



HAL
open science

Contribution à l'étude expérimentale et théorique des transitions de réorientation de spin dans les ferrites grenats de terres rares et d'yttrium

Abdesselam Bouguerra

► **To cite this version:**

Abdesselam Bouguerra. Contribution à l'étude expérimentale et théorique des transitions de réorientation de spin dans les ferrites grenats de terres rares et d'yttrium. Matière Condensée [cond-mat]. Université Badji Mokhtar - Annaba, 2006. Français. NNT: . tel-00105517

HAL Id: tel-00105517

<https://theses.hal.science/tel-00105517>

Submitted on 11 Oct 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

BADJI MOKHTAR - ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA جامعة باجي مختار - عنابة



JUIN 2006

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Contribution à l'étude expérimentale et théorique des
transitions de réorientation de spin dans les ferrites
grenats de terres rares et d'yttrium

OPTION : MATIÈRE ET RAYONNEMENT

Par

Bouguerra Abdesselam

Directeurs de thèse : *Khène Samir* Prof. Univ. Annaba
Fillion Gérard C.R. LLN, CNRS,
Grenoble, France

Devant le Jury

Président : *Alleg Safia* Prof. Univ. Annaba
Examineurs : *Layadi Abdelhamid* Prof. Univ. Sétif
Halimi Rachid Prof. Univ. Constantine

Ce document a été entièrement composé, sous le système d'exploitation Windows^{XP}, grâce à L^AT_EX 2_ε et la famille de polices computer modern (CM) avec les extensions AMSFonts, AMSMath et AMSSymb.

**Thèse effectuée
au
Laboratoire de Magnétisme Louis Néel du CNRS - Grenoble
(Bourse Franco - Algérienne, BFA # 2002652)**



LABORATOIRE LOUIS NEEL

Associé à l'Université Joseph Fourier et à
l'Institut National Polytechnique de
Grenoble



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Abstract

This work is an experimental and theoretical study of the spin-reorientational transitions (SRT) in the yttrium diluted rare earth iron garnets $R_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$. The aim is to settle that crystalline field effects (CEF), when treated properly without the usual approximations, are able to account very closely for all these magnetic transitions.

Holmium is one of the most suitable rare earth for this study and we therefore began to determine experimentally the phase diagrams of $Ho_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ single crystals for $x = 0.24$ and $x = 0.43$; This has been achieved by magnetisation measurements under high static magnetic fields (23 T) applied along the three main symmetry axes of the cubic crystals : $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$.

By using Scilab, all the theoretical models based on the effective spin hamiltonian approximation (ESH) especially the Ising model, widely used up to now, have been reviewed and tested. For this purpose, we built a free energy calculation for all the possible magnetic structure of the six inequivalent rare earth sites. The results show that this type of approximation is unable to quantitatively account for the observed transitions.

Therefore, in our calculation, we have replaced for each of the six sites, the analytical formulae of the ESH model by a direct numerical diagonalisation of the total hamiltonian. This later is obtained by adding the CEF hamiltonian, settled with the Racah irreducible tensorial operators technique, to the Zeeman part. As previously, the R-Fe interactions are treated as an effective field, the R-R interactions and the iron anisotropy being neglected.

Fortunately, we can use a set of nine CEF parameters which have been determined without fit by interpolation from available spectroscopic data on isomorphous gallium garnets. Despite of much longer computing times, the results show an excellent agreement with the experimental data.

We carefully prepared powders of various concentrations (i.e., $x = 0, 0.24, 0.43, 0.67, 1$ et 3). Some neutron diffraction experiment with both elastic and inelastique techniques, have been performed in order to check and possibly improve the CEF parameters used. Though these data have not yet been fully analysed, they already bring a good validation of these parameters.

Keywords : rare-earth iron garnet – magnetic phase transition – spin reorientation – crystalline field – high magnetic field – neutron diffraction

Résumé

L'objet de ce travail est une étude expérimentale et théorique des transitions de réorientation de spin dans les ferrites grenats de terres rares dilués à l'yttrium $R_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$, le but étant de vérifier que les effets de champ cristallin peuvent parfaitement rendre compte de ces transitions à condition d'être traités sans les approximations usuellement utilisées jusqu'à maintenant.

La terre rare la plus favorable pour cette étude étant l'holmium, nous avons d'abord déterminé expérimentalement les diagrammes de phases de $Ho_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$ ($x = 0.24$ et 0.43) par des mesures d'aimantation sur monocristaux dans des champs magnétiques statiques intenses (23 T), appliqués selon les trois directions principales du cube : $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$.

En utilisant Scilab, nous avons ensuite fait une étude exhaustive des modèles basés sur des approximations du type Hamiltonien de spin effectif (ESH) et en particulier du modèle d'Ising. Nous avons bâti un calcul complet de l'énergie libre du système pour toutes les phases possibles, incluant les six sites locaux de terre rare de la structure. Nous avons ainsi pu montrer que ces modèles n'étaient pas suffisants pour rendre compte de façon véritablement quantitative des transitions observées.

Nous avons alors traité les effets du champ cristallin (CEF) dans le cadre du formalisme des opérateurs tensoriels irréductibles de Racah et substitué dans le calcul précédent, pour chaque site, les formules du modèle ESH par la diagonalisation directe de l'hamiltonien complet (i.e., CEF + Zeeman). Les interactions d'échange sont remplacées comme précédemment par un champ effectif et l'anisotropie du sous-réseau fer est négligée. Les paramètres de champ cristallin utilisés ont été obtenus sans ajustement par interpolation à partir de données spectroscopiques sur des gallates isomorphes. Malgré des temps de calculs plus importants, nous avons pu montrer que l'accord avec l'expérience est excellent.

Nous avons soigneusement préparé des poudres de différentes concentrations (i.e., $x = 0, 0.24, 0.43, 0.67, 1$ et 3). Des mesures de diffraction de neutrons, aussi bien élastiques qu'inélastiques ont été effectuées pour vérifier et éventuellement ajuster les paramètres de champ cristallin choisis. Bien que nous n'ayons pas encore eu le temps d'analyser complètement ces données, elles permettent d'ores et déjà de valider les valeurs des paramètres utilisés.

Mot-clés : ferrites grenats de terres rares – transition de phase magnétique – réorientation de spin – champ cristallin – champs magnétiques intenses – diffraction des neutrons

A la mémoire de mon père...

A ma mère...

A mes frères et soeurs

A ma femme

Remerciements

J'ai effectué ma thèse au Laboratoire de Magnétisme Louis Néel (LLN, CNRS - Grenoble). Je tiens donc à remercier en premier lieu Claudine Lacroix ancienne directrice du laboratoire, et Joël Cibert qui lui a succédé par la suite, de m'avoir accueilli avec bienveillance pendant deux années.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Professeur S. Alleg pour l'intérêt qu'elle a porté à cette étude, et pour l'honneur qu'elle me fait en présidant le Jury de cette thèse.

MM. les Professeurs R. Halimi et A. Layadi, ont bien voulu, malgré leurs nombreuses charges, examiner ce travail et participer au jury. En qualité d'examineurs, ils apportent de par leurs compétences et leur intérêt pour le sujet une réelle contribution. Aussi, je tiens vivement à les en remercier.

Je suis tout particulièrement désireux d'exprimer ma gratitude à G. Fillion, qui a codirigé ce travail et a suivi avec le plus grand soin sa progression journalière. Il n'a pas hésité à participer à certaines expériences délicates et son appui ne m'a jamais fait défaut. Je suis sensible surtout à cette grande liberté qu'il a su me laisser, tout en gardant une si grande disponibilité. Au delà de l'étendue de ses connaissances scientifiques, j'ai beaucoup apprécié sa gentillesse et ses grandes qualités humaines. Il a gagné mon amitié et ma reconnaissance.

Mes vifs remerciements vont au Professeur S. Khène. Il a très efficacement codirigé ce travail. Je lui exprime également toute ma gratitude pour les nombreux conseils et remarques, ainsi que pour toutes les discussions fructueuses que nous avons eues. Je tiens à saluer aussi toute la confiance qu'il m'a accordée durant ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié.

Dans le cadre de ce travail, nous avons bénéficié de nombreuses collaborations. Un grand merci aux chercheurs Amir Murani et Bachir Ouladdiaf de l'Institut Laue-Langevin (ILL) de Grenoble, pour leur aide inestimable lors des expériences sur IN4 et D1B respectivement. Les chercheurs Gérard Chouteau et Sophie de Brion ont manifesté un grand intérêt pour cette étude et m'ont accueilli à deux reprises au Laboratoire de Champs Magnétiques Intenses (LCMI), CNRS -Grenoble. Je tiens à les remercier chaleureusement pour leur assistance efficace et leurs discussions fructueuses lors de nos campagnes de mesures avec leur appareillage sur le site M6. J'adresse aussi un remerciement très reconnaissant à Jean Voiron, chercheur au LLN, qui nous a permis de disposer librement

Remerciements

de son magnétomètre (bobine 16 T) et nous a assisté sans réserve. Je voudrais remercier spécialement Françoise Givord et Jean-Xavier Boucherle du CEA ¹-Grenoble pour leur collaboration constante. J'ai beaucoup apprécié leur aide très précieuse lors du traitement des données de diffraction inélastique des neutrons. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Pierre Wolfers et El-Kébir Hlil du Laboratoire de Cristallographie (LDC), CNRS -Grenoble, de m'avoir fait partager leurs compétences en cristallographie et en calcul de bandes. Leur investissement et leur enthousiasme contagieux ont été très motivant pour la conduite de mon travail de thèse. Je tiens enfin à témoigner ma reconnaissance à Ashot Markosyan de l'université d'Etat de Moscow ² pour nous avoir fourni à titre gracieux les échantillons monocristallins. Pour l'analyse des échantillons au microscope électronique à balayage (MEB) et à la micosonde de Castaing, j'ai bénéficié respectivement de l'expertise de Annick Liénard du LLN et Florence Robaut du CMTC/INPG ³. Qu'elles soient assurées ici de mes remerciements et ma gratitude.

Je tiens à témoigner tout particulièrement ma sympathie et ma reconnaissance à Rafik Ballou, Directeur de Recherches au LLN, pour m'avoir "supporté" comme voisin du bureau mitoyen durant ces deux années de thèse. Outre sa grande disponibilité et la pertinence de ses conseils, je dois saluer autant sa culture scientifique impressionnante que sa grande ouverture d'esprit. Il s'est plus qu'intéressé à notre travail et cette interaction a fortement enrichi ma formation.

Je tiens sincèrement à remercier Anatolii Zvezdin, membre de l'académie des sciences de Russie et entre autres grand spécialiste des ferrites grenats, pour les nombreuses discussions que nous avons eues, durant MSM '03 ⁴ et lors de son passage au LLN (Grenoble), sur les transitions de réorientation de spin, l'effet Jahn-Teller magnétique...A son contact, j'ai beaucoup appris et profité de sa vision éclairée sur le sujet. Je remercie de même V. Nekvasil, membre de l'académie des sciences de Tchèque, pour ses conseils de lecture sur la théorie du champ cristallin.

Mes remerciements chaleureux et amicaux vont aussi à Pierre Haen, chercheur au Centre de Recherches sur les très basses températures (CRTBT) du CNRS -Grenoble, pour les nombreuses discussions que nous avons eues et les conseils avisés qu'il m'a prodigués.

Je remercie particulièrement Jacques Marcus du Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides (LEPES), CNRS -Grenoble, pour son assistance généreuse lors de la cuisson des poudres dans le four du LEPES. Je

¹Commissariat à l'Energie Atomique.

²Faculty of Physics, M.V. Lomonossov, Moscow State University.

³Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG).

⁴Third International Conference on Magnetic and Superconducting Materials (MSM '03), Monastir, Tunisia, 1-4 September 2003.

Remerciements

remercie aussi Pierre Bordet du LDC pour m'avoir initié rapidement à l'utilisation du diffractomètre D5000 et du programme de traitement des données de diffraction X, EVA (Socabim).

Mention spéciale à tous ceux qui, par leur bonne humeur et leur enthousiasme, rendent le Laboratoire Louis Néel si agréable, avec cette ambiance conviviale qui lui est propre : Pierre Molho, Jacques Desportes, Bernard Barbara, Nora Dempsey, Virginie Simonet, Jean-Louis Porteseil, Benjamain Canals, Laurent Ranno, Wolfgang Wernsdorfer, Rose-Marie Galéra, Vasile Heresanu, Eleoui Mustapha, Romanens Fabien, Taillefumier Mathieu, Ingwiller Florent, Dahmane Yasmina, Eric Eyraud, Richard Haettel, Jean-Claude Genna, Fauvel Véronique, Domingues-Gadal Sabine, Foret Eliane... En fait, à tout le personnel du laboratoire, chercheurs permanents, thésards, techniciens et secrétaires, qui m'ont toujours accordé sans réserve leur aide et leur sympathie.

Je ne saurais oublier Elmi, Louardi, Valeriu et Mercilia pour leur soutien fraternel constant.

Enfin, je veux remercier celle qui m'a réconforté et aidé pendant ces très longues journées de rédaction.

Liste des tableaux

2.1	Produits utilisés	23
2.2	Caractéristiques des monocristaux utilisés	27
3.1	Champs de transition pour les différentes directions du champ appliqué ($x = 0.43$).	73
4.1	Fonctions de base des représentations irréductibles du groupe D_2	87
4.2	Paramètres de champ cristallin pour $\text{Ho}^{+3} : \text{YGG}$	88
4.3	Etats propres normalisés et niveaux de champ cristallin du multiplet fondamental ${}^5\text{I}_8$ dans $\text{Ho}^{+3} : \text{YGG}$	89
A.1	Positions des ions $24c$ dans $\text{Ia}3d$	129
A.2	Axes de symétrie locaux correspondant aux différents sites D_2 et axes respectifs du pseudotenseur g	129
C.1	Relation entre les paramètres de Wybourne et les paramètres de Stevens.	139

Table des figures

1.1	Structure cristalline des grenats.	7
1.2	Projection frontale (selon $\langle \bar{1}10 \rangle$) du dodécaèdre de coordination de l'ion de terre rare N°21.	8
1.3	Diagramme de phase pour le modèle isotrope à 2 sous-réseaux.	13
1.4	Frustration dans le sous-réseau de terre rare.	17
2.1	Diagramme d'équilibre de phases du système $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$	25
2.2	Spectres de RX effectués lors de la préparation de la poudre du composé pur, $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Recuit à 1440 °C.	26
2.3	Photographie d'un cristal de TbIG.	30
2.4	Orientation des monocristaux.	31
2.5	Schéma de l'installation de mesure de l'aimantation : BS2 et BS3	32
2.6	Schéma du diffractomètre poudres PSD à haut flux D1B	34
2.7	Schéma de principe d'un spectromètre à Temps de Vol	35
3.1	Double "parapluie"	40
3.2	Repères locaux dans l'ancienne convention de Wolf.	47
3.3	Configuration spontanée des moments dans l'hypothèse Ising pur.	51
3.4	Transition de phases selon l'axe d'ordre 3.	52
3.5	Transition de phases selon l'axe d'ordre 2.	53
3.6	Transition de phases selon l'axe d'ordre 4.	54
3.7	Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour le composé $\text{Ho}_{0.24}\text{Y}_{2.76}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: a) $H \parallel \langle 111 \rangle$, b) $H \parallel \langle 110 \rangle$	57
3.8	Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour le composé $\text{Ho}_{0.24}\text{Y}_{2.76}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: c) $H \parallel \langle 100 \rangle$, d) échantillon libre de tourner.	58
3.9	Anomalies de la susceptibilité différentielle $(\frac{\partial M}{\partial B})_T$ aux différentes transitions pour $H \parallel \langle 111 \rangle$. ($5 \text{ K} \leq T \leq 9 \text{ K}$)	59
3.10	Variations isothermes de l'aimantation pour $\text{Ho}_{0.24}\text{Y}_{2.76}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (b)	60
3.11	Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ appliqué (16 T) sur un échantillon orienté selon $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ ($T = 50 \text{ K}$ et $T = 75 \text{ K}$).	61

3.12	Diagramme de phase de $\text{Ho}_{0.24}\text{Y}_{2.76}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: (a) $\mathbf{H} \parallel \langle 111 \rangle$, (b) $\mathbf{H} \parallel \langle 110 \rangle$	63
3.13	Diagramme de phase de $\text{Ho}_{0.24}\text{Y}_{2.76}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: (c) $\mathbf{H} \parallel \langle 100 \rangle$, (d) échantillon libre.	64
3.14	Courbes d'aimantation, pour $\text{Ho}_{0.43}\text{Y}_{2.57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $\mathbf{H} \parallel \langle 111 \rangle$	67
3.15	Courbes d'aimantation, pour $\text{Ho}_{0.43}\text{Y}_{2.57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $\mathbf{H} \parallel \langle 110 \rangle$	68
3.16	Courbes d'aimantation, pour $\text{Ho}_{0.43}\text{Y}_{2.57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $\mathbf{H} \parallel \langle 001 \rangle$	69
3.17	Surface de l'énergie libre $F(\theta, \varphi)$ et ses courbes de niveaux pour le modèle d'Ising.	71
3.18	Courbes d'aimantation calculées, pour $\text{Ho}_{0.43}\text{Y}_{2.57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $\mathbf{H} \parallel$ [001], $\mathbf{H} \parallel [110]$ et $\mathbf{H} \parallel [111]$	74
4.1	Niveaux d'énergies du multiplet fondamental, $^8\text{I}_5$	90
4.2	Variation en fonction du champ appliqué, des huit niveaux les plus bas de $\text{Ho}^{3+} : \text{YGG}$, pour un ion du groupe de sites $C_i (i = 1, 2, 3)$. Le champ magnétique est appliqué selon l'axe d'ordre 3 du cristal, $\mathbf{H} \parallel [111]$	91
5.1	Les systèmes de coordonnées orthorhombiques locaux par rapport aux axes du cristal.	96
5.2	Comparaison avec l'expérience des diagrammes de phase calculés selon les différents modèles : $H \parallel [110]$	97
5.3	Comparaison avec l'expérience des diagrammes de phase calculés selon les différents modèles : $H \parallel [111]$	98
5.4	Comparaison de la variation du moment d'holmium avec le champ pour les différents modèles dans la phase coaxiale (i.e., $H_{eff} \parallel$ [111]) : $T = 2 \text{ K}$	100
5.5	Comparaison avec l'expérience des courbes d'aimantation calculées selon les différents modèles : $H \parallel [111]$ et $T = 2 \text{ K}$	101
6.1	Diffractogrammes de HoIG à 2 et 300 K.	104
6.2	Carte des lignes de niveaux de la densité de spin délocalisé entre deux fers tétraédriques.	107
6.3	Comparaison des spectres de diffraction inélastique des neutrons avec ceux obtenus par ajustement. $H_{eff} = 9.4 \text{ T}$ et $H_{eff} = 8.7 \text{ T}$; $\lambda = 2.2 \text{ \AA}$	110
6.4	Comparaison des spectres de diffraction inélastique des neutrons avec ceux obtenus par ajustement. $H_{eff} = 8.0 \text{ T}$; $\lambda = 2.2 \text{ \AA}$ et $\lambda = 1.1 \text{ \AA}$	111
6.5	Comparaison des spectres de diffraction inélastique des neutrons avec ceux obtenus par ajustement. $H_{eff} = 8.7 \text{ T}$; $\lambda = 2.2 \text{ \AA}$ et $\lambda = 1.1 \text{ \AA}$	112

A.1	Perspectives partielle de la structure des six sites inéquivalents, projetée selon $\langle 111 \rangle$	131
A.2	Perspective partielle de la structure des six sites inéquivalents, projetée selon $\langle 100 \rangle$	132
A.3	Perspective partielle de la structure des six sites inéquivalents, projetée selon la direction $\langle 0\bar{1}\bar{1} \rangle$	133
A.4	Les systèmes de coordonnées orthorhombiques locaux par rapport aux axes du cristal.	134

Liste des symboles

Les tenseurs et les vecteurs (tenseurs d'ordre 1) sont notés par des caractères gras ; les mêmes lettres en caractères clairs indiquent les modules dans le cas des vecteurs.

- $(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\zeta})$: notation des axes locaux des sites orthorhombiques
- T_N : température de Néel
- T_I, T_C : température d'inversion, température de compensation
- x : concentration en holmium
- K_i : constante d'anisotropie
- k_B : constante de Boltzmann
- μ_B : magnéton de Bohr
- \mathbf{G} : tenseur de l'échange
- \mathbf{g} : pseudotenseur de la décomposition spectroscopique
- \mathbf{H} : champ magnétique
- \mathbf{S} : moment cinétique de spin
- \mathbf{J} : moment cinétique total
- F : énergie libre
- \mathbf{m} : moment magnétique
- \mathcal{M}_α : composante α de l'aimantation macroscopique sur un site
- M : aimantation résultante
- \mathcal{H} : hamiltonien
- Γ_i : notation des représentations irréductibles selon Bethe
- $\mathbf{A}_i, \mathbf{B}_i$: notation des représentations irréductibles selon Mulliken
- B_q^k : paramètre de champ cristallin d'ordre k

...Ne perdez jamais de vue le rôle qu'a votre sujet particulier dans la grande représentation de la tragi-comédie de la vie humaine ; gardez le contact avec la vie – non pas tant avec la vie pratique qu'avec le fond idéal de la vie, qui est toujours tellement plus important ; et *maintenez la vie en contact avec vous*. Si vous n'êtes pas capable – à longue échéance – d'expliquer à n'importe qui ce que vous avez fait, votre activité a été inutile...

(E. Schrödinger, *Physique quantique et représentation du monde*)

Table des matières

Liste des tableaux	i
Table des figures	ii
Liste des symboles	v
Table des matières	vii
Introduction	1
1 Etude bibliographique des ferrites grenats de terres rares	5
1.1 Propriétés cristallographiques	5
1.1.1 Structure cristallographique	5
1.1.2 Déformation cristallographique	9
1.2 Propriétés magnétiques	10
1.2.1 Réorientations de spin spontanées	14
1.2.2 Frustration dans le sous-réseau de terre rare	16
1.3 Situation historique de (HoY)IG	18
2 Méthodes expérimentales	22
2.1 Les échantillons et leur caractérisation	22
2.1.1 Poudres	22
2.1.2 Monocristaux	24
2.2 Techniques expérimentales utilisées	29
2.2.1 Magnétomètres BS2 et BS3	29
2.2.2 Magnétomètres M6	29
2.2.3 Diffractomètre à haut flux D1B	33
2.2.4 Spectromètre à temps de vol IN4	33
2.2.5 Principe de la diffraction des neutrons	36
3 Les transitions de phase de réorientation de spin (TRS)	39
3.1 Introduction	39
3.2 Hamiltonien de spin - Notion	41
3.3 Application aux ferrites grenats	44

3.3.1	Séparations Δ_q et moments dans les phases coaxiales	49
3.4	Propriétés magnétiques des composés	
	$\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pour : $x = 0.24 ; 0.43$	50
3.4.1	Conséquences de l'hypothèse Ising - Rappels	50
3.4.2	Etude de $\text{Ho}_{0.24}\text{Y}_{2.76}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	55
3.4.3	Etude de $\text{Ho}_{0.43}\text{Y}_{2.57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	65
3.4.4	Conclusion	75
4	Le champ cristallin	76
4.1	Théorie	76
4.1.1	L'hamiltonien de l'ion libre	77
4.1.2	Couplage intermédiaire	79
4.1.3	Mélange de J (<i>J</i> -mixing)	80
4.1.4	L'hamiltonien de l'ion lié - champ cristallin	81
4.2	Application aux grenats	85
4.2.1	Choix de l'axe de quantification	85
4.2.2	Niveaux de champ cristallin pour la symétrie D_2	86
4.3	Conclusion	92
5	Comparaison des diagrammes	93
5.1	Energie de l'échange - Hamiltonien Zeeman	93
5.2	Energie libre et aimantation du système	94
5.3	Discussion	95
5.4	Conclusion	102
6	Diffraction de neutrons	103
6.1	Diffraction élastique	103
6.2	Diffraction inélastique	108
6.2.1	Section efficace de diffusion	108
6.2.2	Discussion	109
6.3	Conclusion	113
	Conclusion générale	114
	Bibliographie	117
	Annexes	128
A	Repères locaux - définitions	128
A.1	Notations	128
A.2	Les sites et les systèmes d'axes orthorhombiques	130

B	Éléments de matrice des opérateurs tensoriels	135
B.1	Théorème de Wigner-Eckart	135
B.2	Élément de matrice réduit. Normalisation	136
C	Conventions pour les paramètres de champ cristallin	138
D	Programmes de calcul utilisés	140

Introduction

Parmi les oxydes mixtes de terres rares et de métaux de transition, les séries des différentes pérovskites et des grenats présentent des similitudes profondes du fait que les ions terres rares se trouvent dans le même type d'environnement et sont responsables des grandes anisotropies magnétiques et des réorientations de spin observées à basse température. Un grand regain d'intérêt s'est manifesté récemment pour certaines pérovskites qui sont rendues conductrices soit par l'introduction de différents types d'ions sur un même site, soit par une variation du taux d'oxygène, et qui présentent des propriétés remarquables comme une magnéto-résistance géante ou une supraconductivité à haute température critique.

Néanmoins, les ferrites grenats de terres rares, malgré leur complexité et les nombreux travaux qui n'ont pas cessé de leur être consacrés, restent un système modèle dont la variété permet de confronter à l'expérience la plupart des théories du magnétisme même les plus avancées. Cependant, les explications quantitatives de leur comportement magnétique se sont limitées très longtemps aux modèles phénoménologiques issus des théories de champ moléculaire de L. Néel valables à haute température et, paradoxalement, les comportements à basse température ont été relativement peu explorés, laissant de nombreuses questions sans réponses. En particulier, un grand nombre de paramètres microscopiques comme les niveaux d'énergie des ions terres rares, n'ont pas fait l'objet d'une détermination suffisamment précise pour rendre compte des diverses transitions magnétiques rencontrées, et par ailleurs, la frustration résultant d'interactions négatives en compétition n'a pas été prise en compte correctement.

La nécessité d'utiliser des champs intenses statiques a sans doute beaucoup contribué au fait que des techniques comme la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ou la diffusion inélastique des neutrons ont été très peu exploitées jusqu'à maintenant. Les champs magnétiques disponibles à l'heure actuelle et l'émergence de nouvelles techniques comme les expériences de diffusion inélastique des neu-

trons et celles de dichroïsme magnétique à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble)⁵, capables de mesurer directement l'écart entre les niveaux d'énergie les plus bas ou les angles des spins, permettent d'envisager une avancée décisive dans la compréhension du magnétisme des grenats de terres rares, ainsi que celui des perovskites et des cuprates de terres rares de la même série que les supraconducteurs à hautes températures critiques.

Ce travail de thèse s'insère naturellement dans le cadre de l'étude des effets du champ cristallin et des interactions d'échange sur le comportement magnétiques des ions terres rares (TR) dans les oxydes mixtes de terres rares et de métaux de transition à structure grenat. Dans ces composés, les ions TR se trouvent dans un environnement dodécaédrique de huit atomes d'oxygène en forme de cube déformé de symétrie locale D_2 et sont répartis sur six sites inéquivalents pour ce qui est de l'orientation par rapport aux axes du cristal. Ils sont responsables de la grande anisotropie magnétique et des nombreuses réorientations de spin observées à basse température sur les composés substitués à l'yttrium. En effet, pour les teneurs suffisamment faibles en holmium ($x \leq 1$), les champs de transitions deviennent accessibles à l'expérience et ont pu être observés à l'aide de champs magnétiques pulsés. Malheureusement, ceux-ci sont peu précis et entachés d'erreurs dues à des effets magnétocaloriques importants. D'autre part, les calculs théoriques du comportement des ions TR, à base de modèle d'Ising ou à partir d'hamiltoniens de spin effectifs (*cf.* chapitre 3), n'ont donné qu'une description qualitative de ces transitions, et aucun calcul de champ cristallin n'a pu rendre compte jusqu'à maintenant de façon détaillée et satisfaisante du comportement magnétique des terres rares dans les grenats. En particulier ces calculs indiquent que les diagrammes de phases devraient s'étendre jusqu'à des températures presque deux fois plus élevées que les limites observées expérimentalement.

C'est pourquoi des mesures d'aimantation dans les champs statiques disponibles (10 T, 16 T et 23 T) ont été entreprises sur des monocristaux de $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pour $x = 0.2, 0.4$, et 1, parallèlement à des mesures de diffraction de neutrons sur poudre, pour préciser les champs de transition ainsi que l'évolution de la structure des différentes phases magnétiques. Le but est d'utiliser ces données comme contraintes pour déterminer les paramètres de champ cristallin et d'interactions d'échange qui pourraient rendre compte de tous les phénomènes

⁵Site officiel : <http://www.esrf.fr>

observés. Ces travaux se poursuivent en collaboration avec des chercheurs du laboratoire Louis Néel (LLN, Grenoble, CNRS, France), du laboratoire de cristallographie (LDC, Grenoble, CNRS, France) et du DRFMC du CEA-Grenoble.

Notre choix pour les ferrites mixtes d'holmium, plutôt que de dysprosium ou d'erbium, est motivé par le fait que ces systèmes ne présentent aucune autre anomalie en dehors de ces réorientations de spin. Il n'y pas de grand changement avec la température dans l'anisotropie et l'axe de facile aimantation qui est $\langle 111 \rangle$. Ceci n'est pas le cas des deux autres : réorientation de spin *spontanée* à 14 K pour Dy^{3+} et axe de facile aimantation spontanée incertain en dessous de 80 K pour Er^{3+} . De plus, les champs de transitions y sont plus accessibles et les paramètres de maille ainsi que les positions des oxygènes ne bougent pratiquement pas quand l'yttrium est substitué à l'holmium.

Plan de la thèse

Cette thèse est divisée en six chapitres. Dans le chapitre 1, nous présentons une étude bibliographique assez conséquente des ferrites grenats de terres rares. La situation historique du composé HoIG et de ses dérivés substitués à l'yttrium termine ce chapitre.

Au chapitre 2, nous décrivons succinctement les différents dispositifs expérimentaux utilisés et nous exposons les méthodes de préparation des échantillons (monocristallins et poudre).

Dans le chapitre 3, nous calculons, en Scilab [1], les diagrammes de phases théoriques pour les ferrites grenats mixtes $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.24$ et $x = 0.43$) dans le cadre d'un hamiltonien de spin fictif. Nous y confrontons ces calculs avec nos mesures d'aimantation en champ statique appliqué selon les directions principales du cristal.

Dans le chapitre 4, après un exposé très explicite de la théorie phénoménologique du champ cristallin pour le cas qui nous occupe, nous calculons les niveaux d'énergies et les états propres de Ho^{3+} :YGG pour les différents sites.

Le chapitre 5 est consacré à la détermination des diagrammes de phases théoriques directement à partir de l'hamiltonien de champ cristallin pour $x = 0.43$ et la comparaison avec les résultats théoriques et expérimentaux du chapitre 3.

Dans le chapitre 6, nous abordons et discutons l'exploitation des spectres de neutrons.

Enfin, nous terminons par une conclusion résumant les points les plus importants de cette étude.

Chapitre 1

Etude bibliographique des ferrites grenats de terres rares

1.1 Propriétés cristallographiques

1.1.1 Structure cristallographique

Les ferrites grenats¹ de terres rares ont été découverts pour la première fois par Bertaut et Forrat à Grenoble (France) [3,4] puis indépendamment par Geller et Gilleo à Murray Hill (USA) [5,6]. Ces composés forment un important groupe de matériaux isolants ferrimagnétiques de formule générale $\{R_3^{3+}\}[Fe_2^{3+}](Fe_3^{3+})O_{12}$, ou plus brièvement R.I.G. (Rare-Earth Iron Garnet) où R est un métal trivalent de la série des terres rares ou l'yttrium. La maille est cubique centrée du groupe d'espace $Ia\bar{3}d-(O_h^{10})$ N°230 [7]. Elle contient 8 unités formulaires soit 160 ions. Une revue, relativement récente, de leurs propriétés est donnée par Kazai et al. dans la nouvelle série des Landolt-Börnstein [8].

Pour leurs propriétés particulières les grenats ferrimagnétiques n'ont jamais cessés d'être des candidats privilégiés pour la recherche aussi bien fondamentale que technologique. La répartition des ions sur les différents sites cristallographiques est fixée. Elle est invariable pour toute la série et permet d'obtenir des composés presque parfaits. Seules les terres yttriques peuvent donner des grenats purs. Quant aux terres cériques, bien que leurs rayons soient trop grands

¹Le terme *grenat* sert à désigner l'ensemble des composés de structure cristallographique analogue au *grenat grossulaire naturel* i.e., l'orthosilicate $\{Ca_3\}[Al_2](Si_3)O_{12}$, la pierre précieuse bien connue. La première étude approfondie de cette structure a été effectuée par Yoder et Keith [2].

pour que la structure grenat soit stable, elles peuvent néanmoins être substituées dans un grenat quelconque jusqu'à une teneur de 10 % environ. Le paramètre de maille est de l'ordre de 12 Å et décroît faiblement dans le sens du phénomène de la contraction des lanthanides. Il est ainsi possible d'obtenir une série extrêmement variée de composés qui ont des propriétés cristallines très voisines (même groupe d'espace, paramètres peu différents) et des propriétés magnétiques très différentes ².

Dans le groupe d'espace cubique Ia3d, les anions oxygènes O²⁻ sont en positions générales x, y, z en site 96h (1). Ils définissent ainsi trois types de sites intersticiels dans lesquels viennent se loger les autres ions aux symétries ponctuelles suivantes :

- {R₃³⁺} en site dodécaédrique 24c 222(D₂).
- [Fe₂³⁺] en site octaédrique 16a $\bar{3}$ (C_{3i}).
- (Fe₃³⁺) en site tétraédrique 24d $\bar{4}$ (S₄).

Chaque ion oxygène est situé sur un sommet commun à deux dodécaèdres, à un octaèdre et à un tétraèdre (Fig. 1.1).

Le dodécaèdre de coordination de l'ion de terre rare est formé par les 8 O²⁻ premiers voisins. Ces derniers se divisent en deux groupes de quatre dont la distance à l'origine est très légèrement différente. La distance moyenne est, dans tous ces composés, voisine de 2.4 Å. Ce polyèdre irrégulier peut être vu comme le transformé d'un cube ayant ξ et η comme axes binaires et ζ comme axe quaternaire orthogonal. On passe ainsi du cube au dodécaèdre ("pseudocube") par des distorsions le long de l'axe de l'ordre 4 et l'axe d'ordre 2, concrètement par les deux déformations suivantes [9, 10] (Fig. 1.2) :

- les deux faces normales à ζ tournent en sens inverses d'un angle voisin de 11°.
- ces deux faces sont légèrement gauchies et étirées suivant une diagonale. Les huit distances R³⁺- O²⁻ se divisent alors en deux groupes de quatre de valeurs distinctes d₁ \simeq 2.35 Å (direction ξ) et d₂ \simeq 2.43 Å (direction η). Cette distorsion est faible devant la première qui est responsable du plus gros écart à la cubicité.

Les ions de terres rares dans le grenat sont situés sur 12 sites distincts qui sont reliés par les opérations de symétrie du cube. La symétrie locale est orthorhombique (groupe ponctuelle D₂) avec un axe ξ parallèle à [100] et les deux autres selon les directions [110] appropriées. En pratique, puisque tous les cal-

²D'où l'intérêt pour les applications, de pouvoir obtenir, par le jeu des mélanges ou substitutions, des composés dont les propriétés magnétiques peuvent être ajustées à volonté.

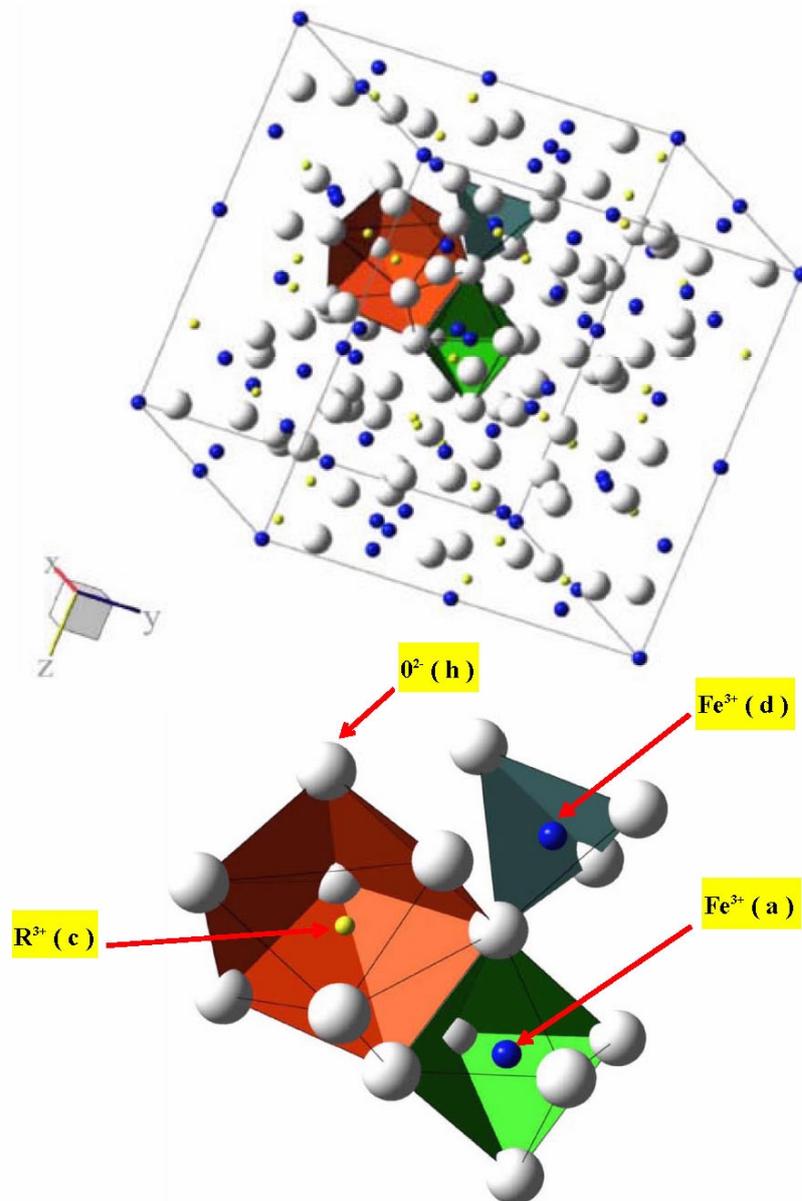


FIG. 1.1 – Structure cristalline des grenats. La figure du bas montre les différents sites dans le ferrite grenat. Pour la clarté de la figure, nous avons omis un des deux dodécaèdres. Le site de terre rare, 24(c), montré, est celui de l'ion N°21 (voir annexe A). Comme pour la structure spinelle, la maille cubique élémentaire peut être divisée en huit octants identiques, orientés différemment par rapport aux axes principaux.

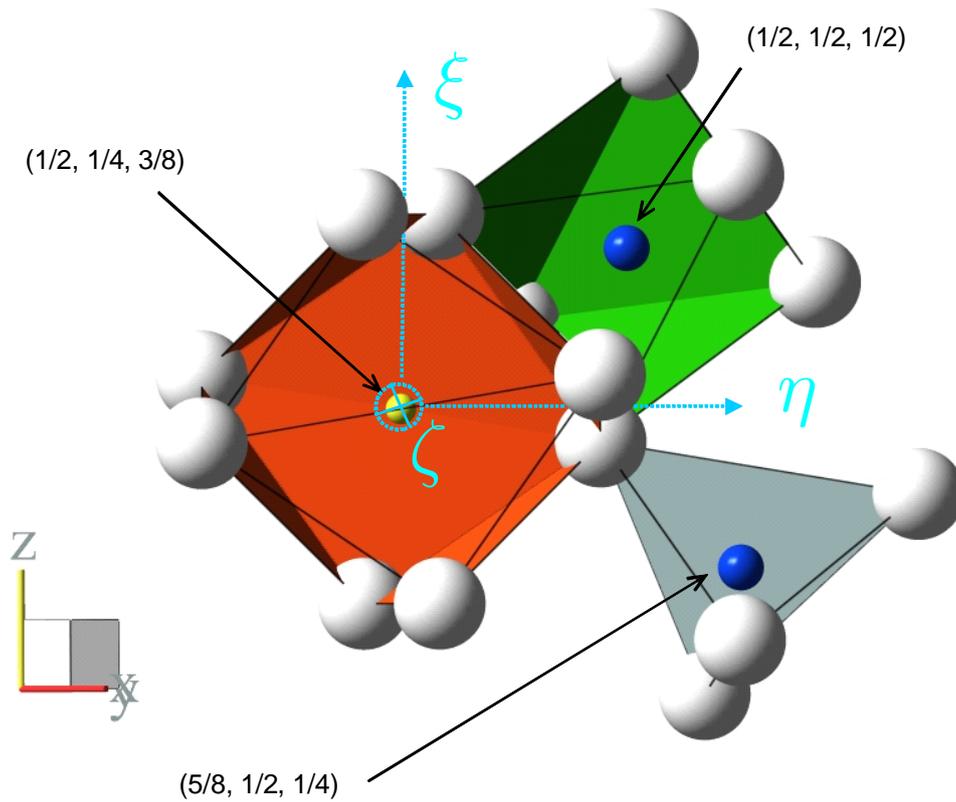


FIG. 1.2 – Projection frontale (selon $[\bar{1}10]$) du dodécaèdre de coordination de l'ion de terre rare N°21 (voir annexe A). Les axes ξ , η et ζ se différencient bien entre eux : ζ est l'axe quaternaire du cube initial, alors que ξ et η en sont deux axes binaires. Parmi ces deux derniers, ξ se caractérise par le fait qu'il porte les deux proches Fe^{3+} (24d), 2^{ème} voisins (distance $\{\text{R}_3^{3+}\} - (\text{Fe}_3^{3+}) \simeq 3.09 \text{ \AA}$).

culs sont invariants sous l'opérateur inversion, nous considérons uniquement 6 sites avec une symétrie ponctuelle D_{2h} (*cf.* § 4.1.4). L'orientation de l'entourage d'ions O^{2-} ou plus exactement des trois axes ξ , η et ζ du repère local par rapport au repère du cristal définit ainsi six systèmes d'orientations différentes par l'orientation du champ cristallin. Les 24 ions de terres rares R^{3+} se répartissent en six sous-réseaux cristallographiques distincts notés C_j et C'_j ($j = 1, 2, 3$). Nous précisons la notation des sites et discuterons explicitement la question des systèmes d'axes dans l'annexe A.

1.1.2 Déformation cristallographique

Tout cristal possédant une polarisation électrique ou magnétique ne peut pas être, à strictement parler, cubique. Pour la plupart des ferrites grenats, l'aimantation résultante s'oriente selon la direction $\langle 111 \rangle$ en dessous de la température de Néel T_N et des déformations cristallographiques, induites par la magnétostriction, apparaissent. La structure cristallographique n'est plus cubique ; cet écart à la cubicité devenant particulièrement net lorsque l'anisotropie atteint les plus grandes valeurs à basse température.

En particulier, c'est dans les ferrites grenats de terbium, de dysprosium, et d'holmium que des effets magnétoélastiques importants sont observés. En effet, l'étude de diffraction des rayons x, effectuée sur des échantillons polycristallins, a permis de mettre en évidence des déformations rhomboédriques appréciables à basse température. Le groupe d'espace $Ia\bar{3}d$ devient $R\bar{3}c$ [11, 12] et la symétrie locale de l'ion de terre rare passe alors d'une symétrie orthorhombique $222(D_2)$ à une symétrie monoclinique $2(C_2)$. Aucune distorsion n'a pu être détectée pour TmIG, LuIG, YbIG et ErIG.

