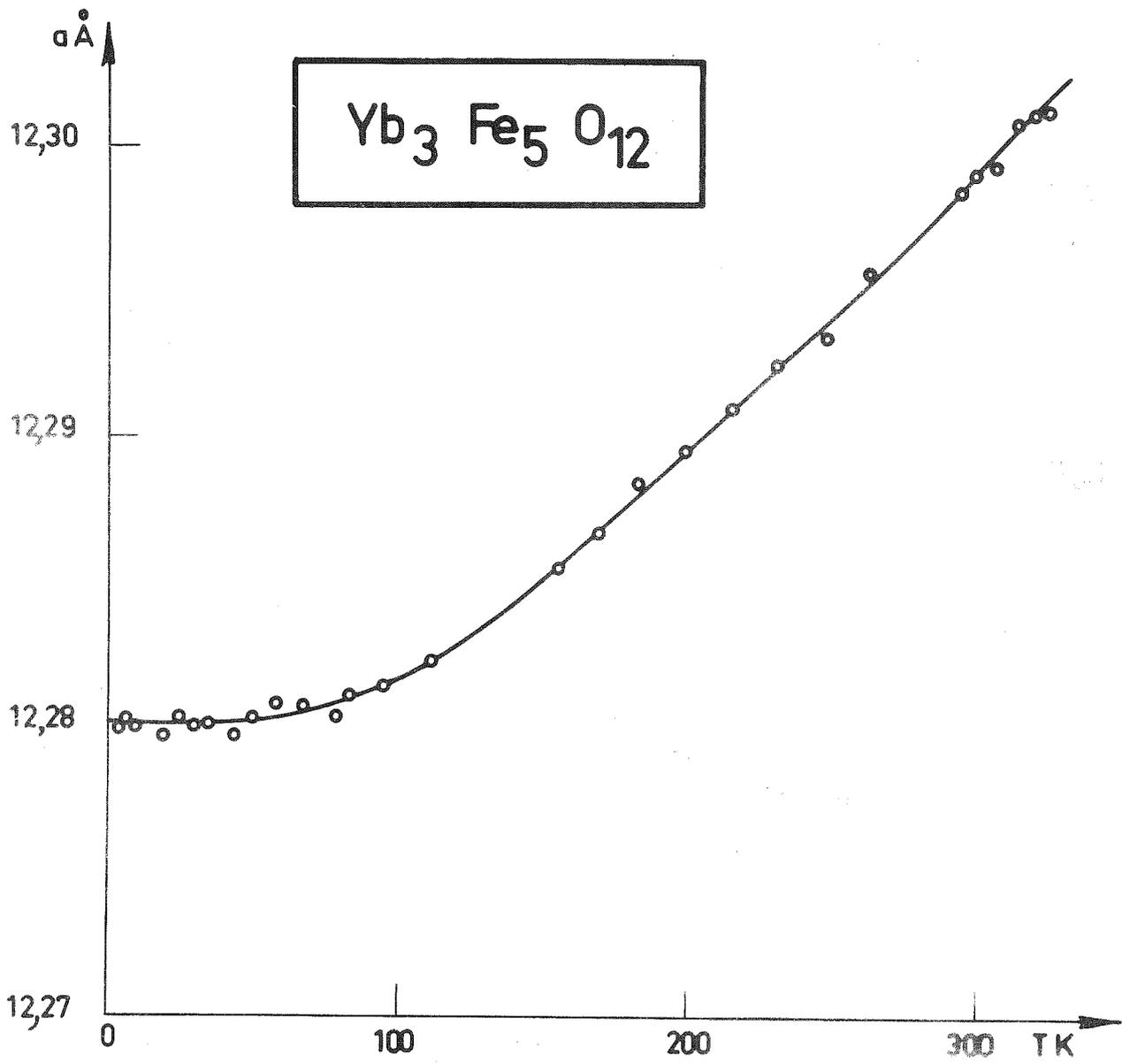


FIGURE N° 60

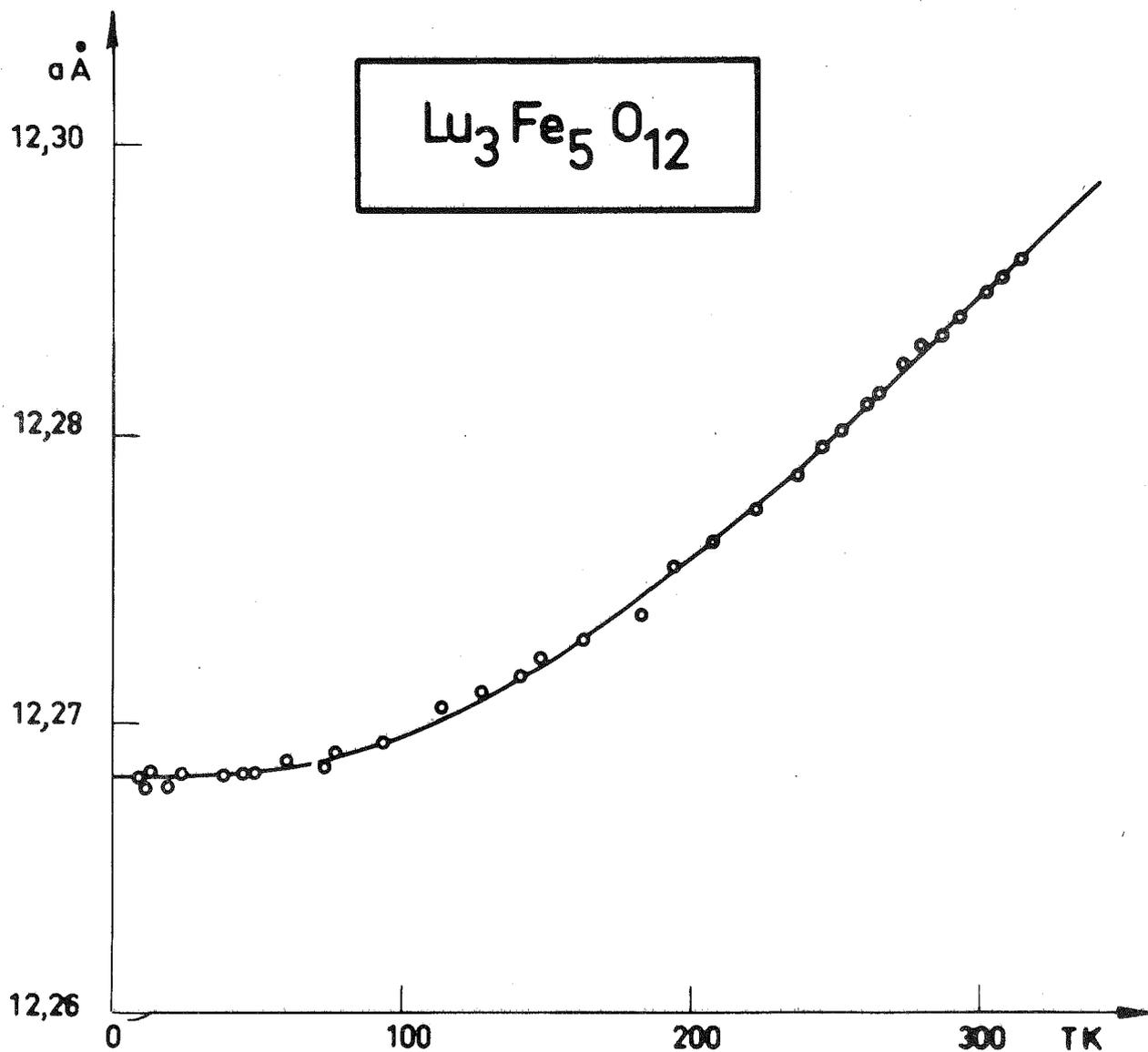


FIGURE N° 6I

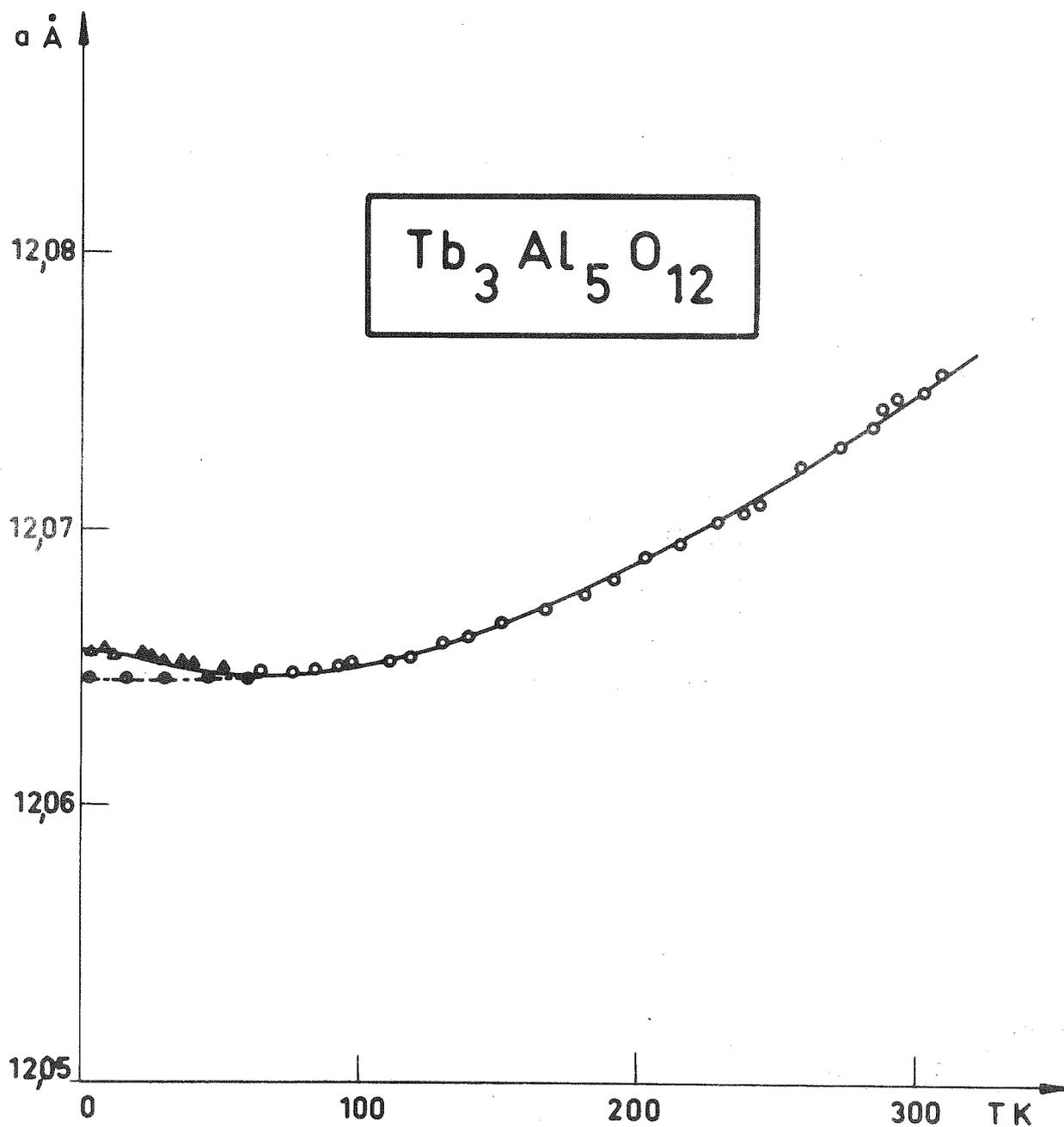


FIGURE N° 24

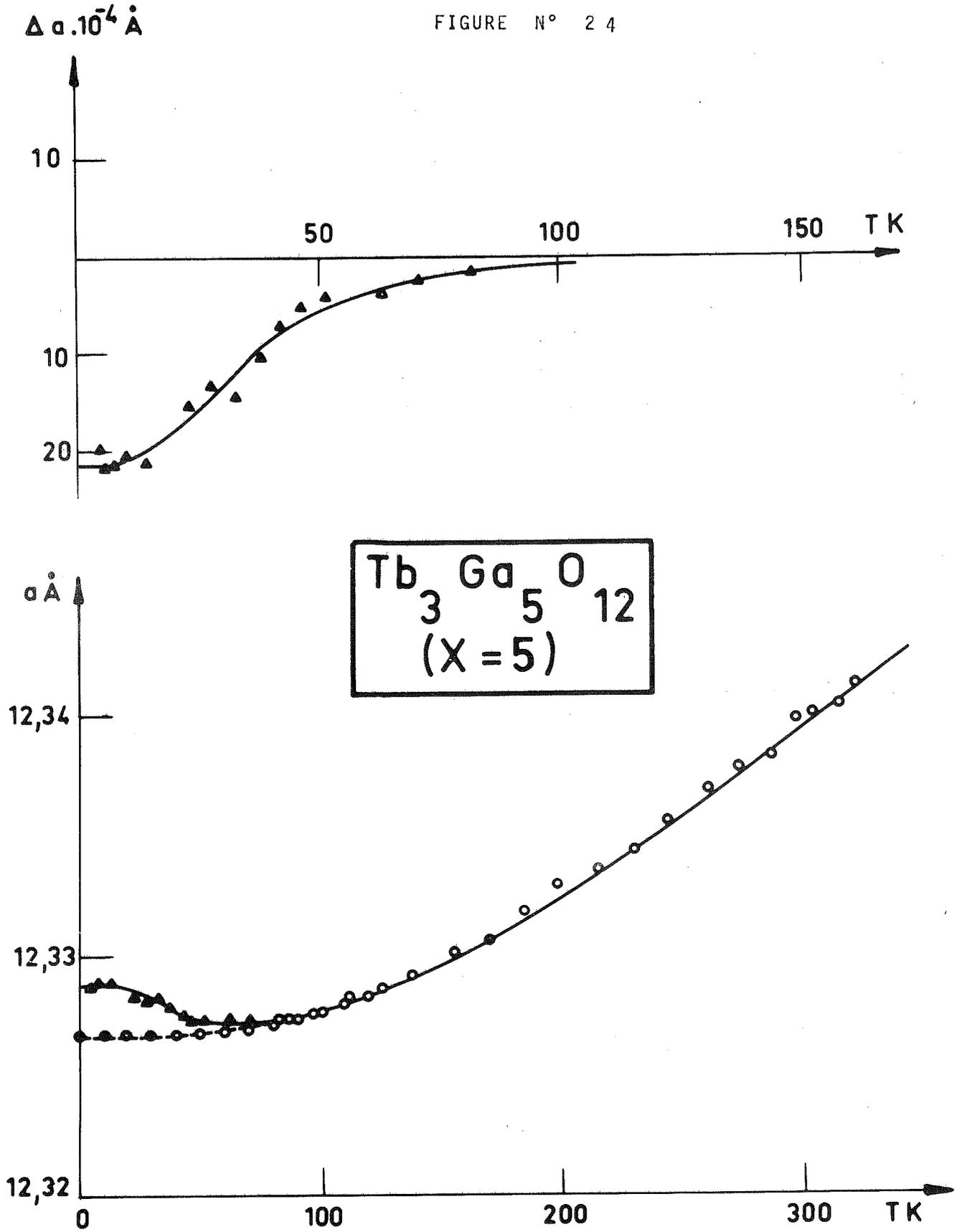
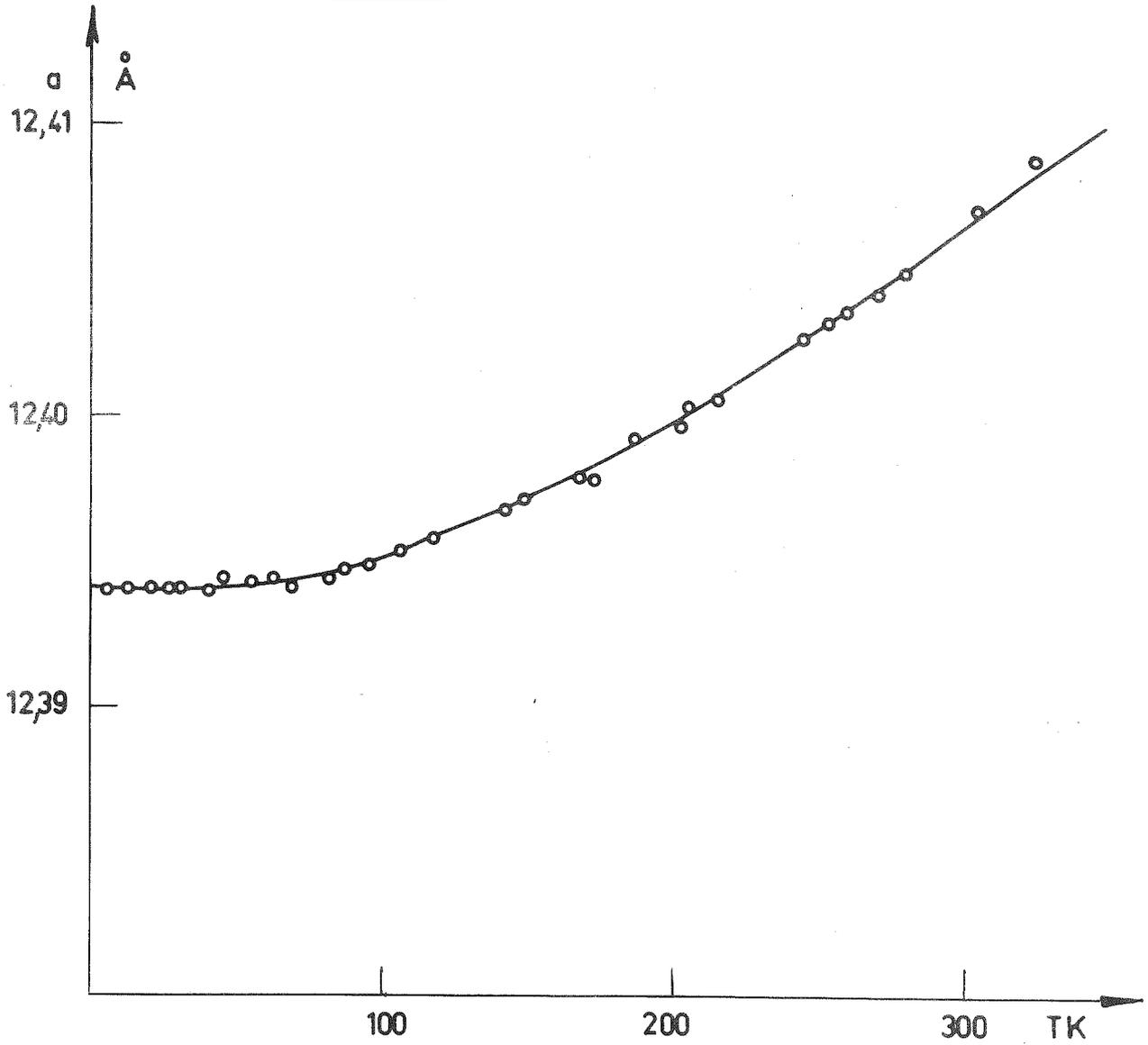
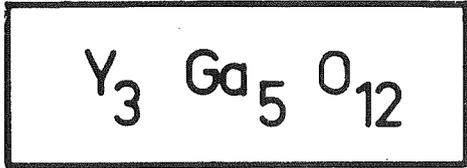


FIGURE N° 62



C O N C L U S I O N

=====

La réalisation d'un appareillage de Diffraction de Rayons X, permettant la mesure de très faibles distorsions de mailles cristallines (avec une précision de 0,10' sur les angles), en même temps que celle de variations du côté de la maille (avec une précision de  $10^{-5}$ ), entre 2,6 et 350K, nous a permis d'apporter des contributions dans les études suivantes :

I - Etude des grenats de terres rares à basse température

a) Une distorsion rhomboédrique du réseau cristallin, ainsi qu'une structure magnétique non colinéaire, apparaissent simultanément à basse température, dans les grenats de terre et de terres rares. Nous avons montré que ceux-ci sont vraisemblablement rhomboédriques dès la température de Néel : la symétrie du site de terre rare est alors monoclinique ( $C_2$ ), et non pas orthorhombique ( $D_2$ ), comme on l'admet, habituellement, dans le calcul des paramètres de champ cristallin.

b) Parmi tous les ferrites grenats, seuls ceux de terbium, de dysprosium et d'holmium, ont des propriétés magnétoélastiques (magnétostriction et anomalies de dilatation) très importantes.