En étudiant les composés substitués monocristallins, $Tb_x Y_{3-x} Fe_5 O_{12}$, Levitin et ses collaborateurs [13] ont mis en évidence, aux rayons X, l'existence d'une concentration particulière ($x \simeq 1$) pour laquelle la déformation rhomboédrique disparaît pour laisser place à une déformation quadratique non mesurable. Des expériences de diffraction neutronique effectuées sur un échantillon polycristallin de TbIG [14], ont confirmé l'existence d'une déformation rhomboédrique à basse température avec $R\bar{3}$ comme groupe d'espace. Très récemment [15] des mesures de spectres Mössbauer pour $R_3 Fe_5 O_{12}$ ($R=Y, Eu, Dy$), entre 45 K et 295 K, ont mis en évidence 4 composantes spectrales qui ne sont interprétables que si la symétrie cristalline cubique est réduite en rhomboédrique, $R\bar{3}$. Il n'est pas

connu exactement quand cette distorsion s'estompe, mais il est admis avec une très bonne approximation que les ferrites grenat de terres rares (RIG) ont la structure cubique à la température ambiante et plus.

1.2 Propriétés magnétiques

L'étude des propriétés magnétiques des ferrites grenats de terres rares effectuée par Pauthenet [16] a montré qu'ils illustraient de façon remarquable la célèbre théorie quasi classique du ferrimagnétisme de Néel [17]. En effet, en raison de leur caractère isolants, les propriétés magnétiques sont bien décrites dans un modèle d'électrons d ou f localisés sur les ions des trois sous-réseaux [a], (d) et {c}.

C'est la structure cristalline qui détermine la nature des interactions magnétiques. Dans le cas des ferrites grenats, il est difficile d'admettre l'existence d'un échange direct du type Heisenberg étant donné que les ions magnétiques sont séparés par de gros ions d'oxygène, séparation trop grande pour donner lieu à un échange direct significatif. L'interaction responsable de la structure magnétique des grenats est du type *superéchange* : le couplage ferrimagnétique se réalise par l'intermédiaire des atomes d'oxygène [18].

L'orientation des moments magnétiques des différents sous-réseaux découle directement des propriétés de la liaison de superéchange. La variation de l'intensité de celle-ci en fonction de l'angle et la distance entre les ions magnétiques produit une prédominance de l'échange entre les sous-réseaux [a] et (d), et à un degré moindre entre les sous-réseaux (d) et {c}. L'étude comparée des divers ferrites grenats [16, 19–21] a montré que les interactions entre les différents ions sont toutes négatives et qu'elles se classent en trois catégories bien distinctes :

1. Les interactions $\text{Fe}_3^+(\text{d}) - \text{Fe}_2^+(\text{a})$, très fortes et presque isotropes. Elles correspondent à des énergies de l'ordre de 500 K (350 cm^{-1}) et sont responsables de la température de Néel très élevée ($T_N = 560 \pm 10$ pour toute la série).
2. Les interactions $\text{Fe}_3^+(\text{d}) - \text{R}_3^+(\text{c})$, ne sont pas en général isotropes. Les énergies correspondantes sont de l'ordre de 50 K (35 cm^{-1}).
3. Les interactions $\text{R}_3^+(\text{c}) - \text{R}_3^+(\text{c})$, très faibles. Elles sont souvent négligées en première approximation. Leur énergie étant inférieur à 2 K (1 cm^{-1}).

L'interaction d'échange a - d, fortement négative, polarise antiparallèlement les moments des six ions Fe^{3+} sur les sites (d) à ceux des quatre ions Fe^{3+} sur les sites [a]; au zéro absolu, le moment résultant est égal à $10 \mu_B$; celui du ferrite grenat d'yttrium $\text{Y}_6\text{Fe}_{10}\text{O}_{12}$, l'ion Y^{3+} n'étant pas magnétique. L'interaction d'échange d - c, faible et négative, polarise le sous-réseau {c} en sens inverse de l'aimantation résultante des ions Fe^{3+} . L'ordre antiferromagnétique local, produit par ces interactions, conduit ainsi à des composés ferrimagnétiques qui contiennent 2 sous-réseaux si R est non magnétique (R=Y, Lu) ou 3 sous-réseaux si R est magnétique (R=Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb).

Soient M_a , M_d , et M_R , les aimantations des 3 sous-réseaux [a], (d) et {c} respectivement. L'aimantation résultante du ferrite s'écrit :

$$M_{RIG} = |M_R - (M_d - M_a)| \quad (1.1)$$

En négligeant les interactions entre terres rares, on peut considérer que l'aimantation résultante des sous-réseau fer, M_{Fe} , est peu influencée par celle du sous-réseau terre rare [16], et ainsi l'assimiler dans la plupart des cas à celle d'un seul sous-réseau se comportant quasiment comme dans le YIG. L'aimantation du ferrite grenat peut donc s'écrire :

$$M_{RIG} = |M_R - M_{Fe}| \simeq |M_R - M_{YIG}| \quad (1.2)$$

L'aimantation du sous-réseau terre rare peut dominer celle du sous-réseau fer aux basses températures. Cependant le couplage d - c étant faible, le sous-réseau terre rare voit son aimantation diminuer rapidement quand la température augmente. L'aimantation spontanée du ferrite s'annule alors à une température d'inversion, T_I , ou de compensation, T_C , [22, 23]. Ceci laisse prévoir, pour les températures voisines de T_I , une analogie de comportement avec les antiferromagnétiques, plus précisément l'existence de configurations obliques des moments induites par le champ magnétique. De telles structures, ont fait l'objet de plusieurs travaux, aussi bien théoriques qu'expérimentaux [24–51]. Ces structures obliques sont le résultat d'un compromis entre l'énergie d'échange, l'énergie magnétocristalline et l'énergie Zeeman. On parle de matériaux *faiblement anisotropes* car l'anisotropie magnétique y est plus petite que l'interaction d'échange entre sous-réseaux. Dans ce cas les transitions colinéaire \rightarrow oblique sont du second ordre pour un modèle isotrope et peuvent devenir du premier ordre en présence d'anisotropie. L'influence de l'anisotropie est surtout sensible au voisinage du point de compensation où elle l'emporte sur l'aimantation spontanée et modifie l'allure de

diagramme. Dans un modèle isotrope (fig.1.3), l'intensité des champs critiques de transition peut dépasser 500 kOe mais tombe à zéro près du point d'inversion où le système se place perpendiculairement au champ appliqué. On montre qu'une seule configuration oblique existe. En présence d'anisotropie, le fait que, lors de la transition phase colinéaire \rightarrow phase oblique, la symétrie axiale soit brisée se traduit par l'apparition de plusieurs phases obliques de même énergie qui se transforment l'une dans l'autre par les éléments de symétrie violés. Dans la phase oblique, cette dégénérescence peut donner lieu à une *structure en domaines* en champs intenses [45, 52].

Une autre catégorie de ferrimagnétiques peut être qualifié de matériaux *fortement anisotropes*, car les interactions de champ cristallin sont supérieures aux interactions d'échange entre sous-réseaux. Dans ce type de matériaux, la forte anisotropie (de type quasi-Ising) change spectaculairement les transitions de phase et les diagrammes correspondants. L'anisotropie étant très grande devant l'échange et le champ appliqué, les seules situations stables sont celles qui sont très proches d'un axe facile et les transitions traduisent les sauts brusques d'un axe facile à un autre axe facile. La caractéristique remarquable est que le passage de la structure ferrimagnétique initiale vers la structure ferromagnétique sous champ magnétique intense ne se fait plus continûment via la phase oblique, mais se manifeste par une série de sauts sur les courbes d'aimantations, conséquence, d'après Demidov [53] et Zvezdin [54], du croisement des niveaux de l'ion Ho^{3+} dans le système $(\text{HoY})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, qui fait l'objet de notre présent travail de thèse. Un exemple semblable est le ferrite mixte $(\text{TbY})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [55, 56].

D'autre part, en l'absence de champ magnétique et à basse température, l'anisotropie du champ cristallin et l'anisotropie des interactions d'échange peuvent conduire à l'apparition de structures magnétiques spontanées du type *réorientation de spin* :

- *structures non colinéaires spontanées* dans lesquelles les moments magnétiques de terres rares ne sont plus parallèles à la direction de l'aimantation des fers.
- *structures angulaires spontanées* dans lesquelles l'aimantation totale du ferrite n'est plus rigoureusement alignée avec l'aimantation des fers.

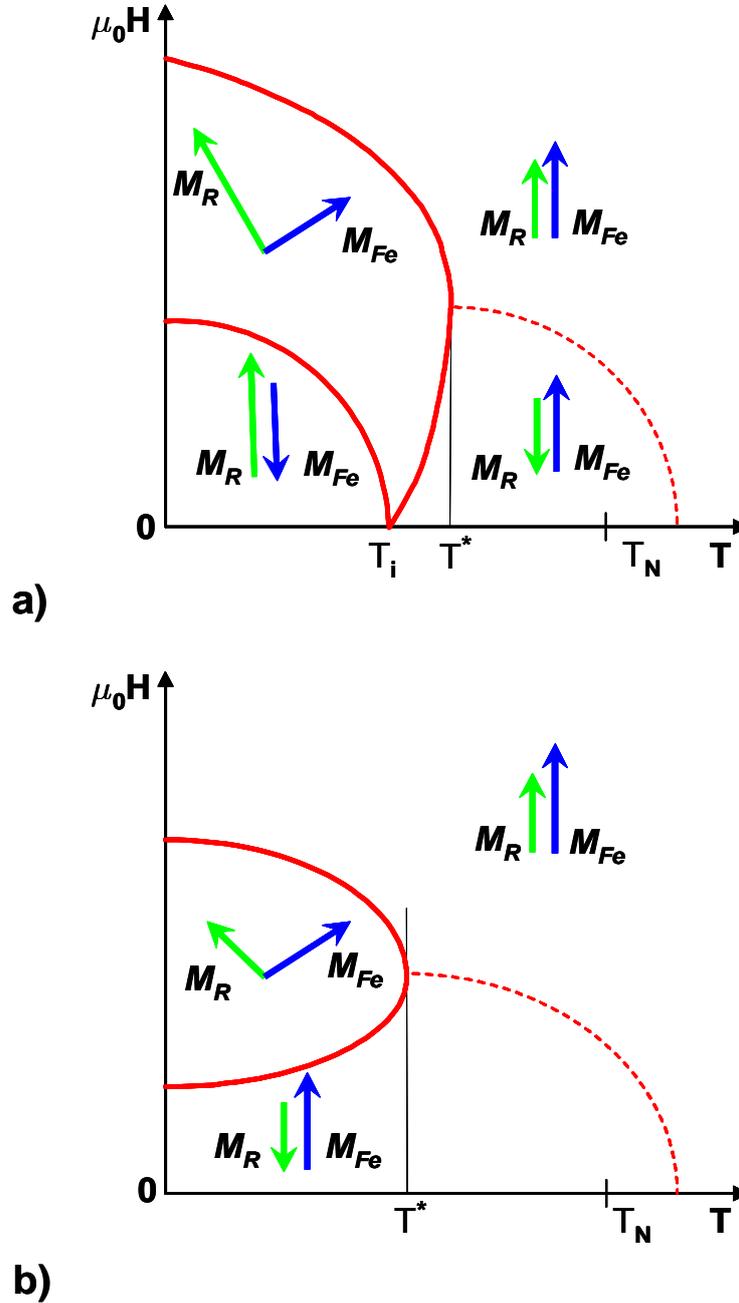


FIG. 1.3 – Diagramme de phase pour le modèle isotrope à 2 sous-réseaux : (a) avec point d'inversion, T_I , et (b) sans point d'inversion. Les interactions d'échange tendent à aligner antiparallèlement les moments des sous-réseaux, alors qu'un champ magnétique tend, au contraire, à les aligner parallèlement à lui-même. Il existe donc dans le plan (H, T) une région dans laquelle la configuration des moments est oblique. Au delà de T^* , aucune phase oblique ne peut exister ; la transition s'effectue sans rotation. Il apparaît une ligne de transition (pointillé) où l'un des 2 sous-réseaux est totalement désaimanté ($M_R = 0$) puisque le champ effectif est nul par compensation exacte du champ moléculaire et du champ magnétique extérieur. Ces diagrammes sont en bon accord avec les diagrammes expérimentaux d'échantillons polycristallins de RIG's [41].

1.2.1 Réorientations de spin spontanées

Structures non colinéaires spontanées

Si le couplage L - S est fort, le moment orbital est maximum et fortement lié au spin. Le couplage entre le moment magnétique total et le réseau cristallin est source d'une forte anisotropie magnétique. Du fait que les différents sites des ions de terres rares dans les grenats ne sont pas équivalents, cette anisotropie peut donner lieu à un écart entre la structure réelle et le modèle colinéaire proposé par Néel. Ceci a été confirmé par Herpin et al [57] par diffraction neutronique réalisée sur un grenat d'holmium (HoIG), à la température de l'hélium liquide. Des raies de diffraction supplémentaires interdites par le groupe de recouvrement $Ia\bar{3}d$ du grenat apparaissent. Leur existence montre qu'à cette température tous les moments des ions de terres rares ne sont plus parallèles. La structure magnétique qui rend bien compte des intensités observées est un *double parapluie* autour de $[111]$: $m_1 = m'_1 = 8 \mu_B$; $\theta_1 = \theta'_1 = 63^\circ$; $\varphi_1 = \varphi'_1 = 180^\circ$. Cette structure et son évolution thermique ont été ensuite précisées par Guillot [58, 59] et Englich (étude par RMN) [60]. Des études similaires ont été réalisées sur d'autres ferrites grenats :

- TbIG [14, 61, 62].
- DyIG, ErIG, YbIG et TmIG [63–65].

Tous les ferrites grenats de terres rares lourdes possèdent des structures non colinéaires à la température de l'hélium liquide. Ces structures sont toutes différentes.

Structures angulaires spontanées

La symétrie sphérique de l'état fondamental des ions fer fait que leur contribution à l'anisotropie est en général d'un ou deux ordres de grandeur plus faible que celle des ions de terre rare. De plus, la direction des moments des ions fer, $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{M}_{Fe}}{M_{Fe}}$, déterminant celle des moments des ions de terres rares, elle apparaît comme le vecteur d'état requis pour la discussion de l'existence et la stabilité des différentes phases magnétiques.

Pour un cristal ferromagnétique cubique monodomaine, la densité d'énergie

d'anisotropie s'écrit phénoménologiquement sous la forme suivante [66] :

$$E_a(\mathbf{n}, T) = K_0(T) + K_1(T)(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(T)(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + K_3(T)(\alpha_1^4\alpha_2^4 + \alpha_2^4\alpha_3^4 + \alpha_3^4\alpha_1^4) + \dots \quad (1.3)$$

où $K_1(T)$, $K_2(T)$, $K_3(T)$ sont les constantes d'anisotropie et les α_i , les cosinus directeurs de \mathbf{n} relativement aux axes du cristal. Cette expression n'est pas unique. A chaque développement de E_a , soit en puissances croissantes des α_i , soit en harmoniques sphériques ou en séries de fonctions orthogonales, correspond un type de constantes d'anisotropie. Ce qui est physiquement important c'est l'ordre du développement limité qu'on retient pour décrire correctement les résultats expérimentaux.

A l'aide de mesures de couples, Pearson et ses collaborateurs [67, 68] ont déterminé avec précision, les constantes d'anisotropie K_i ($i = 1, 2, 3$) et leurs évolutions thermiques ($T \geq 80$ K), pour la plupart des ferrites grenats. A basse température, la forte anisotropie ne permet pas de maintenir l'échantillon saturé, dans toutes les directions, avec les champs disponibles (~ 25 kOe). Les constantes K_1 et K_2 sont alors déterminées sur les composés dilués dans le but de pouvoir extrapoler leurs valeurs.

Lors de l'étude des ferrimagnétiques, on a souvent supposé que les constantes K_1 et K_2 sont importantes et que les termes d'ordre huit sont négligeables [69, 70]. Dans le cadre de cette approximation, on peut montrer que seules les directions de haute symétrie du cube peuvent être des directions de facile aimantation. Aucune direction intermédiaire ne correspond à un minimum de l'énergie libre. On a ainsi uniquement trois phases magnétiques stables et les réorientations spontanées sont du premier ordre.

De nombreux auteurs ont mis en évidence, dans les ferrites grenats, l'existence de phases de basse symétrie dans lesquelles les directions d'aimantation spontanée sont suivant des directions arbitraires $\langle uuv \rangle$ et $\langle uv0 \rangle$ respectivement dans les plans $\{110\}$ et $\{100\}$ [62, 71–76]. Ils ont avancé pour expliquer les résultats expérimentaux, qu'il faut inclure K_3 dans le développement de l'énergie libre. En effet, le diagramme de phase calculé avec la constante K_3 positive, admet l'existence de ces nouvelles phases dites *angulaires* par opposition aux phases symétriques. Par conséquent, les transitions de phase de réorientation de spin (TPRS) aussi bien du premier que du second ordre peuvent avoir lieu et se produire sur un domaine étendu de température.

Les TPRS qu'on rencontre souvent sont d'une part, celles dues à une compétition entre les contributions à l'anisotropie des sous-réseaux magnétiques ; ces transitions se produisent à des températures relativement hautes. D'autre part, celles induites par une modification thermique de l'état du sous-réseau de terre rare quand l'anisotropie du sous-réseau fer est négligeable. Ces dernières apparaissent habituellement à basse température. C'est le cas par exemple des TPRS $\langle uv0 \rangle \longleftrightarrow \langle 110 \rangle \longleftrightarrow \langle 111 \rangle$, lors du remplissage des niveaux excités de $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [71, 77], ou celles du type $\langle uuv \rangle \longleftrightarrow \langle 111 \rangle$ pour $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [15, 51, 78].

L'expression phénoménologique 1.3 de l'anisotropie, est basée uniquement sur des considérations de symétrie du cristal. Elle n'est pas tout à fait appropriée pour traduire l'énergie d'anisotropie dans les grenats à basse température quand l'anisotropie locale devient très importante. L'anisotropie du sous-réseau fer est d'autant plus faible que la température est basse. Il est donc préférable d'envisager l'anisotropie au niveau d'un site de terre rare et, de là, remonter à la valeur macroscopique. Pour cela, on doit minimiser directement l'expression du potentiel thermodynamique obtenue à partir de l'hamiltonien de spin adéquat.

1.2.2 Frustration dans le sous-réseau de terre rare

Si on observe bien la structure grenat, les 24 ions magnétiques, $\{\text{R}_3^{3+}\}$, par maille se divisent en fait en deux sous-réseaux imbriqués, de triangles équilatéraux connectés par leurs sommets (Fig. 1.4). Aussi, on conçoit que si les interactions antiferromagnétiques, entre les ions de terre rare, prédominent, ce système peut être le siège de frustration ³ *géométrique* et une suppression de l'ordre à longue distance peut avoir lieu. Ce phénomène peut donc avoir pour effet de minimiser l'effet des interactions $\text{R}_3^{3+}(c) - \text{R}_3^{3+}(c)$ i.e., pas d'ordre alors que θ_p est négative [80]. De plus, on peut légitimement soupçonner cette frustration topologique de contribuer aussi à la réduction de moments vue par les neutrons.

Assez curieusement, un réseau frustré pareil n'a pas beaucoup attiré l'attention des théoriciens malgré ses similarités avec les systèmes très souvent étudiés : le modèle d'Ising triangulaire et l'antiferromagnétique cfc [80–85].

³La frustration augmente la dégénérescence du niveau fondamental, donnant naissance à une physique différente. En effet, la forte densité d'états à basse énergie entraîne que toute perturbation change spectaculairement les propriétés magnétiques rendant hasardeuses les méthodes de champ moyen qui négligent les fluctuations thermiques et quantiques [79].

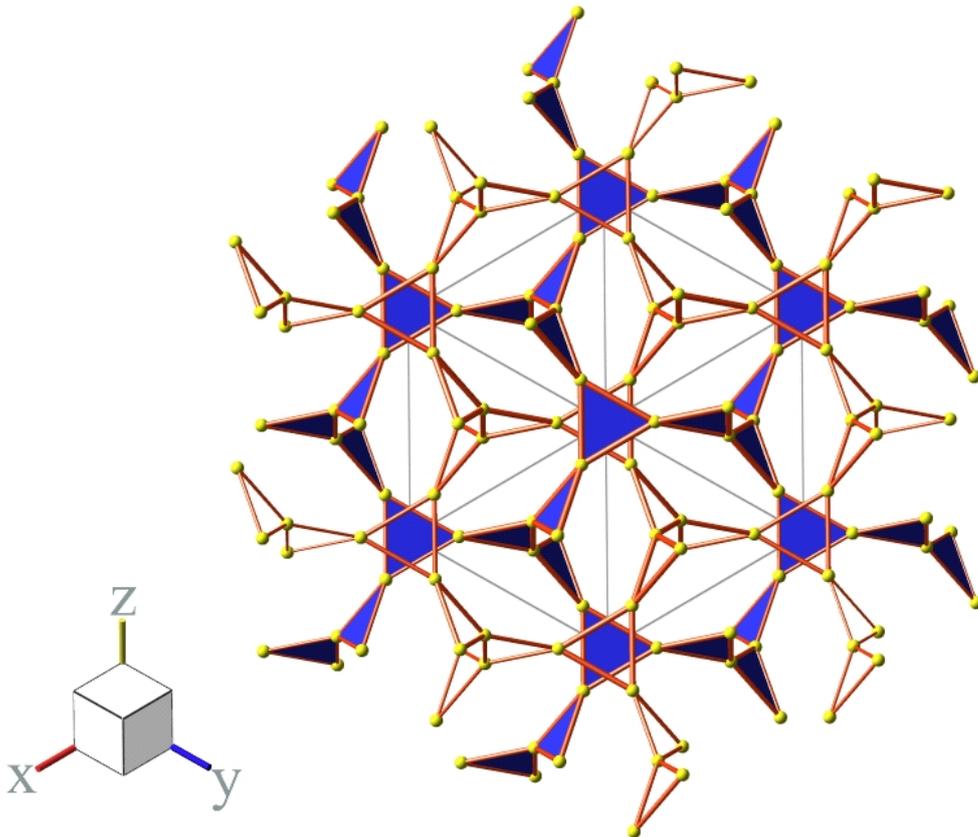


FIG. 1.4 – Projection selon $[111]$ du réseau de terre rare dans la structure grenat. Le spin de chaque ion de terre rare a quatre premiers voisins : deux paires de spins. Dans chaque paire, les spins sont eux-mêmes premiers voisins l'un de l'autre. Les 2 triangles équilatéraux formés par chaque spin et ses 4 premiers voisins ne sont pas dans le même plan. Ils sont tournés l'un par rapport à l'autre d'un angle égal à celui entre les diagonales du cube, 70.5° . La frustration apparaît dans ce réseau du fait de la compétition entre interactions antiferromagnétiques entre premiers voisins. Prototype : $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

1.3 Situation historique de (HoY)IG

Les propriétés physiques des RIG ne cessent de faire l'objet d'intenses recherches. Malgré le fait que les mécanismes de base des interactions et leurs valeurs aient été établis qualitativement et dans nombre de cas expliqués quantitativement [8, 16, 33, 45, 48, 62, 86, 87], il reste qu'à basse température, là où les différentes versions du modèle de champ moléculaire sont inopérantes, plusieurs points demeurent inexpliqués. En particulier, l'état de l'ion de terre rare dans la structure grenat sous l'effet de la température et du champ magnétique (champ extérieur + champ d'échange) n'a pas été déterminé de façon probante. De là tout l'intérêt qu'a toujours suscité l'observation de structures magnétiques non colinéaires et obliques. Les lignes de transitions du diagramme de phase sont, en effet, en relation directe avec les différents paramètres microscopiques (niveaux d'énergie, paramètres de champ cristallin et d'échange, ...). Quelques modèles de calcul faisant intervenir plus ou moins ces paramètres ont été proposés [45, 88].

Dans HoIG, l'aimantation spontanée observée à 0 K est $13.7 \mu_B/\text{mol}$ [89] et se trouve donc comprise entre $|3(2S)-5|\mu_B = 7 \mu_B$ et $|3(L+2S)| = 25 \mu_B$ (cas de tous les RIG excepté GdIG). Cette réduction apparente des moments serait due d'une part, au blocage du moment orbital par le champ cristallin [16, 90–93], d'autre part à l'occurrence de structures non colinéaires autour de la direction de facile aimantation $\langle 111 \rangle$ [57, 94]. L'intérêt particulier pour ce ferrite a toujours été la très forte anisotropie des ions holmium dont la nature et les effets sur les autres propriétés étaient encore peu comprises. Cette forte anisotropie s'accompagne d'une magnétostriction gigantesque parmi les plus fortes connues. Une déformation importante du réseau cristallin a été mise en évidence par diffraction des rayons x sur des échantillons polycristallins [11, 12]. Il s'agit d'une déformation rhomboédrique qui apparaît sans ambiguïté à partir de 100 K et avec plus de netteté au voisinage de 50 K.

En diluant HoIG pur avec l'yttrium, on diminue les interactions d'échange et les interactions magnétiques dipôle-dipôle ; ce qui permet de saturer les échantillons monocristallins pour les mesures de couples et plus généralement de cerner l'origine de l'anisotropie en étudiant l'incidence de la variation de la concentration sur les diverses propriétés magnétiques. Mis à part les premières mesures de couples [67, 68], la suite de l'étude des systèmes $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ est marquée par la contribution des physiciens de l'ex-Union Soviétique. En effet, Gapeev et

collaborateurs [95] suivent la variation, en fonction de la concentration, de la première constante d'anisotropie $K_1(x)$ pour $0 \leq x \leq 3$, et montrent qu'elle varie de façon non linéaire indiquant par là que les interactions entre ions holmium apportent une contribution appréciable à l'anisotropie.

Pour mieux rendre compte de la dépendance en température de l'aimantation spontanée, de la structure en parapluie des moments des sous réseaux holmium, de la valeur et la variation thermique de la constante d'anisotropie K_1 , et d'autres résultats expérimentaux de HoIG pur, Druzhinin et collaborateurs [88] tiennent compte des énergies des interactions d'échange et de champ cristallin en adoptant une approche basée sur l'approximation du champ moléculaire anisotrope déjà utilisée pour les métaux de terres rares et alliages du type RCO_5 [96,97]. La plus grande difficulté était de trouver les bons paramètres de champ cristallin. Ils analysèrent environ 60 jeux de paramètres. Le modèle est encore perfectible.

Des anomalies de l'aimantation du ferrite grenat d'holmium dilué à l'yttrium $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x \leq 0.4$) ont été observées dans des champs pulsés proches de 10 tesla [53]. Théoriquement, il a été suggéré qu'elles peuvent être interprétées comme un réalignement de la structure magnétique sous le champ. A cet effet, les ions Ho^{3+} ont été considérés dans une approximation Ising, extrêmement anisotrope [54]. Les directions des moments de terres rares, disposées en double parapluie d'axe $\langle 111 \rangle$, s'approchent des arêtes du cube à mesure que la concentration en Ho^{3+} diminue [98]. C'est d'ailleurs ce qu'a supposé Silant'ev [99] dans son modèle à 4.2 K. La structure magnétique des terres rares dans (HoY)IG est alors constitué de trois sous-réseaux avec les moments orientés selon $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, et $\langle 001 \rangle$ de façon que l'aimantation résultante soit dirigée selon $\langle 111 \rangle$. L'approximation veut, que pour toutes les orientations des champs agissant sur l'ion Ho^{3+} , le moment n'a pour unique direction que l'axe Ising, [100]. Une transition de phase magnétique sous champ extérieur correspond alors à une réorientation des moments dans l'un ou l'autre sens des axes Ising. Lorsque le champ extérieur compense le champ d'échange effectif dans un des sites $\{c\}$ non équivalents le niveau fondamental de la terre rare devient dégénéré. Cette dégénérescence est levée (i.e., les niveaux sont de nouveau clivés) si le moment de terre rare "bascule" dans l'orientation opposée (Effet Jahn-Teller) et par conséquent l'aimantation du sous-réseau fer change aussi de direction. Ces transitions se produiraient donc pour des champs de l'ordre du champ d'échange TR-Fe (~ 10 tesla) et l'aimantation présenterait des sauts dont le nombre et l'amplitude dépendent de

l'orientation du champ extérieur par rapport aux axes du cristal.

Silant'ev [99] et Babushkin [87] montrent que les spectaculaires propriétés magnétiques, observées pour les faibles concentrations, peuvent être décrites de manière satisfaisante si l'on simule l'interaction d'échange Fer–Ho par un champ moléculaire isotrope. Ce champ agit par l'intermédiaire du tenseur anisotrope \mathbf{G} , qui tient compte du champ cristallin dans lequel se trouvent les ions holmium. Le clivage des niveaux sous l'effet du champ cristallin est supposé tel, que le quasi-doublet de base soit largement séparé des niveaux supérieurs, lesquels niveaux sont considérés comme perturbation [100,101]. Dans ce modèle, les transitions de phase de tel ou tel type dépendent du rapport des composantes du tenseur \mathbf{g} du quasi-doublet de base et éventuellement des niveaux excités. L'accord est surtout qualitatif et s'obtient pour uniquement la composante diagonale g_z différente de zéro. Ce modèle n'est qu'une première approximation et pour l'ion holmium, dans (HoY)IG, quoique fortement anisotrope, il n'est pas un ion Ising pur.

Parmi les ferrites grenats de terres rares mixtes, le système $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ est celui, dont les paramètres du réseau, les distances interioniques, les angles entre liaisons et les positions des oxygènes restent pratiquement inchangés lorsqu'on substitue l'yttrium à l'holmium [102], mais il n'en reste pas moins que les paramètres de champ cristallin peuvent changer même pour les petites concentrations [95].

Dans une série d'articles récents consacrés à des mesures de spectroscopie micro-onde (30-110 GHz) dans des champs pulsés intenses ($\leq 30\text{T}$) et pour des concentrations $x < 0.5$, Lagutin [103–106] constate, en plus des lignes de résonance associées aux transitions de phases magnétiques qui sont habituelles pour les mesures statiques, un grand nombre de résonances de part et d'autre et très loins de ces points. Ces résonances sont interprétées sur la base d'un modèle de croisement de niveaux, de l'ion holmium, qui est à l'origine de l'instabilité de la structure magnétique (Effet Jahn-Teller statique dû à la dégénérescence purement électronique) et d'un effet Jahn-Teller dynamique vibronique associé aux différentes déformations qui donnent la même énergie du cristal (modes normaux), et partant n'est pas en relation avec les transition des structures magnétiques.

Pour une meilleure connaissance de la structure microscopique de ces composées et de leurs propriétés magnétiques, nous espérons dans un premier temps, préciser un certain nombre de transitions magnétiques sous champs intenses ainsi

que les paramètres d'échange et d'anisotropie. Les mesures en champs pulsés sont entachées d'une incertitude sur la température réelle de l'échantillon, étant donnée que l'application d'un champ dans la phase initiale correspond le plus souvent à une désaimantation des sous-réseaux de terres rares, dont les moments sont orientés en sens opposé, de même que lors d'une transition du premier ordre, l'existence d'une chaleur latente peut contribuer à un changement de température pendant l'application du champ.

Nous avons entrepris la détermination des diagrammes des différentes phases non colinéaires des ferrites grenats mixtes $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.24, 0.43$ et 1.05) par mesures d'aimantation sous champs magnétiques statiques intenses, en fonction de la température sur des monocristaux orientés. Nous avons utilisé pour cela toutes les ressources de champs statiques disponibles à Grenoble : bobines supras 10 et 16 tesla du laboratoire Louis Néel (LLN, CNRS) et bobines 23 tesla du LCMI.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Nous avons fait toutes les mesures sur le site du polygone scientifique de Grenoble (France). Les mesures d'aimantation ont été réalisées au Laboratoire de Magnétisme Louis Néel ¹ (LLN) et au Laboratoire de Champs Magnétiques Intenses ² (LCMI). L'élaboration des échantillons polycristallins et leurs caractérisations rapides par diffraction de rayons X ont eu lieu au Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides ³ (LEPES) et au Laboratoire de Cristallographie ⁴ (LDC) respectivement. Les expériences de diffraction (élastique et inélastique) des neutrons sur poudre ont été effectuées à l'Institut Laue-Langevin ⁵ (ILL).

2.1 Les échantillons et leur caractérisation

2.1.1 Poudres

Nous avons préparé les poudres de $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (avec $x = 0 ; 0.24 ; 0.43 ; 0.67 ; 1.0 ; 3$) par réaction à l'état solide de mélanges d'oxydes de Fer, d'holmium et d'yttrium de grande pureté. Les caractéristiques de ces produits sont résumés dans le tableau 2.1. Un mélange des produits de départ de stoechiométrie don-

¹Laboratoire CNRS. Site officiel : <http://lab-neel.grenoble.cnrs.fr/>

²Connu également sous le nom de Grenoble High Magnetic Field Laboratory (GHMFL). Dans ce laboratoire financé par le CNRS, on peut avoir accès à des champs magnétiques *continus* allant jusqu'à 30 teslas!

Site officiel : <http://ghmfl.grenoble.cnrs.fr/>

³Laboratoire CNRS. Site officiel : <http://lepes.grenoble.cnrs.fr/>

⁴Laboratoire CNRS. Site officiel : <http://www-cristallo.grenoble.cnrs.fr/>

⁵Organisme de recherche international. Site officiel : <http://www.ill.fr>.

TAB. 2.1 – Produits utilisés

Désignation du produit	Provenance	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Oxyde de fer	Alpha Aesar	Fe ₂ O ₃	159.6922	99.945
Oxyde d'yttrium	Alpha Aesar	Y ₂ O ₃	225.8099	99.99
Oxyde d'holmium	Pechiney St-Gobain	Ho ₂ O ₃	377.85884	99.9

née est broyé manuellement dans un mortier en agate avant de le soumettre, dans un creuset en platine, à une série de cuissons à l'air à différentes températures ; de 1350 °C à 1450 °C et pendant des durées d'environ 14 heures dans un four Nabertherm 902. Après chaque recuit, la poudre est finement rebroyée puis caractérisée par diffraction des rayons X réalisée au Laboratoire de Cristallographie du CNRS à Grenoble (D5000 Siemens, $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$). Au bout de trois à quatre cuissons, on obtient la phase grenat pratiquement pure et notamment débarrassée de toute phase pérovskite parasite. C'est la méthode classique généralement utilisée.

Au début, pour essayer d'améliorer la réactivité, nous avons mélangé les composés dans un liquide comme l'éthanol, puis nous avons mis la mixture dans un broyeur à billes pendant une durée déterminée afin de réduire la taille de tous les grains et de mieux homogénéiser le mélange. La solution de poudre fortement dispersive obtenue après broyage est recueillie dans un bécher, puis est mise dans un dessiccateur pour l'évaporation de l'éthanol. Le résultat de la série de recuits n'a montré aucune différence avec la méthode précédente que nous avons donc adoptée par la suite pour toutes nos préparations ⁶.

Notons que les diagrammes d'équilibre de phases, de l'ensemble des ferrites grenats de terres rares, sont actuellement bien connus [107]. La figure 2.1 représente le diagramme simplifié des réactions de l'Analyse Thermique Différentielle (ATD), relatif au système composé d'oxyde de fer (Fe₂O₃) et d'oxyde d'holmium (Ho₂O₃) de différentes proportions, superposé au diagramme de phases classique du système binaire Fe₂O₃-HoFeO₃. L'existence de la ligne verticale indique la présence d'un composé défini constitué de 37.5 % de Ho₂O₃ et de 62.5 %

⁶Rappelons que des céramiques peuvent être élaborées à partir de ces poudres, en les pastillant avec une presse hydraulique, puis en les soumettant à un dernier frittage. De la même manière, les mélanges d'oxydes qui servent à fabriquer les éléments de ferrite utilisés dans les circuits électriques comme noyaux des bobines d'induction sont frittés sous très forte pression avec un liant. On utilise à cet effet divers polymères qui sont consommés ou évaporés pendant la cuisson.

de Fe_2O_3 . Sa formule est donc $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Cette ligne verticale n'arrivant pas jusqu'au liquidus ⁷, ce composé est à fusion noncongruente. Le diagramme du système $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est similaire, à la différence que cette fois, la transformation endothermique reflétée par le pic 1 est complète à 1440 °C et que la fusion commence vers 1450 °C (pied du pic 2). D'après ces diagrammes, on peut voir que les impuretés "naturelles" sont :

1. YFeO_3 , HoFeO_3 (phase pérovskite ou orthoferrite)
2. Fe_2O_3 (phase hématite, qui est notre oxyde initial)
3. Fe_3O_4 (= $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$, phase magnétite)

Sur la figure 2.2, nous montrons un exemple de diffractogramme réalisé à l'ambiante. Nous l'avons collecté sur un intervalle angulaire 2θ variant entre 10 et 90° avec un pas de 0,016° car c'est dans ce domaine que sont situés les pics caractéristiques du ferrite. Pour la vérification de la pureté des poudres obtenues, nous identifions la phase, ou les phases cristallines présentes dans le matériau, en comparant les angles 2θ et les intensités relatives obtenus pour chaque raie à partir du diagramme expérimental, avec un fichier de référence qui est pour nous la *Powder Diffraction File* (PDF) de l'ICDD ⁸. Nous avons exploité cette base de données avec le programme EVA (de Socabim). Comme on peut le remarquer sur la figure 2.2, cette comparaison ne permet de déceler aucune présence significative des impuretés mentionnées ci-dessus. Par affinement structural avec Fullprof [108], nous trouvons un paramètre de maille $a = 12.382 \text{ \AA}$ avec $\chi^2 = 1.3$. Dans la fiche ICDD 23-282 de $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, le paramètre de maille vaut $a = 12.376 \text{ \AA}$.

2.1.2 Monocristaux

Les mesures d'aimantation ont été faites sur plusieurs ensembles d'échantillons monocristallins de formes presque sphériques. Le tableau 2.2 résume les principales caractéristiques de ces monocristaux. Ces échantillons monocristallins nous ont été fournis par A.S. Markosyan de l'Université d'Etat de Moscow et

⁷Ce détail n'est pas montré sur la figure 2.1 ; la ligne verticale se termine sur une ligne horizontale qui délimite par le bas le domaine : ORTHOFERRITE + LIQUIDE

⁸Initiales de International Centre for Diffraction Data, qui est le comité qui remplace depuis 1977 le Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) qui, à son tour, a remplacé en 1969 le comité E4 de l'American Society for Testing Materials (ASTM) à l'origine de l'établissement de ce fichier en 1941. Avec 150 000 fiches, c'est la banque de données la plus complète.

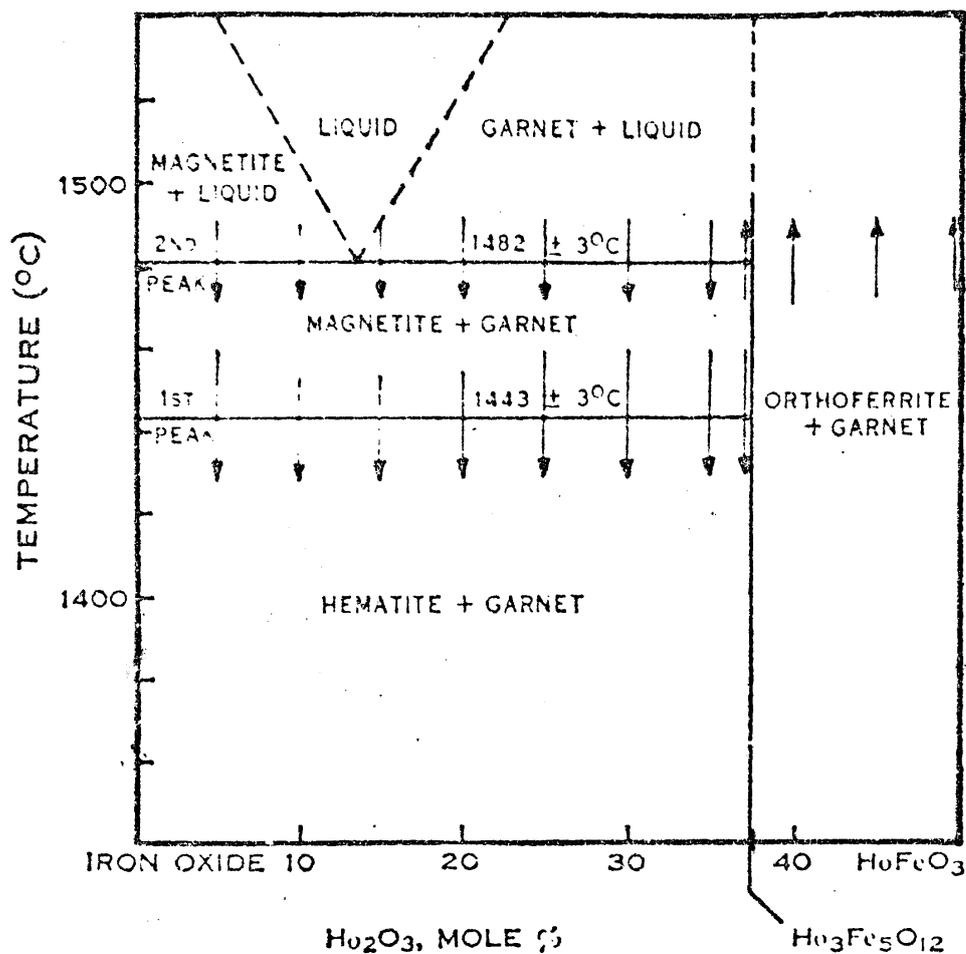


FIG. 2.1 – Diagramme d'équilibre de phases du système $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. ↑ : réactions exothermiques; ↓ : réactions endothermiques. La longueur des flèches indique le début et la fin des pics. Les positions des flèches montrent les compositions pour les expériences d'Analyse Thermique Différentielle (ATD). (D'après Beretka [107])

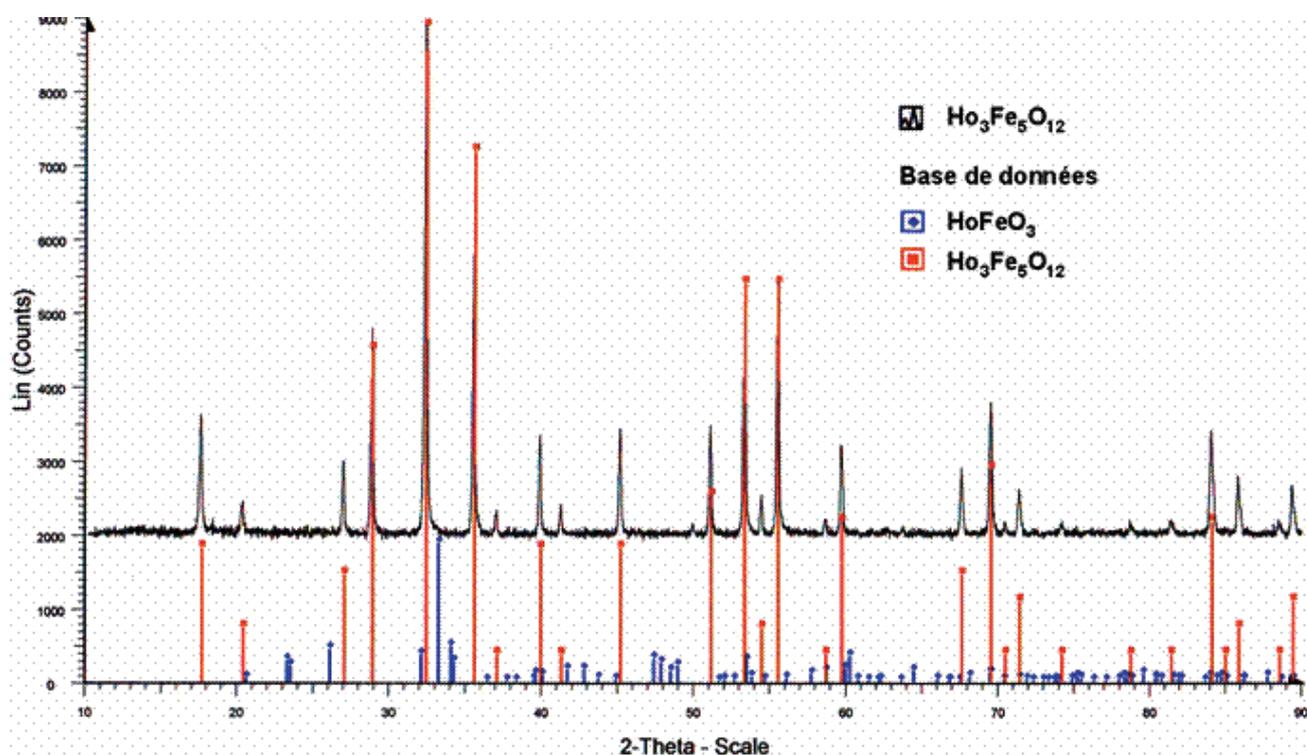
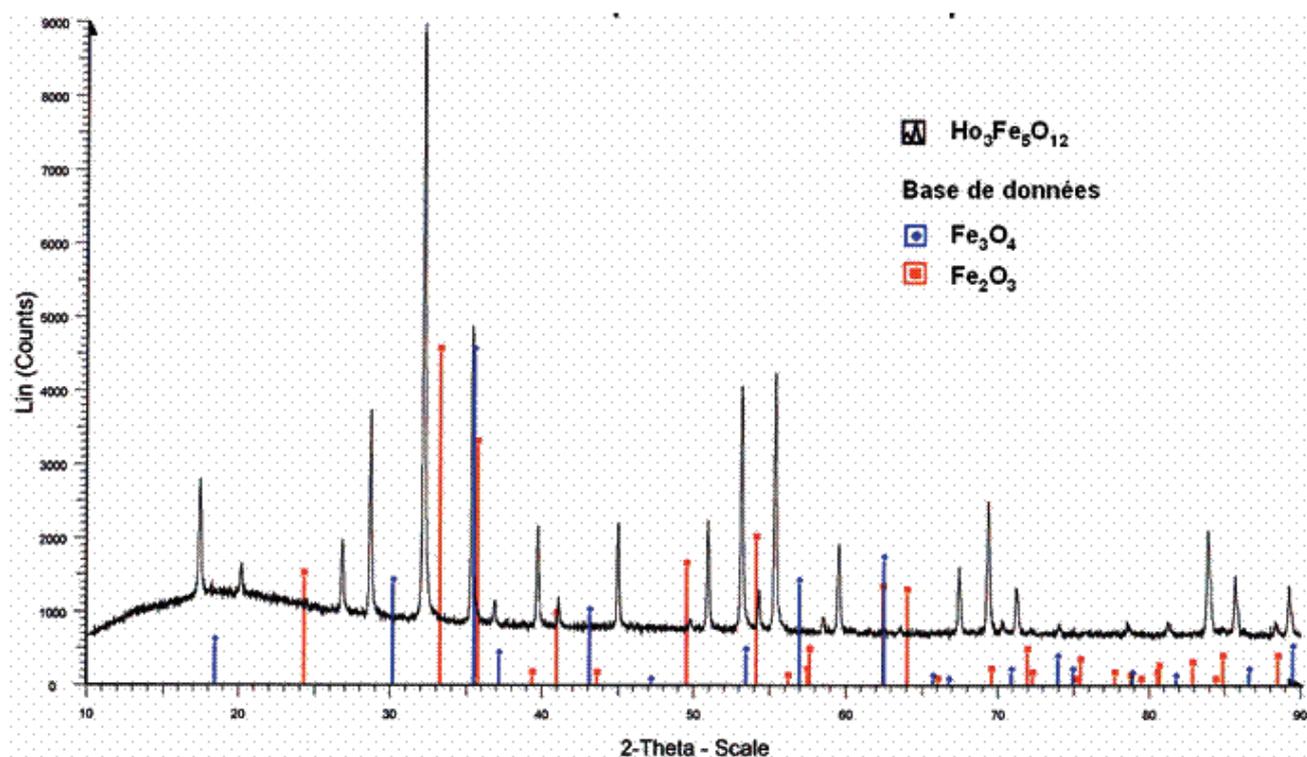
**a)****b)**

FIG. 2.2 – Spectres de RX effectués lors de la préparation de la poudre du composé pur, $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Recuit à 1440 °C **a)** identification de HoIG et de la pérovskite (HoFeO_3). **b)** identification de la magnetite (Fe_3O_4) et de l'hématite (Fe_2O_3), le fond continu n'a pas été soustrait.