Ceci s'explique de façon phénoménologique, par la présence :

- d'un très fort couplage spin-orbite,
- d'une interaction d'échange entre les ions T.R. et

certaines Fer, forte et anisotrope,  
- et, en particulier dans ces trois grenats, par la présence d'une distribution de charges dans la couche 4f, allongée le long d'un axe pour l'ion Tb, (et aplatie près d'un plan, dans les ions Dy et Ho)

En première approximation :

L'anisotropie du champ cristallin agissant sur la T.R., favorise l'apparition des phénomènes magnétoélastiques, alors que l'anisotropie de l'interaction d'échange Fe - T.R., favorise l'apparition d'arrangements de spins non colinéaires, à basse température.

c) En dessous de 45K, des anomalies de dilatations (qui correspondent à des dilatations de la maille lorsque la température décroît), ont été observées, dans tous les grenats de terbium non ordonnés magnétiquement (gallates - solutions solides de ter et de gallium aluminates). Ces anomalies sont liées au comportement de l'ion Tb dans son environnement.

Une connaissance de la forme exacte des fonctions d'onde et des positions des oxygènes du site, permettrait une meilleure interprétation.

d) Le tracé des courbes de dilatation de la plupart des grenats nous a permis de calculer les températures de Debye correspondantes.

## II - Etude de quelques transitions de phase

Dans l'étude du mécanisme des transitions de phase, la diffraction de Rayons X apporte des informations dont le rôle est, parfois déterminant. Ce fut le cas de la transition cristallographique, observée dans certains vanadates de terres rares, dont l'origine est un effet Jahn-Teller coopératif de la terre rare.

La technique utilisée est perfectible ; quelques aménagements permettront :

- d'améliorer la précision des mesures (ce qui permettra les mesures de la magnétostriction dans le grenat  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )

- de déterminer les paramètres de positions des oxygènes à basse température (ce qui apportera une information sur le champ cristallin).

R E F E R E N C E S

- 1 . ALEONARD R ; (1960) J. Phys. Chem. Sol. 15, 167
- 2 . ANDERSON E.E. (1964) Phys. Rev. 134 A, 158
- 3 . ANDERSON P.W. (1950) Phys. Rev. 79, 350
- 4 . ATZMONY V. - BAUMINGER E - EINHORN B. - HESS J. MUSTACHI A. - OFER S. (1968) J. appl. Phys. 39, 1250
- 5 . ATZMONY V. - BAUMINGER E.R. - MUSTACHI A. - NOWIK I. - OFER S. TASSA M. (1969) Phys. Rev. 179, 2,514
- 6 . ATZMONY V. - HARDY K. - WALKER J.C. -LOH E. (1971) Colloque CI suppl. 23
- 7 . BALL M. - GARTON G. - LEASK J.P. - RYAN D. - WOLF W.P. (1961) J, Appl. Phys. Suppl. 32, 3,267 S
- 8 . BASSI G. (1968) Acta Cryst. B24, 1358
- 9 . BATT A. - POST B. (1962) Acta Cryst. 15, 1268
- 10 . BEATTIE J.A. (1926) J. Math. Phys 6, 1
- 11 . BECKER P.J. - LAUGSCH J. (1971) Phys. Stat. Sol.B 44,K 109
- 12 . BELOV K.P. - SOKOLOV V.I. (1965) Soviet Physics J.E.T.P. 21,652
- 13 . BELOV K.P. - SOKOLOV V.I. (1965) Soviet Physics J.E.T.P. 48, 979
- 14 . BELOV K.P. - SOKOLOV V.I. - THAN DUC HIEN - (1969) Sov. Phys. Sol. Stat. 10,12, 2946
- 15 . BELOV K.P. - MILL B.V. - SOKOLOV V.I. - THAN DUC HIEN - (1971) Sov. Phys. Sol. Stat. 13,6, 1380
- 16 . BELOV K.P. - MILL B.V. - SOKOLOV V.I. - THAN DUC HIEN (1971) Sov. Phys. Sol. Stat. 13, 3, 721
- 17 . BERTAUT E.F. - FORRAT F. (1956) C.R. Acad. Sci. 342, 382
- 18 . BERTAUT E.F. - FORRAT F. - HERPIN A. - MERIEL P. (1956) C.R. Acad. Sci. 243, 848
- 19 . BERTAUT E.F. - Treatise of magnetism p.149. (éd. Rado Suhl)
- 20 . BERTAUT E.F. (1968) Acta Cryst. 24, 217

- 21 . BERTAUT E.F. - SAYETAT F. - TCHEOU F. - BASSI G. - GEORGES R.  
(1970) C.R. Acad. Sci. 270, 704
- 22 . BERTAUT E.F. - SAYETAT F. - TCHEOU F. (1970) Sol. Stat.  
Comm. 8, 239
- 23 . BLACKMAN M. (1959) Proc. Phys. Soc (London) 74, 17
- 24 . BLEANEY B. (1955) Proc. Phys. Soc London A 68, 937
- 25 . BIUM P. - DURIF A. (1956) Acta Cryst. 9, 829
- 26 . BOTTOM V.E. (1965) Anais da Academia Brasileira de Ciencias  
37, 407
- 27 . BOTTOM V.E. - CARVALHO R.E. (1971) Rev. Sci. Instr. 42, 2, 196
- 28 . BOUCHERLE J.X. (1972) Thèse 3ème cycle Grenoble
- 29 . BUSSING W.R. - MARTIN K.O. - LEVY H.A. (1962) Programm O.R.N.L.  
TM 305
- 30 . CALLEN E.R. - CALLEN H.B. (1960) J. Phys. Chem. Sol 16, 310
- 31 . CALLEN E.R. - CALLEN H.B. (1963) Phys. Rev. 129, 2, 578
- 32 . CALLEN E.R. - CLARK A.E. - DESAVAGE B. - COLEMAN W. - CALLEN H.B.  
(1963) Phys. Rev. 130, 5, 1735
- 33 . CALLEN E.R. - CALLEN H.B. (1965) Phys. Rev. 139, 2A, 455
- 34 . CALLEN E.R. - SHTRIKMAN (1965) Sol. Stat. Comm. 3, 5
- 35 . CALLEN E.R. (1968) J. Appl. Phys. 39, 2, 519
- 36 . CASPARI M.E. - KOICKI A. - KOICKI S. - WOOD G.T. (1964)  
Phys. Lett. 11, 195
- 37 . CLARK A.E. - STRAKNA R.E. (1961) J. Appl. Phys. 37, 1316
- 38 . CLARK A.E. - DESAVAGE B.F. - TSUYA N. - KAWAKAMI S. (1966) J. Appl.  
Phys. 37, 3, 1324
- 39 . CLARK A.E. - RHYNE J.J. - CALLEN E.R. (1968) J. Appl. Phys. 39,  
2, 573
- 40 . COHEN R.L. (1963) Phys. Lett. 5, 177
- 41 . COOKE A.H. - ELLIS C.J. - GEHRING K.A. - LEASK M.J.M. - MARTIN D.M.  
WANKLYN B.M. - WELLS M.R. - WHITE R.L. (1970) Sol. Stat. Comm.  
8, 689

- 42 . COOKE A.H. - MARTIN D.M. - WELLS M.R. (1971) Sol Stat. Comm. 9, 515
- 43 . COMSTOCK R.L. - RAYMOND J.J. (1967) J. Appl. Phys. 38, 9, 3737
- 44 . COMSTOCK R.L. - BUCHANAN R.A. - WHITE R.L. (1968) J. Appl. Phys., 39, 2, 583
- 45 . CZERLINSKI E.R. - EULER F. (1961) Rare Earth research p. 161 éd. E V Kléber
- 46 . D'AMBROGIO F. - BRÜESH P. - KALBFLEISCH (1972) Phys.Stat.Sol, 49, 117
- 47 . DIEKE G.H. (1968) Spectra and energy levels of R.E. ions in crystal (interscience)
- 48 . DILLON J.F. (1957) Phys. Rev. 105, 759
- 49 . DILLON J.F. (1958) J. of Appl. Phys. 29, 539 et 1228
- 50 . DILLON J.F. - NIELSEN J.R. - NIELSEN J.W. (1960) Phys. Rev. 120, 1, 105
- 51 . DILLON J.F. - WALKER L.R. (1961) Phys. Rev. 124, 5, 1401
- 52 . DILLON J.F. - REIMEIKA J.P. - STATON C.R. (1970) J. of Appl. Phys. 41, 11, 4613
- 53 . ELLIOT R.J. - HARLEY R.T. - HAYES W. - SMITH S.R.P. (1972) Proc. R. Soc. London A328, 217
- 54 . EULER F. - BRUCE A. (1965) Acta Cryst 19, 971
- 55 . FILLION G. Communication personnelle
- 56 . FISHER P.-HALG W. - STOLL E. - SEGMULLER A. (1965) Acta Cryst. 21, 765
- 57 . FLANDERS P.J. - PEARSON R.F.- AGE J.L. (1966) Brit. J. Appl. Phys. 17, 6, 839
- 58 . FLORESTAN J.C (1972) Rapport D.E.A. Grenoble
- 59 . FOLIN V.I. - RADO G.T. (1958) J. Appl. Phys. 29, 438
- 60 . FRUCHART D. - BERTAUT E.F. - SAYETAT F. - NASR EDDINE M. - FRUCHART R. - SENATEUR J.P. (1970) Sol. Stat. Comm. 8, 91
- 61 . GAUTIER F. - KRILL G. - LAPIERRE M.F. - ROBERT C. (1972) Sol. Stat. Comm. 11, 1201