TAB. 2.2 – Caractéristiques des monocristaux utilisés

	Diamètre moyen (mm)	Masse moyenne (g)
$\text{Ho}_{0.24}\text{Y}_{2.76}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	5	0.30
$\text{Ho}_{0.43}\text{Y}_{2.57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	5 3	0.30 0.06

ont été synthétisés en utilisant la méthode du flux (ou des fondants) dont nous rappelons, ci-dessous, le principe.

Pour les besoins des divers étalonnages et vérifications, nous disposons aussi de deux sphères monocristallines de YIG et de HoIG de diamètres comparables, fabriquées au LETI ⁹ du CEA - Grenoble. Nous avons mesuré soigneusement l'aimantation de ces deux monocristaux orientés selon l'axe facile [111]. Pour éviter toute courbure due à une légère désorientation éventuelle ($< 2^\circ$), l'extrapolation en champ nul est effectuée entre 1 T et 14 T. En tenant compte du champ démagnétisant (0.08 T et 0.24 respectivement), on obtient les valeurs suivantes : $M_{YIG} = 5.016 \mu_B/\text{fu}$ et $M_{HoIG} = 14.551 \mu_B/\text{fu}$. La valeur moyenne de la projection d'un moment holmium sur l'axe du champ, [111], est donc, dans l'hypothèse que les ions fer ont le même comportement dans les deux matériaux : $[M_{Ho}]_{\text{moy}} = 6.522 \mu_B$.

Préparation - méthode du flux

Les monocristaux de ferrite sont obtenus en général à partir du matériau à l'état liquide. Pour cela, on réalise un mélange des oxydes à cristalliser et on le met en fusion. Du fait de leur point de fusion élevé, la plupart des ferrites sont préparés par la méthodes des fondants. La température de fusion du mélange est abaissée par l'adjonction d'un sel de plomb qui sert de solvant. La température peut ainsi être abaissée de 1850 °C vers 1200 °C. On utilise en général le fondant mixte ¹⁰ PbO - PbF₂ dont l'intérêt principal tient au fait que la température nécessaire à la mise en fusion des divers oxydes de base est inférieure à celle

⁹Laboratoire d'Electronique de Technologie et d'Instrumentation.

¹⁰Particulièrement, on peut aussi utiliser le borate de barium BaO - B₂O₃ ou le mélange B₂O₃ - PbO qui permet d'obtenir de gros monocristaux.

nécessaire avec PbO seul.

La méthode consiste à introduire dans le four le creuset fermé (généralement en platine) contenant le mélange en poudre d'oxydes et de fondant, le four étant porté à une température supérieure à la température de fusion du mélange (1200 °C à 1300 °C environ). Cette température est maintenue pendant 24 heures pour assurer une dissolution complète. La croissance est initiée par nucléation spontanée sur les parois du creuset puis se poursuit, gouvernée par une sursaturation obtenue au cours d'une descente de température très lente (~ 0.5 à 1 °C) jusqu'à environ 900 °C. En fin de croissance, on retire le creuset du four et avant de le refroidir, à l'air ou par trempage dans l'eau, on fait écouler le liquide pour éviter de faire subir des contraintes aux monocristaux. On recueille ainsi des monocristaux dont le volume peut atteindre plusieurs centimètres cubes. Ces cristaux présentent des facettes de type $\{211\}$ et $\{110\}$ caractéristiques de la structure grenat (Fig. 2.3). Pour d'autres détails, nous renvoyons le lecteur à la littérature [95, 109–115].

Orientation

Nous avons orienté les monocristaux aux rayons X en utilisant la méthode de Laué. Les clichés ($9 \times 12\text{cm}$) sont enregistrés en réflexion (montage en retour). L'échantillon est collé sur une tête goniométrique qui permet l'orientation précise du cristat par rapport au faisceau incident. Chaque tache du diagramme de Laue correspond à une famille de plans réticulaires dont l'orientation par rapport au faisceau incident peut être déduite des conditions de réflexion. Ces taches sont distribuées sur des courbes zonales hyperboliques et droites (cristal cubique avec distance cristal-film $D = 2\text{cm}$). Puisque le réseau direct et réciproque ont le même groupe de symétrie, la méthode qu'on a utilisée, qu'on peut qualifier d'*artisanale*, consiste à ramener successivement les taches qui sont à l'intersection de plusieurs courbes zonales principales sur le trajet du faisceau incident, et examiner la symétrie des clichés à chaque fois. Ces taches correspondent souvent aux réflexions 100, 110 et 111. Une fois le cristal orienté selon l'une de ces directions, l'orientation selon les deux autres s'en déduit comme on peut le voir sur la figure 2.4. En partant de la direction $[110]$ par exemple on peut orienter le cristal selon sa direction $[111]$ en le tournant de 35.26° dans le plan horizontal. Pour le mettre selon $[100]$, on le tourne de 45° dans le plan vertical contenant le faisceau. Avant de décoller l'échantillon de la tête du goniomètre, un porte

échantillon est amené et collé sur sa face libre grâce à un dispositif mécanique précis qui permet de mettre en alignement parfait son axe avec celui du faisceau. L'incertitude sur les orientations ainsi obtenues ne dépasse pas 2° .

2.2 Techniques expérimentales utilisées

2.2.1 Magnétomètres BS2 et BS3

Ces appareils (Fig. 2.5) sont automatiques et font partie des installations de service du Laboratoire de Magnétisme Louis Néel (LLN). Ils permettent de réaliser des mesures d'aimantation à basse température (et même à très basses températures dans le cas de BS3) et dans des champs maximums de 11 T pour BS2, et 16 T pour BS3. La résolution expérimentale est de $10^{-6} \div 10^{-7}$ A.m². La régulation de la température se fait avec une précision inférieure à 0.05 K. Ces montages de mesure utilisent la méthode d'extraction axiale. Le principe de mesure des moments magnétiques par cette méthode est fondé sur le fait qu'une aimantation moyenne peut être reliée à des courants macroscopiques dits *courants ampériens*.

L'échantillon est déplacé brusquement entre deux bobines de détection connectées en série-opposition; la variation du flux ainsi engendrée est directement proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Le principe de mesure consiste alors à détecter cette variation de flux $\Delta\phi$. On y parvient en effectuant une intégration, par rapport au temps, sur la tension $e = \frac{d\phi}{dt}$ qui apparaît aux bornes de la bobine au cours d'une extraction. Cette intégration est réalisée au moyen d'un voltmètre numérique et la valeur de l'aimantation M s'obtient moyennant un étalonnage. Par conséquent, la mesure indépendante des autres grandeurs physiques : le champ magnétique H (à partir du courant alimentant la bobine supraconductrice de champ fort) et la température (à partir du signal fourni par des sondes convenablement alimentées), permet de tracer les isothermes $M(H)$ aux températures souhaitées (ou les $M(T)$ aux champs souhaités).

2.2.2 Magnétomètres M6

Un appareillage sur le site M6 du LCMI permet d'effectuer des mesures sous des champs allant jusqu'à 23 tesla. Ces champs sont obtenus grâce à des aimants résistifs composés de bobines à base de cuivre, de type Bitter ou polyhélices.

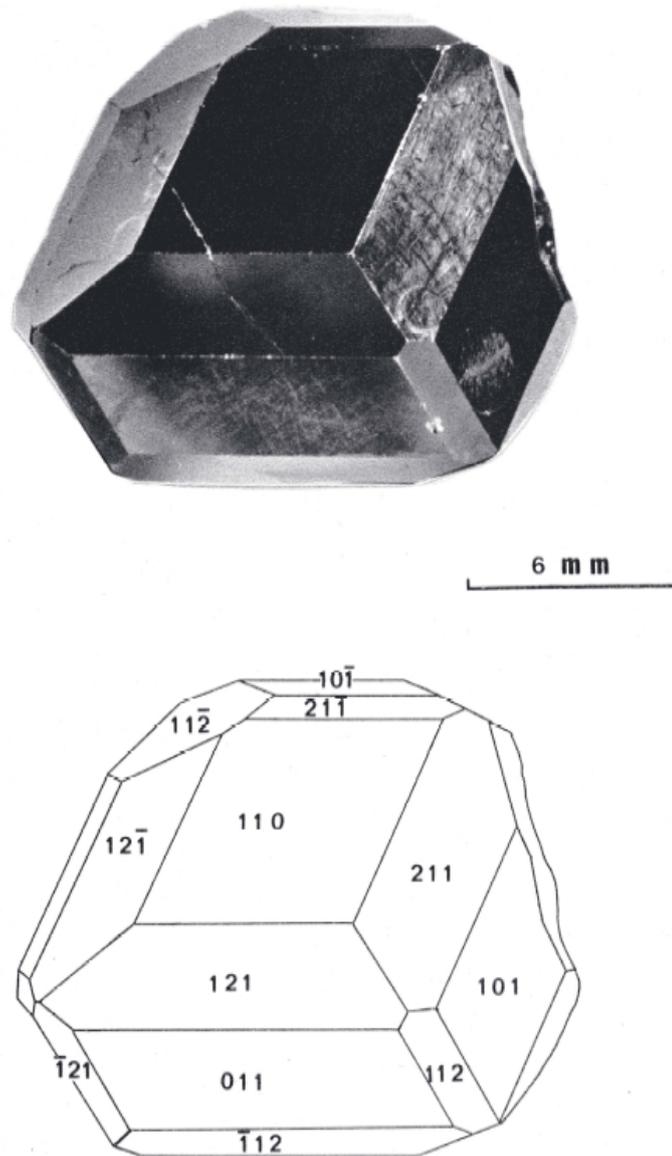


FIG. 2.3 – Photographie d'un cristal de TbIG élaboré dans le flux avec identification des facettes. (D'après Mathiot [115])

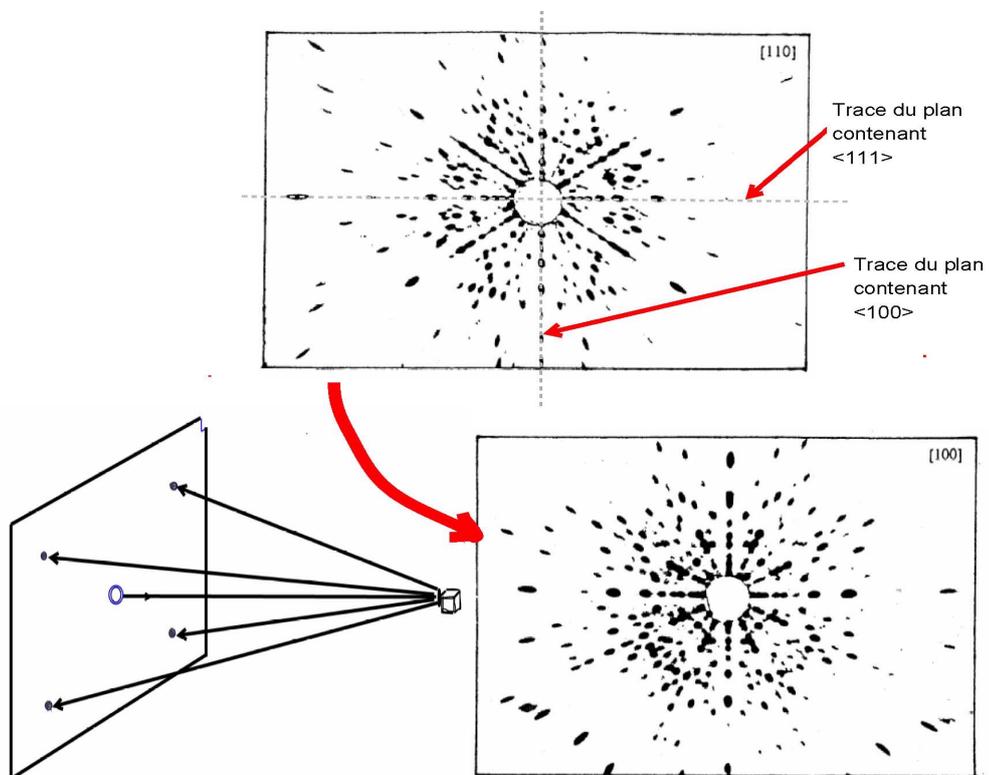


FIG. 2.4 – Orientation des monocristaux.

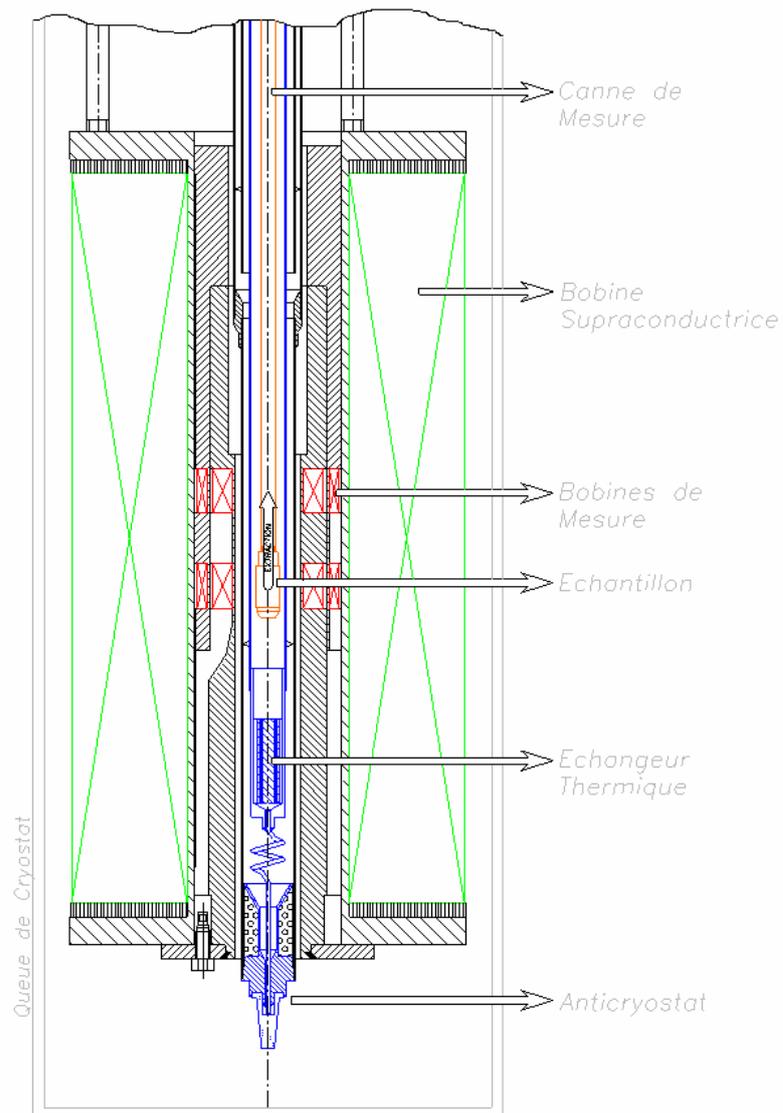


FIG. 2.5 – Schéma de l'installation de mesure de l'aimantation : BS2 et BS3

Le refroidissement des aimants est assuré par une circulation d'eau déionisée. Le dispositif de mesure utilise la méthode d'extraction axiale et permet des variations de température de 1.5 K à 300 K. Pour les iso-champs, on avait la consigne de ne pas dépasser le champ de 20 T car les bobines résistives supportent mal l'échauffement dans ce cas, contrairement aux bobines supra, qui elles, sont plus adaptées aux iso-champs qu'aux isothermes $M(H)_T$.

2.2.3 Diffractomètre à haut flux D1B

C'est un diffractomètre à deux axes, implanté sur un guide à neutrons thermiques. Dans le diffractomètre D1B de l'ILL (Fig. 2.6) le flux de neutrons arrivant sur l'échantillon est de l'ordre de $\Phi_0 = 6,5 \cdot 10^6$ neutrons/cm²/s). Un monochromateur de graphite pyrolitique sélectionne un faisceau de neutrons thermiques de longueur d'onde $\lambda = 2,52$ Å. La résolution expérimentale $\Delta Q/Q$ est de 10^{-2} Å⁻¹, ce qui permet d'étudier l'ordre sur des domaines d'environ 600 Å. La détection du faisceau diffracté par l'échantillon est réalisé par un multidétecteur courbe constitué de 400 cellules et couvrant un secteur angulaire de 80° en 2θ , avec une résolution de 0.2°. L'échantillon sous forme de poudre est placé dans un cryostat à circulation d'Hélium, ce qui permet une très bonne régulation de la température entre 300 et 1.5 K. L'avantage de cet instrument est son flux très important. Son inconvénient est sa résolution assez faible aux grands angles.

2.2.4 Spectromètre à temps de vol IN4

Sur ce type de spectromètre, la vitesse des neutrons diffusés est déterminée par la mesure du temps de vol des neutrons entre la cible et le détecteur. La perte ou le gain d'énergie des neutrons correspond à l'énergie des excitations induites dans la cible lors de la diffusion. Les spectres sont mesurés à des angles de diffusion θ constants.

Le spectromètre IN4 (Fig. 2.7) se trouve sur la source de neutrons thermiques de l'ILL. L'énergie incidente est sélectionnée par un système constitué de deux choppers et d'un monochromateur focalisant composé de plusieurs lames monocristallines de graphite. Une couronne de détecteurs à ³He couvrant un domaine angulaire, $\Delta(2\theta) = 120^\circ$, détecte les neutrons diffusés. La température est régulée par une circulation d'hélium et la plage accessible s'étend de 1.5 K à 300 K.

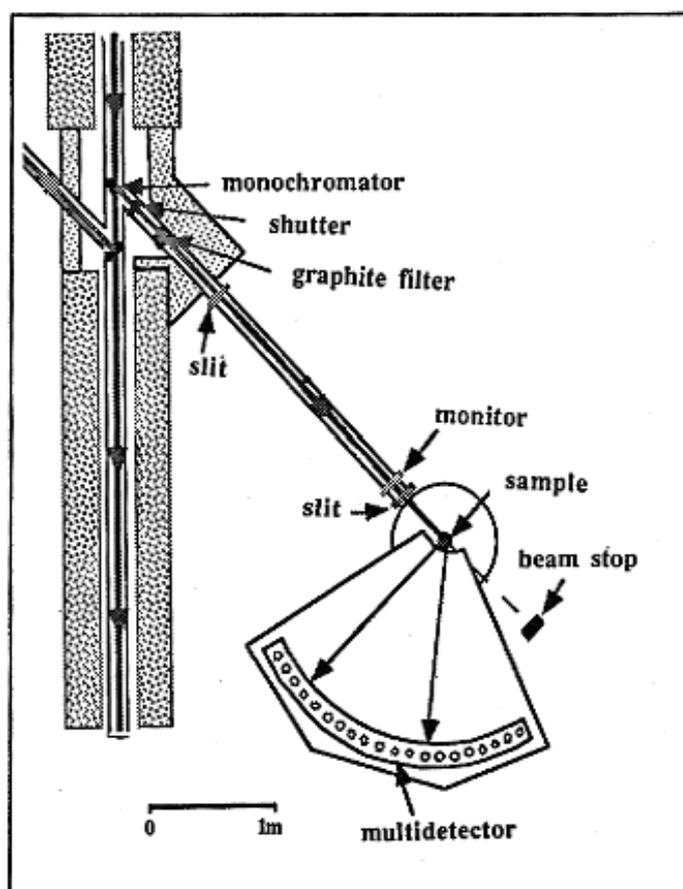


FIG. 2.6 – Schéma du diffractomètre poudres PSD à haut flux D1B

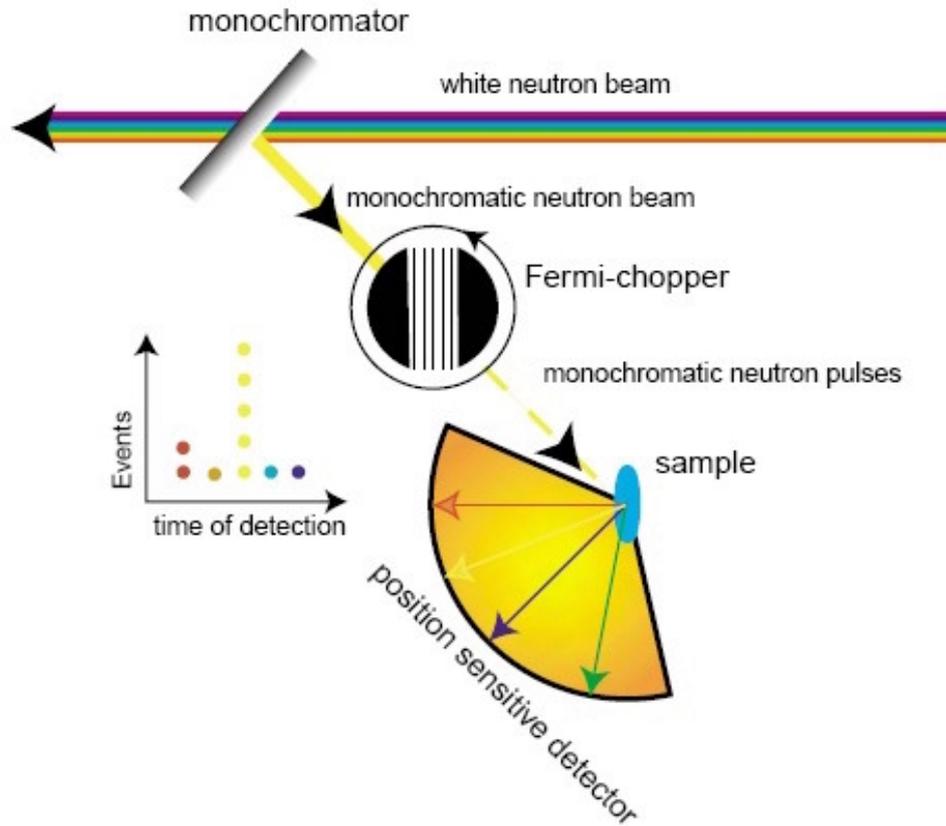


FIG. 2.7 – Schéma de principe d'un spectromètre à Temps de Vol

Dans une expérience de diffusion inélastique de neutrons sur un spectromètre à temps de vol, il est nécessaire de prendre en compte les points suivants :

1. L'efficacité relative des détecteurs, qu'on peut évaluer à partir du spectre d'un échantillon en vanadium. Le vanadium diffuse les neutrons de manière isotrope car sa section efficace de diffusion incohérente est plus importante que celle de la diffusion cohérente.
2. L'absorption des neutrons par l'échantillon.
3. La diffusion des autres éléments comme le cryostat et le porte-échantillon. On peut l'évaluer en mesurant la diffusion du porte-échantillon vide et la diffusion d'un échantillon en cadmium.

2.2.5 Principe de la diffraction des neutrons

Les neutrons étant porteurs d'un moment magnétique, ils sont diffusés par les moments magnétiques atomiques, et l'amplitude de diffusion correspondante est du même ordre de grandeur que les amplitudes de diffusion nucléaire. Par conséquent, si les moments magnétiques sont ordonnés, il existera des raies de diffraction magnétique à partir desquelles on pourra déterminer la structure magnétique, de même qu'à partir des raies de diffraction des rayons X on peut déterminer la structure atomique des matériaux étudiés. La diffusion nucléaire qui provient de l'interaction forte du neutron avec le noyau permet, de son côté, de déterminer la structure nucléaire (complémentarité avec les rayons X) et d'étudier les excitations du réseau. On peut étudier des volumes importants de matière ¹¹, car l'absorption des neutrons thermiques par la matière est en général très faible, beaucoup plus faible que celle des rayons X.

La diffusion est dite élastique si le neutron conserve la même énergie au cours de la diffusion, elle est dite inélastique dans le cas contraire. Dans les expériences de diffusion, on mesure l'intensité des neutrons diffractés en fonction du module du vecteur de diffusion donné par :

$$Q = |\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (2.1)$$

où \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_f sont les vecteurs d'onde des neutrons respectivement avant et après diffusion. Ces vecteurs font entre eux l'angle θ .

Diffusion nucléaire

La diffusion nucléaire correspond à la diffusion élastique du neutron par le noyau de l'atome. Cette interaction est mesurée par la longueur de diffusion b appelée longueur de Fermi (équivalent au facteur de diffusion atomique aux rayons X). Mais contrairement aux rayons X, cette longueur de diffusion b est indépendante de l'angle de diffusion (le noyau peut être considéré comme ponctuel pour l'onde associée au neutron). Les longueurs de Fermi ont été mesurées et il n'existe aucune relation entre les valeurs de b d'un atome et celles de l'atome suivant, ce qui fait des neutrons une technique particulièrement intéressante pour déterminer les positions des atomes légers en présence d'atomes lourds.

¹¹Quelques mm³ à quelques cm³.

Pour la diffusion nucléaire, l'intensité intégrée pour un pic de Bragg (hkl) est donnée par la relation :

$$I_{hkl} = C \cdot m_{hkl} \cdot L(\theta) \cdot V \cdot (F_N/V_C)^2 \quad (2.2)$$

dans laquelle :

C est le facteur d'échelle,

m_{hkl} est la multiplicité de la raie (hkl),

$L(\theta) = 1/(\sin \theta \cdot \sin 2\theta) =$ facteur de Lorentz (diffraction sur poudre ; porte échantillon cylindrique entièrement baigné par le faisceau),

V est le volume de l'échantillon dans le faisceau,

V_C est le volume de la maille cristalline, et

F_N est le facteur de structure nucléaire, qui décrit l'arrangement atomique à l'intérieur de la maille :

$$F_N = \sum_j b_j \exp(-W_j) \exp(2i\pi \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.3)$$

où :

b_j est la longueur de diffusion cohérente de l'atome j ,

$\exp(-W_j)$ est le facteur de Debye-Waller, décrivant le déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre,

$\mathbf{Q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ est le vecteur de diffusion,

\mathbf{r}_j est le vecteur position de l'atome diffuseur dans la cellule unité.

Diffusion magnétique

La diffusion magnétique correspond à l'interaction du neutron et son spin avec les électrons non appariés des atomes qui sont donc porteurs de moments magnétiques, $\boldsymbol{\mu}$. Cette interaction dépend de la composante du moment magnétique perpendiculaire au vecteur de diffusion \mathbf{Q} et est caractérisée par une longueur de diffusion qui dépend de l'angle α entre \mathcal{M} et \mathbf{Q} . Le facteur de structure magnétique s'écrit :

$$\mathbf{F}_M = \frac{r_0\gamma}{2} \sum_j f_j(\mathbf{Q}) \cdot \mathcal{M}_{j\perp} \cdot \exp(2i\pi \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.4)$$

où :

γ est le facteur gyromagnétique,

μ est le moment magnétique atomique, exprimé en magnétons de Bohr,

$r_0 = \frac{e^2}{m_0 c^2}$ est le rayon classique de l'électron,

$f_j(\mathbf{Q})$ est le facteur de forme magnétique (transformée de Fourier de la densité du moment magnétique de l'atome). Il décroît en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et varie de manière différente pour chaque élément du tableau périodique.

et

$\mathcal{M}_{j\perp}$ est la composante de \mathcal{M}_j sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion \mathbf{Q} ($\mathcal{M}_{j\perp} = \mathcal{M}_j \cdot \sin \alpha$).

La structure magnétique périodique ¹² est décrite par :

$$\mathcal{M}_j = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{m}_j(\mathbf{k}) \cdot \exp(2i\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (2.5)$$

où \mathbf{k} est le vecteur de propagation, $\mathbf{k} = k_x \mathbf{a}^* + k_y \mathbf{b}^* + k_z \mathbf{c}^*$, et $\mathbf{m}_j(\mathbf{k})$ les composantes de Fourier.

La diffusion magnétique peut se faire de manière cohérente s'il y a un ordre magnétique ou de façon incohérente s'il n'y en a pas. Dans ce dernier cas, elle donnera du bruit de fond dans le processus de diffraction. Au dessous de la température d'ordre magnétique, l'arrangement tridimensionnel ordonné des moments portés par les atomes du cristal donne lieu à la diffraction d'origine magnétique. Dans le cas de neutrons non polarisés les intensités nucléaire et magnétique s'ajoutent, $I = I_N + I_M$. L'identification des réflexions magnétiques est possible par comparaison des spectres de diffraction sur poudres obtenus au-dessus et au-dessous de la température de transition.

¹²La périodicité magnétique est toujours égale ou supérieure à la périodicité cristallographique.

Chapitre 3

Les transitions de phase de réorientation de spin (TRS)

3.1 Introduction

Dans les ferrites grenats dilués ((HoY)₃Fe₅O₁₂), comme dans tous les ferrites grenats, l'intensité de l'interaction d'échange entre sous-réseaux fer (~ 200 T) dépasse de loin celle entre les sous-réseaux fer et terre rare ($\sim 10-20$ T), qui à son tour est beaucoup plus intense que l'interaction à l'intérieur du sous-réseau de terre rares, de l'ordre du tesla. Par conséquent, dans les champs disponibles et à suffisamment haute température, comme on l'a mentionné dans l'introduction, les cations Ho³⁺ en sites 24c se comportent comme un "gaz" d'ions paramagnétiques constituant un sous-réseau faible ou "captif", tandis que le sous-réseau résultant (a-d) des cations Fe³⁺ en sites 16a et 24d, agit comme un "fort" sous-réseau d'aimantation $M_{Fe} = M_d - M_a$. La situation est différente à basse température où l'anisotropie des ions Ho³⁺ devient très importante ; l'anisotropie du sous-réseau Fe³⁺ étant négligeable. Les directions et les modules des moments holmium sont alors principalement déterminés par le résultat de la compétition entre : (i) leur grande anisotropie locale, (ii) l'interaction d'échange holmium-fer et (iii) l'action du champ magnétique extérieur. L'inéquivalence magnétique des six sous-réseaux de terre rare, du fait de l'orientation de leurs environnements locaux, conduit en l'absence de champ extérieur, à un arrangement conique ¹ de

¹Cet arrangement non colinéaire des moments magnétiques est aussi appelé structure en "parapluie" [57, 59, 60]. Il se comprend comme suit : à basse température quand l'anisotropie devient importante, la partie *isotrope* de l'interaction d'échange avec les ions fers, fortement

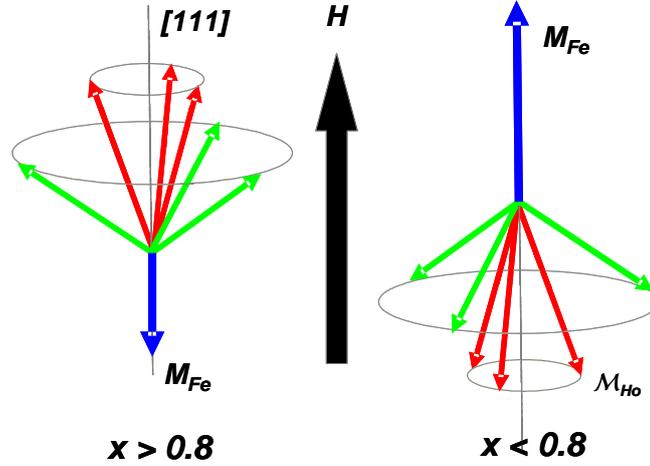


FIG. 3.1 – Disposition de la structure par rapport à un champ appliqué parallèle à la direction $[111]$, selon que la concentration en holmium, x , est inférieure ou supérieure à 0.8.

leurs moments autour de la direction $\langle 111 \rangle$ qui est l'axe de facile aimantation pour la plupart des ferrites grenats de terres rares et particulièrement pour les composés qui nous intéressent ici : $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (avec $x = 0.24 ; 0.43$). Dans ces oxydes mixtes, l'aimantation résultante spontanée des sous-réseaux de terre rare \mathbf{M}_{Ho} est antiparallèle à celle du sous-réseau fer et lui est toujours inférieure. Aussi il n'y a pas de *point de compensation* dans ces matériaux, et partant, \mathbf{M}_{Fe} est parallèle et dans le même sens que \mathbf{H} en phase coaxiale initiale (voir figure 3.1). Pour des concentrations $x \gtrsim 0.8$, il y a un point de compensation et le comportement magnétique est différent. Indiquons que $x \sim 0.8$ est la concentration pour laquelle l'aimantation spontanée de l'échantillon est nulle à 0° K .

À haute température, quand l'anisotropie des terres rares est fortement diminuée, l'effet du champ en pareil cas consiste dans un premier temps en une suppression continue et progressive de l'aimantation du sous-réseau d'holmium (i.e., désaimantation) par *renversement* de ses moments, *désaimantation* qui devient totale lorsque le champ extérieur compense le champ moléculaire émanant du sous-réseau fer (i.e., $M_{Ho} = 0$ et $M = M_{Fe}$) ; puis dans un deuxième temps par une aimantation jusqu'à la saturation [41] . En dessous d'une certaine tempé-

couplés entre eux, tend à aligner les moment d'holmium. Puisque les directions préférentielles des sites d'holmium sont différentes de l'axe de facile aimantation du ferrite, la structure observée résulte ainsi du compromis entre l'anisotropie et l'échange isotrope.

rature critique T^* , dépendant de la concentration x , le processus de renversement des moments entraîne l'apparition de plusieurs phases obliques ² intermédiaires différentes. L'anisotropie devenue importante, on passe de l'une à l'autre par des *réorientations* de spins. Ces transitions de phases "orientationnelles" qui se traduisent par des sauts sur les courbes d'aimantation ont été observées sur ces composés en champs pulsés [53, 87, 99, 106], puis en champs statiques [116, 117] dans le cadre de ce travail de thèse. Dans ce qui suit, nous allons présenter des mesures précises de ces transitions et nous allons voir qu'au prix de certaines approximations, on peut avoir un formalisme intéressant qui peut en rendre compte qualitativement. Il s'agit d'un modèle théorique "phénoménologique" que nous exposerons dans le paragraphe suivant et que nous utiliserons pour calculer les aimantations et construire les diagrammes de phases selon les directions principales du cristal. Nous discuterons enfin ses implications et ses limites.

3.2 Hamiltonien de spin - Notion

L'étude des propriétés magnétiques des matériaux avec moments magnétiques *localisés* ³, occupe une position exceptionnelle dans la physique de l'état solide. En effet, ces propriétés peuvent être caractérisées en utilisant des modèles impliquant uniquement les moments atomiques *individuels*, plutôt que le tableau entier des électrons atomiques du cristal. Ces modèles, généralement désignés sous le nom de "Hamiltoniens de spin", ont des formes génériques qui dépendent de la symétrie du système et des paramètres de l'interaction qui reflètent l'environnement microscopique des ions magnétiques. Ce concept d'hamiltonien de spin, très utilisé en Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) et Résonance de Spin Electronique (RSE), fut introduit en premier ⁴ par Pryce [118]. La

²On appelle ainsi les structures angulaires dans lesquelles l'aimantation totale du ferrite n'est plus alignée avec l'aimantation du sous-réseau fer.

³Cas des sels ou des oxydes des métaux $3d$ (famille du fer) ou $4f$ (lanthanides).

⁴L'idée de Pryce permet d'obtenir un hamiltonien *effectif* impliquant uniquement les variables de spin, d'où le nom de la méthode. Il s'agit, dans un traitement de perturbation au deuxième ordre, pour les ions de transition dans l'état de base, orbitalement non dégénéré, d'éliminer les opérateurs orbitaux en évaluant leurs éléments de matrice tout en maintenant les opérateurs de spin sous la forme opératorielle. Le hamiltonien de spin obtenu ainsi, par la procédure de Pryce, est ce qu'il a été convenu d'appeler, un hamiltonien de spin *microscopique*, puisqu'il relie les paramètres ajustables g et D qui apparaissent dans l'expression $\mathcal{H} = \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ aux grandeurs microscopiques telles que les séparations des niveaux Δ_α , la constante de couplage spin-orbite λ , ...

méthode est développée par Abragam et Pryce [119], puis modifiée par Koster et Statz [120, 121] pour la rendre plus générale et tenir compte, entre autres du cas des ions dans l'état S. Elle est discutée en détail par A. Abragam et B. Bleaney dans la référence [122]. Dans ces modèles localisés, malgré que les exigences de périodicité aient toujours cours, elles sont souvent ignorées. La légitimation des diverses formes des hamiltoniens de spin est laissée au théoriciens. Récemment, une tentative a été faite [123] pour formuler une théorie *générale*⁵ des hamiltoniens *effectifs* de spin, évitant la théorie du champ cristallin et faisant suite aux travaux de Soliverz [124] et Stevens [125]. Cependant, hormis le cas des doublets de Kramers avec spin fictif $S = \frac{1}{2}$ (voir référence [123]), aucun exemple pratique n'a été produit.

Considérons un ion avec un moment magnétique permanent. Si cet ion est libre et possède un moment cinétique résultant \mathbf{J} , l'application d'un champ magnétique statique H produit une décomposition Zeeman des $2J + 1$ états en niveaux d'énergies $M_J g_J \mu_B H$; M_J étant le nombre quantique magnétique et g_J le facteur de Landé. Si l'ion magnétique fait partie d'un solide cristallin et n'est donc pas libre, le multiplet fondamental $^{2S+1}L_J$ de dégénérescence $2J + 1$, se décompose sous l'effet du champ cristallin en plusieurs sous-niveaux, dont le nombre maximal est $2J + 1$. Le champ cristallin mélange les états et déplace⁶ le centre de gravité du multiplet. L'amplitude de la décomposition est liée à la grandeur du champ cristallin, et le nombre de composantes l'est à la symétrie locale et au moment cinétique \mathbf{J} (ou au nombre d'électrons). Si J est entier, il y aura $2J+1$ singulets. Par contre si J est demi-entier, il peut y avoir $\frac{2J+1}{2}$ doublets de Kramers, indécomposables par le champ cristallin aussi dissymétrique soit-il. Pour les décomposer, il faut violer la symétrie par renversement du sens du temps en appliquant un champ magnétique (vecteur axial).

A l'équilibre thermique à la température T , seuls les niveaux d'énergie de l'ordre de $k_B T$ ou d'énergie plus basse, sont peuplés et donc pertinents pour la description des propriétés physiques du système. Le nombre de niveaux peuplés thermiquement est d'autant plus faible que la température est petite. A suffisamment basse température, si ces niveaux sont très rapprochés les uns des autres

⁵Dans laquelle l'hamiltonien *effectif* émerge de manière naturelle à partir de l'hamiltonien *général* défini pour *tout* le système.

⁶La couche profonde $4f$ est écrantée par les couches complètes extérieures $5s$ et $5p$. Ce confinement protège les électrons $4f^N$ des influences électriques extérieures et partant le déplacement du centre de gravité du multiplet est faible.

et très éloignés de tous les autres niveaux de l'ion considéré, le système peut être étudié en considérant qu'il possède uniquement ce groupe de niveaux les plus bas, en ignorant complètement les niveaux supérieurs. Les différences d'énergie parmi ce groupe étant très petites par rapport à toutes les autres énergies d'excitation du système. Si nous représentons ainsi un état général du système comme une combinaison linéaire des états les plus bas en énergie, il est alors pratique d'avoir un opérateur dont les valeurs propres sont les mêmes que celles de l'hamiltonien original à l'intérieur de l'espace des états les plus bas, et dont les fonctions propres donnent le moment cinétique des états correspondants, qu'on décrit par un nombre quantique de "spin" S . C'est l'approximation de l'hamiltonien de spin, i.e., remplacer l'hamiltonien de l'ion avec tous ses niveaux d'énergie, par un autre hamiltonien qui décrit avec précision, les niveaux les plus bas seulement. Autrement dit, on travaille sur un espace de Hilbert de dimension réduite en utilisant un *hamiltonien effectif*, ou *de spin*, \mathcal{H}_S (noté \mathcal{H} à partir du paragraphe suivant), agissant dans la base d'un spin fictif \mathbf{S} dont la multiplicité est égale au nombre de niveaux en question. La quantité \mathbf{S} peut être égale ou différente du moment cinétique du multiplet fondamental de l'ion considéré. De plus, le moment magnétique effectif de l'état correspondant fait intervenir un facteur ⁷ g (généralement une matrice), qui peut différer largement du facteur de Landé usuel, et être considérablement anisotrope pour les ions de terre rare. C'est un paramètre qui permet de rendre correctes les séparations en énergie de l'ensemble de niveaux. Les valeurs propres E de l'équation de Schrödinger :

$$\mathcal{H}_S|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (3.1)$$

sont les vrais niveaux d'énergie du système. Les kets $|\psi\rangle$ sont les états de spin fictif \mathbf{S} . Les états de basse énergie sont décrits par le nombre quantique S alors qu'en réalité ce sont des superpositions complexes des états de moment cinétique total de l'ion libre.

Pour résumer :

L'hamiltonien de spin est un moyen commode pour une description compacte des interactions à l'intérieur d'un sous-espace de l'hamiltonien total. Il décrit la séparation en énergie d'un ensemble de niveaux en termes de polynômes d'un spin fictif \mathbf{S} dont la multiplicité est égale au nombre de niveaux à

⁷Qu'on appelle aussi, *facteur de décomposition spectroscopique* (En anglais : "splitting factor").

ajuster. Ces polynômes doivent refléter la symétrie de l'environnement cristallin de l'ion considéré.

3.3 Application aux ferrites grenats

Pour les grenats, les décompositions des niveaux les plus importantes proviennent du champ extérieur, de l'interaction d'échange et du champ cristallin. On peut utiliser l'hamiltonien effectif suivant [126] :

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H}_{tot} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (3.2)$$

dans lequel $\mathbf{H}_{tot} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{mol}$, la somme du champ appliqué et du champ effectif d'échange qui agit sur l'ion de spin fictif \mathbf{S} , dans l'approximation du champ moléculaire. Les paramètres \mathbf{g} et \mathbf{D} sont des tenseurs ⁸ symétriques souvent anisotropes, ils doivent être ajustés pour reproduire les séparations des niveaux de la multiplicité. Le deuxième terme de l'équation 3.2 représente les effets de champ cristallin. C'est la décomposition en champ nul ⁹. Cette notion d'hamiltonien de spin a pour principal avantage de faire intervenir un nombre restreint de paramètres tels que S , g , et D nécessaires pour décrire le comportement souvent complexe des niveaux les plus bas. Si ces paramètres sont déterminés expérimentalement, on obtient un hamiltonien à partir duquel d'autres propriétés du système peuvent être prédites. La méthode de l'hamiltonien de spin fournit ainsi une description phénoménologique ¹⁰ de l'effet des diverses interactions sur la structure des niveaux de plus basse énergie.

⁸Désigner \mathbf{g} par le terme "tenseur g " est un abus de langage largement répandu dans la littérature, dans le jargon de la RPE particulièrement. Cette appellation n'est pas exacte et peut conduire à des incompréhensions car \mathbf{g} n'a pas les mêmes lois de transformations, dans les rotations, qu'un tenseur. Le fait est que la matrice \mathbf{g} relie *deux* systèmes de coordonnées ; celui du champ magnétique et celui du spin, qui ne coïncident pas nécessairement, alors que la représentation matricielle d'un tenseur est définie par rapport à *un seul* système de coordonnées. Quand c'est nécessaire, il est préférable d'utiliser "matrice d'interaction" ou "pseudotenseur" \mathbf{g} . Cette matrice peut être amenée à la forme diagonale par un choix convenable des états de base et du système d'axes. Ce point, mentionné dans la référence [127], est discuté explicitement dans les références [122, 128, 129].

⁹En anglais : zero-field-splitting (ZFS). Pour les ions du groupe du fer, il décrit l'action combinée du champ cristallin et du couplage spin-orbite ! Pour les différents aspects du formalisme de l'hamiltonien de spin, la distinction à faire entre hamiltonien réel et hamiltonien effectif, entre spin réel, spin effectif et spin fictif, hamiltonien de champ cristallin et hamiltonien ZFS...etc, on ne peut s'empêcher ici de signaler l'énorme travail de mise au point et de standardisation de Rudowicz et al [130–135].

¹⁰Dont le seul but est de refléter les résultats expérimentaux au moyen de paramètres ajustables.

Dans certains cas, quand le champ cristallin est fort et produit un éclatement des niveaux d'amplitudes beaucoup plus importantes que celle dues aux interactions d'échange, le système peut être réduit à son niveau fondamental qu'on assimile à un doublet de spin fictif $S = \frac{1}{2}$, sans terme de champ cristallin. On peut alors utiliser un hamiltonien effectif à un ion qui rend compte de toute l'anisotropie avec un nombre réduit de paramètres ¹¹. A basse température, les ions Fe^{3+} sont dans un état S et rigidement couplés entre eux. Ils ont leurs spins alignés dans une direction \mathbf{u} . Le sous-réseau de terres rares étant un système non coopératif, toute l'anisotropie est attribuée aux seuls ions de terres rares. L'effet des sous-réseaux fer se réduit dans ce cas à un champ moléculaire qui agit sur les moments effectifs des ions de terres rares par l'intermédiaire d'un tenseur anisotrope \mathbf{G} . En effet, le comportement du doublet fondamental en présence d'un champ magnétique extérieur est donné par l'hamiltonien effectif suivant :

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = -(-\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g}) \cdot \mathbf{H} = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} \quad (3.3)$$

dans lequel \mathbf{S} est le spin *fictif* ($S=1/2$ pour un doublet de Kramers) et \mathbf{g} , le "tenseur" conventionnel qui est diagonal ¹² dans le système d'axes locaux (\mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{z}). L'interaction due à l'échange anisotrope provenant des sous-réseaux fer s'écrit de façon similaire :

$$\mathcal{H}_{ech} = -(-\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g}) \cdot \mathbf{H}_{mol} = -(-\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g}) \cdot (-\mathbf{n} \cdot \mathbf{M}_{Fe}) = -\mathbf{S} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{u} \quad (3.4)$$

avec $\mathbf{H}_{mol} = -\mathbf{n} \cdot \mathbf{M}_{Fe}$ le champ moléculaire ¹³ à l'endroit d'un ion de terre rare. Le coefficient \mathbf{n} se réduit à la constante de Weiss dans le cas isotrope, mais est en fait une matrice qu'on incorpore habituellement dans l'expression $\mathbf{G} = \mu_B M_{Fe} \mathbf{g} \cdot \mathbf{n}$, traduisant le tenseur de l'anisotropie de l'échange. On peut montrer que le tenseur \mathbf{G} a la même symétrie et les mêmes axes principaux que tenseur \mathbf{g} . Dans le système d'axes locaux, \mathbf{G} et \mathbf{g} sont tous deux diagonaux et par conséquent commutent. Pour une symétrie locale orthorhombique (D_2),

¹¹A vrai dire, seuls YbIG, GdIG et EuIG correspondent correctement à ce schéma [9,48,126].

¹²Dans cette description (quand elle est valable), il est intéressant de noter que c'est uniquement pour les directions principales du "tenseur" \mathbf{g} , que le spin *fictif* est quantifié le long de \mathbf{H} .

¹³On distingue habituellement le *champ moléculaire* \mathbf{H}_{mol} qui est un champ *effectif* qui agit sur le moment magnétique total de l'ion, du *champ d'échange* qui agit lui, uniquement sur le spin. Ce point est discuté dans les références [136,137]. La relation entre les deux champs est $H_{ech} = \left[\frac{g_J}{2(g_J-1)} \right] H_{mol}$. Pour l'état fondamental de l'holmium, g_J vaut $\frac{5}{4}$, ainsi le *champ d'échange* est deux et demi fois le *champ moléculaire*.

une base d'axes locaux adaptée à cette description, en termes de tenseurs \mathbf{G} et \mathbf{g} , est montrée sur la figure 3.2. Donc, si on néglige les termes d'ordre supérieur en H , les interactions entre terres rares et l'anisotropie du sous-réseau fer, le comportement du doublet fondamental d'un ion de terre rare en site q est résumé par [9, 90] :

$$(\mathcal{H})_q = (\mathcal{H}_{Zeeman} + \mathcal{H}_{ech})_q = -\mathbf{S}_q \cdot \mathbf{\Delta}_q \quad (3.5)$$

avec

$$\mathbf{\Delta}_q = (-\mu_B \mathbf{g}_q \cdot \mathbf{H} + \mathbf{G}_q \cdot \mathbf{u}) \quad (3.6)$$

un vecteur dont la direction représente l'axe de quantification du site q . Ses composantes par rapport au repère local sont, en omettant provisoirement l'indice q :

$$\Delta_\alpha = -\mu_B g_\alpha H_\alpha + G_\alpha u_\alpha ; (\alpha = x, y, z) \quad (3.7)$$

l'énergie pour un doublet de spin fictif $S = \frac{1}{2}$ est, au premier ordre de perturbation :

$$E = E_0 \pm \frac{1}{2} \Delta \quad (3.8)$$

avec

$$\Delta = |\mathbf{\Delta}| = \sqrt{\Delta_x^2 + \Delta_y^2 + \Delta_z^2} \quad (3.9)$$

Toutes les propriétés thermodynamiques du système sont encapsulées dans la fonction de partition du site q , qui s'écrit [138] :

$$Z_q = Tr[e^{-\beta(\mathcal{H})_q}] \quad ; \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.10)$$

pour ce système à deux états, elle vaut, si on prend E_0 comme repère des énergies :

$$Z_q = e^{\frac{\Delta_q}{2k_B T}} + e^{-\frac{\Delta_q}{2k_B T}} \quad (3.11)$$

l'énergie libre s'en déduit :

$$F_q = -k_B T \ln Z_q = -k_B T \ln[2ch(\frac{\Delta_q}{2k_B T})] \quad (3.12)$$

et permet de calculer par dérivations appropriées, toutes les grandeurs thermodynamiques désirées. Les composantes du moment magnétique dans le repère R_q sont :

$$(m_\alpha)_q = -\frac{\partial F_q}{\partial H_\alpha} = +\frac{1}{2} \frac{\partial \Delta_q}{\partial H_\alpha} th(\frac{\Delta_q}{2k_B T}) = (m_\alpha^0)_q th(\frac{\Delta_q}{2k_B T}) \quad (3.13)$$

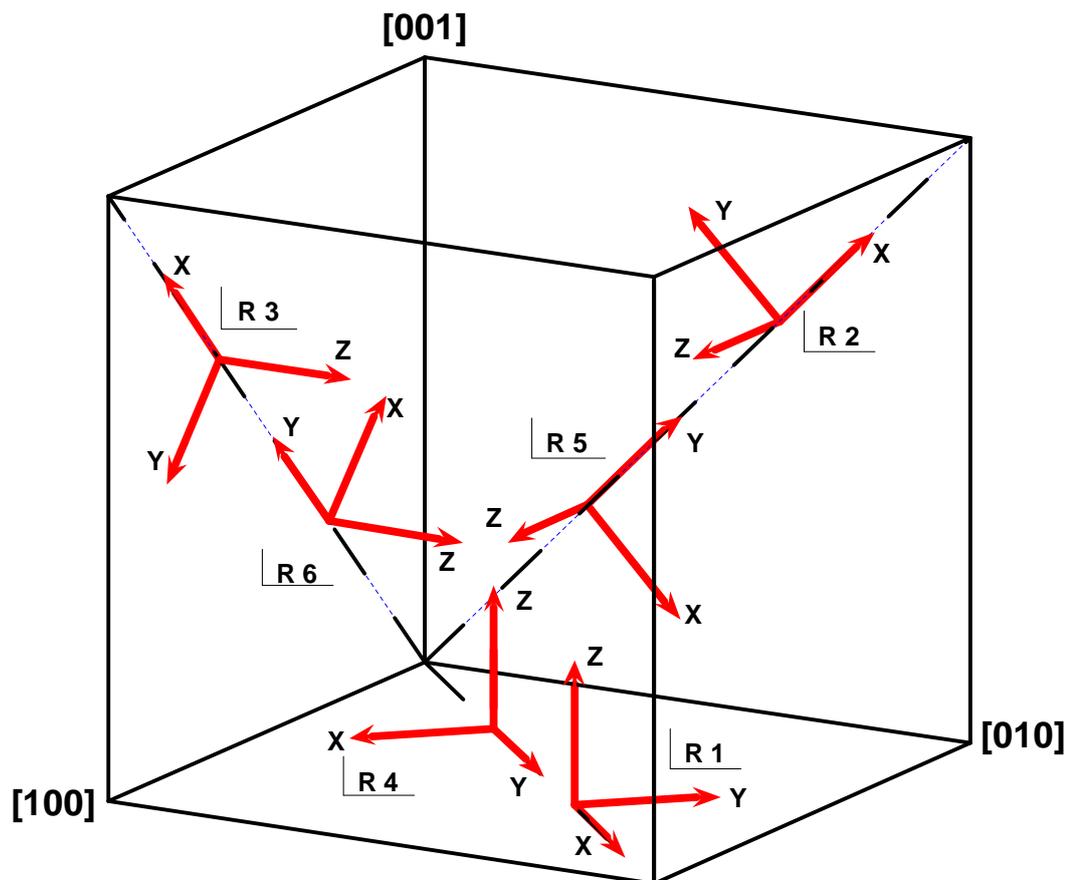


FIG. 3.2 – Orientation des axes magnétiques par rapport aux axes de la maille cubique du cristal pour les six sites inéquivalents.

avec

$$m_\alpha^0 = -\frac{1}{2} \frac{g_\alpha \Delta_\alpha}{\Delta} \mu_B \quad (3.14)$$

les composantes du moment magnétique à $T = 0$ K (si on néglige la variation de l'énergie d'échange avec H bien entendu). On définit aussi l'aimantation macroscopique sur le site q par :

$$(\mathcal{M}_\alpha)_q = N \cdot (m_\alpha)_q \quad (3.15)$$

où N est le nombre de formules $\text{R}_6\text{Fe}_{10}\text{O}_{24}$ considérées.

La fonction de partition de l'ensemble des six sites indépendants est le produit des fonctions de partitions individuelles :

$$Z = \prod_{q=1}^6 Z_q \quad (3.16)$$

avec pour énergie libre totale :

$$F = -k_B T \ln \prod_{q=1}^6 Z_q = \sum_{q=1}^6 (-k_B T \ln Z_q) = \sum_{q=1}^6 F_q \quad (3.17)$$

qu'on écrit avantageusement pour le calcul numérique sous la forme suivante ¹⁴ :

$$F = -\frac{1}{2} \sum_{q=1}^6 \Delta_q - k_B T \sum_{q=1}^6 \ln(1 + e^{-\frac{\Delta_q}{k_B T}}) \quad (3.18)$$

L'arrangement des moments magnétiques du sous-réseau de terre rare dépend donc de la direction du champ d'échange, de celle du champ appliqué et des deux tenseurs \mathbf{g} et \mathbf{G} . En particulier en l'absence de champ appliqué, on a :

$$(m_\alpha^0)_{H=0} = -\frac{\mu_B}{2} \frac{g_\alpha G_\alpha u_\alpha}{\sqrt{\sum_\alpha G_\alpha^2 u_\alpha^2}} \quad (3.19)$$

de cette anisotropie des tenseurs \mathbf{g} et \mathbf{G} , il ressort directement que les moments magnétiques des différents sites de terres rares ne sont pas parallèles à la direction \mathbf{u} de l'aimantation des fers. En effet,

$$\left(\begin{array}{c} m_\alpha^0 \\ m_\beta^0 \end{array} \right)_{H=0} = \frac{g_\alpha G_\alpha u_\alpha}{g_\beta G_\beta u_\beta} \quad (3.20)$$

¹⁴On y voit clairement qu'à $T=0^\circ\text{K}$, $F = U$ (énergie interne) = $-\frac{1}{2} \sum_{q=1}^6 \Delta_q$.

Ce modèle justifie donc l'apparition à basse température, d'une structure non colinéaire. Lorsque le champ appliqué et la direction de \mathbf{M}_{Fe} sont parallèles à une direction de haute symétrie, cette structure non colinéaire des moments des ions de terres rares adopte le même axe de symétrie. On parle alors de *phases coaxiales*.

3.3.1 Séparations Δ_q et moments dans les phases coaxiales

Ces phases correspondent à $H = \pm H \mathbf{u}$, selon que \mathbf{M}_{Fe} est parallèle ou antiparallèle au champ appliqué. Il s'en suit directement :

$$\Delta_q = |\Delta_q| = |(\mathbf{G}_q \pm \mu_B H \mathbf{g}_q) \cdot \mathbf{u}| \quad (3.21)$$

Si on omet l'indice q , les composantes du moment magnétique dans le repère local deviennent (à $T = 0^\circ\text{K}$) :

$$m_\alpha^0 = -\frac{\mu_B}{2} \frac{(G_\alpha \pm \mu_B H g_\alpha)}{\Delta} g_\alpha u_\alpha \quad (3.22)$$

La projection du moment sur \mathbf{u} est :

$$m_u^0 = \mathbf{m}^0 \cdot \mathbf{u} = -\frac{\mu_B}{2\Delta} \left(\sum_\alpha g_\alpha G_\alpha u_\alpha^2 \pm \mu_B H \sum_\alpha g_\alpha^2 u_\alpha^2 \right) \quad (3.23)$$

Le moment selon \mathbf{u} pour chaque site est :

$$m_u = m_u^0 \cdot th\left(\frac{\Delta}{2k_B T}\right) \quad (3.24)$$

L'aimantation macroscopique selon \mathbf{u} pour chaque site est :

$$\mathcal{M}_u = N \cdot m_u \quad (3.25)$$

L'aimantation macroscopique résultante selon \mathbf{u} est alors :

$$M_u = \sum_q (\mathcal{M}_u)_q \quad (3.26)$$

Si \mathbf{u} est dirigé selon une direction générale, tous les six sites (i.e., R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 et R_6) sont inéquivalents. Cependant pour une direction \mathbf{u} selon une direction ou dans un plan de symétrie, le nombre de sites inéquivalents est réduit. On vérifie aisément que si \mathbf{u} est dirigé selon $[111]$, les sites $\{R_1, R_2, R_3\}$ d'une part et $\{R_4, R_5, R_6\}$ d'autre part sont équivalents. Le nombre de

sites inéquivalents se réduit donc à deux. Si \mathbf{u} est dirigé selon $[100]$, les sites inéquivalents se subdivisent en deux groupes aussi mais avec une répartition différente cette fois, *viz* $\{\text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_6\}$ et $\{\text{R}_2, \text{R}_5\}$. Enfin si \mathbf{u} est parallèle à la direction $[110]$, la répartition en groupes de sites équivalents est la suivante : $\{\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_5, \text{R}_6\}, \{\text{R}_1\}, \{\text{R}_4\}$.

3.4 Propriétés magnétiques des composés

$\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pour : $x = 0.24 ; 0.43$

Jusqu'ici les propriétés particulières de ces matériaux ont été interprétées dans le cadre d'un modèle d'Ising pur. Dans un premier temps nous allons étudier le degré de fiabilité de ce modèle en essayant d'améliorer la détermination de ses paramètres. Dans un deuxième temps, nous montrerons qu'on peut mieux rendre compte des propriétés magnétiques observées par une anisotropie magnétocristalline de type uniaxe. Pour cela, nous avons effectué des mesures précises d'aimantation sur monocristaux, dans des champs statiques allant jusqu'à 23 T.

3.4.1 Conséquences de l'hypothèse Ising - Rappels

Comme on l'a mentionné plus haut, les mesures d'aimantation effectuées sur ces échantillons, en champs pulsés ainsi qu'en champs statiques, montrent qu'à basse température, l'augmentation du champ appliqué s'accompagne de transitions de phase de type réorientation de spin. Les sauts sur les courbes d'aimantation traduisent alors le passage, via plusieurs phases obliques intermédiaires, de l'état ferrimagnétique initial à l'état ferromagnétique saturé. Le nombre de ces phases dépend de l'orientation du champ externe par rapport aux axes du cristal. La forte anisotropie des ions Ho^{3+} a permis d'expliquer ce comportement par un réalignement de la structure magnétique sous champ. Les Ho^{3+} sont alors considérés dans une approximation Ising extrêmement anisotrope [54,87,99,106] ; leurs moments étant rigidelement fixés sur des directions d'autant plus confondues avec les axes quaternaires du cristal que la concentration est basse [98]. Pour ces concentrations, l'axe Ising local a été donc pris parallèle aux axes d'ordre quatre $\langle 100 \rangle$. Par conséquent, à l'égard du champ effectif total (i.e., champ moléculaire plus champ externe), les six sous-réseaux d'holmium se réduisent à seulement trois avec leurs aimantations égales (\mathcal{M}_{Ho}) et parallèles aux directions : $[100]$,

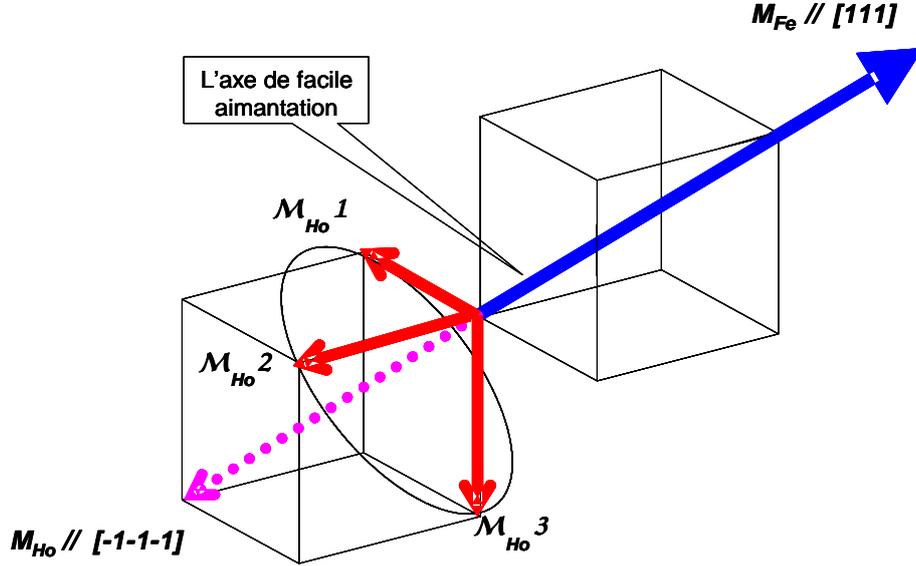


FIG. 3.3 – Configuration spontanée des moments dans l’hypothèse Ising pur. L’axe Ising local étant l’axe d’ordre quatre du cristal.

[010] et [001] (figure 3.3). L’aimantation résultante (M_{Ho}) ne peut ainsi être que selon les huit directions $\langle 111 \rangle$ de la maille cubique. Ce qui nous amène à considérer au plus huit "domaines" ou phases possibles. A $T = 0$ K, les sauts observés sur les courbes d’aimantation sont alors imputés au passage discontinu d’une direction $\langle 111 \rangle$ à l’autre, à la suite du renversement des aimantations \mathcal{M}_{Ho} des différents sous-réseau d’holmium. Durant ces renversements, l’aimantation du sous-réseau fer M_{Fe} , tourne à chaque fois vers sa nouvelle position d’équilibre.

Explicitement, pour une direction \mathbf{u}_H du champ appliqué \mathbf{H} , les aimantations de plusieurs des domaines $\langle 111 \rangle$ peuvent avoir la même projection sur la direction du champ ; ils sont alors énergétiquement équivalents et appartiennent à la même phase dégénérée. L’existence d’une telle dégénérescence conduit physiquement à une structure en domaines en champs intenses. Si le champ externe est appliqué selon une direction de haute symétrie du cristal, le nombre $n_p(\mathbf{u})$ de phases inéquivalentes ($P_{\mathbf{u}}^i, i = 1$ à n_p) se trouve particulièrement réduit, et avec lui le nombre de sauts¹⁵ observés sur les courbes d’aimantation ($n_p(\mathbf{u}) - 1$). En effet, si \mathbf{H} est selon [111], les 4 phases inéquivalentes sont $P_{111}^1 = \{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\}$, $P_{111}^2 =$

¹⁵Transitions entre phases.

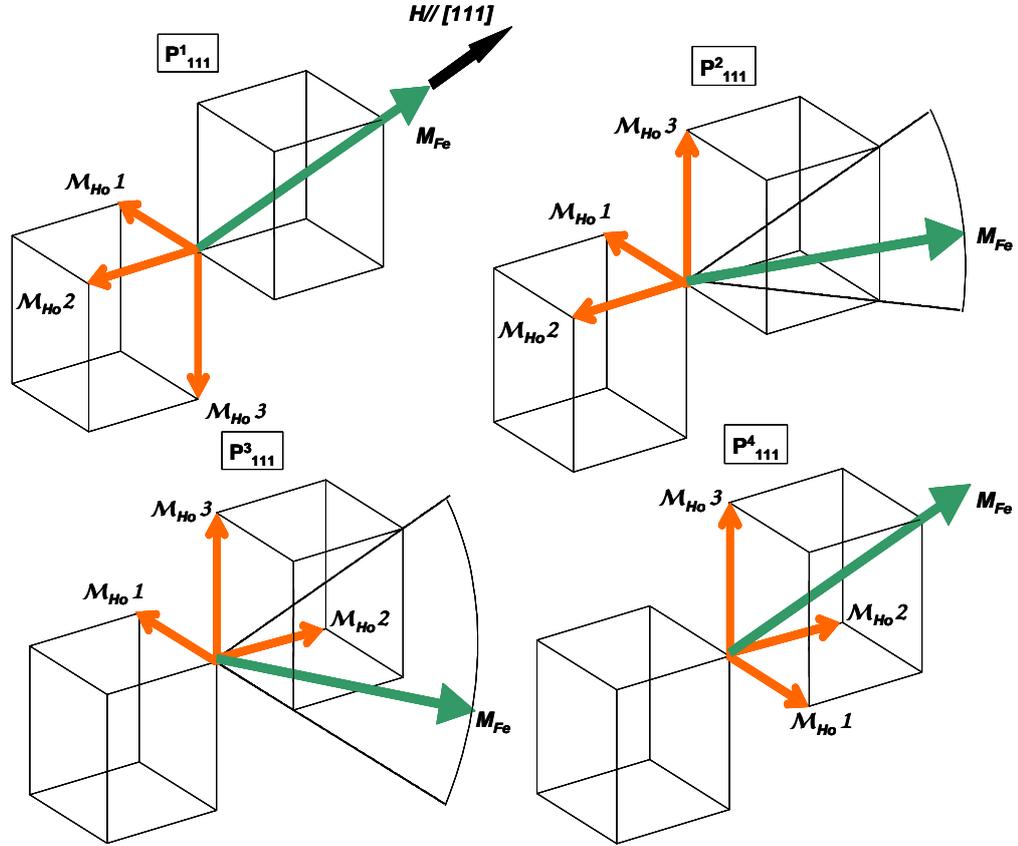


FIG. 3.4 – Succession des transitions entre phases quand le champ est appliqué selon l'axe d'ordre trois du cristal.

$\{[1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}1\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1]\}$, $P^3_{111} = \{[11\bar{1}], [\bar{1}11], [1\bar{1}1]\}$ et $P^4_{111} = \{[111]\}$. Elle donnent lieu à 3 transitions entre elles quand le champ renverse successivement les aimantations des sous-réseaux d'holmium à partir de la configuration correspondant à $\mathbf{M}_{Ho} \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ vers celle saturée, correspondant à $\mathbf{M}_{Ho} \parallel [111]$. De la même manière, si $\mathbf{H} \parallel [110]$, il y a 2 transitions entre les 3 phases $P^1_{110} = \{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1]\}$, $P^2_{110} = \{[1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}1\bar{1}], [1\bar{1}1], [\bar{1}11]\}$ et $P^3_{110} = \{[11\bar{1}], [111]\}$. Enfin pour $H \parallel [001]$, un seul saut d'aimantation peut avoir lieu correspondant à la transition entre les 2 phases $P^1_{001} = \{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1], [11\bar{1}]\}$ et $P^2_{001} = \{[\bar{1}\bar{1}1], [1\bar{1}1], [\bar{1}11], [111]\}$. Comme A. S. Lagutin [106], nous illustrons tout ceci sur les figures 3.4, 3.5 et 3.6. On notera particulièrement que, contrairement aux directions $[111]$ et $[100]$, quand le champ est dirigé selon $[110]$, le vecteur \mathbf{M}_{Fe} sort des plans (110) dans la phase P^2_{110} (figure 3.5).

Remarquons bien que le raisonnement ci-dessus n'est valable qu'à tempéra-

3.4 Propriétés magnétiques des composés

$\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pour : $x = 0.24 ; 0.43$

53

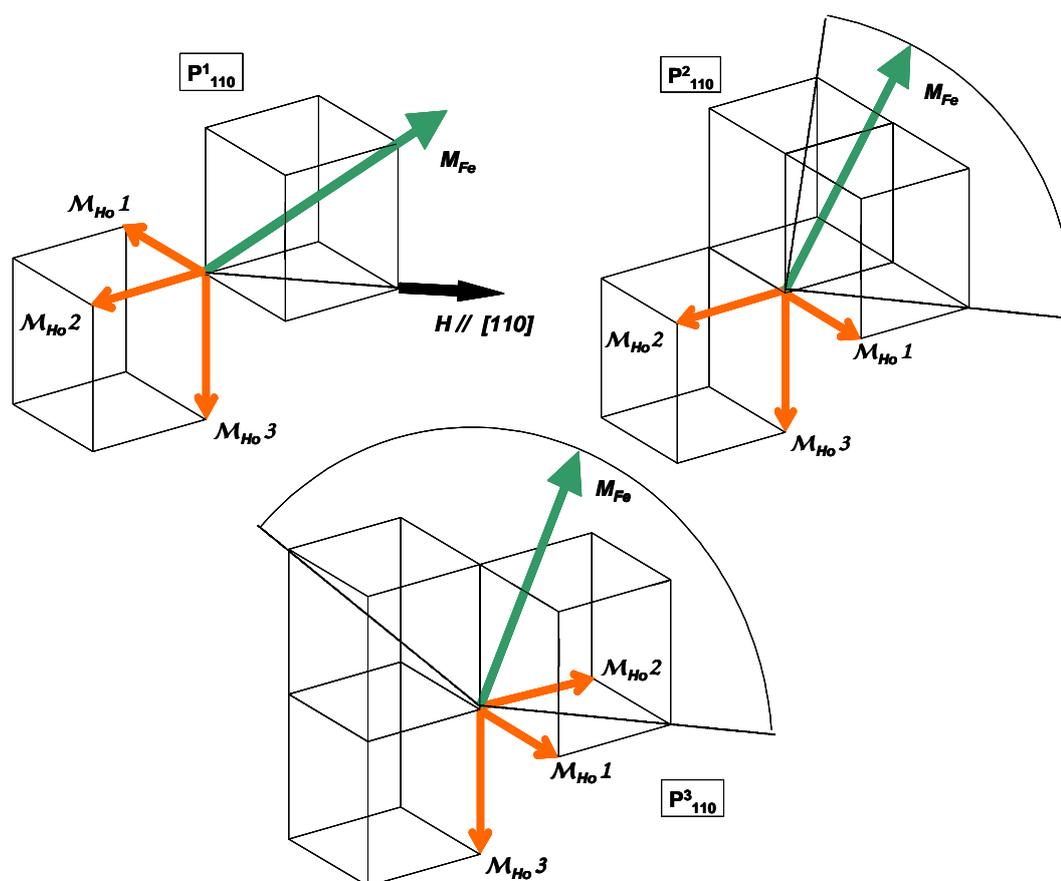


FIG. 3.5 – Succession des transitions entre phases quand le champ est appliqué selon l'axe d'ordre deux du cristal. Il convient de noter que pour cette direction du champ, le vecteur M_{Fe} quitte les plans (110) dans la phase P₁₁₀².

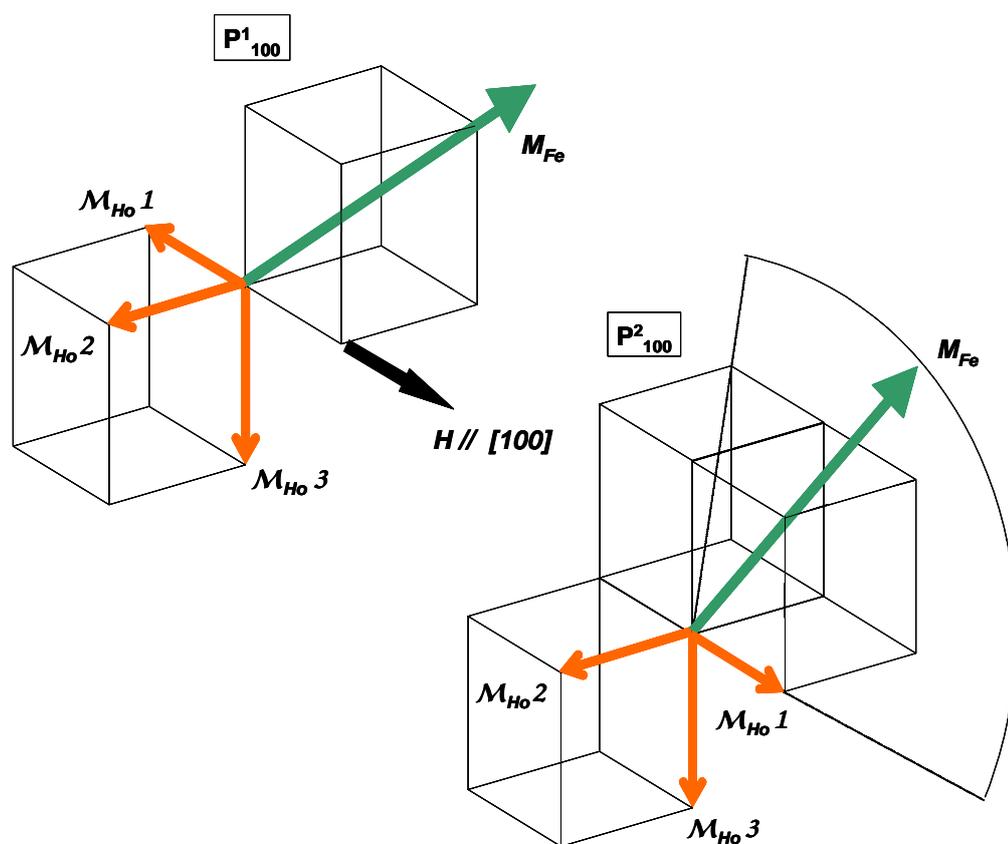


FIG. 3.6 – Succession des transitions entre phases quand le champ est appliqué selon l'axe d'ordre quatre du cristal.

ture nulle. Quand la température n'est pas nulle ($T \neq 0$), le changement d'orientation de \mathbf{M}_{Fe} sous l'action du champ extérieur, au voisinage des réorientations des moments de Ho^{3+} , s'accompagne d'un changement de module des moments de Ho^{3+} dans les différents sites (voir équation 3.14). Par conséquent, en dehors des phases coaxiales, \mathbf{M}_{Ho} n'est plus parallèle à une direction $\langle 111 \rangle$. Cette situation se produira même à $T = 0$, si en plus de g_z , les composantes g_x et g_y sont non nulles, cas du modèle uniaxe que nous testerons au § 3.4.3. Dans tous les cas, nous pourrions toujours identifier chaque phase par la direction que l'aimantation du sous-réseau fer, \mathbf{M}_{Fe} , a ou aurait eu en champ nul.

Du point de vue microscopique, les niveaux les plus bas de Ho^{3+} sont deux singulets très voisins et suffisamment éloignés des niveaux supérieurs [101]. Ce quasi-doublet confère un caractère Ising à l'ion Ho^{3+} [100] et permet, en première approximation, de se placer dans les conditions de l'hamiltonien de spin présenté ci-dessus.

3.4.2 Etude de $\text{Ho}_{0.24}\text{Y}_{2.76}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Sur les figures 3.7 et 3.8, nous avons reporté les variations isothermes de l'aimantation pour $T < 10$ K, en fonction d'un champ magnétique (16 T) appliqué successivement selon $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$, puis en laissant l'échantillon libre de s'orienter. Les isothermes à $T = 2$ K présentent des sauts assez brusques de l'aimantation dont le nombre concorde bien avec les prédictions du modèle d'Ising, *viz*, 3, 2 et 1 pour le champ extérieur, respectivement selon les directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. Quand l'échantillon est libre de tourner (Fig. 3.8d), la courbe obtenue à 2 K présente une variation quasi linéaire entre deux champs de transitions qui délimitent ainsi une seule phase oblique tel que le prévoit le modèle isotrope à deux sous-réseaux. Dans tous les cas, ces transitions s'étalent en champ à mesure que la température augmente et disparaissent complètement à 9 K, laissant place à un point d'inflexion observable autour de $\sim 10.8 \div 11$ T. Ceci est conforme au fait qu'il existe une température critique T^* , au dessus de laquelle, la transition de la situation ferrimagnétique initiale à la situation ferromagnétique sous champ, a lieu sans apparition de phases obliques autres que la phase oblique initiale (i.e., pour une direction autre que $\langle 111 \rangle$, \mathbf{M}_{Fe} tourne vers le champ et lui reste toujours parallèle). L'augmentation de l'aimantation se fait d'abord par l'annihilation de l'effet polarisant du champ du sous-réseau fer sur le sous-réseau holmium, puis par l'aimantation de ce dernier vers la satu-

ration. Nous pouvons noter aussi qu'il n'y a aucune hystérésis visible sur toutes les courbes. Les états métastables sont certainement de durée de vie plus courte comparée au temps d'observation de nos mesures statiques.

L'aimantation spontanée est bien selon $\langle 111 \rangle$ puisque comme on peut bien le vérifier à $T = 2$ K, les valeurs en champ nul, $M_0(\mathbf{H} \parallel [110]) = 2.84 \mu_B/\text{fu}$, et $M_0(\mathbf{H} \parallel [001]) = 2.01 \mu_B/\text{fu}$, comparées à celle selon $\langle 111 \rangle$ s'en déduisent par l'affinité de rapport égal au cosinus directeurs des angles qu'elles font avec cette direction, conformément à la règle des phases de Néel [17]. En utilisant la valeur expérimentale du YIG (*cf.* 2.1.2), la valeur de l'aimantation spontanée est $M_s(\mathbf{H} \parallel [111]) = 3.47 \mu_B/\text{fu}$, et correspond à $M_{Ho} = 1.55 \mu_B/\text{fu}$. La valeur moyenne du moment d'holmium projeté vaut alors $[\mathcal{M}_{\langle 111 \rangle}]_{\text{moy}} = 6.46 \mu_B$.

Sur la figure 3.9, nous avons tracé les variations isothermes de la susceptibilité différentielle dans la direction $\langle 111 \rangle$ pour plusieurs températures. Les champs critiques sont bien définis et augmentent avec la température. La variation avec la température de ces champs est présentée sur les figures 3.12 et 3.13. Les champs au voisinage de T^* ont été tirés à partir de courbes d'aimantation isochamps, plus pratiques pour déterminer les lignes quasi verticales du diagramme. L'incertitude sur la détermination de ces transitions est de 0.1 T en champ, et 0.2 K en température. La température critique est la même pour les diagrammes selon $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et l'échantillon libre : $T^* = 8.5 \pm 0.2$ K.

Sur les figures 3.10 et 3.11, nous comparons pour différentes températures, les isothermes des directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ et de l'échantillon libre de tourner sur lui même. On y voit un comportement intéressant. En effet, avant la première transition, tandis que l'aimantation selon $\langle 111 \rangle$ sature vite et varie lentement avec le champ, l'aimantation selon $\langle 001 \rangle$ varie rapidement avec le champ et à une certaine valeur l'intersecte et lui devient supérieure bien que $\langle 111 \rangle$ soit la direction de facile aimantation.

Calcul des diagrammes de phases - discussion

Pour T et \mathbf{H} , les configurations d'équilibre sont trouvées par minimisation numérique de l'énergie libre du système en fonction des angles θ et φ , de la directions de \mathbf{M}_{Fe} en utilisant Scilab [1]. A cet effet, nous avons écrit un programme de calcul numérique qui permet de déterminer quelle phase est la plus stable dans un champ donné mais aussi de déterminer ses limites de stabilité et donc la nature des transitions.

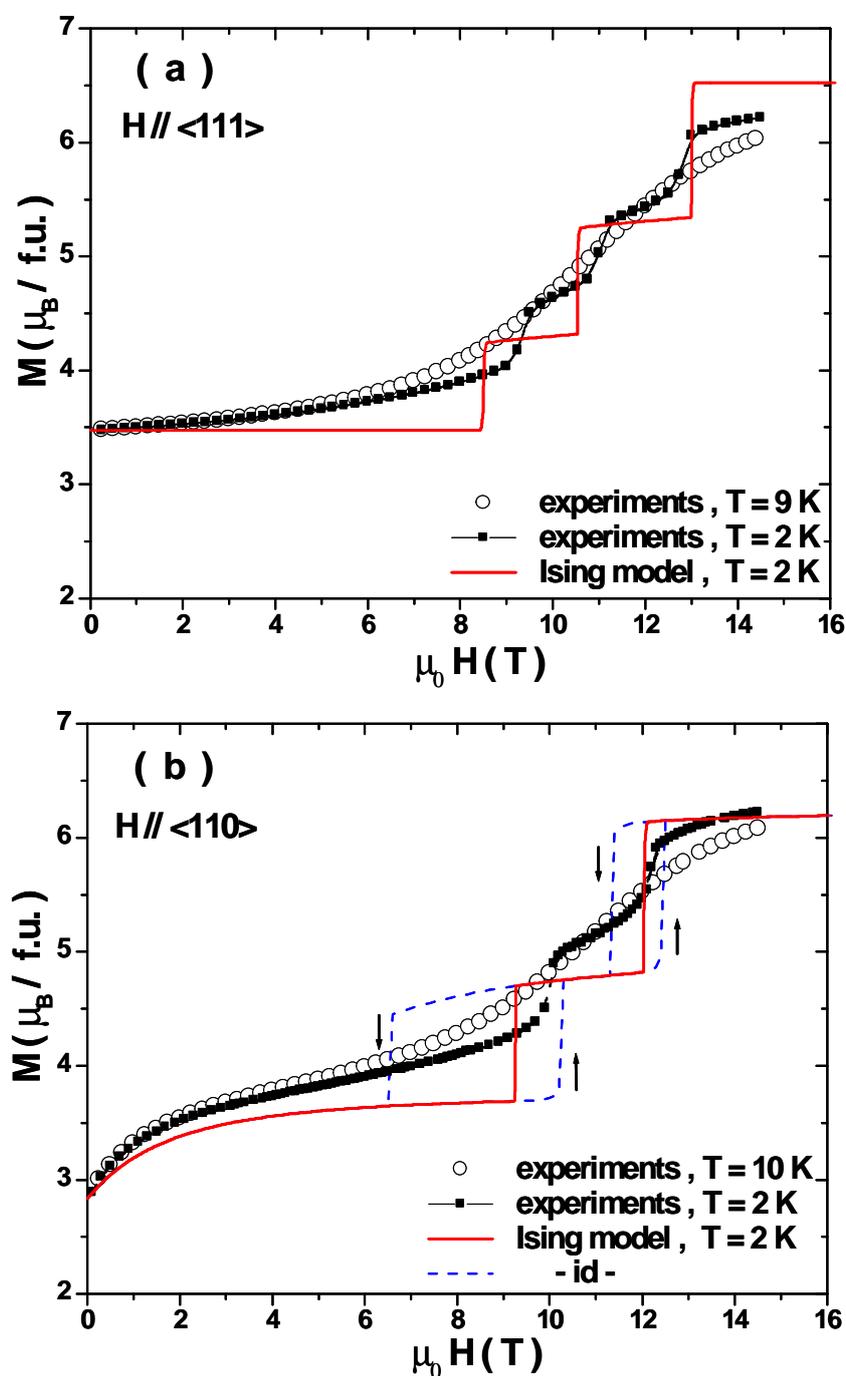


FIG. 3.7 – Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour le composé $\text{Ho}_{0.24}\text{Y}_{2.76}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: a) $H // \langle 111 \rangle$, b) $H // \langle 110 \rangle$.