- 62 . GELLER S. - GILLES M.A. - (1957) J. Phys. Chem. Sol. 3, 30
- 63 . GELLER S. - WILLIAMS H.J. - SHERWOOD R.C. (1964) Phys. Rev. 136A, 1650
- 64 . GELLER S. - REMEIK A J. - SHERWOOD S. - WILLIAMS H. - ESPINOSA G.  
(1965) Phys. Rev. 137A, 1034
- 65 . GELLER S. (1967) Zeit. f. Krist. 125, 1
- 66 . GILLES M.A. - GELLER S. (1959) J. Phys. Chem. Sol. 10, 187
- 67 . GRUNBERG P. - HUFNER S. - ORLICH E. - SCHMIDT J. (1969) Phys.  
Rev. 184, 285
- 68 . GRUNBERG P. - HUFNER S. - ORLICH E. - SCHMITT J. (1969) J. Appl.  
Phys. 40, 3, 1501
- 69 . GRUNEISEN E. Handbuch der Physik Ed Geiger H Scheelk 10, chap. 1
- 70 . GUINIER - Radiocristallographie p. 242
- 71 . HAMMAN J. - MANNEVILLE P. (1972) 13<sup>th</sup> Int. Cont. on Low tempera-  
ture Physico -Boulder
- 72 . HARLEY R.T. - HAYES W. - SMITH S.R.P. (1971) Sol. Stat. Comm. 9, 515
- 73 . HARRIS B. - MEYER H. (1962) Phys. Rev. 127, 101
- 74 . HARRIS B. (1963) Phys. Rev. 132, 2398
- 75 . HARRISON F.W. - THOMSON J.F.A. - LANG G.K. (1965) J. Appl. Phys.  
36, 1014
- 76 . HENDERSON A.J. - ONN D.J. - MEYER H. - REMEIK A J.P. (1969)  
J. Phys. Rev. 185, 1218
- 77 . HERPIN A. - MERIEL P. - KOEHLER W.C. (1960) C.R. Acad. Sci.  
251, 1359
- 78 . HERPIN A. - BOUCHER B. - MERIEL P. - PLUMIER R. (1964)  
Colloque de l'association française de cristallographie  
Bulletin de la Société scientifique de Bretagne 39, 59
- 79 . HUBER D.L. (1965) J. Appl. Phys. 36, 3, 1005
- 80 . HUTCHINGS M.T. - WINDSON C.C. - WOLF W.P. (1966)  
Phys. Rev. 148, 1, 444
- 81 . IIDA S. (1963) Phys. Lett. 6, 2, 165
- 82 . IIDA S. (1967) Phys. Soc. Japan 22, 5, 1201
- 83 . JUDD B.R. (1963) Proc. Phys. Soc. 82, 874

- 84 . KONINGSTEIN J.A. (1964) Phys. Rev. 136, 3A, 717
- 85 . KITTEL C. (1960) Phys. Rev. 117, 3, 681
- 86 . KIRYUKHIN V.P. - SOKOLOV V.I. (1967) Sov. Phys. J.E.T.P. 24,2,287
- 87 . LANDAU (1937) Phys. Z. Sov. 11,545
- 88 . LE DANG KOI (1961) Thèse 3ème cycle - Grenoble
- 89 . LAVAL J. (1963) C R Acad. Sci. 256, 2495
- 90 . LEVY P.M. (1964) Phys. Rev. 135, A, 155
- 91 . LEVY P.M. (1966) J. Appl. Phys. 37, 1314
- 92 . LISTER J.D. - BENEDEK G.B. (1966) J. Appl. Phys. 37, 1320
- 93 . MERIEL P. C.R. Acad Sci (1960) 249, 723
- 94 . MYERS S.M. - REMEIKI J.P. - MEYER H. (1968) Phys. Rev. 170, 520
- 95 . NASR-EDDINE M. (1969) Thèse 3ème cycle -Grenoble
- 96 . NASR-EDDINE M. - SAYETAT F. - BERTAUT E.F. (1969) C.R. Acad Sci 289, 574
- 97 . NEEL L.(1948) Ann. Phys. 12 III, 138
- 98 . NEEL L. (1950) C.R. Acad. Sci. 230, 190
- 99 . NEEL L. (1954) C.R. Acad. Sci. 239, 8
- 100 . NEEL L. (1954) J. de Phys. 225
- 101 . NEEL L. - PAUTHENET R. - DREYFUS B. (1964) Progress in low temperature Physics 4
- 102 . NELDER J.A. - MEAD R. (1965) The Computer Journal 8, 308
- 103 . NERONOVA N.N. - BELOV N.V. (1959) Kristallographia 807
- 104 . NEWMAN D.J. - Theory of Lanthanide crystal fields
- 105 . NILSEN W.G. - COMSTOCK R.L. - WALKER R.L. (1965) Phys. Rev. 139, A 472
- 106 . NOVIKOVA S.I. (Willardson and Beer) Tome II - Chap. 2
- 107 . NOWIK I. - OFER S. (1967) Phys. Rev. 153, 152 409
- 108 . ORLICH E. - HUFNER S. (1969) J. Appl. Phys. 40, 1503, 1089
- 109 . ORLICH E. - HUFNER S. (1970) Z. Phys. 232, 418