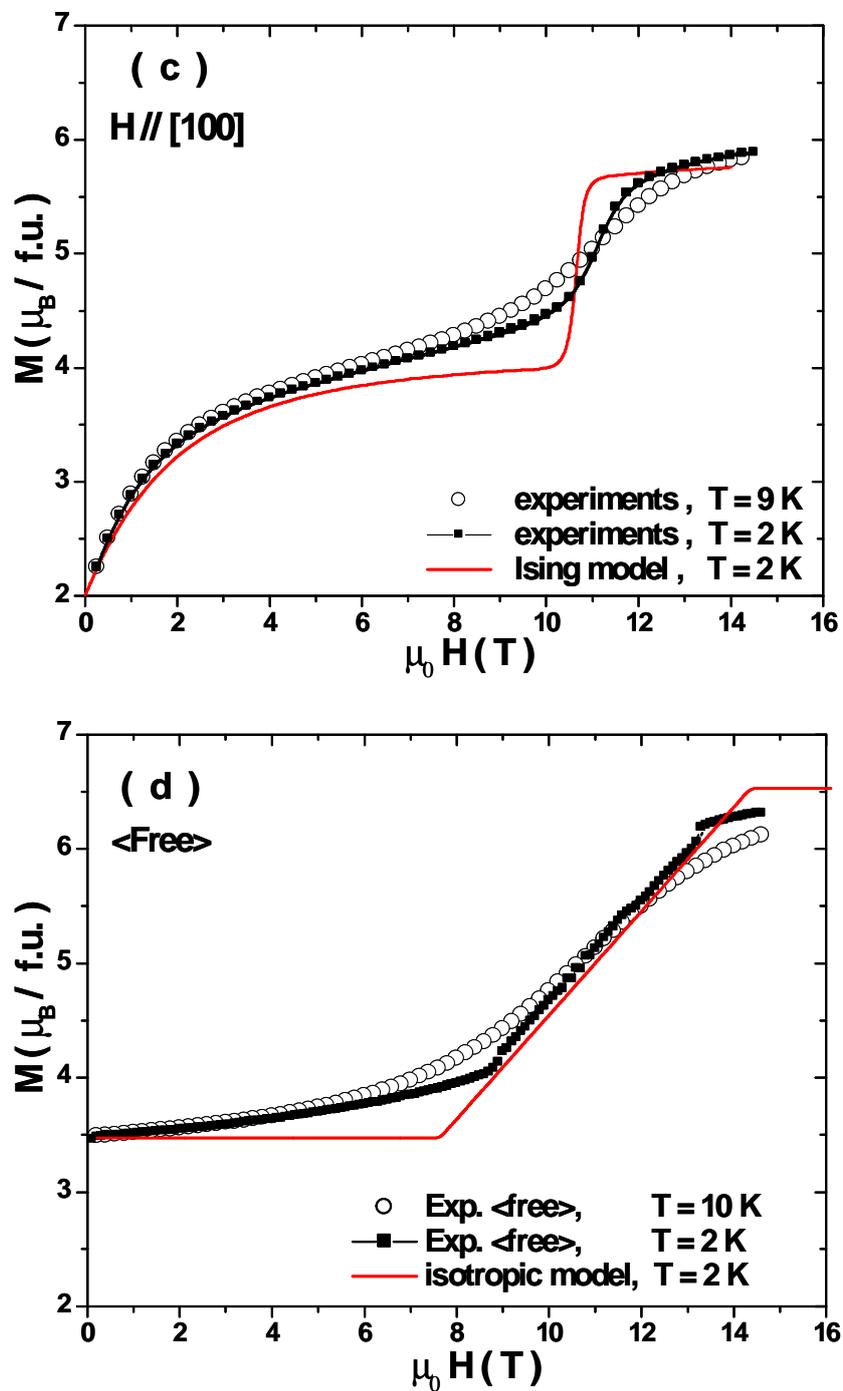


FIG. 3.8 – Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour le composé $\text{Ho}_{0.24}\text{Y}_{2.76}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: c) $H // \langle 100 \rangle$, d) échantillon libre de tourner.

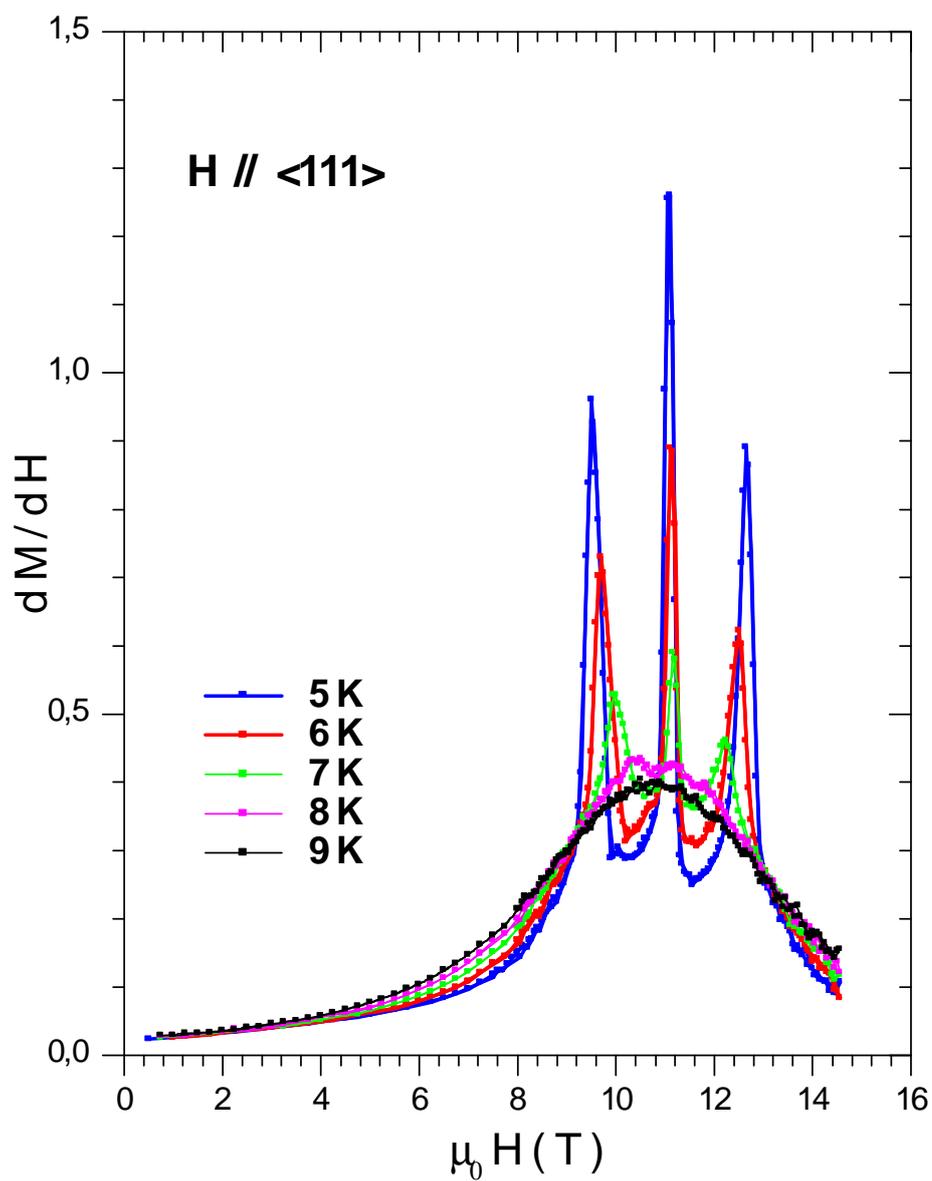


FIG. 3.9 – Anomalies de la susceptibilité différentielle $(\frac{\partial M}{\partial B})_T$ aux différentes transitions pour $H \parallel \langle 111 \rangle$. ($5 \text{ K} \leq T \leq 9 \text{ K}$)

3.4 Propriétés magnétiques des composés

$\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pour : $x = 0.24 ; 0.43$

60

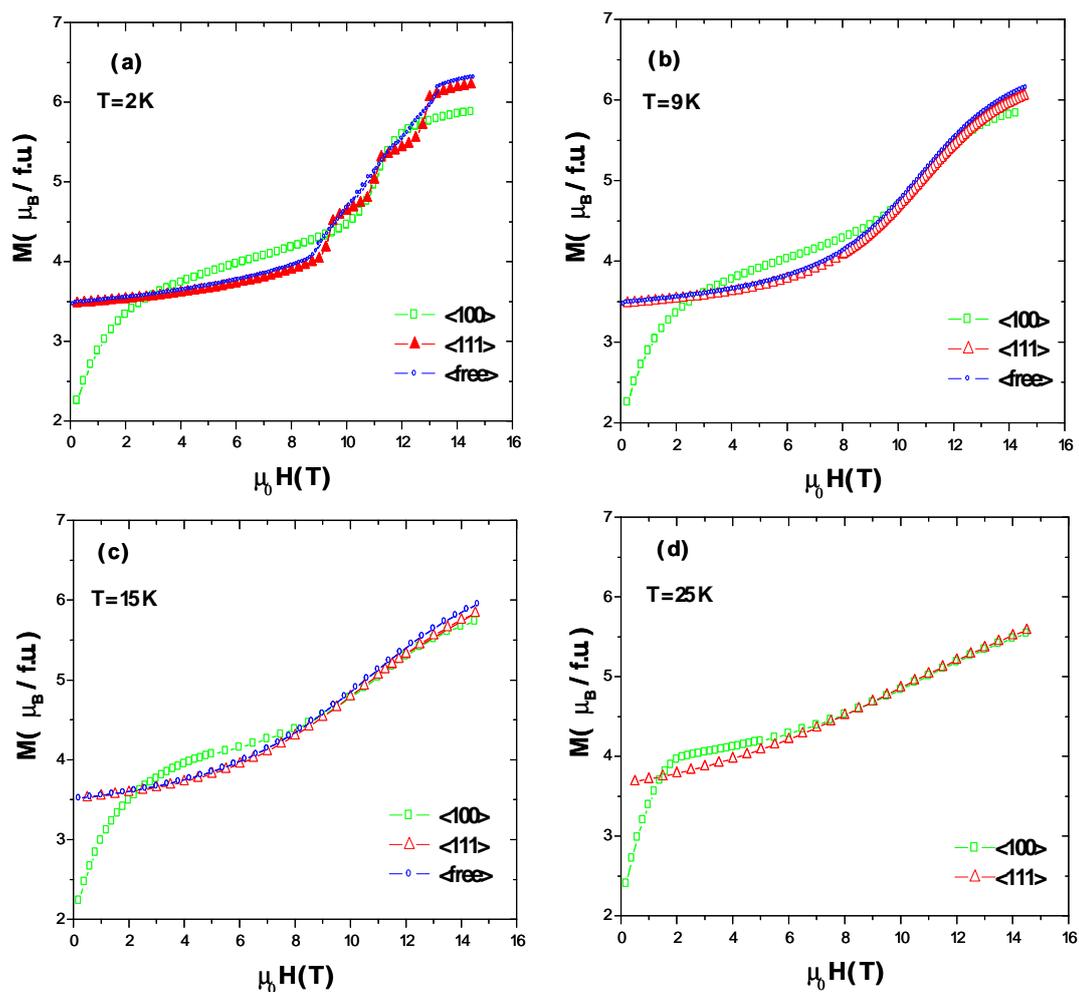


FIG. 3.10 – Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ appliqué (16 T) sur un échantillon libre de tourner puis orienté selon $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ ($2\text{ K} < T < 25\text{ K}$)

3.4 Propriétés magnétiques des composés

$\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pour : $x = 0.24 ; 0.43$

61

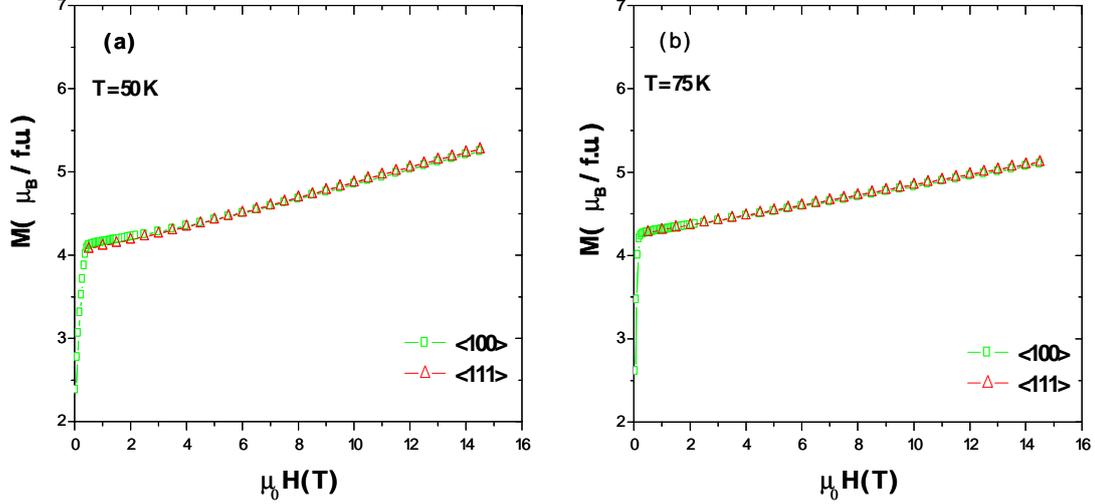


FIG. 3.11 – Variations isothermes de l'aimantation en fonction du champ appliqué (16 T) sur un échantillon orienté selon $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ ($T = 50$ K et $T = 75$ K).

L'anisotropie des fers est négligée et par conséquent un changement d'orientation de \mathbf{M}_{Fe} est accompagné d'une variation de l'aimantation résultante \mathbf{M}_{Ho} de manière à avoir un couple nul sur \mathbf{M}_{Fe} . L'énergie libre F d'une molécule de $\text{Ho}_{0.24}\text{Y}_{2.76}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.24$) est [37] :

$$F = -M_{Fe}\mu_0 H - \frac{x}{6}k_B T \sum_{q=1}^6 \ln 2 \cosh\left(\frac{\Delta_q}{k_B T}\right) \quad (3.27)$$

avec

$$\Delta_q = \left| -\mu_B \mu_0 H \tilde{g}_q + \frac{M_{Fe}}{M_{Fe}} \tilde{G}_q \right| \quad (3.28)$$

\mathbf{G} et \mathbf{g} ont été définis ci-dessus (*cf.* § 3.3) Ils sont les paramètres pertinents de l'anisotropie. La somme porte sur les 6 sites d'holmium inéquivalents (Fig. 3.2). Nous avons mené les calculs avec un champ d'échange isotrope, $\mathbf{H}_{mol} = -n \cdot \mathbf{M}_{Fe}$, opposé à \mathbf{M}_{Fe} . C'est un paramètre autant que \mathbf{G} et \mathbf{g} . Nous le tirons à partir de la susceptibilité théorique dans la phase oblique isotrope qui est très proche de la pente de la courbe expérimentale (Fig. 3.8d). En effet, quand l'échantillon est libre de tourner, le diagramme de phase observé est presque le

même que celui du modèle isotrope puisque le cristal suit le moment résultant des terres rares de telle façon que l'aimantation totale soit toujours colinéaire au champ appliqué. Dans le modèle isotrope à deux sous-réseaux, la phase oblique correspond à la partie quasi linéaire de pente $\frac{1}{n}$, qui passe par l'origine. Nous trouvons $n = 2.2 \text{ T.mol.}\mu_B^{-1}$, ce qui correspond à $H_{mol} = 11 \text{ T}$. Dans tous les cas, nous avons pris $M_{Fe} = 5 \mu_B/\text{fu}$. Pour reproduire les aimantations spontanées observées, nous avons utilisé les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} g_{xx} &= g_{yy} = 0, \quad g_{zz} = 22.5 \quad (\text{cas Ising}) \\ g_{xx} &= g_{yy} = g_{zz} = 13 \quad (\text{cas isotrope}) \end{aligned} \quad (3.29)$$

On construit l'aimantation d'une molécule de ferrite en calculant l'aimantation résultante \mathbf{M}_{Ho} dans le repère du cristal qu'on ajoute ensuite à \mathbf{M}_{Fe} . Les calculs avec les résultats expérimentaux sont rassemblés sur les figures figures 3.7, 3.8 et 3.12, 3.13. A $T = 2 \text{ K}$, l'accord est qualitativement bon, aussi bien pour les champs critiques que pour les sauts d'aimantation. Mais le fait saillant est que, dans tous les cas, les transitions disparaissent au delà d'une température $T^* = 14.6 \text{ K}$, qui est bien supérieure à la valeur expérimentale.

Les limites de stabilité des différentes phases ont été calculées pour pouvoir vérifier le caractère premier ordre des transitions et avoir une estimation majorée de l'éventuelle hystérésis associée. Pour les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, cette hystérésis est assez grande (voir Fig.3.7b par exemple) et persiste jusqu'à T^* . Pour la direction $\langle 001 \rangle$, on ne calcule pas d'hystérésis au delà de $T = 0.75 \text{ K}$ et donc la ligne de transition horizontale est du second ordre, avec rotation continue des moments. Au point de transition, on passe continûment d'une phase à l'autre, sans que les deux phases ne soient en équilibre en présence l'une de l'autre. Cette hystérésis est naturellement observée sur les mesures en champs pulsés de Demidov [53] et Silant'ev [99] qui semblent, de façon surprenante, en meilleur accord avec les calculs. Mais il ne faut pas oublier que ces mesures sont réalisées sur des échelles de temps plus courtes que nos mesures en champs continus, ce qui a pour effet de provoquer de l'hystérésis et induire un effet magnétocalorique négatif dû à la désaimantation du sous-réseau holmium avant les transitions, qui semblent de ce fait se produire à des températures systématiquement supérieures.

Conformément au modèle d'Ising, l'aimantation selon $\langle 111 \rangle$ ne doit pas varier avec le champ dans l'intervalle, avant la première transition. Les aimantations des sous-réseaux fer et holmium restent antiparallèles (phase coaxiale). Si on

3.4 Propriétés magnétiques des composés

$\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pour : $x = 0.24 ; 0.43$

63

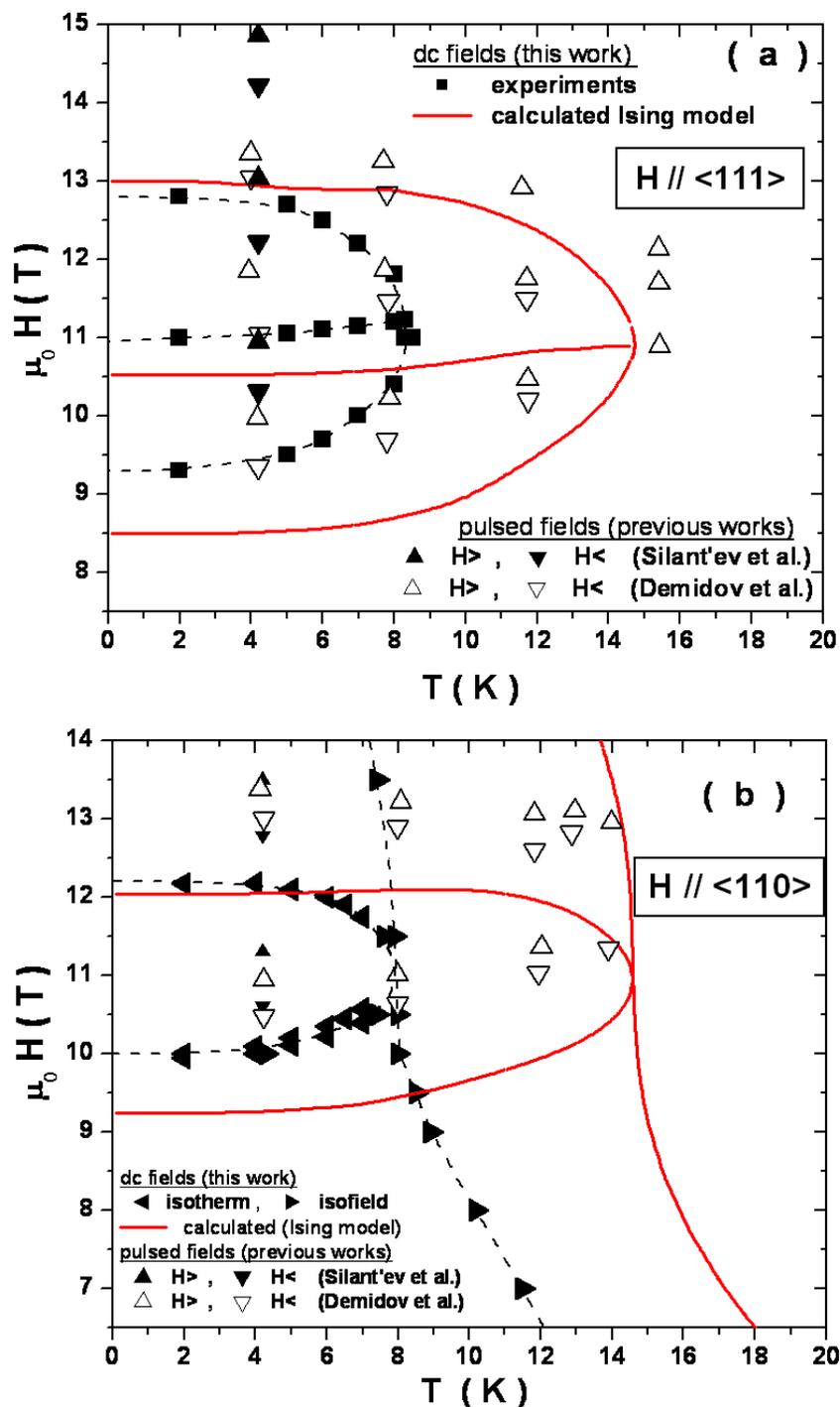


FIG. 3.12 – Diagramme de phase de $\text{Ho}_{0.24}\text{Y}_{2.76}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: (a) $H \parallel \langle 111 \rangle$, (b) $H \parallel \langle 110 \rangle$.

3.4 Propriétés magnétiques des composés

$\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pour : $x = 0.24 ; 0.43$

64

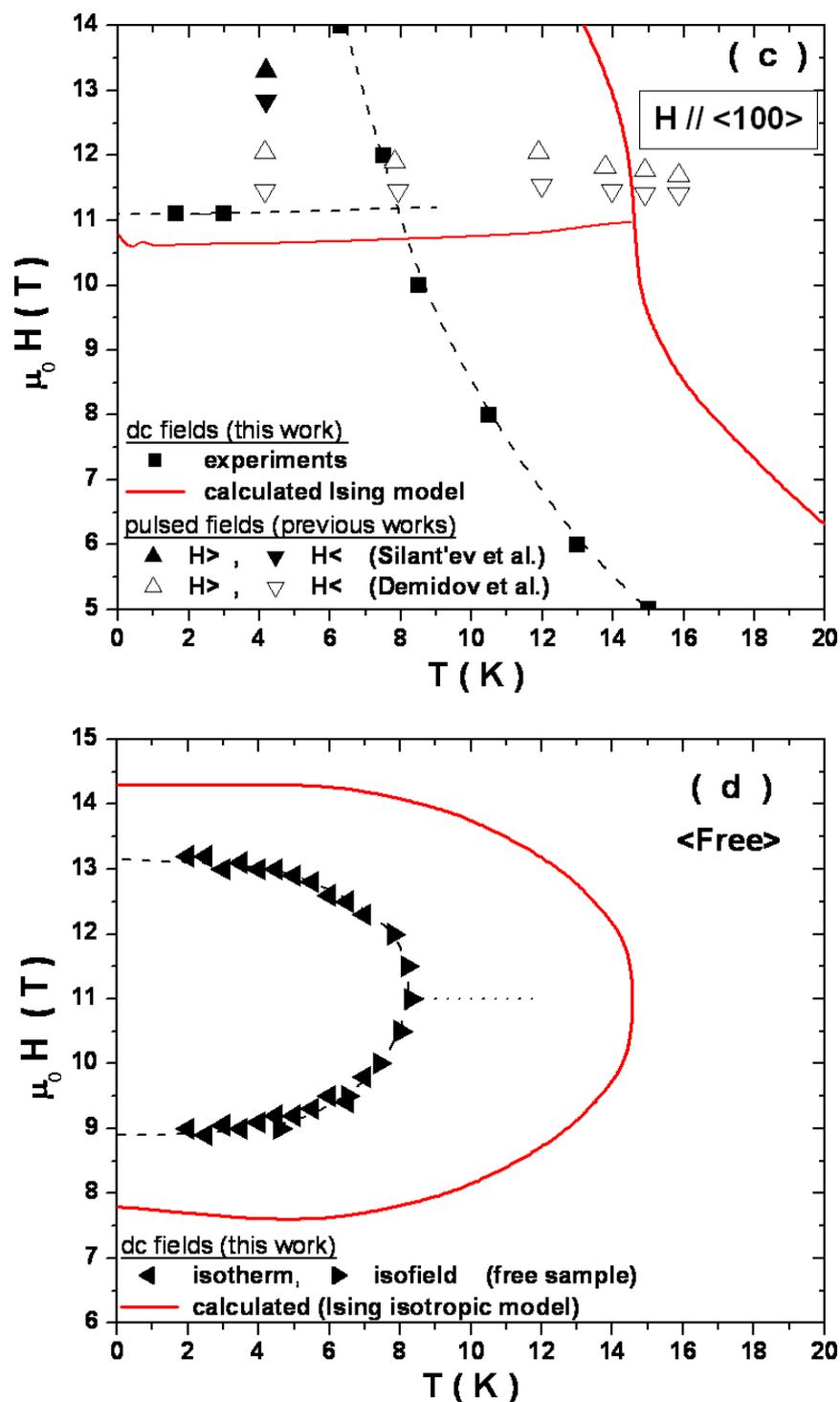


FIG. 3.13 – Diagramme de phase de $\text{Ho}_{0.24}\text{Y}_{2.76}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: (c) $H // \langle 100 \rangle$, (d) échantillon libre.

augmente le champ dans une autre direction, une structure oblique apparaît dans laquelle l'aimantation du sous-réseau fer dévie de l'axe $\langle 111 \rangle$ vers la direction du champ. L'aimantation résultante des holmiums quant à elle, reste figée sur l'axe $\langle 111 \rangle$ vu leur caractère Ising. On conçoit ainsi pourquoi l'aimantation selon des directions comme $\langle 001 \rangle$ peut augmenter et dépasser, pour une certaine valeur, l'aimantation selon l'axe de facile aimantation. Comme on le voit sur les figures, cette intersection des courbes d'aimantation arrête de se produire vers 75 K, avec la disparition de l'anisotropie de l'aimantation.

Nous sommes conscients que malgré la forte anisotropie des ions Ho^{3+} , cette approximation Ising n'est qu'une première étape. Le modèle est inadéquat pour plusieurs raisons :

- i) Il ne tient pas compte de la structure en double parapluie trouvée par diffraction des neutrons sur $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [57, 59], et confirmée par les mesures de RMN sur les dilués $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [60].
- ii) Il stipule que l'aimantation selon $\langle 111 \rangle$ ne devrait pas dépendre du champ pour $H < H_{c1}$; le parapluie reste absolument rigide, ce qui n'est pas le cas (voir Fig.3.7a).
- iii) La valeur de g_{zz} qu'il faut prendre pour ajuster M_o correspond à un moment holmium de $11.25 \mu_B$ alors que la valeur maximum (ion libre) est de $10 \mu_B$.

3.4.3 Etude de $\text{Ho}_{0.43}\text{Y}_{2.57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Les isothermes, $M(H)$, de $\text{Ho}_{0.43}\text{Y}_{2.57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sont similaires à ceux du composé précédent ($x = 0.24$). Ces courbes d'aimantation, obtenues à la température de l'hélium liquide, $T = 4.2$ K, quand le champ est appliqué selon les directions principales du cristal, sont montrées sur les figures 3.14, 3.15 et 3.16. Elles montrent des sauts assez brusques de l'aimantation quand le champ est augmenté à sa valeur maximale puis diminué jusqu'à zéro. Le passage de la structure ferrimagnétique spontanée à la structure ferromagnétique sous champs intenses, se produit donc via plusieurs phases intermédiaires séparées par des transitions dont le nombre est comme prévu : trois pour $\mathbf{H} \parallel [111]$, deux pour $\mathbf{H} \parallel [110]$ et une pour $\mathbf{H} \parallel [001]$. Nous pouvons noter, aux erreurs d'expérience près, que toutes les transitions observées ne sont accompagnées d'aucune hystérésis. De plus, l'aimantation selon l'axe de facile aimantation atteint vite l'aimantation à saturation absolue, après la troisième transition (Fig. 3.14). Selon cette direction, la valeur de l'aimantation spontanée est $M_s(\mathbf{H} \parallel [111]) = 2.07 \pm 0.09 \mu_B/\text{fu}$.

Si on prend pour valeur de l'aimantation du sous-réseau fer la valeur expérimentale du YIG, i.e., $M_{Fe} \cong M_{YIG} = 5.02 \mu_B/\text{fu}$ (cf. § 2.1.2) elle correspond à $M_{Ho} = 2.95 \pm 0.09 \mu_B/\text{fu}$ et à une valeur moyenne, du moment d'holmium projeté, qui vaut $[\mathcal{M}_{\langle 111 \rangle}]_{\text{moy}} = 6.86 \pm 0.21 \mu_B$.

Calcul des aimantations - discussion

Le calcul numérique des courbes d'aimantation est obtenu comme précédemment en travaillant dans le cadre du modèle de l'hamiltonien de spin effectif que nous conviendrons d'abréger en ESH¹⁶. Ce modèle a l'avantage d'inclure le modèle d'Ising (ou quasi-Ising) correspondant à g_z finie et $g_x = g_y = 0$. Nous appellerons aussi ce modèle d'Ising, le modèle A. En se donnant les valeurs du tenseur \mathbf{g} , du champ \mathbf{H} , et de la température T , l'aimantation résultante du sous-réseau holmium, \mathbf{M}_{Ho} , et l'énergie libre F du système $\text{Ho}_{0.43}\text{Y}_{2.57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sont calculées en fonction des angles polaires θ et φ du vecteur \mathbf{M}_{Fe} . Nous avons mis au point des programmes en Scilab [1] pour faire tous les calculs. Tous les minimums de la surface $F(\theta, \varphi)$ peuvent être localisés et bien déterminés par une méthode de quasi-Newton, non seulement le minimum absolu correspondant à l'état fondamental, mais aussi les autres minimums locaux relatifs aux états métastables. Pour chaque couple (θ, φ) , la configuration des moments est entièrement déterminée et le type de phase peut être fixé pour chaque minimum sans aucune ambiguïté. Lors du calcul des courbes $M(H)$, si nous prenons le minimum d'énergie absolu pour chaque valeur du champ H , nous obtenons des courbes réversibles, i.e., indépendantes de l'histoire de l'échantillon. Elles correspondent à l'équilibre thermodynamique et aux vraies conditions isothermes. Mais on peut aussi suivre de proche en proche les états métastables jusqu'à leurs limites de stabilité, quand le déterminant des dérivées secondes de F s'annule. Les courbes $M(H)$, obtenues ainsi, permettent de montrer l'hystérésis maximum possible quand on fait croître ou décroître H de manière continue.

A titre d'exemple, nous illustrons ceci sur la figure 3.17, où la surface d'énergie est tracée pour $\mathbf{H} \parallel [111]$ ($\mu_o H = 9 \text{ T}$), juste avant la deuxième transition dans le cas du modèle d'Ising (voir aussi Fig. 3.14). Excepté $x = 0.43$, nous utilisons les mêmes paramètres que ceux trouvés ci-dessus (cf. § 3.4.2), *viz*, $M_{Fe} = 5 \mu_B/\text{fu}$, $g_x = g_y = 0$, $g_z = 22.5$ et un champ effectif isotrope $\mu_o H_{\text{mol}} = 11 \text{ T}$ qui correspond à un tenseur d'échange isotrope de coefficient $n = 2.2 \text{ T.mol}/\mu_B$ et

¹⁶pour Effective Spin Hamiltonian, en anglais.

3.4 Propriétés magnétiques des composés

$\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pour : $x = 0.24 ; 0.43$

67

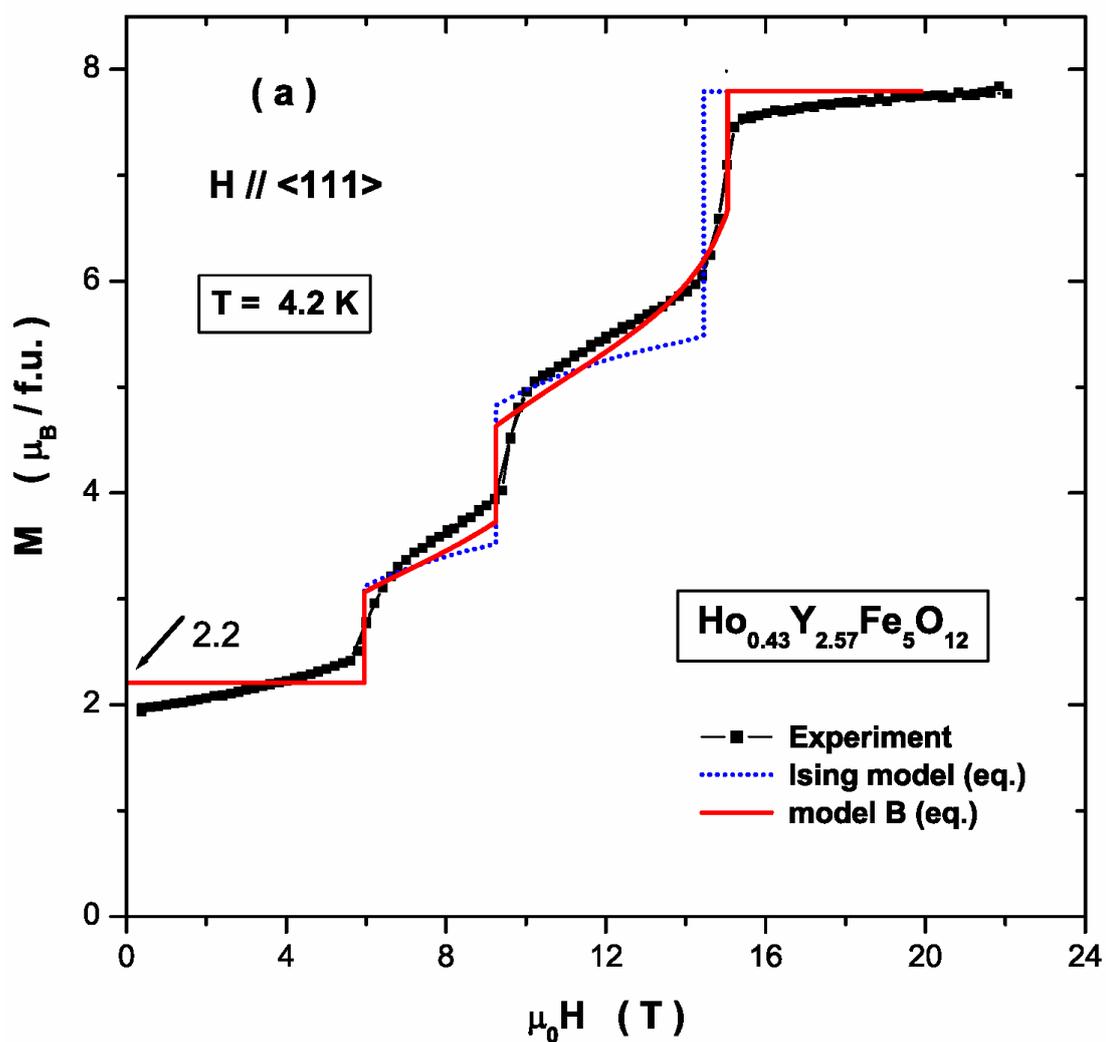


FIG. 3.14 – Courbes d'aimantation, expérimentale et calculées, pour $\text{Ho}_{0.43}\text{Y}_{2.57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $H \parallel [111]$

3.4 Propriétés magnétiques des composés

$\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pour : $x = 0.24 ; 0.43$

68

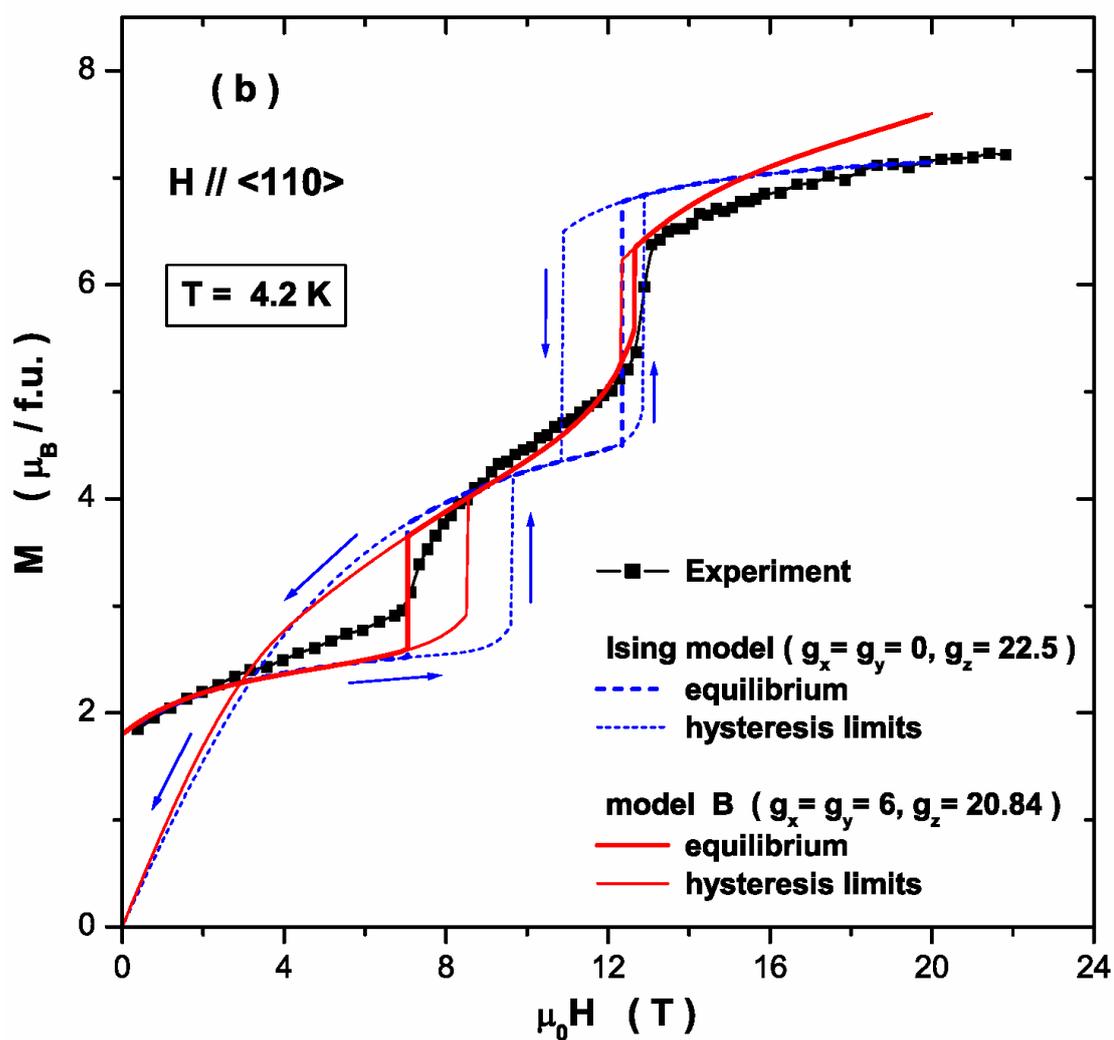


FIG. 3.15 – Courbes d'aimantation, expérimentale et calculées, pour $\text{Ho}_{0.43}\text{Y}_{2.57}\text{Fe}_5\text{O}_{12} : \mathbf{H} \parallel [110]$

3.4 Propriétés magnétiques des composés

$\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pour : $x = 0.24 ; 0.43$

69

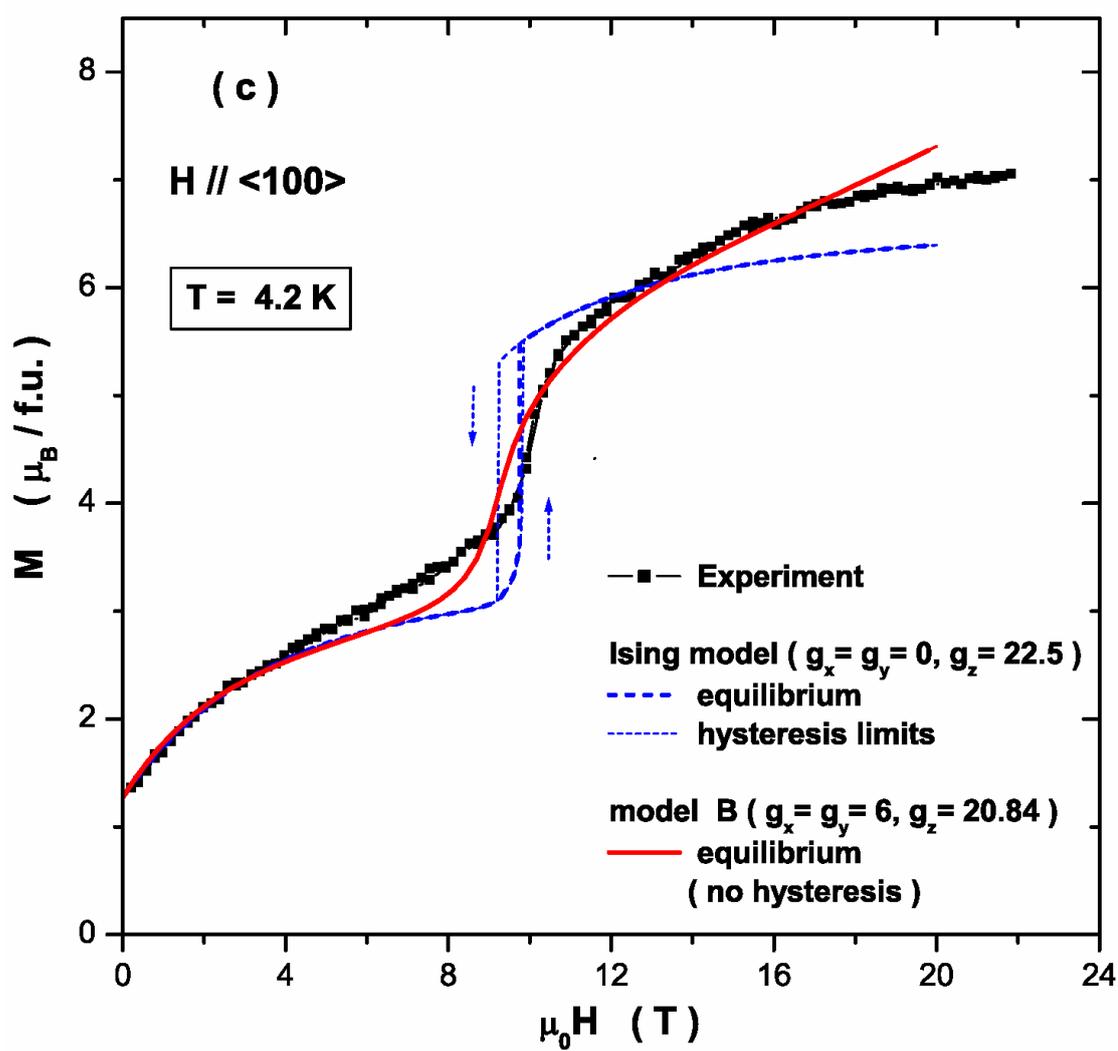


FIG. 3.16 – Courbes d'aimantation, expérimentale et calculées, pour $\text{Ho}_{0.43}\text{Y}_{2.57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $\mathbf{H} \parallel [001]$

3.4 Propriétés magnétiques des composés

$\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pour : $x = 0.24 ; 0.43$

70

à un champ de 27.5 T agissant sur le vrai spin. Dans ces conditions, après la première transition qui s'est produite à $\mu_o H_{c1} = 5.95$ T, la phase initiale, P_{111}^1 , d'énergie libre F_1 avec $\mathbf{M}_{Ho} \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ et $\mathbf{M}_{Fe} \parallel \mathbf{H} \parallel [111]$, ne correspond plus à l'état d'énergie minimale, mais reste métastable jusqu'à 9.6 T. La deuxième phase P_{111}^2 correspond au trois minimums autour de $[111]$ qui ont la plus basse énergie libre, $F_2 = -301.56$ J.mol⁻¹(= - 36.27 K) et \mathbf{M}_{Ho} dirigée selon l'une des directions $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$ ou $[\bar{1}\bar{1}1]$. Les trois autres minimums d'énergie $F_3 = -299.49$ J.mol⁻¹(= - 36.02 K) appartiennent à la troisième phase P_{111}^3 avec $\mathbf{M}_{Ho} \parallel [11\bar{1}]$, $[\bar{1}11]$ et $[1\bar{1}1]$ respectivement. Ils seront les plus bas pour $\mu_o H > \mu_o H_{c2} = 9.25$ T. La phase finale saturée en champs intenses, P_{111}^4 ($\mathbf{M}_{Ho} \parallel \mathbf{M}_{Fe} \parallel \mathbf{H} \parallel [111]$) n'est pas stable avant 12.8 T et correspondra à l'état d'énergie la plus basse pour $\mu_o H > \mu_o H_{c3} = 14.45$ T. Les transitions d'une phase à l'autre sont du premier ordre. Au point de transition, les deux phases en présence l'une de l'autre sont en équilibre.

Sur la figure 3.17, on voit que la barrière d'énergie la moins haute entre les phases $P_{111}^2(F_2)$ et $P_{111}^3(F_3)$ est d'environ 10 J.mol⁻¹(~ 1.2 K). Il est par conséquent tout à fait normal qu'on n'observe pas d'hystérésis dans nos mesures, effectuées à 4.2 K et même à 1.7 K. Il faut descendre jusqu'au millikelvin pour espérer voir cette caractéristique des transitions du premier ordre. L'hystérésis observée antérieurement sur les expériences en champs pulsés est fort probablement due à la grande vitesse de balayage du champ et les effets magnétocaloriques à l'intérieur de l'échantillon. Il convient de noter que les champs critiques obtenus en champs pulsés sont systématiquement supérieurs à ceux tirés de nos mesures en champs statiques.

Les courbes calculées à l'équilibre sont reportées sur les figures 3.14, 3.15, et 3.16, pour chaque direction du champ appliqué. Pour les directions $[110]$ et $[001]$, nous avons reporté aussi les limites de stabilité et les courbes correspondantes. Pour la direction $[111]$, l'hystérésis calculée pour chaque phase est très grande ; par souci de clarté de la figure nous l'avons omise. Tous les champs critiques qu'on a pu évaluer sont reportés dans le tableau 3.1. Signalons qu'au niveau de la terre rare, le champ effectif total ne s'annule pas au moment des transitions comme on serait tenté de le penser. Autrement dit, le champ appliqué n'y compense pas totalement le champ d'échange. Par exemple, dans le cas Ising, les moments étants dirigés selon les arêtes du cube, si on augmente à partir de zéro la valeur du champ appliqué selon la direction $[111]$ jusqu'à la valeur 5.95 T (première

3.4 Propriétés magnétiques des composés

$\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pour : $x = 0.24 ; 0.43$

71

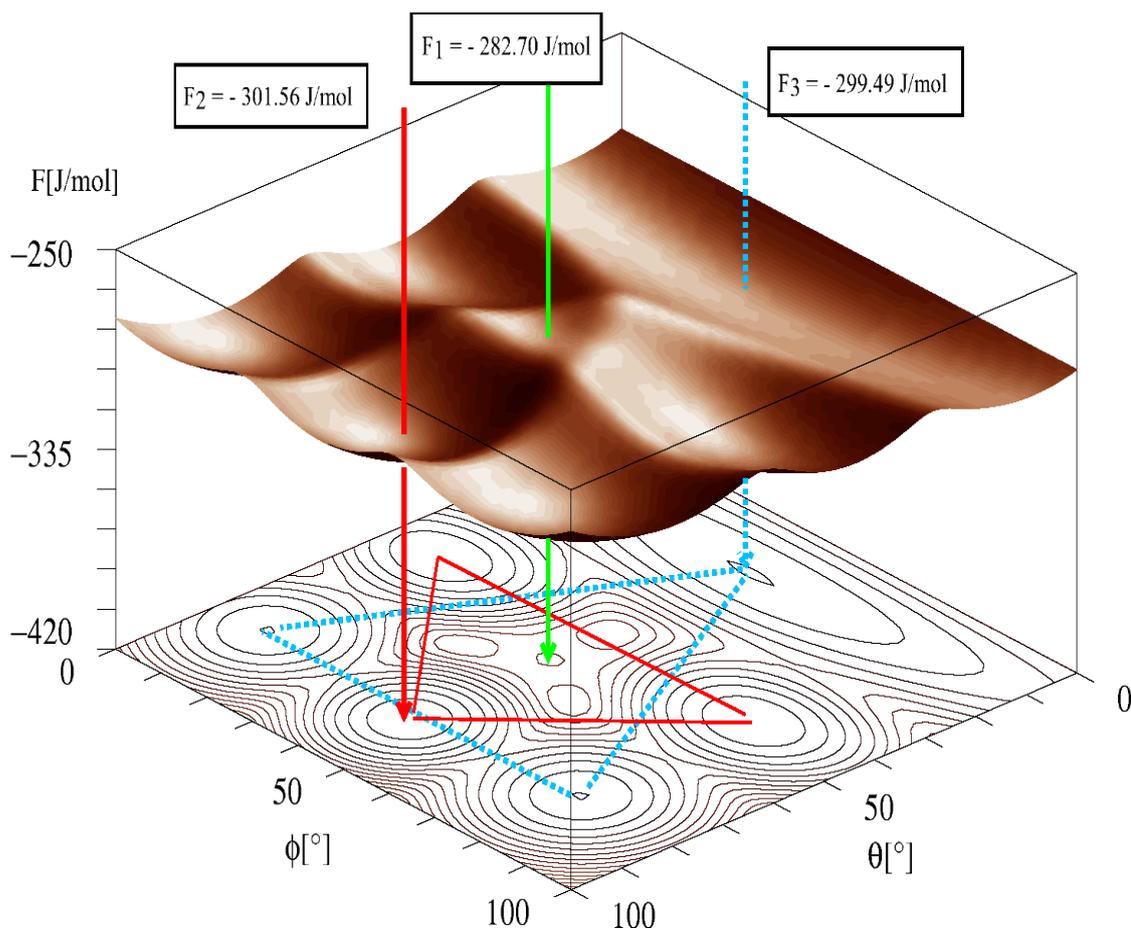


FIG. 3.17 – Surface de l'énergie libre $F(\theta, \varphi)$ et ses courbes de niveaux pour le modèle d'Ising (ESH avec $g_x = g_y = 0$, $g_z = 22.5$), avec $\mathbf{H} \parallel [111]$ ($\mu_o H = 9$ T) et à $T = 4.2$ K. θ et φ sont les angles polaires du vecteur aimantation \mathbf{M}_{Fe} en degrés. Les projections des minimums ayant même énergie F_2 et F_3 sont connectées par les lignes continues et en tirets respectivement. L'intervalle d'énergie entre deux courbes de niveaux successives vaut 2 J.mol^{-1} .

transition), le champ effectif calculé selon ces arêtes varie de 6.35 à 2.91 T.

Les valeurs calculées à l'équilibre thermodynamique pour le modèle d'Ising sont en très bon accord avec nos mesures statiques. Cependant les sauts d'aimantation sont surestimés et les pentes entre transitions trop petites. De plus, comme mentionné précédemment, la valeur $g_z = 22.5$ qui donne une aimantation spontanée en accord avec les mesures, est trop grande car elle donne un moment de Ho calculé de $11.25 \mu_B$, une valeur bien au dessus de la valeur de l'ion libre, $10 \mu_B$.

Dans le but d'éviter ce problème et améliorer le modèle, nous avons essayé dans le modèle B de garder pour Ho une anisotropie grande mais non infinie. Nous adoptons donc une anisotropie de type uniaxe autour de l'axe z local, en prenant $g_x = g_y = 6$ et $g_z = 20.84$ par exemple, ce qui donne une valeur réaliste du moment d'holmium, $9.7 \mu_B$. Les valeurs des champs critiques dans ce cas, sont presque les mêmes et même meilleures, avec moins d'hystérésis. Les sauts d'aimantation sont aussi en meilleur accord, particulièrement ceux du dessus pour les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ (Fig. 3.14 et Fig. 3.15). Pour la direction $\langle 001 \rangle$ (Fig. 3.16), la forme générale de la courbe d'aimantation est plus proche de la courbe expérimentale et la nature de la transition calculée est devenue du second ordre, sans hystérésis calculée. Ces améliorations semblent ainsi confirmer la nature uniaxe de l'anisotropie locale de Ho. Néanmoins, les deux précédents modèles (A et B) donnent lieu à un seul arrangement des moments d'holmium autour de $\langle 111 \rangle$, dans la phase spontanée, tandis qu'il a été mis en évidence par diffraction de neutrons et spectres RMN, deux "parapluies" différents. Un moment, $\mathcal{M}_1 \sim 9.5 \mu_B$, proche de la valeur maximum de l'ion libre, faisant un petit angle $\psi_1 \sim 18^\circ - 33^\circ$; un autre moment plus petit, $\mathcal{M}_2 \sim 8 \mu_B$, mais faisant un angle plus grand $\psi_2 \sim 50^\circ - 60^\circ$, et est tout près de l'axe z local [57, 59, 60]. Dans le cadre du modèle de l'hamiltonien de spin fictif et de l'hypothèse d'un champ effectif d'échange isotrope, il existe deux manières d'obtenir de tels "parapluies" différents, un pour $g_x/g_z \sim 0$ et $g_y/g_z \sim 0.6$, et l'autre pour $g_x/g_z \sim 0.6$ et $g_y/g_z \geq 1$. La dernière solution est à rejeter car, dans ce cas, la direction facile de \mathbf{M}_{Fe} n'est plus $\langle 111 \rangle$ mais l'axe d'ordre quatre, $\langle 001 \rangle$.

Par conséquent, nous avons essayé des calculs (modèle C) avec les valeurs $g_x = 0$, $g_y = 12$ et $g_z = 19$, nous obtenons : $\mathcal{M}_1 = 9.5 \mu_B$, $\psi_1 = 54.7^\circ$; $\mathcal{M}_2 = 8.1 \mu_B$, $\psi_2 = 25.3^\circ$. Les résultats sont montrés sur la figure 3.18. Il est clair

TAB. 3.1 – Champs de transition, en tesla, pour les différentes directions du champ appliqué.

Direction du champ	$\langle 111 \rangle$			$\langle 110 \rangle$		$\langle 001 \rangle$	
	$\mu_0 H_{c1}$	$\mu_0 H_{c2}$	$\mu_0 H_{c3}$	$\mu_0 H_{c1}$	$\mu_0 H_{c2}$	$\mu_0 H_{c1}$	$\mu_0 H_{c2}$
Champs pulsés ^a	9.0 8.1	12.2 10.6	16.2 15.8	8.5 7.5	13.9 13.1	12.2 11.3	n.a.
Champs statiques ^b	<i>6.0</i>	<i>9.5</i>	<i>14.9</i>	<i>7.2</i>	<i>12.9</i>	<i>10.0</i>	<i>>22</i>
Modèle A ^c (Ising)	9.6 <u>5.95</u> ^f 0	11.7 <u>9.25</u> 0	15.1 <u>14.45</u> 12.8	9.6 <u>7.05</u> 0	12.9 <u>12.35</u> 10.9	9.8 <u>9.75</u> 9.2	n.a.
Modèle B ^d	9.0 <u>5.95</u> 0	11.0 <u>9.25</u> 0	15.2 <u>15.05</u> 14.3	8.5 <u>7.05</u> 0	12.7 <u>12.65</u> 12.3	<u>9.2</u>	n.a.
Modèle C ^e	8.35 0	14.9 14.7	15.5 15.3	8.35 5.55	<u>10.95-13.75</u>	<u>8.85-10.35</u>	17.8 16.7

^a Référence [99]

^b Nos mesures (présent travail)

^c ESH avec $g_x = g_y = 0$, $g_z = 22.5$

^d $g_x = g_y = 6$, $g_z = 20.84$

^e $g_x = 0$, $g_y = 12$, $g_z = 19$

^f Les valeurs soulignées sont calculées à l'équilibre.

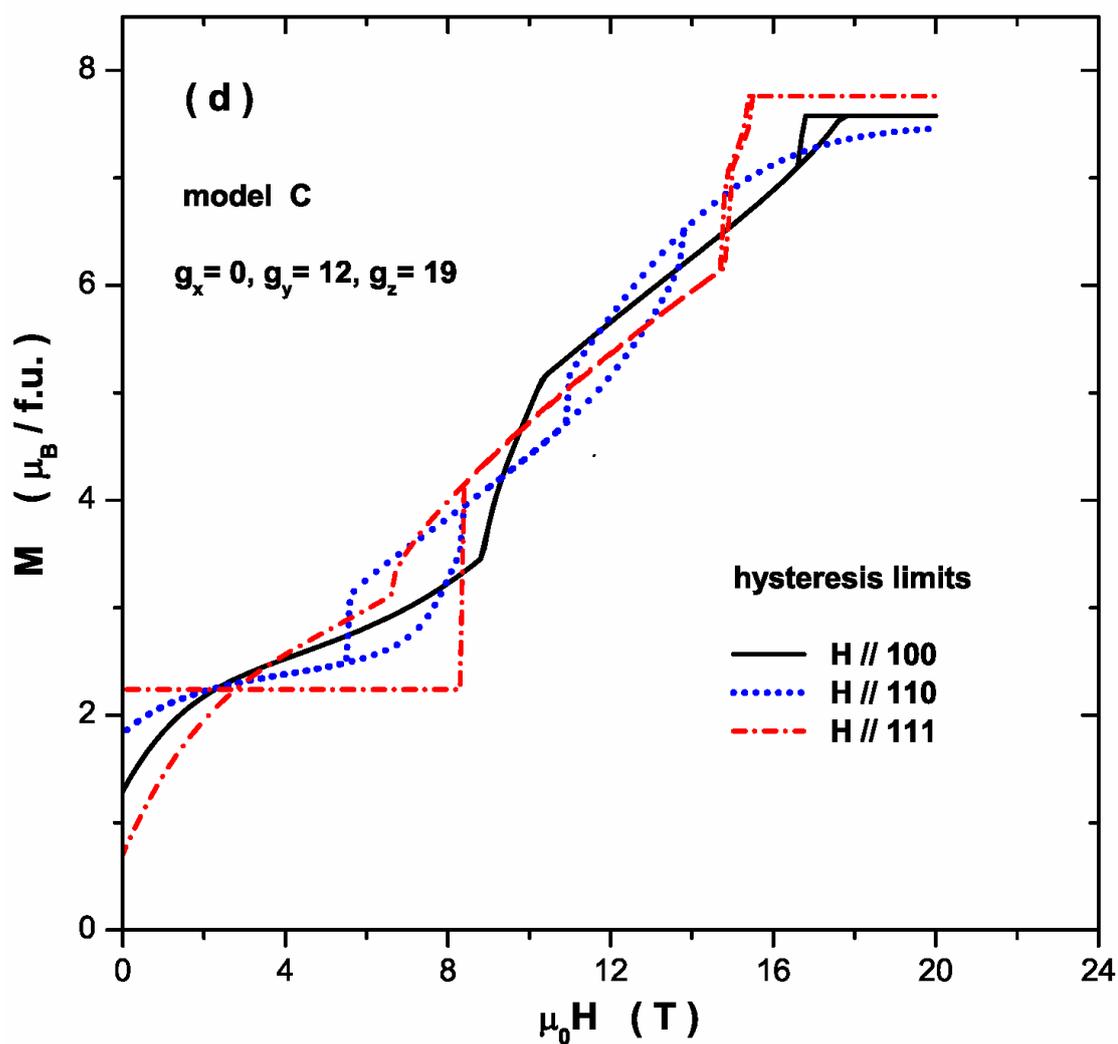


FIG. 3.18 – Courbes d'aimantation calculées, pour $\text{Ho}_{0.43}\text{Y}_{2.57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: $\mathbf{H} // [001]$, $\mathbf{H} // [110]$ et $\mathbf{H} // [111]$.

qu'ils sont en mauvais accord avec les résultats expérimentaux, particulièrement pour $\langle 111 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$. Pour la direction $\langle 111 \rangle$, la deuxième et la troisième transition sont repoussées ensemble vers les hauts champs avec une très petite hystérésis. Pour la direction $\langle 001 \rangle$, il apparaît une deuxième transition du premier ordre vers la saturation et un continuum de transitions du second ordre au milieu.

Le modèle de l'hamiltonien de spin fictif ne peut manifestement pas rendre compte des structures magnétiques trouvées par les neutrons et les expériences de RMN. Tenter de l'améliorer encore en introduisant une grande anisotropie de l'échange, ce qui revient à rajouter au moins deux autres paramètres pour le tenseur G , n'arrange guère l'état des choses.

L'hypothèse la plus contestable et qui est à la base du modèle de l'hamiltonien de spin fictif utilisé, est que, sous l'action combinée du champ extérieur et du champ d'échange effectif, les niveaux de champ cristallin du quasi-doublet varient linéairement avec des pentes égales et opposées. Les moments ne dépendent pas de l'intensité du champ. Le modèle est valable uniquement pour une fenêtre de champ réduite, i.e., ne convient pas dans tout l'intervalle de champ avec les mêmes paramètres. Seul un calcul impliquant les vrais niveaux et les vrais états associés, est à même de rendre compte de la structure en double "parapluie".

3.4.4 Conclusion

Nous avons déterminé expérimentalement le diagramme de phase du ferrite grenat mixte $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (avec $x = 0.24$) par mesures d'aimantation sous champs magnétiques intenses, appliqués suivant les directions principales du cristal. Le calcul du diagramme de phase théorique du même ferrite, dans le cadre de l'hamiltonien de spin fictif (dans sa limite Ising), donne des diagrammes qui s'étendent jusqu'à des températures presque deux fois plus élevées que les limites observées expérimentalement. Sur le composé $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.43$) à $T = 2$ K, nous avons pu montré qu'on peut, tout aussi bien sinon mieux, rendre compte des transitions observées en utilisant un hamiltonien de spin fictif avec une anisotropie de type uniaxe. En étudiant ces approximations Ising et uniaxe, nous avons surtout mis en évidence leur caractère essentiellement qualitatif.

Chapitre 4

Le champ cristallin

Au chapitre précédent nous avons fait une simplification drastique consistant à considérer le système comme ayant uniquement deux niveaux, en lui associant un spin fictif $1/2$. Nous nous proposons dans ce chapitre de trouver les dix sept niveaux du multiplet fondamental, nécessaires pour un calcul réaliste des diagrammes de phase. Il nous faudra pour cela faire appel à la théorie du champ cristallin. A cet effet, nous avons senti le besoin de commencer par un exposé aussi explicite que possible de cette théorie, que nous appliquerons ensuite au cas qui nous concerne. Nous utiliserons le formalisme général des opérateurs tensoriels irréductibles de Racah.

4.1 Théorie

L'hamiltonien complet d'un ion dans un cristal s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{libre} + \mathcal{H}_{cc} \quad (4.1)$$

où \mathcal{H}_{libre} est l'hamiltonien à symétrie sphérique de l'ion libre, et \mathcal{H}_{cc} est l'hamiltonien traduisant l'énergie potentielle de l'ion dans le champ produit par l'environnement cristallin.

Signalons d'emblée que nous nous plaçons dans les conditions d'un champ cristallin faible i.e., \mathcal{H}_{cc} est inférieur à tous les termes dans \mathcal{H}_{libre} . Contrairement aux ions du groupe de transition, cette situation est réalisée pour les ions de terres rares pour qui les électrons non appariés, $4f$, fortement localisés, sont protégés du champ cristallin par les couches $5s^2p^6$. On fera l'approximation que le moment cinétique orbital total \mathbf{L} et le moment cinétique total de spin \mathbf{S} sont

assez rigide­ment couplés par l'interaction L - S pour qu'il n'y ait pas de mélange de J (J -mixing). On le vérifiera en notant que l'inclusion dans le calcul de 2 ou 3 multiplets n'apporte pas de modification notable. De plus, la séparation entre le multiplet fondamental et les autres étant grande devant $k_B T$, seul ce multiplet intervient de manière significative. Nous ne retiendrons donc que la décomposition du seul niveau de base 5I_8 sous l'effet de la perturbation \mathcal{H}_{cc} .

4.1.1 L'hamiltonien de l'ion libre

L'hamiltonien, \mathcal{H}_{libre} , de l'ion de terre rare est composé d'une partie due au champ central, \mathcal{H}_c , qui donne le modèle en couche de l'atome et de diverses autres interactions généralement traitées comme perturbations. Parmi ces interactions la répulsion inter-electronique (ou l'interaction coulombienne intra-atomique), \mathcal{H}_{e-e} , et l'interaction spin-orbite, \mathcal{H}_{so} , sont les plus importantes.

$$\mathcal{H}_{libre} = \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{e-e} + \mathcal{H}_{so} \quad (4.2)$$

La hiérarchie des intensités de ces interactions est $\mathcal{H}_c > \mathcal{H}_{e-e} > \mathcal{H}_{so}$.

Pour la diagonalisation de l'hamiltonien de l'ion libre, \mathcal{H}_{libre} , les interactions spin-spin, spin-autre orbite et orbite-orbite sont en général de moindre importance ¹ [140]. Aussi les états propres de \mathcal{H}_{libre} sont construits à partir des vecteurs propres communs aux opérateurs de moments cinétiques \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 , \mathbf{J}^2 et \mathbf{J}_z avec $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$, $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ et $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$; \mathbf{l} et \mathbf{s} étant les moments cinétiques d'orbite et de spin pour un électron. Le nombre quantique J vérifie bien sûr la condition $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. Pour les terres rares le couplage L - S fournit un ensemble convenable de fonctions propres notées $|(4f^N)\alpha SLJM_J\rangle$ sur la base desquelles les calculs continueront à être menés même si on s'écarte des conditions du couplage de *Russell-Saunders*. Nous utilisons M_J pour noter la valeur propre de J_z . Cette écriture des états propres sous-entend que ce sont des états $4f^N$ purs, i.e., pas de prise en compte de l'interaction de configurations (IC) ²

¹Il s'agit d'interactions magnétiques *rectangles* : les termes du genre $\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$, représentant les interactions entre les moments magnétiques des électrons, les termes $\vec{l}_i \cdot \vec{s}_j$ représentant l'interaction du moment magnétique d'un électron avec les boucles de courant formées par les autres, et les termes $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j$. Ces interactions, une fois prises en compte à l'ordre 2 de perturbation, n'altèrent pas la structure fine mais changent uniquement les énergies de ses niveaux.

²L'effet de cette interaction est loin d'être anecdotique. Pour les atomes neutres ou une fois ionisé, le concept même de configuration peut perdre son sens. Pour les configurations de

dans \mathcal{H}_{libre} [143]. Le traitement de cette interaction de configuration pourra être fait après coup sans élargir l'espace des états ; en utilisant des opérateurs *effectifs* agissant toujours à l'intérieur de la configuration $4f^N$.

Dans la série des ions de terres rares *lourdes* et dans l'hypothèse d'un couplage L - S (i.e., $\mathcal{H}_{e-e} \gg \mathcal{H}_{so}$), L , S , J et M_J sont alors de *bons nombres quantiques*, et l'interaction spin-orbite est telle que L et S se composent pour donner une valeur maximum $J = L + S$ et inversement pour les terres rares légères. Le niveau fondamental de H_o^{3+} est 5I_8 i.e., $L = 6$, $S = 2$, $J = 8$ et $M_J = -8 \dots + 8$. Le couplage spin-orbite, en plus de décaler légèrement les différents termes LS , peut aussi être responsable de leur *mélange* (voir 4.1.2).

Les états propres $|(4f^N)\alpha SLJM_J\rangle$ ne sont pas univoquement définis par les nombres quantiques L, S, J et M_J . En effet, à partir d'une configuration f^N , apparaissent souvent plusieurs termes ayant même L et S ³. Ces nombres quantiques sont donc insuffisants pour étiqueter les niveaux d'énergie. Racah [144] a montré comment les états d'une configuration f^N peuvent être classés systématiquement et sans ambiguïté en faisant usage de la théorie des groupes de Lie. Les représentations irréductibles des groupes y sont utilisées comme ensemble de nombres quantiques supplémentaires, α , pour distinguer les divers états propres. La théorie des groupes et la technique des opérateurs tensoriels en spectroscopie ont été exhaustivement traitées par Racah [144–147] et Judd [142]. On trouvera une brève revue dans les références [140, 148, 149].

La diagonalisation de H_{libre} s'effectue alors dans la base formée par ces états propres. Suivant une notation conventionnelle, on écrit l'hamiltonien *effectif*, H_{libre} , sous la forme suivante [140, 150, 151] :

$$\mathcal{H}_{libre} = E_b(4f^N) + \sum_{k=0,2,4,6} F^k f_k + \zeta_{4f} \sum_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i + E_{IC} \quad (4.3)$$

où E_b est l'énergie du barycentre de la configuration $4f^N$; c'est la valeur propre de l'hamiltonien de champ central. Elle est une constante (arbitraire) qui peut

base des ions triplement ionisés la situation est bien meilleure. Les plus proches configurations de même parité qui peuvent interagir avec $4f^N$ sont $4f^{N-1}6p$ et $4f^{N-1}5d$ et se situent à environ 10^5cm^{-1} au dessus. Pour H_o^{3+} cette interaction conduit au mélange de termes qui produit des états de *couplage intermédiaire* avec un pourcentage de mélange dépendant des niveaux. Mais les niveaux les plus bas correspondent généralement à des états du couplage de *Russell-Saunders* presque purs. L'interaction de configuration est toujours présente et le fait de la négliger constitue l'unique grande erreur du calcul des niveaux des ions de terres rares [140–142].

³Ceci se produit souvent dès que le nombre d'électrons dépasse deux. Par exemple, la configuration d^3 contient deux termes 2D .

absorber toutes les contributions sphériques ou isotropiques, provenant des interactions des électrons f et de leur environnement cristallin (champ cristallin). Le deuxième et troisième terme correspondent respectivement à la répulsion inter-électronique et à l'interaction spin-orbite. Le dernier terme correspond à la contribution non négligeable provenant des interactions entre configurations de même parité. Les quantités radiales sont respectivement les paramètres F^k de Slater et la constante de couplage spin-orbite ζ_{4f} . Les états propres de l'ion libre doivent donc être calculés en faisant intervenir les trois paramètres de Racah (F^0 est absorbé par E_b) et le paramètre ζ_{4f} . Ces quantités peuvent à priori être calculées à partir des premiers principes (*ab initio*) [152, 153] mais une approche réaliste consiste à les considérer comme des paramètres, et chercher à les ajuster pour obtenir le meilleur accord possible avec les valeurs expérimentales des niveaux d'énergie. Il est d'autant plus juste de se fier aux valeurs ainsi obtenues⁴, que, suivant une remarque de Racah, ceci revient à tenir compte implicitement dans le calcul, de l'effet de l'interaction de configuration (IC).

4.1.2 Couplage intermédiaire

Pour les terres rares, on vérifie très souvent, expérimentalement, que la position des multiplets fins n'obéit pas à la règle de Landé. Il s'agit d'un cas *intermédiaire* dans lequel, \mathcal{H}_{e-e} et \mathcal{H}_{so} ne peuvent être traités comme perturbation l'un de l'autre. La matrice complète de $(\mathcal{H}_{e-e} + \mathcal{H}_{so})$, si nous l'écrivons dans la base $|(4f^N)\alpha SLJM_J\rangle$, comprendra donc des éléments couplant des états de moment orbital et de spin différents $\langle(4f^N)\alpha' S' L' J M_J | \mathcal{H}_{e-e} + \mathcal{H}_{so} | (4f^N)\alpha SLJM_J\rangle$. La répulsion inter-électronique \mathcal{H}_{e-e} n'est pas diagonale par rapport à α et l'interaction spin-orbite n'est pas diagonale par rapport par rapport à α, S et L . Les valeurs propres de cette matrice sont les niveaux d'énergie de l'ion libre;

⁴Les valeurs obtenues par ajustement des résultants expérimentaux sont souvent inférieures à celles calculées [154]. Le degré de fiabilité de ces valeurs dépendra beaucoup du degré de connaissance *expérimentale* des niveaux d'énergie des ions terres rares trivalents *libres*. Les théoriciens n'ont pu, au début, disposer que de résultats expérimentaux obtenus pour des ions inclus dans une matrice cristalline. Or dans un solide, un multiplet J éclate en plusieurs composantes et son centre de gravité varie suivant le cristal considéré avec une fluctuation $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$. C'est pourquoi certains auteurs se contentaient de n'ajuster que deux paramètres ζ et F^2 , admettant pour les rapports $\frac{F^4}{F^2}$ et $\frac{F^6}{F^2}$ les valeurs d'une fonction d'onde hydrogénoïde [140, 155]. Pour les lanthanides, ζ ne dépend pratiquement pas de la matrice cristalline. La position en énergie du barycentre du multiplet $^{2S+1}\mathbf{L}_J$ est déterminée par la position du terme $^{2S+1}\mathbf{L}$ donc par les répulsions inter-électroniques (paramètres F^k). Celles-ci sont fonction de la matrice hôte.

on pourra caractériser chacun d'eux par la valeur correspondante de J qui reste un *bon nombre quantique*, et qui fixe le degré de dégénérescence. Les vecteurs propres normalisés sont des combinaisons linéaires des états $|(4f^N)\alpha SLJM_J\rangle$, i.e.,

$$|(4f^N)\tau JM_J\rangle = \sum_{\alpha LS} c(\alpha SL) |(4f^N)\alpha SLJM_J\rangle \quad (4.4)$$

avec la condition :

$$\sum_{\alpha LS} |c(\alpha SL)|^2 = 1 \quad (4.5)$$

l'équation 4.4 exprime ce qu'il est communément admis d'appeler le *couplage intermédiaire*. Il s'agit en fait d'un *mélange de J* particulier en ce sens qu'il mêle des multiplets ayant des valeurs différentes de LS mais des J égaux. De plus, notons qu'il est provoqué par des interactions isotropes internes à l'ion libre contrairement au *mélange de J* (J -mixing) (voir 4.1.3). Malgré que les termes LS soient assez bien séparés, ce mélange est un effet significatif. Pour les lanthanides, les niveaux d'énergie les plus bas de l'ion libre correspondent généralement à des états *Russell-Saunders* presque purs.

4.1.3 Mélange de J (J -mixing)

Dans un ion libre, J est un bon nombre quantique si on oublie l'interaction hyperfine. Quand des états correspondant à des niveaux différents, avec généralement des valeurs différentes de J , sont couplés par des interactions extérieures comme le champ cristallin et/ou Zeeman, alors J n'est plus un bon nombre quantique et on dit qu'on est en présence d'un *mélange de J* (ou J -mixing). Les états propres obtenus, à l'issue de la diagonalisation, s'écrivent :

$$|(4f^N)\Gamma_i\rangle = \sum_{\alpha LSJM_J} A(\alpha SLJM_J; \Gamma_i) |(4f^N)\alpha SLJM_J\rangle \quad (4.6)$$

avec la condition de normalisation :

$$\sum_{\alpha LSJM_J} |A(\alpha SLJM_J; \Gamma_i)|^2 = 1 \quad (4.7)$$

Ces états propres sont maintenant étiquetés par les représentations irréductibles, Γ_i , du groupe de symétrie ponctuelle du site de terre rare. Les séparations intermultiplets des niveaux inférieurs des terres rares lourdes sont beaucoup plus grandes que celles dans les terres rares légères. De plus, le degré de mélange

augmente avec l'énergie des états. Dans H_o^{3+} le premier multiplet excité 5I_7 est à environ 5200 cm^{-1} (7500 K) au dessus du multiplet fondamental 5I_8 [156]. En première approximation, une telle séparation permet de légitimement considérer J comme un bon nombre quantique. Par conséquent, en l'absence de couplage intermédiaire et de J -mixing, les états propres correspondant aux représentations irréductibles, Γ_i , sont donnés par :

$$|(4f^N)\Gamma_i\rangle = \sum_{M_J=-J}^{+J} a(M_J; \Gamma_i)|(4f^N)\alpha SLJM_J\rangle \quad (4.8)$$

4.1.4 L'hamiltonien de l'ion lié - champ cristallin

Dans un cristal, la symétrie de l'environnement d'un site n'est jamais sphérique. Il s'ensuit que les états propres et les valeurs propres de tout ion *lié* doivent différer de ceux de l'ion *libre*, de symétries sphériques. Quand l'ion se trouve dans un solide, il est soumis de la part des ions (ligands) qui l'entourent à un champ interne appelé *champ cristallin*. La théorie ⁵ de champ cristallin usuelle s'intéresse particulièrement à la partie non sphérique de ce champ (ou potentiel) ignorant, dans un premier temps, la partie sphérique dominante qui a pour unique effet un déplacement ⁶ en énergie uniforme de tous les niveaux de la configuration fondamentale. Cette partie non sphérique est responsable de l'abaissement de la symétrie du site de l'ion magnétique provoquant un éclatement des niveaux 4f de l'ion libre.

Pour calculer les éléments de matrice de l'hamiltonien de champ cristallin, dès le début, nous utilisons la puissante technique des opérateurs tensoriels irréductibles développée par Racah [146, 147] qui est beaucoup plus générale que la méthode des opérateurs équivalents de Stevens [157]. Si nécessaire, elle permet-

⁵C'est une expression consacrée par l'usage. Elle recouvre en fait deux approches différentes. La première, connu sous le nom d'*approche phénoménologique*, consiste en l'usage d'expressions linéaires d'opérateurs, paramétrisées, basées exclusivement sur des arguments de symétrie. C'est celle que nous adoptons dans ce travail. La deuxième part des premiers principes pour calculer les niveaux d'énergie et les intensités de transitions ; c'est l'*approche ab initio*. Selon le modèle de calcul, cette dernière se décline sous des dénominations variées : *théorie du champ cristallin*, quand les écarts orbitaux sont calculables par un modèle électrostatique de charge ponctuelle pure ; *théorie du champ de coordinats* (Ligand Field Theory), quand les interactions sont considérées comme aussi bien covalentes qu'électrostatiques ; *théorie des orbitales moléculaires*, quand il y a délocalisation des électrons de valence. . .

⁶Cet effet devient significatif quand on est en présence d'interactions, du second ordre, avec les autres configurations.

tra, entre autres de se placer dans les conditions du couplage intermédiaire et de tenir compte des mélanges entre multiplets J ⁷.

L'environnement cristallin des ions de terres rares, insérés dans des cristaux ioniques, peut ainsi être représenté par un potentiel monoélectronique. L'expression paramétrique de l'hamiltonien de champ cristallin pour n électrons s'écrit [158] :

$$\mathcal{H}_{cc} = \sum_{k,q>0} B_q^k C_q^{(k)} \quad (4.9)$$

avec

$$C_q^{(k)} = \sum_i c_q^{(k)}(i) \quad (4.10)$$

la somme ⁸ sur i court sur tous les électrons de la couche $4f$. $\{c_q^{(k)}\}$ sont les opérateurs tensoriels de rang k , agissant sur les états monoélectroniques. Ils engendrent les représentations irréductibles du groupe des rotations O_3 et peuvent donc représenter la dépendance angulaire de tout opérateur. $\{B_q^k\}$ sont les paramètres ⁹ de champ cristallin. Ils sont indépendants de i et sont généralement *complexes*. On les détermine en ajustant les niveaux d'énergie calculés aux spectres observés.

Du fait de la règle du triangle, on a toujours $k \leq l + l'$ où l et l' sont les nombres quantiques de moment cinétique des états monoélectroniques connectés

⁷Elle est aussi commode pour l'étude de la relaxation spin-réseau quand toutes les valeurs de k et q sont permises.

⁸La somme nous rappelle l'hypothèse cruciale de la théorie, *viz* électrons *indépendants* soumis à un potentiel non sphérique. Signalons à ce propos, que malgré ses succès indéniables et très nombreux, cette théorie a essuyé une critique sévère de Slater au début des années cinquantes lui reprochant son apparente incohérence vis à vis de la mécanique quantique du solide [159]. En effet, comme on l'a signalé au paragraphe 3.2, au sujet de la notion du hamiltonien de spin, la théorie du champ cristallin ignore l'invariance par translation des états électroniques et le caractère *particules identiques* des électrons du cristal. Une grande attention y est accordée à la symétrie locale en *distinguant* les électrons de la couche non remplie (*localisés* sur un site particulier). Les autres électrons sont *distingués* soit par leur affectation au reste des autres sites, soit par leur absence (ceux des ions diamagnétiques). Le champ cristallin au niveau d'un site donné est pour une grande part dû aux électrons des autres sites du cristal, et les électrons doivent être *identiques* dans un hamiltonien général [160]. Conscient de la pertinence de ces critiques, Stevens a tenté de concilier la théorie avec le point de vue de la théorie des bandes en utilisant la méthode de perturbation de Bloch [161, 162]. Mais les hamiltoniens effectifs, qui s'obtiennent ainsi, sont non hermitiques à partir du troisième ordre [123]. Soliverz [124] a montré comment modifier la méthode de Bloch pour avoir des hamiltoniens hermitiques, mais la procédure devient trop compliquée pour servir de base à une théorie générale des hamiltoniens effectifs.

⁹Le champ cristallin est multi-sources et l'approche phénoménologique consiste à traiter les B_q^k comme des paramètres ajustables. Ils comprennent alors, entre autres, aussi bien les effets d'empilement des orbitales et ceux de covalence, que les effets d'écrantage.

par l'hamiltonien de champ cristallin. L'obligation pour cet hamiltonien d'être hermitique et invariant par renversement du sens du temps *suffit* à réduire encore le nombre d'éléments de matrice non nuls, car ceci impose à $k + l + l'$ d'être pair. Cette règle de sélection est souvent attribuée à la parité des états, qui est une contrainte moins générale puisqu'elle suppose au départ que le potentiel cristallin est développable en termes d'harmoniques sphériques $Y_k^{(q)}(\theta_i, \phi_i)$ [163,164]. Tant que les éléments de matrice sont pris entre des états appartenant à la même configuration, i.e., $l = l'$, on a k pair. Pour des électrons f ($l = 3$), seuls les termes avec $k \leq 6$ sont donc nécessaires. Enfin, les valeurs de q dépendent de la symétrie¹⁰ de l'environnement de l'ion de terre rare (q pair pour D_2); ce qui restreint à 9 le nombre de paramètres de champ cristallin : ($k = 2, 4, 6$; $q = 0, 2, 4, 6$; $q \leq k$).

Pour pouvoir travailler avec des paramètres $\{B_q^k\}$ réels, Wybourne [140] réécrit le potentiel de champ cristallin comme une combinaison linéaire d'opérateurs similaires aux harmoniques tessérales classiques [167]. Les opérations de symétrie étant liées aux système d'axes adopté, la symétrie locale peut être utilisée pour réduire le nombre de paramètres non nuls si un système d'axes convenablement orienté a été choisi. Ainsi, s'il existe un plan de symétrie ou un axe d'ordre 2, on ne peut garder dans la série que les paramètres avec $q > 0$. Dans le premier cas, l'axe de quantification z est pris dans le plan de symétrie. Dans le deuxième, l'axe z doit être perpendiculaire à l'axe d'ordre 2. Mais ces choix des systèmes d'axes ne correspondent pas toujours à la forme la plus simple de \mathcal{H}_{cc} ; celle qui contient le minimum de paramètres indépendants. En bref, même pour des symétrie ponctuelles aussi basses que C_2 , l'opérateur de champ cristallin *phénoménologique* peut être écrit sous la forme paramétrique suivante [150,168] :

$$\mathcal{H}_{cc} = \sum_{k,q>0} B_q^k (C_q^{(k)} + (-1)^q C_{-q}^{(k)}) + \sum_k B_0^k C_0^{(k)} \quad (4.11)$$

¹⁰En effet, l'environnement de l'ion de terre rare dans une matrice cristalline possède souvent une certaine symétrie, qui force l'hamiltonien de champ cristallin à être invariant sous les opérations de symétrie du groupe ponctuel du site. Cette symétrie du champ est à l'origine de la nullité des termes avec $q = 1$ et $q = 5$ pour tous les cas sauf les sites n'ayant aucun élément de symétrie i.e., système triclinique C_1 . En particulier, l'existence d'un axe binaire, pris comme axe de quantification, ou un plan de symétrie qui lui est perpendiculaire, a pour conséquence la restriction de q aux valeurs paires. Enfin il convient de noter que la présence d'un centre d'inversion élimine les valeurs impairs de k . Par conséquent, tant qu'on se limite aux éléments de matrice à l'intérieur d'une *même configuration*, la symétrie *effective* du champ cristallin contient toujours l'inversion [150,165,166]. Pour une symétrie ponctuelle *géométrique* D_2 , la symétrie *effective* est ainsi D_{2h} .

La disparition des paramètres avec $q < 0$ permet de travailler avec des matrices énergie réelles et symétriques.