- 110 . PAUTHENET R. (1952) ANN, Phys. 7, 710
- 111 . PAUTHENET R. (1957) Thèse d'état - Grenoble
- 112 . PAUTHENET R. (1958) Ann Phys. Paris 3, 424
- 113 . PAUTHENET R. (1959) J. Phys. Rad. 20, 388
- 114 . PEARSON R.F. (1962) J. Appl. Phys. Suppl. Vol. 33, 3, 1236
- 115 . PETTROF J.P. - MATHIOT A. (1974) Material Research Bulletin  
(à paraître)
- 116 . PICKART S.J. - HALPERIN H.A. - CLARK A.E. (1970) J. Appl. Phys.  
41, 3, 1192
- 117 . PHILIPS T.G. - WHITE R.L. (1967) Phys. Rev. 160, 2, 316
- 118 . PLUMIER R. (1971) SOL. Stat. Comm. 9, 1723
- 119 . PLUMIER R. (1972) Sol. Stat. Comm. 10, 5
- 120 . SAYETAT F. (1972) Congrès C.G.R. : méthodes analytiques (Toulouse)
- 121 . SAYETAT F. - BOUCHERLE J.X. - BELAKOVSKY M. - KALLEL A. -  
TCHEOU F. - FUESS H. (1971) Phys Lett. 34A, 7, 361
- 122 . SAYETAT F. (1972) Sol, Stat. Comm. 10, 879
- 123 . SAYETAT F. - TCHEOU F. - BOUCHERLE J.X. - FUESS H. (1973)  
Congrès international de magnétisme Moscou
- 124 . SHANNON R.D. - PREWITT C.T. (1969) Acta Cryst. B 25, 925
- 125 . SHANNON R.D. - PREWITT C.T. (1970) Acta Cryst. B26 1046
- 126 . SIVARDIERE J. - TCHEOU F. (1971) Sol. Stat. Comm. 9, 877
- 127 . SLACK G.A. - OLIVER D.W. (1971) Phys. Rev. 4B, 592
- 128 . SOKOLOV V.I. - THAN DUC HIEN (1967) Sov. Phys. J.E.T.P.  
25, 6, 986
- 129 . STEEVER R.L. - URIANO G.A. (1965) Phys. Rev. 139A 305
- 130 . TAYLOR K.N.R. - DARKY M.I. - Physics of Rare Earth Solids  
(Chapman and Hall)
- 131 . TCHEOU F. BERTAUT E.F. - SAYETAT F. - DELAPALME A. - FUESS R. (1969)  
Congrès des Terres Rares - Grenoble

- 132 . TCHEOU F. - BERTAUT E.F. - FUESS H. (1970) Sol. Stat. Comm. 8, 1745
- 133 . TCHEOU F. (1972) Thèse d'état - Grenoble
- 134 . TSUYA N. - CLARK A.E. - BOZORTH R.M. Proceeding of the international Cont, of Magn. (Institute of Physics and the physical Society) p. 250 - (1965)
- 135 . THACHER A.C. (1960) J. Chem. Phys. 32, 2, 638
- 136 . THOMAS J. (1962) - Thèse - Grenoble
- 137 . TISZA L. (1957) Phase transtormations in solids I
- 138 . VAN VLECK J.H. (1962) J. Phys. Soc Jap. 17 SUPPL. B . 1, 352
- 139 . VAN VLECK J.H. (1966) J. Phys. Chem. Sol. 27, 1047
- 140 . VEYSSIE (1964) Thèse d'état - Grenoble
- 141 . WALKER L.R. (1962) J. Appl. Phys. Suppl 33, 3, 1243
- 142 . WEIDERBORNER J.E. (1961) Acta Cryst. 14, 1051
- 143 . WHITE R.L. - ANDELIN P.J. (1959) Phys Rev. 115, 1435
- 144 . WICKERSHEIM K.A. - WHITE R.L. (1960) Phys. Lett. 4, 123
- 145 . WICKERSHEIM K.A. (1961) Phys. Rev. 122, 5, 1376
- 146 . WICKERSHEIM K.A. - WHITE R.L. (1962) Phys. Rev. 8, 12, 483
- 147 . WILL C. - SCHAFFER (1971) J. phys. C. Sol. Stat. Phys. 4, 811
- 148 . WOLF W.P. (1959) Proc. Phys. Soc. 76, 665
- 149 . WOLF W.P. - VAN VLECK J.H. (1960) Phys. Rev. 118, 6, 1490
- 150 . WOLF W.P. - BALL M. - HUTCHINGS M.T. - LEASK M.J.M. - WYATT A.F.G. (1962) J; Phys. Soc. Jap. 17, suppl. B1, 443
- 151 . WOLF W.P. (1964) Proc. Int. Cont. on Magnetism Nottingham
- 152 . WOJOTWICZ (1962) J. Appl. Phys. 33, 1257

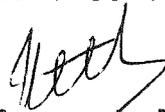


Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse



**Professeur L. NÉEL**  
MEMBRE DE L'INSTITUT  
DIRECTEUR DU LABORATOIRE  
DE MAGNÉTISME

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Institut  
National Polytechnique



Le Président de l'Université  
Scientifique et Médicale