Suivant le schéma de Wybourne [140], en guise d'opérateurs tensoriels, on utilise les harmoniques sphériques normalisées ¹¹ de Racah, définies par :

$$c_q^{(k)}(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^{(q)}(\theta_i, \phi_i) \quad (4.12)$$

L'hamiltonien de champ cristallin n'agit que sur les états monoélectroniques séparément. Pour calculer ses éléments de matrice à l'intérieur de bases souvent construites sur des états propres polyélectroniques étiquetés par S, M_S, L, M_L ou J, M_J , on profite des remarquables propriétés de transformation des opérateurs tensoriels concernés. On doit calculer les éléments de matrice suivants [169] :

$$\begin{aligned} \langle 4f^N \alpha SLJM_J | C_q^{(k)} | 4f^N \alpha' SL'J'M'_J \rangle = \\ \langle 4f^N \alpha SLJM_J | U_q^k | 4f^N \alpha' SL'J'M'_J \rangle \langle l || c^k || l \rangle \end{aligned} \quad (4.13)$$

où, conformément à l'habitude, on utilise au lieu de $C_q^{(k)}$ son équivalent normalisé U_q^k pour lequel $\langle l || u^k || l \rangle = 1$ (voir annexe B.2). On a pris $S = S'$ car le champ cristallin n'agit pas sur les états de spin. Le théorème de Wigner-Eckart, permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \langle 4f^N \alpha SLJM_J | U_q^k | 4f^N \alpha' SL'J'M'_J \rangle = \\ (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M'_J \end{pmatrix} \langle \alpha SLJ || U^k || \alpha' SL'J' \rangle \end{aligned} \quad (4.14)$$

l'élément de matrice réduit se factorise encore et s'exprime en fonction de l'élément de matrice *doublement* réduit comme suit [142] :

$$\begin{aligned} \langle \alpha SLJ || U^k || \alpha' SL'J' \rangle = \\ (-1)^{S+L'+J+k} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix} \langle \alpha SL || U^k || \alpha' SL' \rangle \end{aligned} \quad (4.15)$$

¹¹Signalons tout de suite que c'est la convention dominante avec celle de Stevens quand il s'agit d'écrire l'expression paramétrique de H_{cc} . Dans l'annexe C nous donnerons un tableau de passage de l'une à l'autre. La confusion rencontrée dans la littérature quand il s'agit de comparer les résultats provient du fait que les gens appellent des quantités différentes par le même nom, B_q^k , et surtout de l'ambiguïté, pour les systèmes de basse symétrie, à associer un système d'axes au jeu de paramètres trouvés à l'issue d'un ajustement (*cf.* paragraphe 4.2.1).

où la quantité après la racine carrée est le symbole 6j pour lequel des tables existent [170]. Les éléments de matrice *doublement réduits* sont indépendants de J . Ils ont été calculés pour les configurations p^n , d^n et f^n par Nielson et Koster [171]. Une partie de ces résultats a été présentée antérieurement par Racah [147]. Nielson et Koster ne donnent pas explicitement les éléments de matrice de f^{10} (cas de H_o^{3+}). Pour les obtenir, on multiplie ceux de f^4 par -1. Hormis les valeurs concernant la configuration f^{10} , les valeurs des autres configurations f^n , données dans le tableau 3.1 de la référence [150], sont erronées. Elles sont issues du tableau 3.2 de la même référence qui donne les éléments de matrice *réduits*.

La matrice de \mathcal{H}_{cc} est diagonale par rapport au nombre quantique S . Elle est en général non diagonale par rapport à L et J . Dans le cas qui nous concerne, nous supposons que les seuls termes significatifs sont ceux diagonaux en J (i.e., J -mixing négligé) et en L (i.e., le couplage L - S bonne approximation ; cf. 4.1.2). Pour $q \neq 0$, la règle de sélection sur le symbole 3j dans l'équation 4.14 montre que les opérateurs de champ cristallin ne connectent que les états correspondant à des valeurs de M différentes, pour lesquels $M_J - M'_J = q$. La matrice de champ cristallin est alors ramenée à un ensemble de sous matrices indépendantes qu'on peut caractériser chacune par un *nombre quantique cristallin* μ , correspondant à une représentation irréductible du groupe de symétrie ponctuelle du site [140, 141].

4.2 Application aux grenats

4.2.1 Choix de l'axe de quantification

Conventionnellement, le système de coordonnées, par rapport auquel les états de l'ion libre et du potentiel de champ cristallin sont repérés, est choisi de telle façon que l'axe z coïncide avec l'axe de symétrie principal du site, i.e., l'axe de rotation du plus grand ordre. Si cet axe n'existe pas, on prend pour axe de quantification, la direction perpendiculaire à un plan de symétrie. S'il existe plusieurs directions équivalentes, chacune d'elles peut être choisi. Par exemple, pour les *grenats* et les groupes de symétrie *orthorhombique* en général (C_{2v} , D_2 , D_{2h}), il existe 3 axes de symétrie équivalents, mutuellement perpendiculaires. Dans ce cas, les différentes variantes dans le choix du système d'axes locaux ($O\xi$, $O\eta$, $O\zeta$) des opérateurs $C_q^{(k)}$ conduisent à 6 jeux équivalents de paramètres B_q^k

réels. On peut les générer à partir d'un jeu donné par des rotations successives de 90° autour des axes $O\xi$, $O\eta$, ou $O\zeta$.

Quand on ajuste la forme paramétrique de l'hamiltonien de champ cristallin au spectre observé, on suppose implicitement un système d'axes adapté à la symétrie ponctuelle, i.e., qui donne le nombre minimum de paramètres indépendants. Donc, si on est en présence d'une symétrie locale basse admettant plusieurs systèmes d'axes équivalents, il leur correspondra autant de jeux différents mais équivalents de paramètres. Ceci pose le problème de la comparaison des paramètres de champ cristallin provenant de différentes sources, partant, une standardisation s'impose ¹².

Pour les *grenats*, la majorité des paramètres de champ cristallin non standard, dans la littérature, sont dus à l'adoption du système d'axes locaux défini par Hutchings et Wolf [172]. L'axe de quantification $O\zeta$ est pris selon le pseudoaxe d'ordre 4 du cube déformé. Ce faisant, on est en droit de s'attendre à ce que la symétrie presque quaternaire des huit O^{2-} proches voisins autour de cet axe, se reflète sur la forme du hamiltonien qui aurait de ce fait la forme quasi-tétraгонаle (quasi-quadratique). Ce choix du système de référence local est discuté en détail dans l'annexe A. C'est lui que nous utiliserons à partir de maintenant.

4.2.2 Niveaux de champ cristallin pour la symétrie D_2

Pour le groupe ponctuel D_2 , la représentation $D^{(J=8)}$ se réduit ¹³ en une somme directe de représentations irréductibles, toutes non dégénérées (i.e., de dimension 1). Par conséquent, le multiplet de base 5I_8 se scinde en 17 niveaux distincts, des singulets dont les états propres transforment sous l'action des opérations de symétrie du groupe conformément aux représentations irréductibles correspondantes. Ces représentations irréductibles, que nous noterons Γ_i , sont au nombre de quatre, et de multiplicités 5, 4, 4, et 4 [165, 173, 174]. On a la décomposition suivante :

$$D^{(J=8)} = 5\Gamma_1 \oplus 4\Gamma_2 \oplus 4\Gamma_3 \oplus 4\Gamma_4 \quad (4.16)$$

¹²Quand c'est nécessaire, une standardisation intéressante existe pour les symétries orthorhombiques. Elle est due à Rudowicz et Bramley [135]. Il s'agit de ramener le rapport $\frac{B_2^2}{B_0^2}$ dans l'intervalle *standard* $(0, \frac{1}{\sqrt{6}})$ par l'intermédiaire de l'une des 6 transformations de système d'axes ($S_1 - S_6$) définies dans la référence [135]. C'est uniquement à l'issue de telles transformations qu'on peut avoir des jeux de paramètres dans le même format *standard*, pour la comparaison.

¹³A l'aide de la table des caractères.

Représentation irréductible		Fonctions de base	
Bethe	Mulliken		
Γ_1	A		$ JM_J = 2m\rangle + JM_J = -2m\rangle$
Γ_3	B ₁	z, J _z ,	$ JM_J = 2m\rangle - JM_J = -2m\rangle$
Γ_2	B ₂	y, J _y ,	$ JM_J = 2m + 1\rangle - JM_J = -(2m + 1)\rangle$
Γ_4	B ₃	x, J _x ,	$ JM_J = 2m + 1\rangle + JM_J = -(2m + 1)\rangle$

TAB. 4.1 – Fonctions de base des représentations irréductibles du groupe D_2 . Dans les sous-colonnes une et deux, sont indiqués les symboles des représentations irréductibles selon les nomenclatures de Bethe [175], et Mulliken [176, 177] respectivement. La dernière colonne donne les fonctions qui transforment conformément aux différentes représentations irréductibles.

Les fonctions de base de ces représentations sont données dans le tableau 4.1.

Explicitement, les états propres correspondant aux différentes représentations (Equation 4.8) s'expriment, en notation $\Gamma_i (i = 1, 4)$, de la façon suivante :

$$|\Gamma_1\rangle = a_8|8\rangle + a_6|6\rangle + a_4|4\rangle + a_2|2\rangle + a_0|0\rangle \\ + a_2|-2\rangle + a_4|-4\rangle + a_6|-6\rangle + a_8|-8\rangle \quad (4.17)$$

$$|\Gamma_2\rangle = a_7|7\rangle + a_5|5\rangle + a_3|3\rangle + a_1|1\rangle - a_1|-1\rangle \\ - a_3|-3\rangle - a_5|-5\rangle - a_7|-7\rangle \quad (4.18)$$

$$|\Gamma_3\rangle = a_8|8\rangle + a_6|6\rangle + a_4|4\rangle + a_2|2\rangle + 0|0\rangle \\ - a_2|-2\rangle - a_4|-4\rangle - a_6|-6\rangle - a_8|-8\rangle \quad (4.19)$$

$$|\Gamma_4\rangle = a_7|7\rangle + a_5|5\rangle + a_3|3\rangle + a_1|1\rangle + a_1|-1\rangle \\ + a_3|-3\rangle + a_5|-5\rangle + a_7|-7\rangle \quad (4.20)$$

Pour connaître exactement ces états propres et déterminer la disposition relative des niveaux d'énergie correspondants, nous devons diagonaliser la matrice

	B_0^2	B_2^2	B_0^4	B_2^4	B_4^4	B_0^6	B_2^6	B_4^6	B_6^6
$[\text{cm}^{-1}]_{\text{WYB}}$	-16	94	-2092	270	924	544	-123	973	-57
$[\text{K}]_{\text{WYB}}$	-23	135	-3010	389	1330	783	-177	1400	-82
$[\text{K}]_{\text{STE}}$	-12	166	-376	307	1390	49	-113	982	-78

TAB. 4.2 – Paramètres de champ cristallin pour $\text{Ho}^{3+}:\text{YGG}$.

(17 x 17) représentant le hamiltonien de champ cristallin, \mathcal{H}_{cc} . Notons ici qu'il n'est pas possible d'obtenir, par ajustement, des paramètres de champ cristallin pour l'ion Ho^{3+} dans les grenats. Les mesures de spectroscopie optique disponibles sont incomplètes, et parfois contradictoires [158]. Par conséquent, pour commencer, on ne peut que se fier au fait bien connu d'une variation linéaire des paramètres de champ cristallin quand on passe d'un ion de terre rare à son voisin dans le tableau périodique, et procéder comme Nekvasil [101]. Dans le calcul, nous utiliserons les paramètres obtenus par interpolation des paramètres de $\text{Dy}^{3+}:\text{YGG}$ [178] et ErGG [179] (tableau 4.2). Nous prenons ainsi pour paramètres de $\text{Ho}^{3+}:\text{YIG}$ ceux de $\text{Ho}^{3+}:\text{YGG}$, puisque les paramètres de maille de YIG et YGG sont presque identiques.

Le résultat de nos calculs des niveaux de champ cristallin et des états propres, pour le multiplet de base, est présenté dans le tableau 4.3. Sur la figure 4.1, nous avons rassemblé les niveaux d'énergie issus de nos calculs à 1 et à 3 multiplets avec les niveaux obtenus par mesure du spectre optique d'absorption et d'émission de $\text{Ho}^{3+}:\text{YGG}$ [180]. Comme on le voit sur la figure 4.1, les calculs à 1 et à 3 multiplets donnent pratiquement le même schéma de niveaux, particulièrement en dessous de 150 K ; un niveau fondamental constitué de deux singulets très voisins, séparés d'environ 5 cm^{-1} (7 K). Le premier niveau excité est situé à environ 25 cm^{-1} (36 K). Ces résultats sont en accord avec le calcul de Nekvasil [101], les mesures de chaleur spécifique de Omn et al. [181], et nos mesures de diffraction inélastiques des neutrons. Les mesures optiques se distinguent surtout par la présence d'un niveau situé à 8 cm^{-1} (11.5 K), qui semble ne pas provenir d'un ions Ho^{3+} situé dans un environnement de symétrie D_2 [101]. Les niveaux d'énergie et les états propres associés dépendent fortement du champ appliqué

	a_8	a_7	a_6	a_5	a_4	a_3	a_2	a_1	a_0	E (cm^{-1})
B ₁	0.18		0.40		0.45		0.32		0	0
B ₂		0.30		0.44		0.43		0.17		5.60
A	0.24		0.30		0.57		0.15		0.05	24.50
B ₃		-0.34		-0.43		-0.44		-0.06		35.66
B ₁	0.24		-0.38		0.46		-0.30		0	82
A	0.16		-0.53		0.29		0.32		0.09	93.40
B ₃		-0.25		0.53		-0.34		0.19		95.67
B ₂		-0.29		0.51		-0.37		0.16		99.77
B ₁	0		-0.44		0		0.55		0	429.34
B ₂		-0.28		-0.21		0.18		0.58		453.90
A	0.45		-0.11		-0.15		0.17		-0.68	468.23
B ₃		0.43		-0.13		-0.26		0.48		484.51
B ₁	0.64		0.03		-0.29		0.02		0	488.54
A	0.46		0.18		-0.25		-0.21		0.55	503.39
B ₂		-0.50		0.09		0.38		-0.32		511.05
A	0.06		-0.29		-0.04		0.55		0.47	528.65
B ₃		-0.36		-0.13		0.34		0.48		529.03

TAB. 4.3 – Etats propres normalisés et niveaux de champ cristallin du multiplet fondamental $^5\text{I}_8$ dans $\text{Ho}^{+3}:\text{YGG}$. Nous notons les niveaux issus de la scission de ce multiplet par les symboles des représentations irréductibles correspondantes (colonne 1).

et de sa direction. Sur la figure 4.2, nous présentons la variation des premiers niveaux en fonction de l'intensité d'un champ $\mathbf{H} \parallel [111]$. Nous avons effectué le calcul pour des ions Ho^{3+} situés sur les 3 sites $C_i (i = 1, 2, 3)$.

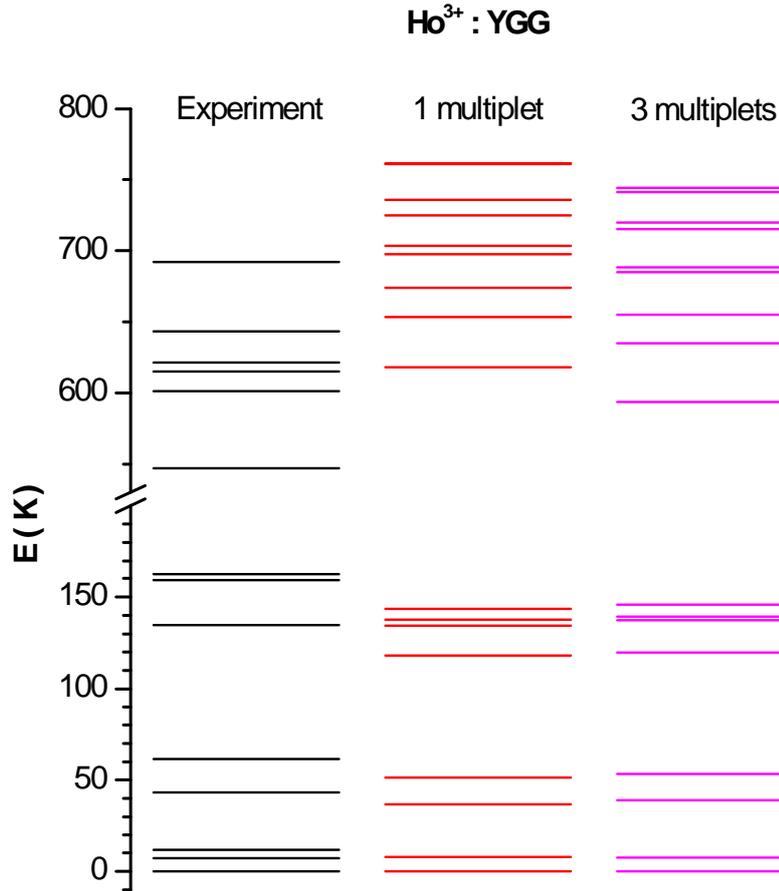


FIG. 4.1 – Niveaux d'énergies du multiplet fondamental, $^8\text{I}_5$. Nous juxtaposons les niveaux issus des expériences d'optique [180] et nos calculs à 1 et à 3 multiplets. La présence d'un troisième niveau situé à 8 cm^{-1} (11.5 K) sur les mesures d'optique est douteuse; ce niveau ne proviendrait pas d'un ion Ho^{3+} situé dans un environnement de symétrie D_2 [101].

Dans le ferrite grenat avec une concentration faible d'holmium ($x < 0.8$), l'aimantation du sous-réseau d'holmium, M_{Ho} , est plus petite que celle du sous-réseau fer, M_{Fe} . Le champ extérieur est alors opposé au champ d'échange agissant sur l'ion non-Kramers Ho^{3+} , et son augmentation a pour effet de réduire l'écartement des niveaux du quasi-doublet de base, produit par le champ d'échange

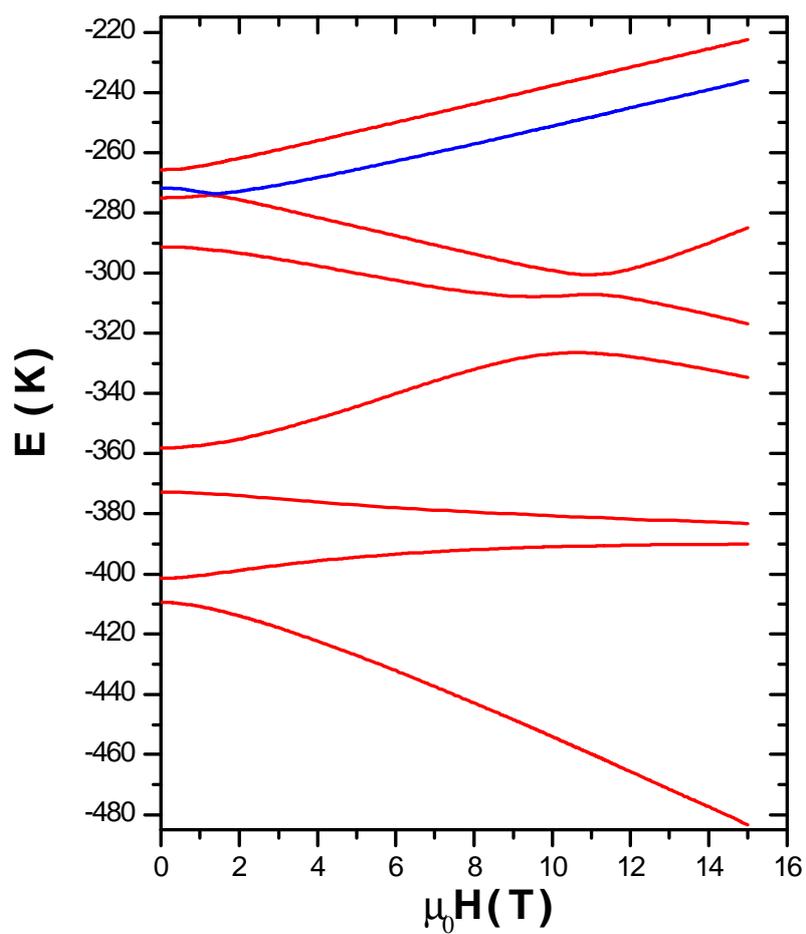


FIG. 4.2 – Variation en fonction du champ appliqué, des huit niveaux les plus bas de $\text{Ho}^{3+}:\text{YGG}$, pour un ion du groupe de sites C_i ($i = 1, 2, 3$). Le champ magnétique est appliqué selon l'axe d'ordre 3 du cristal, $\mathbf{H} \parallel [111]$.

(Fig. 4.2). Le *rapprochement* maximal ¹⁴ se produit quand le champ extérieur égale le champ d'échange (i.e., mêmes niveaux que ceux du champ cristallin seul). Le champ extérieur dans ces conditions, contribue à éloigner le quasi-doublet des niveaux excités, et partant peut favoriser le caractère Ising de l'ion.

4.3 Conclusion

Nous avons présenté la théorie du champ cristallin dans sa formulation la plus générale (i.e., méthode des opérateurs tensoriels irréductibles de Racah). Nous l'avons ensuite appliqué au cas des ferrites grenats. A cet effet, nous avons écrit en Scilab un programme qui calcule les niveaux et états de champ cristallin pour plusieurs multiplets. Nous avons pu montrer que le calcul à un multiplet est suffisant pour le cas de (HoY)IG. A l'aide de paramètres de champ cristallin obtenus par interpolation entre des résultats concernant des grenats isomorphes au gallium, nous avons précisé le schéma de niveaux de $\text{Ho}^{3+} : \text{YGG}$ en dessous de 150 K et calculé la variation des niveaux les plus bas en fonction du champ, dans les différents sites.

Nous pouvons maintenant passer au calcul des diagrammes de phase, objet du prochain chapitre.

¹⁴Pour des ions Kramers, on aurait un *croisement* de niveaux. Dans les deux cas, cette situation n'est pas favorable énergétiquement et le système, sans atteindre ce point, s'engage dans une phase oblique et s'y maintient tant qu'il est au voisinage de ce croisement (rapprochement). Le système évite ainsi le croisement (rapprochement), en levant la dégénérescence, par déformation de la structure magnétique. C'est l'essence de l'effet Jahn-Teller magnétique avancé par Zvezdin [54].

Chapitre 5

Comparaison des diagrammes

Nous reprenons ici les calculs des diagrammes de phase du chapitre 3. Mais cette fois à partir d'un hamiltonien effectif différent, qui exprime l'action des différentes interactions sur l'ion Ho^{3+} décrit par son multiplet fondamental J . Pour trouver les niveaux d'énergie, nous diagonaliserons l'hamiltonien qui réunit simultanément les interactions provenant du champ cristallin, du champ d'échange et du champ extérieur. Ceci est inévitable car, comme on l'a vu dans le chapitre précédent, bien que le champ cristallin soit grand, on peut avoir parmi les niveaux les plus bas, plusieurs niveaux qui sont proches les uns des autres et partant fortement couplés par les interactions d'échange R-Fe.

5.1 Energie de l'échange - Hamiltonien Zeeman

L'interaction Zeeman est le couplage entre le moment magnétique électronique $\hat{\mathbf{m}} = -g_J \mu_B \hat{\mathbf{J}}$ et le champ magnétique \mathbf{H}_{eff} . L'hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = g_J \mu_B \hat{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{H}_{eff} \quad (5.1)$$

où g_J est le facteur de Landé. Il est pratique d'incorporer dans \mathbf{H}_{eff} tous les champs effectifs. Pour ce qui nous concerne, on écrit :

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{mol} \quad (5.2)$$

où \mathbf{H} est le champ appliqué et \mathbf{H}_{mol} est le champ moléculaire qu'on utilise pour simuler l'interaction d'échange. On l'a signalé au § 3.3, ce champ est relié au champ d'échange, \mathbf{H}_{ech} , par la relation :

$$\mathbf{H}_{ech} = \left[\frac{g_J}{2(g_J - 1)} \right] \mathbf{H}_{mol} \quad (5.3)$$

Le champ d'échange agit uniquement sur le spin. Il est difficile de le calculer ¹ et \mathbf{H}_{mol} est habituellement traité comme un paramètre. On assimile ainsi le champ moléculaire à un véritable champ magnétique. De plus, on néglige l'anisotropie de l'interaction d'échange $\text{Ho}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ en le considérant dans la direction de l'aimantation des fer, i.e., $\mathbf{H}_{mol} = -n \cdot \mathbf{M}_{Fe}$.

5.2 Energie libre et aimantation du système

Si on connaît les 9 paramètres de champ cristallin, on peut toujours trouver en principe les directions des moments des ions de terres rares si l'on se donne la direction $\mathbf{n}(\theta, \varphi)$ de \mathbf{M}_{Fe} , en présence d'un champ appliqué \mathbf{H} et à une température T donnés. Comme précédemment, cette direction apparaît comme le *paramètre* essentiel pour discuter de la stabilité des différentes phases magnétiques. L'énergie libre du système F , s'écrit donc, pour une molécule de $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$:

$$F(\mathbf{n}, \mathbf{H}, T) = -\mathbf{M}_{Fe} \mu_0 \mathbf{H} + \frac{x}{6} (-k_B T \ln \prod_{q=1}^6 Z_q) \quad (5.4)$$

où

$$Z_q = \text{Tr}[e^{-\beta(\mathcal{H})_q}] \quad (5.5)$$

mais cette fois, l'hamiltonien d'un ion de terre rare en site q s'écrit :

$$(\mathcal{H})_q = (\mathcal{H}_{cc} + \mathcal{H}_{Zeeman})_q \quad (5.6)$$

\mathcal{H}_{cc} étant l'hamiltonien de champ cristallin de l'équation 4.11. Dans \mathcal{H}_{Zeeman} , le champ effectif, \mathbf{H}_{eff} , est exprimé dans le système d'axes locaux de chaque site.

Nous travaillons dans l'ensemble canonique. Pour le système constitué des ions Ho^{3+} en site q , l'espace de Hilbert \mathcal{E}_H^q ($q = 1$ à 6) est sous-tendu par la base $\{|\Psi_q^i\rangle\}$, constituée des vecteurs propres de $(\mathcal{H})_q$ avec les valeurs propres E_q^i . L'opérateur densité de Boltzmann-Gibbs décrivant ce système à l'équilibre est :

$$\hat{\mathbf{D}}_q = \frac{1}{Z_q} e^{-\beta(\mathcal{H})_q} \quad (5.7)$$

L'opérateur moment magnétique d'un ion en site q étant :

$$\hat{\mathbf{m}}_q = (-g_J \mu_B \hat{\mathbf{J}})_q \quad (5.8)$$

¹Sa détermination théorique est incertaine car dépendant des hypothèses supplémentaires concernant le mécanisme de superéchange.

Le moment magnétique est la valeur moyenne de cet opérateur, il vaut [138,166] :

$$\mathbf{m}_q = \langle \hat{\mathbf{m}}_q \rangle = Tr[\hat{\mathbf{D}}_q \hat{\mathbf{m}}_q] = \sum_{i=1}^{17} -g_J \mu_B \langle \Psi_q^i | \hat{\mathbf{J}} | \Psi_q^i \rangle \frac{1}{Z_q} e^{-\beta E_q^i} \quad (5.9)$$

Ces moments magnétiques des ions en site q sont exprimés dans les repères locaux correspondants. Pour calculer l'aimantation d'une molécule de ferrite, on les ramène d'abord au repère du cristal, puis on écrit :

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_{Fe} + \mathbf{M}_{Ho} = \mathbf{M}_{Fe} + \frac{x}{6} \sum_{q=1}^6 \mathbf{m}_q \quad (5.10)$$

Nous pouvons ainsi calculer \mathbf{M}_{Ho} et l'énergie libre F en fonction des angles θ et φ du vecteur \mathbf{M}_{Fe} pour chaque valeur de H et T donnés.

5.3 Discussion

Les propriétés magnétiques de l'ion de terre rare sont déterminées par les états de champ cristallin et par la distribution Boltzmann-Gibbs des ions parmi les niveaux de champ cristallin correspondant à ces états propres. Par conséquent on peut tester la fiabilité du jeu de paramètres reportés dans le tableau 4.2 en s'imposant les contraintes que sont : l'aimantation, le diagramme de phase, la direction de facile aimantation, l'anisotropie, les angles de déviation et les valeurs des moments d'holmium formant la structure en double parapluie.

Suite à la prise en compte des niveaux de champ cristallin, la nouvelle définition des repères au niveau de ces sites et leur relation avec le repère macroscopique du cristal est résumée sur la figure 5.1, que nous avons empruntée à l'annexe A. La grande difficulté pour le calcul numérique des propriétés macroscopiques vient du fait que la maille élémentaire contient 6 sites magnétiquement inéquivalents d'ions de terres rares. Nous résolvons aisément cette question grâce au caractère matriciel du langage de programmation de Scilab. Dans le programme précédent, nous remplaçons le bloc relatif à l'hamiltonien de spin fictif par le bloc qui fait la diagonalisation de l'hamiltonien de champ cristallin et de l'hamiltonien Zeeman ensemble; sans oublier de tenir compte de la convention adoptée pour les repères locaux dans les calculs de champs cristallin, ce point est très important. Le programme permet toujours de trouver les diverses configurations magnétiques stables des moments et de comparer leurs énergies.

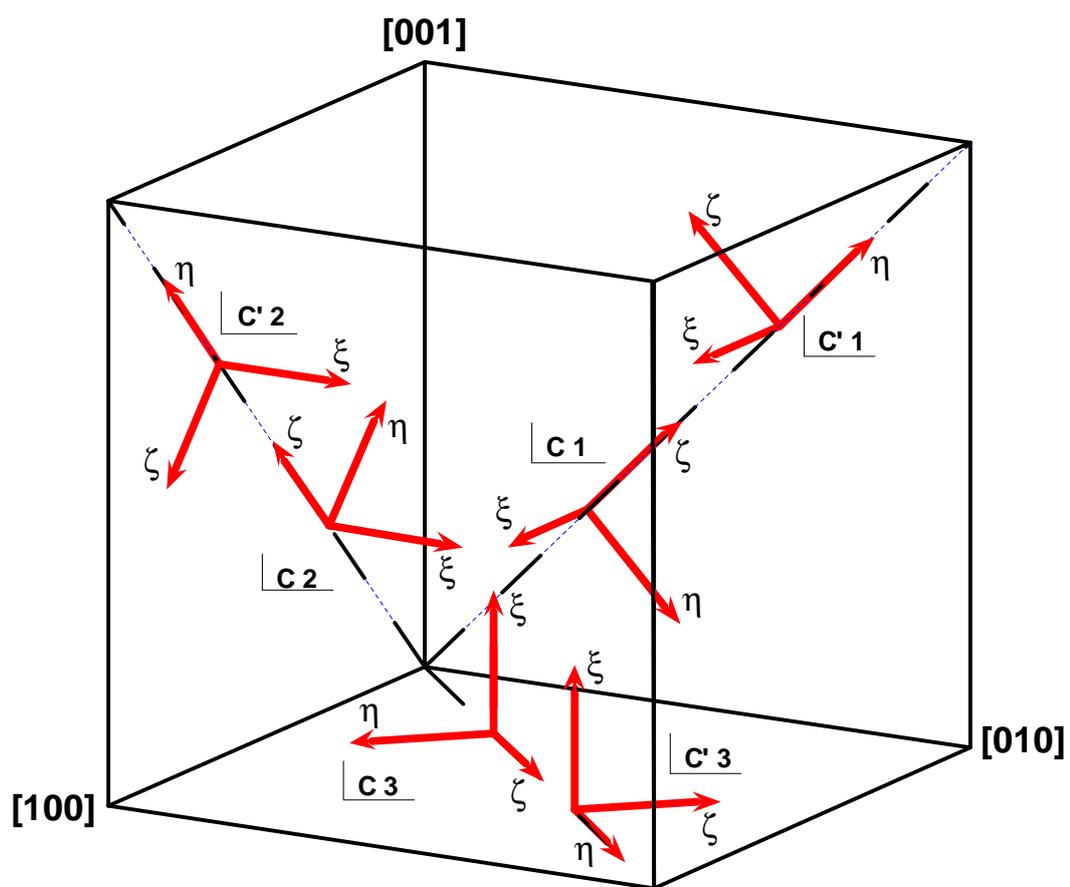


FIG. 5.1 – Les systèmes de coordonnées orthorhombiques locaux par rapport aux axes du cristal.

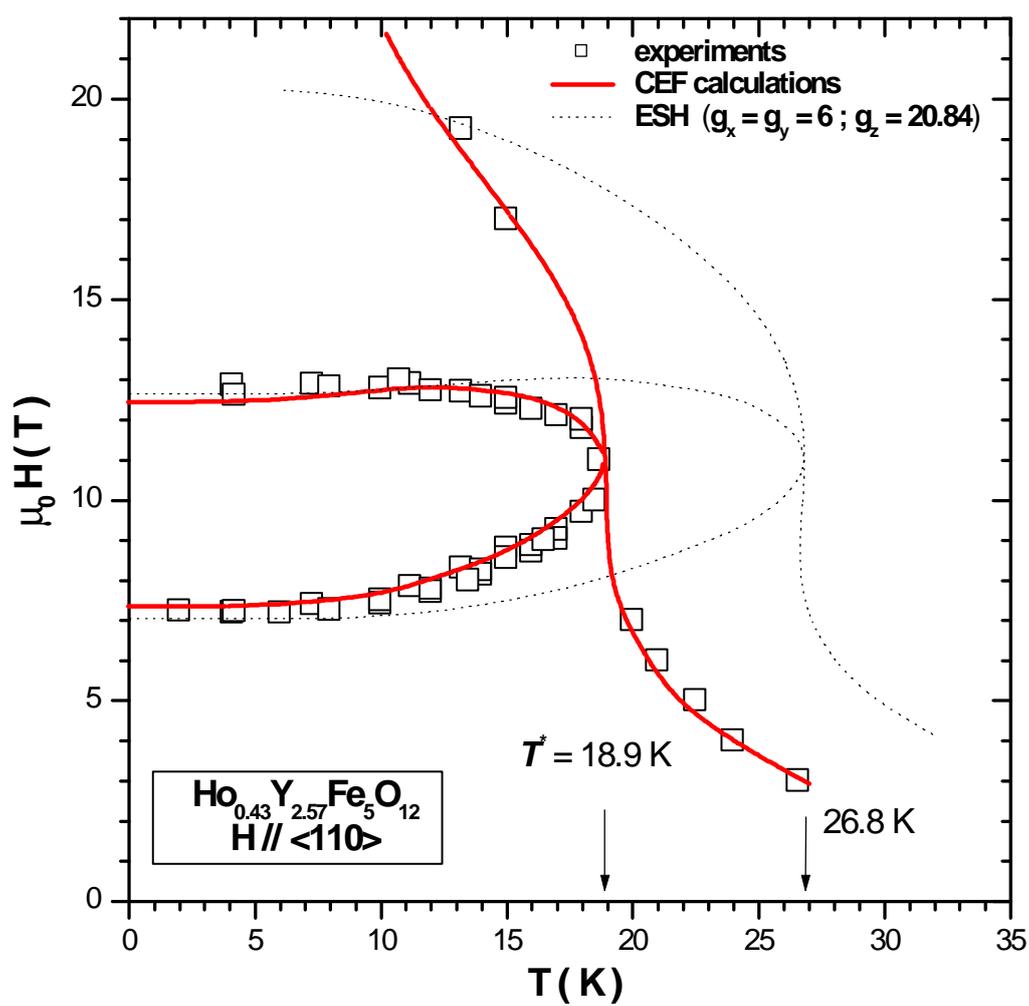


FIG. 5.2 – Comparaison avec l'expérience des diagrammes de phase calculés selon les différents modèles : $H \parallel [110]$

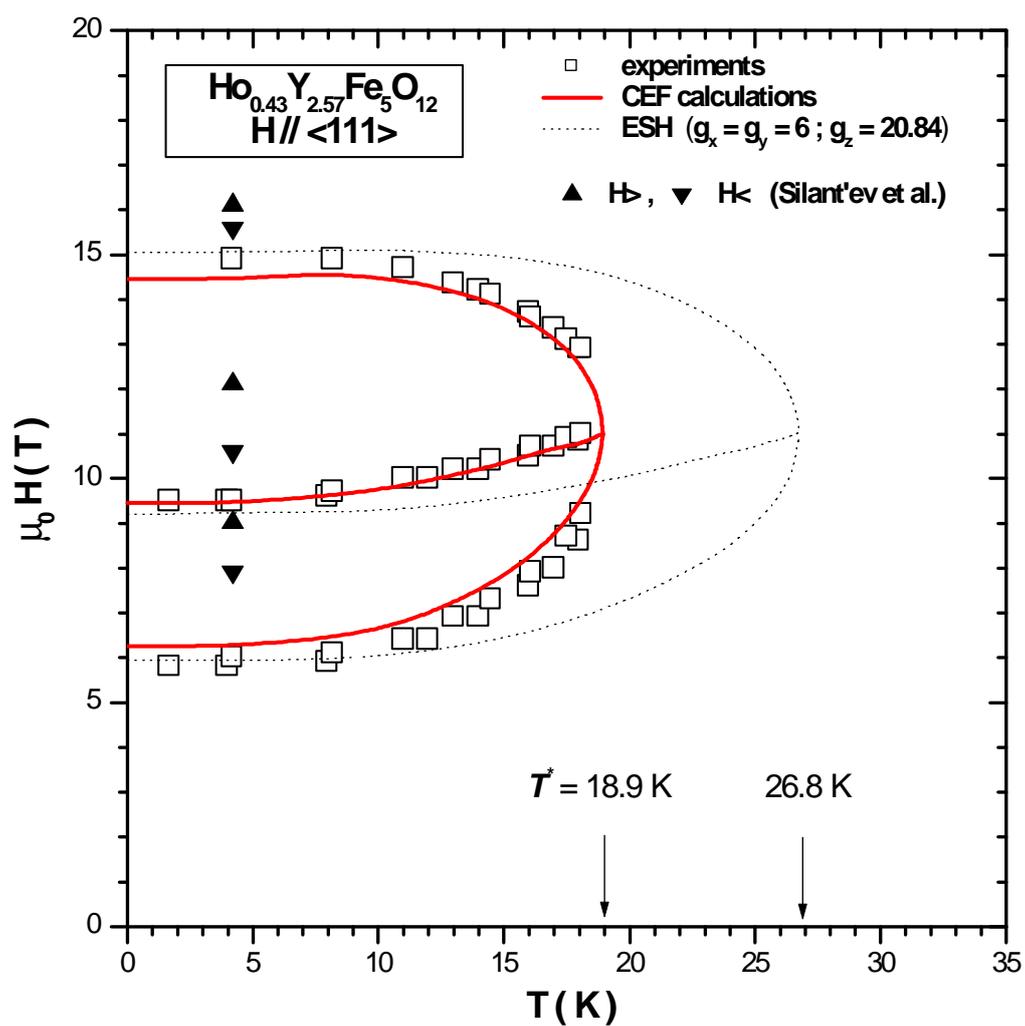


FIG. 5.3 – Comparaison avec l'expérience des diagrammes de phase calculés selon les différents modèles : $H \parallel [111]$

Sur les figures 5.2 et 5.3, nous comparons les diagrammes de phase calculés dans le cadre du modèle du spin fictif (modèle uniaxe) et dans le cadre du champ cristallin avec les diagrammes expérimentaux pour les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. La concordance des diagrammes calculés à partir des niveaux de champ cristallin avec les diagrammes expérimentaux se passe de tout commentaire. Les calculs sont en excellent accord avec l'expérience. Particulièrement, la température critique T^* qui vaut 18.9 K pour les deux directions. La prise en compte des niveaux de champ cristallin, a permis la diminution des moments de terre rare, \mathcal{M}_{Ho} , avec l'augmentation de la température ce qui a pour effet de rabaisser la température critique. Cet effet est d'autant plus favorisé que ces moments accusent une décroissance significative quand le champ appliqué augmente. Sur la figure 5.4, nous comparons la variation des moments avec le champ effectif pour les différents modèles de calcul : Ising, uniaxe et le champ cristallin.

Sur la figure 5.5, nous comparons les isothermes calculées, dans le cadre du champ cristallin et des autres modèles, avec l'isotherme mesuré à $T = 4.2$ K. Nous remarquons l'accord quasi parfait de la courbe calculée à partir des niveaux de champ cristallin. Cette fois les sauts d'aimantation sont correctement estimés pour les trois transitions. Une amélioration de taille est la bonne variation de l'aimantation avec le champ dans la phase coaxiale initiale, contrastant avec la *rigidité absolue* de la structure en parapluie dans les modèles de spin fictif à cause de la constance des moments. Cette fois la structure non-colinéaire est en "double parapluie" et évolue avec le champ dès le début. Dans cette phase, le champ ne peut qu'ouvrir ce dernier en diminuant le module des moments. Quand le champ extérieur augmente de zéro jusqu'au premier champ de transition. Les moments pour les sites C_1 et C'_1 , varient de $9.39 \mu_B$ et $8.15 \mu_B$ à $8.58 \mu_B$ et $7.94 \mu_B$ respectivement. Les angles quant à eux, varient de 23.46° et 53.45° à 31.06° et 54.14° respectivement. Le faible gain en aimantation dans cette phase et la petitesse de la susceptibilité initiale donnent une borne supérieure pour ces deux processus qui vont dans le même sens et témoignent quand même d'une rigidité appréciable de cette structure magnétique en "double parapluie", i.e., la forte anisotropie locale de l'ion holmium.

La détermination des trois énergies libres $F_{[111]}$, $F_{[110]}$ et $F_{[001]}$ permet de définir la direction de facile aimantation (celle pour laquelle $F_{[hkl]}$ est minimum) et de calculer les énergies d'anisotropie entre deux directions :

$$\Delta F = F_{[hkl]} - F_{[h'k'l']} \quad (5.11)$$

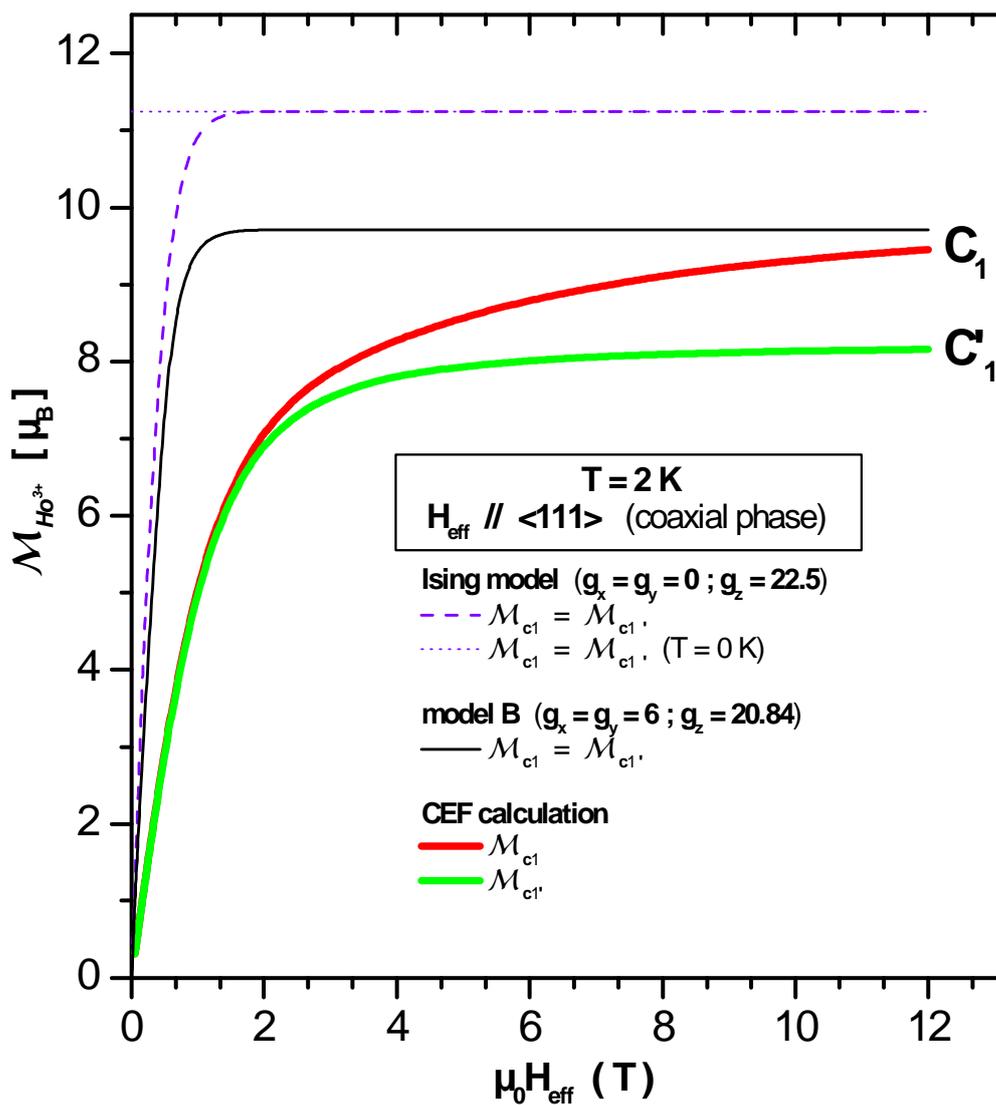


FIG. 5.4 – Comparaison de la variation du moment d'holmium avec le champ pour les différents modèles dans la phase coaxiale (i.e., $H_{\text{eff}} \parallel [111]$) : $T = 2 \text{ K}$

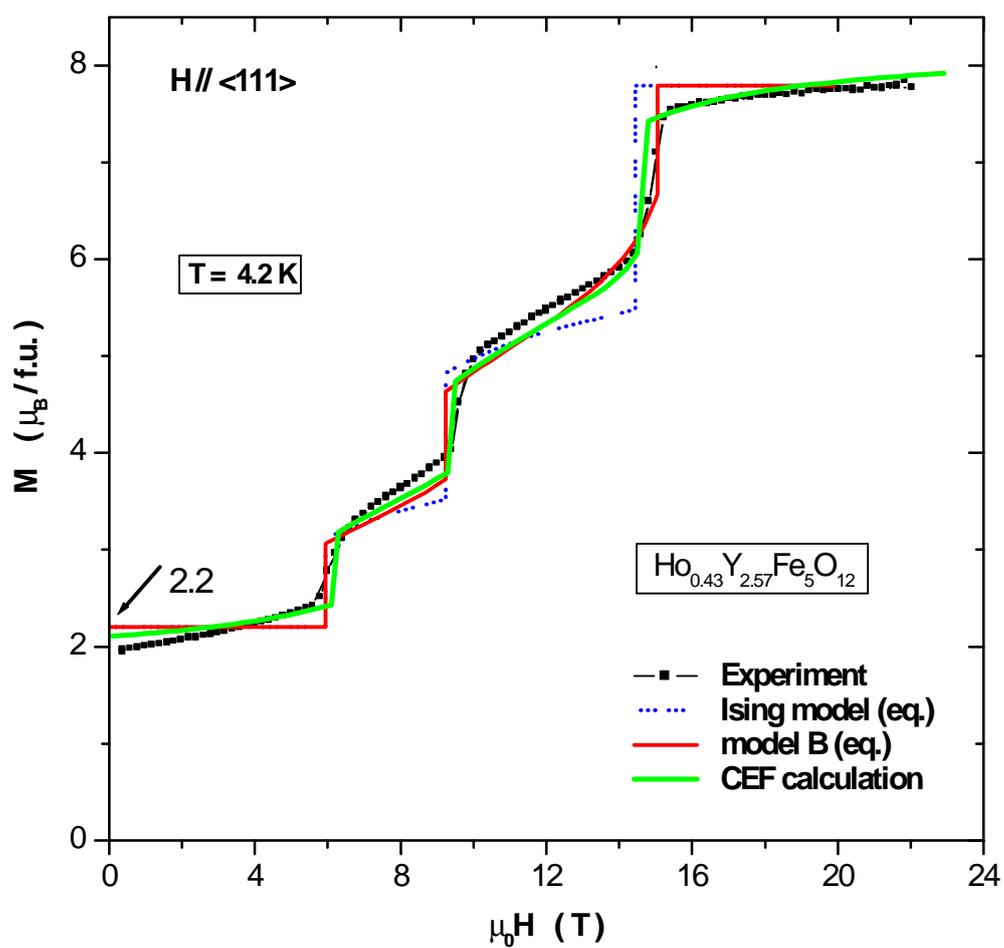


FIG. 5.5 – Comparaison avec l'expérience des courbes d'aimantation calculées selon les différents modèles : $H \parallel [111]$ et $T = 2\text{ K}$

Dans notre cas ($H_{mol} = 11$ tesla), nous confirmons que $\langle 111 \rangle$ est la direction de facile aimantation et nous calculons une énergie d'anisotropie $\Delta F = F_{[111]} - F_{[001']} = -7.6 \text{ cm}^{-1}$ par Ho^{3+} . Si on prend $H_{mol} = 9.4$ tesla comme dans la référence [76], on trouve $\Delta F = -6.4 \text{ cm}^{-1} / \text{Ho}^{3+}$. Les mesures de l'anisotropie magnétocristalline donnent $\Delta F = -6.9 \text{ cm}^{-1} / \text{Ho}^{3+}$ [182]. Le calcul rend compte maintenant de la structure en "double parapluie" puisqu'on trouve à $T = 2 \text{ K}$ les résultats suivants : $\mathcal{M}_{C'_1} = 8.15 \mu_B$ et $\theta_{C'_1} = 53.45^\circ$ pour le site C'_1 ; et $\mathcal{M}_{C_1} = 9.39 \mu_B$ et $\theta_{C_1} = 23.46^\circ$ pour le site C_1 . Ces valeurs sont en bon accord avec le calcul de Nekvasil et les mesures de RMN [60], et en désaccord avec l'affinement des spectres de neutrons de Guillot [59] pour qui le moment \mathcal{M}_{C_1} est proche de $\langle 111 \rangle$ et en dehors des plans de la symétrie D_2 .

5.4 Conclusion

Nous avons calculé numériquement les diagrammes de phase dans le cadre de l'hamiltonien de spin fictif (modèle uniaxe) et de l'hamiltonien de champ cristallin pour le ferrite grenat mixte $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.43$). La température critique T^* prévue par le calcul de l'hamiltonien de spin fictif est beaucoup plus élevée que la température observée (26.8 K au lieu de 18.9 K). Nous avons montré que les diagrammes de phases théoriques calculés directement à partir de l'hamiltonien de champ cristallin pour le ferrite grenat mixte $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.43$) sont en excellent accord avec nos points expérimentaux. Dans ce calcul, toute l'anisotropie est attribuée au seul ion d'holmium dans son site local. L'interaction d'échange est simulée par un champ "magnétique" isotrope.

Chapitre 6

Diffraction de neutrons

L'ensemble des poudres que nous avons préparées (i.e., $x = 0, 0.24, 0.43, 0.67, 1,$ et 3) a été utilisé pour la diffraction élastique (D1B, ILL) des neutrons. Par contre, pour la diffraction inélastique (IN4, ILL), nous n'avons utilisé que les ferrites correspondant aux concentrations en holmium, $x = 0, 1,$ et 3. Les neutrons incidents (IN4) ont été sélectionnés avec les longueurs d'ondes, $\lambda = 1.1, 2.2$ et 2.6 \AA . Dans les deux types d'expérience, nous avons fait des mesures dans le domaine de température $T = 2 \div 300 \text{ K}$. Nous ne présenterons que quelques résultats car l'exploitation des données n'est pas encore finie.

6.1 Diffraction élastique

Sur la figure 6.1, nous reportons les spectres enregistrés à $T = 300 \text{ K}$ et à $T = 2 \text{ K}$ pour $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Pour $T = 300 \text{ K}$, l'affinement avec Fullprof [108] de la phase nucléaire, aussi bien avec la méthode Le Bail (Pattern matching) que la méthode de Rietveld, correspond à des χ^2 (contribution Bragg) voisins de 4. Ceci confirme la structure cubique de HoIG avec Ia3d comme groupe d'espace et l'ordre ferrimagnétique colinéaire qui s'installe en dessous de la température de Néel. Sur chaque noeud du réseau réciproque se superposent la contribution nucléaire et la contribution magnétique. Les mailles chimique et magnétique sont identiques et par suite le vecteur de propagation est nul, $\mathbf{k} = [000]$.

La comparaison des diffractogrammes à $T = 300 \text{ K}$ et à $T = 2 \text{ K}$ nous permet d'identifier les pics du "parapluie". En effet, on constate l'apparition de plusieurs raies de surstructure interdites par le groupe d'espace Ia3d. Sur la figure, ces raies sont : (110), (200), (310), (411) et (600, 442). Ces raies traduisent l'apparition

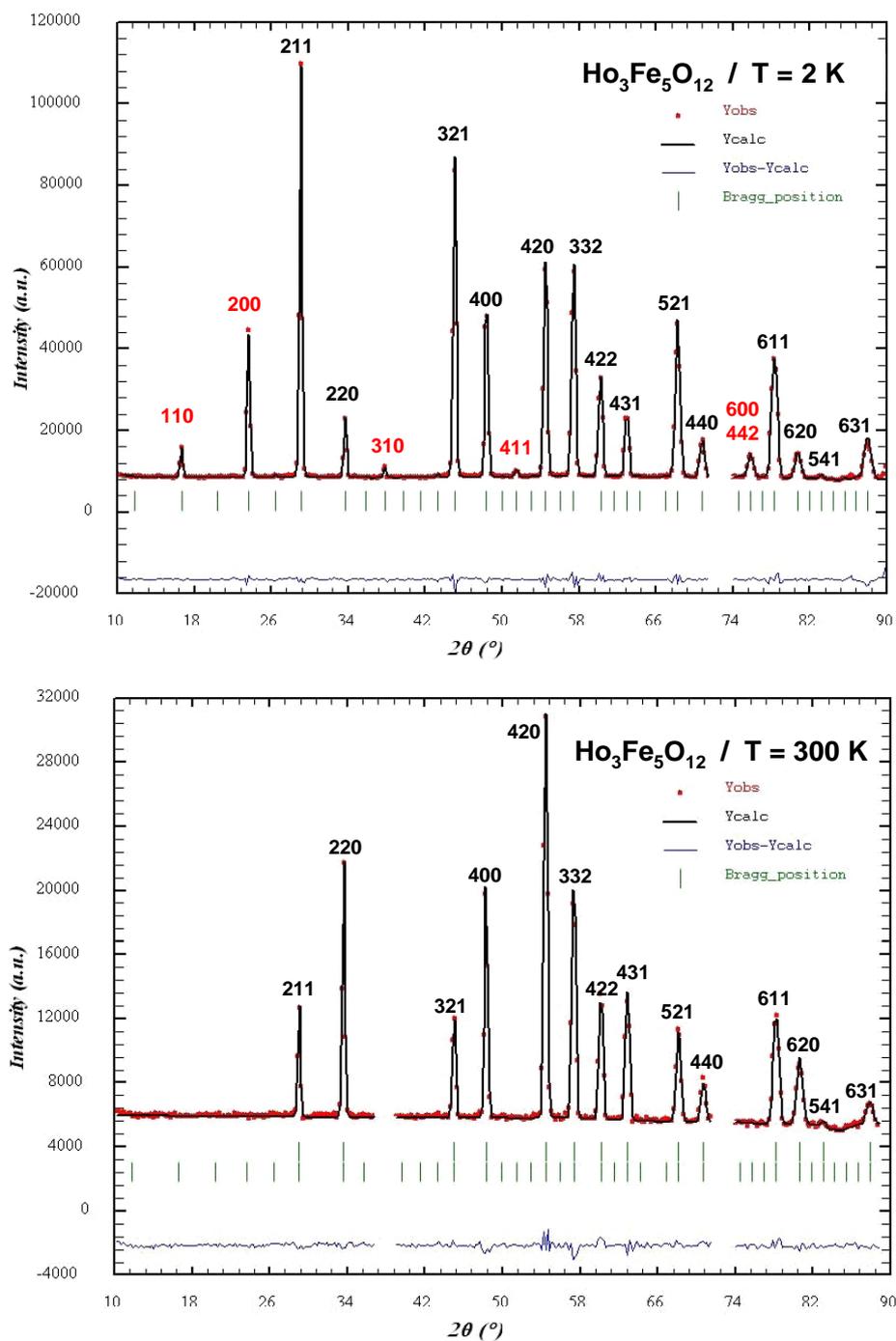


FIG. 6.1 – Diffractogrammes de HoIG à 2 et 300 K . Les raies de surstructure (en rouge) sont : (110), (200), (310), (411) et (600, 442).

de l'ordre non-colinéaire observé antérieurement [57].

Quand la structure magnétique n'est pas colinéaire, la correspondance entre le diagramme de diffraction observé et la structure magnétique n'est en général pas univoque. L'obtention de la solution passe d'abord par la recherche des structures magnétiques possibles. La détermination d'une structure magnétique revient à donner un ensemble de relations entre les moments portés par les différents ions et pour cela, on peut tirer grand profit d'une analyse de symétrie. Cette analyse a été faite par Bertaut [183] qui a appliqué la théorie des groupes au problème de résolution des structures magnétiques. Cette méthode revient à faire l'analyse des représentations irréductibles du groupe du vecteur de propagation et des composantes des moments magnétiques associés. Elle permet de classer systématiquement les différents types de configurations possibles, en accord avec le groupe d'espace cristallographique, le vecteur de propagation et le site de l'ion considéré. L'analyse de représentation de Bertaut a été utilisée par Tchéou [139] pour énumérer ¹ toutes les structures de moments possibles associées aux trois sites magnétiques {24c}, (24d) et [16a] du groupe d'espace $Ia\bar{3}d$.

Le réseau magnétique est centré puisqu'on peut indexer tous les pics avec la règle d'extinction générale $h + k + l = 2n$. Autrement dit, les spins de deux ions reliés par la translation $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, sont parallèles, ce qui ramène le nombre d'ions à 12. En utilisant les modes magnétiques proposés par Bertaut [183], les ions de terre rare peuvent être divisés en trois groupes notés $\alpha = 1, 2, 3$. Les modes magnétiques correspondant sont donnés par [58, 59] :

$$\mathbf{F}_\alpha = \mathbf{S}_\alpha + \mathbf{S}_{\alpha+3} + \mathbf{S}_{\alpha+6} + \mathbf{S}_{\alpha+9} \quad (6.1)$$

$$\mathbf{G}_\alpha = \mathbf{S}_\alpha - \mathbf{S}_{\alpha+3} + \mathbf{S}_{\alpha+6} - \mathbf{S}_{\alpha+9} \quad (6.2)$$

$$\mathbf{C}_\alpha = \mathbf{S}_\alpha + \mathbf{S}_{\alpha+3} - \mathbf{S}_{\alpha+6} - \mathbf{S}_{\alpha+9} \quad (6.3)$$

$$\mathbf{A}_\alpha = \mathbf{S}_\alpha - \mathbf{S}_{\alpha+3} - \mathbf{S}_{\alpha+6} + \mathbf{S}_{\alpha+9} \quad (6.4)$$

où \mathbf{S}_α est le moment magnétique associé à l'atome α . En calculant le facteur de structure pour la raie $(hkl)=(222)$, on trouve $\mathbf{F}(222) = -i(\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2 + \mathbf{A}_3)$. Comme cette raie n'est pas observée, les modes \mathbf{A}_α sont nuls et les moments \mathbf{S}_α

¹Actuellement, cette recherche de modèles possibles est entièrement automatisée. Le programme BaseReps incorporé dans la suite *Fullprof* [108] repose sur cette théorie de Bertaut et permet d'effectuer directement cette analyse. Pour cela, il faut introduire les coordonnées atomiques des ions magnétiques, le vecteur de propagation associé à la structure magnétique ainsi que les éléments de symétrie associés à la structure cristalline [184].

et $\mathbf{S}_{\alpha+6}$ sont couplés ferromagnétiquement. Les modes \mathbf{C}_α sont aussi nuls et les intensités des raies magnétiques ne sont définies que par les modes \mathbf{F} et \mathbf{G} .

Nous ne pouvons pas déterminer sans ambiguïté, cette structure en parapluie, sans avoir la contribution correcte du fer. A cet effet, nous avons affiné la structure magnétique du YIG à $T = 300$ K et à $T = 2$ K, en utilisant aussi bien le programme MXD² que Fullprof [108]. Mais comme il fallait s'y attendre, on trouve des valeurs voisines de $4 \mu_B$ (à $T = 2$ K) pour les moments du fer sur les sites tétraédrique et octaédrique. Les mesures d'aimantation semblent par contre cohérentes avec un modèle purement ionique, les fers portant des moments de $5 \mu_B$ sur les deux sites, à basse température. De plus, cette structure n'est pas établie de façon sûre puisqu'il subsiste une controverse entre les interprétations des spectres de diffraction de neutron de Guillot [59] et des expériences de RMN par English [60]. Nous devons vérifier si cette structure en "parapluie" varie ou non avec la teneur en holmium, car les mesures de RMN sont faites sur des échantillons dilués alors qu'aux neutrons il s'agissait de $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pur, l'hypothèse d'un modèle à un ion étant appliquée sur toute la gamme de concentration en se basant sur le fait que les paramètres de maille et les positions des oxygènes sont identiques pour $\text{HoIG}(\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})$ et $\text{YIG}(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})$. Mais avant tout, nous devons tout d'abord déterminer de façon exacte la valeur des moments fer dans le YIG. L'incertitude sur cette valeur pourrait être à l'origine des divergences rencontrées. Pour cela, dans le but d'estimer l'influence des faibles densités de spin observées dans le passé par neutrons polarisés, nous avons tenté un calcul de bandes du YIG du type Full Augmented Plane Wave (FLAPW), avec un programme WIEN97 amélioré par P. Wolfers et E. K. Hlil du Laboratoire de Cristallographie (LDC) et en collaboration avec eux. Des résultats sont trouvés mais demandent à être validés par d'autres calculs en cours. Pour ne pas alourdir le texte, nous nous contentons pour le moment de montrer sur la figure 6.2, le résultat encore très provisoire de ces calculs fastidieux.

²Programme mis au point par P. Wolfers du LDC, CNRS -Grenoble. Il est téléchargeable sur http://www-cristallo.grenoble.cnrs.fr/Prog_Cristallo/ProgCristallo.html

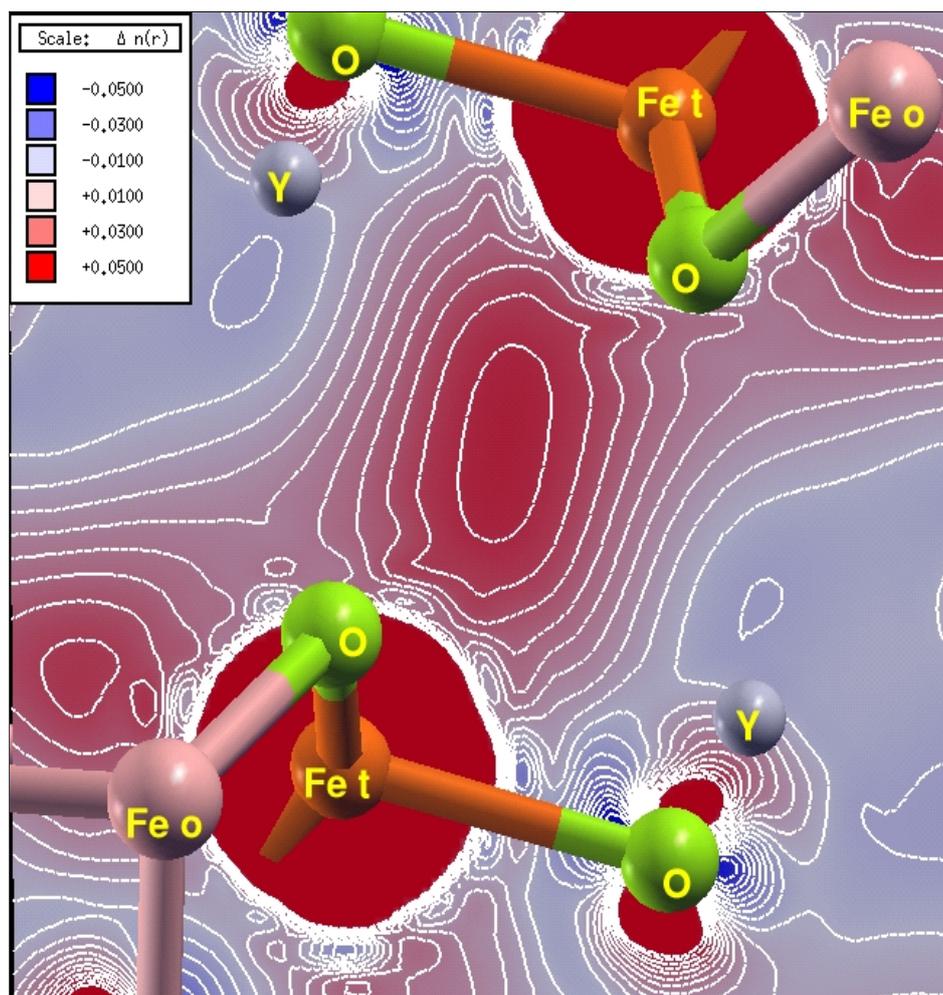


FIG. 6.2 – Carte des lignes de niveaux de la densité de spin délocalisé entre deux fers tétraédriques. La densité de spin autour des oxygènes est bien visible.

6.2 Diffraction inélastique

6.2.1 Section efficace de diffusion

Les niveaux de champ cristallin peuvent être avantageusement étudiés par la diffusion inélastique des neutrons. Rappelons succinctement le principe. Lors de l'expérience, l'échantillon est irradié par un faisceau monochromatique de neutrons. Les neutrons diffusés sont analysés par rapport au transfert d'énergie :

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}_i^2 - \mathbf{k}_f^2) \quad (6.5)$$

où m est la masse du neutron, et \mathbf{k}_i , \mathbf{k}_f sont les vecteurs d'onde des neutrons incident et diffusé respectivement. Le transfert d'impulsion correspondant s'écrit :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \quad (6.6)$$

où \mathbf{Q} est le vecteur de diffusion. Dans ces expériences, on mesure le gain ou la perte d'énergie du neutron. Les ions de terres rares sont excités d'un niveau inférieur vers un niveau supérieur ($\hbar\omega > 0$) avec le neutron qui perd l'énergie correspondante, et vice-versa. Par conséquent, on s'attend à mesurer des pics de résonance qu'on peut attribuer à des transitions entre les niveaux de champ cristallin. Seule la considération des intensités relatives et de leurs positions en énergie permet l'identification des transitions observées. Pour un système de N ions sans interactions, la section efficace pour des transitions de champ cristallin $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$ est donnée, dans l'approximation dipolaire, par [185] :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega} = \frac{N}{Z} \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{k_f}{k_i} f^2(Q) \exp(-2W) \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \times |\langle j | \mathcal{M}_\perp | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_j + \hbar\omega) \quad (6.7)$$

où E_i et E_j sont les énergies associées aux états de champ cristallin, $|i\rangle$ et $|j\rangle$ respectivement, W le facteur de Debye-Waller, $f(Q)$ le facteur de forme magnétique, et \mathcal{M}_\perp la composante de l'opérateur moment magnétique perpendiculaire au vecteur de diffusion \mathbf{Q} . Notons que les pics qui résultent des transitions de champ cristallin diminuent d'intensité quand le vecteur de diffusion augmente à cause du facteur de forme.

6.2.2 Discussion

La relation 6.7 permet d'ajuster les courbes théoriques aux spectres expérimentaux en variant les paramètres de champ cristallin et le champ d'échange isotrope. Pour cela, nous avons utilisé le programme d'affinement DAFIJSGEN (*cf.* Annexe D). Vu la difficulté de la situation dans les grenats avec leurs différents sites, il y a eu collaboration avec F. Givord et J.-X. Boucherle (CEA-Grenoble) pour adapter ce programme de calcul à un site et aboutir à un programme à 2 sites qui n'existait nulle part auparavant.

Sur les figures 6.3, 6.4 et 6.5, nous présentons les résultats de tels calculs. Nous comparons nos calculs avec les spectres de diffraction inélastiques que nous avons obtenus sur IN4 à l'ILL. Ces spectres, relatifs à HoIG, nous les avons enregistrés à $T = 2$ K avec des neutrons incidents de longueur d'onde $\lambda = 2.2$ Å et $\lambda = 1.1$ Å. Les points de ces spectres qui sont au delà de 55 meV (pour $\lambda = 1.1$ Å) ne sont pas à prendre en compte car il y a un pic parasite étroit à 55 meV qui vient des cellules du détecteur qui sont endommagées, de plus la fin du spectre n'est pas fiable. On vérifie aisément que la position des premiers pics confirme l'ordre de grandeur des premiers niveaux trouvés par spectroscopie optique infrarouge (*cf.* § 4.2.2).

Le profil calculé (trait noir continu) prend en compte les contributions suivantes : la diffusion nucléaire *élastique* du pic central (tirets noirs), la diffusion magnétique *quasi-élastique* (pointillés noirs) et la diffusion magnétique *inélastique* qui correspond aux transitions entre niveaux de champ cristallin pour les 2 types de sites (tirets rouges et bleus). Les paramètres de champ cristallin utilisés pour l'ajustement des spectres sur les figures 6.3 et 6.4 et en partie sur la figure 6.5, sont ceux de Nekvasil [101] (voir Tab. 4.2). Les trois paramètres de champ cristallin ajustés qui apparaissent sur la figure 6.5 sont en kelvin, dans la notation de Stevens. On affine simultanément sur les deux spectres enregistrés à $\lambda = 2.2$ Å et $\lambda = 1.1$ Å.

D'abord notons que la position du premier pic ne dépend pratiquement pas du champ pour un site, alors que pour l'autre site elle en dépend. Relativement aux 2 premiers pics les plus intenses on obtient un accord satisfaisant mais pour un champ plus petit, 8 tesla au lieu de la valeur, 9.4 T, de Nekvasil (Fig. 6.3 et Fig. 6.4, spectres à 2.2 Å), ce qui indique que le champ d'échange dû aux interactions entre terres rares est bien négatif comme prévu. Mais il y a désaccord à haute énergie (Fig. 6.4, spectre à 1.1 Å). On calcule des raies là où il n'y en a pas

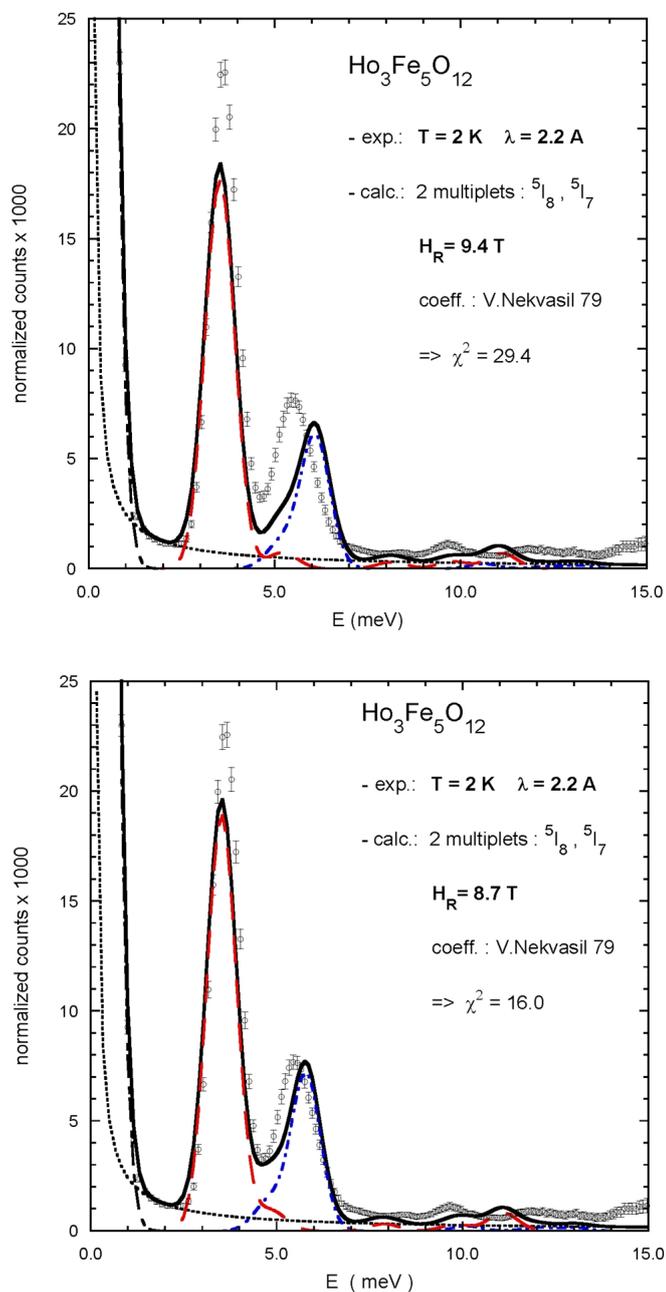


FIG. 6.3 – Comparaison des spectres de diffraction inélastique des neutrons avec ceux obtenus par ajustement. $H_{eff} = 9.4 \text{ T}$ et $H_{eff} = 8.7 \text{ T}$; $\lambda = 2.2 \text{ \AA}$. Profil calculé : trait noir continu ; diffusion nucléaire *élastique* : tirets noirs ; diffusion magnétique *quasi-élastique* : pointillés noirs ; diffusion magnétique *inélastique* : tirets rouges et bleus.

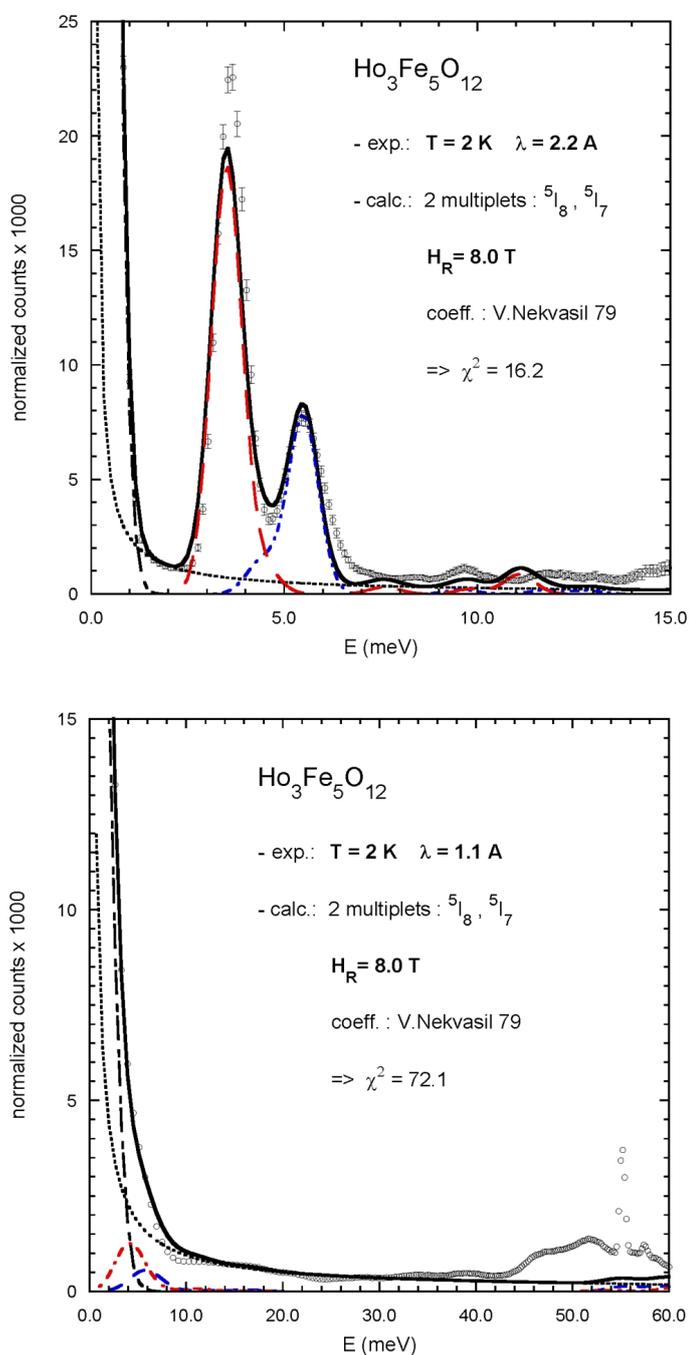


FIG. 6.4 – Comparaison des spectres de diffraction inélastique des neutrons avec ceux obtenus par ajustement. $H_{eff} = 8.0 \text{ T}$; $\lambda = 2.2 \text{ \AA}$ et $\lambda = 1.1 \text{ \AA}$. Profil calculé : trait noir continu; diffusion nucléaire *élastique* : tirets noirs; diffusion magnétique *quasi-élastique* : pointillés noirs; diffusion magnétique *inélastique* : tirets rouges et bleus.

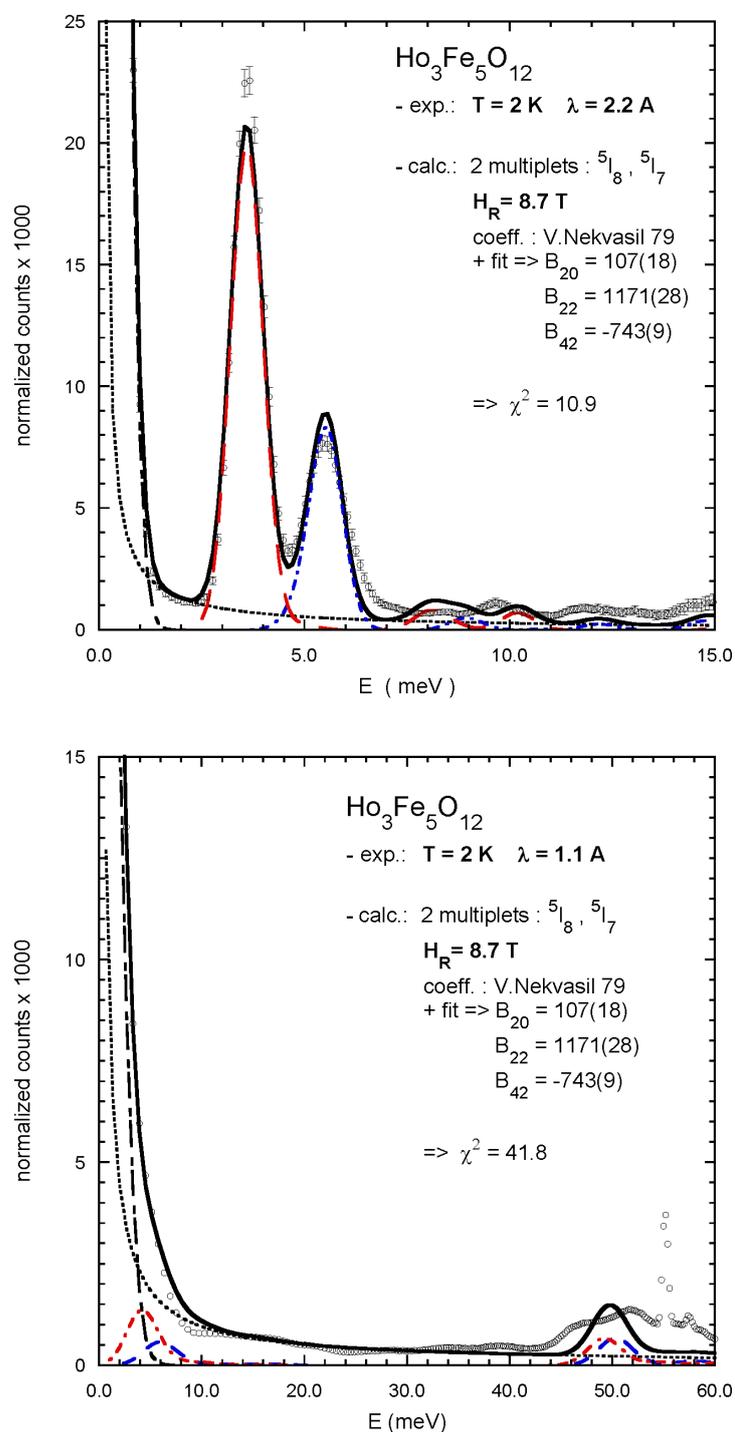


FIG. 6.5 – Comparaison des spectres de diffraction inélastique des neutrons avec ceux obtenus par ajustement. $H_{eff} = 8.7 \text{ T}$; $\lambda = 2.2 \text{ \AA}$ et $\lambda = 1.1 \text{ \AA}$. Profil calculé : trait noir continu; diffusion nucléaire *élastique* : tirets noirs; diffusion magnétique *quasi-élastique* : pointillés noirs; diffusion magnétique *inélastique* : tirets rouges et bleus.

et vice-versa. Par conséquent, on a commencé l'ajustement en ne laissant bouger que les premiers coefficients (i.e., B_{20} , B_{22} et B_{40}). On arrive à faire pousser un pic là où il faut mais il faut cette fois un champ de 8.7 T. Malgré que l'accord ne soit pas encore parfait, on peut néanmoins considérer qu'on a déjà une solution meilleure et continuer dans ce sens.

6.3 Conclusion

Nous avons présenté quelques résultats préliminaires. Pour les neutrons inélastiques, nous avons pu identifier les raies du parapluie. La suite de l'étude de cette structure non-colinéaire est tributaire de l'obtention de la valeur correcte du fer. Nous sommes ainsi retardé dans l'interprétation des spectres à cause de l'incertitude qui pèse sur la valeur des moments du fer. L'affinement du spectre du YIG à $T = 2$ K donne une valeur voisine de $4 \mu_B$ contrairement aux mesures d'aimantation. Pour cela, nous avons commencé un calcul de bandes pour essayer d'estimer les densités de spin délocalisé. Les calculs sont très longs. Un résultat encore provisoire a été présenté. Pour les neutrons inélastiques, nos mesures confirment déjà les ordres de grandeurs des premiers niveaux trouvés antérieurement par spectroscopie optique infrarouge sur $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. L'affinement des spectres n'est pas encore terminé mais on peut déjà considérer qu'on dispose d'un jeu de paramètres de champ cristallin qui est meilleur.

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes consacrés à l'étude expérimentale et théorique des ferrites grenats mixtes $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.24, 0.43$) dont les transitions de réorientations de spin induites par le champ sont du plus grand intérêt. La structure des grenats est assez compliquée et bien qu'elle soit globalement cubique, il a été très tôt reconnu que l'anisotropie provient principalement de la symétrie locale qui est seulement D_2 au niveau des sites des ions de terres rares. Pour certaines terres rares comme l'holmium, cette anisotropie est tellement forte que les seules situations stables sont celles où les moments Ho sont très proches d'un axe facile local et les transitions traduisent les sauts brusques d'un axe facile à un autre axe facile. Le passage de la structure ferrimagnétique initiale vers la structure ferromagnétique sous champs magnétiques intenses se fait par l'intermédiaire de plusieurs phases obliques dont le nombre dépend de la direction du champ appliqué. De là tout l'intérêt qu'a toujours suscité l'observation de structures magnétiques non colinéaires et obliques. Les lignes de transition du diagramme de phase sont, en effet, en relation directe avec les différents paramètres microscopiques (niveaux d'énergie, paramètres de champ cristallin et d'échange, ...).

Grâce aux possibilités d'expériences qu'offre le polygone scientifique Louis Néel de Grenoble, nous avons effectué une détermination expérimentale précise des diverses transitions observables et par suite, des diagrammes de phases de ces composés par mesures d'aimantation sous champs intenses statiques sur des monocristaux orientés.

Nous avons pu déterminer numériquement les différents diagrammes de phase pour les concentrations, $x = 0.24$ et $x = 0.43$, grâce à un programme que nous avons écrit en Scilab, qui nous permet de calculer l'énergie de toutes les phases possibles dans un champ donné, d'en déterminer les limites de stabilité et de trouver la phase la plus stable. Ce calcul, qui inclut les six sites locaux inéqui-

valents de terre rare de la structure nous a permis de faire une étude exhaustive des modèles fondés sur des approximations du type hamiltonien de spin effectif (ESH) et de leur cas particulier, le modèle d'Ising. Nous avons ainsi démontré que ces modèles, bien que prédisant correctement le nombre de phases et de transitions pour les différentes orientations du champ appliqué, n'ont qu'une valeur qualitative et démonstrative. Dès qu'on veut coller au plus près des transitions ces modèles atteignent vite leurs limites et cela, quels que soient les paramètres utilisés. En particulier ces calculs indiquent que les diagrammes de phase devraient s'étendre jusqu'à des températures presque deux fois plus élevées que les limites observées expérimentalement en champs statiques.

Nous avons alors traité les effets du champ cristallin (CEF) dans le formalisme plus général des opérateurs tensoriels irréductibles de Racah et substitué dans le calcul précédent, pour chaque site, les formules des modèles ESH par la diagonalisation directe d'un l'hamiltonien complet (i.e. : CEF + Zeeman). Pour cela, nous avons utilisé des paramètres de champ cristallin déterminés indirectement (sans ajustement) par V. Nekvasil, de l'Institut de Physique de Prague, à partir de mesures de spectroscopie optique, par interpolation entre des résultats concernant des grenats isomorphes au gallium. Ces paramètres donnent une "structure en parapluie" proche de celle trouvée par RMN, et malgré des temps de calculs beaucoup plus importants, nous avons pu montrer que les diagrammes de phases principaux du composé avec $x = 0.43$ sont en excellent accord avec l'expérience.

Par ailleurs, en vue des expériences de diffraction de neutrons envisagées, nous avons préparé des quantités importantes (30g) de poudres de plusieurs concentrations en holmium, soigneusement contrôlées aux RX pour s'assurer de leur homogénéité et de l'absence de toute impureté, et par microanalyse chimique pour en vérifier la composition.

Pour vérifier les niveaux de champ cristallin impliqués dans ces transitions, nous avons effectué des mesures de diffraction inélastique des neutrons sur poudre (Instrument IN4/ Institut Laue Langevin, Grenoble) pour les trois composés $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 3$), $\text{Ho}_1\text{Y}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 1$) et $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0$). Les dépouillements sont en cours mais d'ores et déjà les résultats préliminaires confirment les ordres de grandeur des premiers niveaux trouvés par spectres optiques infrarouges sur $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ et utilisés dans les calculs. Pour ajuster les spectres collectés, on a commencé dans un premier temps par ne libérer que les trois

paramètres B_{20} , B_{22} et B_{40} qui semblent les plus influents pour la position des niveaux et leurs probabilités de transition.

Pour essayer de résoudre la controverse entre les interprétations des spectres de diffraction de neutron de Guillot et al. [59] et des expériences de RMN par English et al. [60], et également de vérifier le bien fondé de l'hypothèse du modèle a un ion utilisé, nous avons refait les mesures de diffraction élastique de neutron de façon à préciser cette structure en "parapluie" et voir son évolution avec la concentration x . Nous avons obtenus les spectres de diffraction sur D1B à l'ILL. Nous sommes retardé actuellement dans l'interprétation de ces spectres, en raison de l'incertitude qui subsiste sur la valeur des moments du fer. Malheureusement, cette détermination est un préalable pour pouvoir extraire la contribution de la terre rare aux spectres, qui seule permet d'accéder à la structure non-colinéaire en "parapluie".

Ce défaut de moment du fer trouvé systématiquement par rapport aux valeurs attendues provient sans doute des faibles densités de spin délocalisées dans la maille qui ont été observées dans le passé par neutrons polarisés, mais qui sont entachées d'incertitude en raison d'importantes corrections d'extinctions nécessaires et peu fiables. Pour estimer ces effets, nous avons entrepris sur le composé à l'yttrium où seul le fer porte un moment, un calcul de bandes du type Full Augmented Plane Wave (FLAPW), avec un programme WIEN97 amélioré par P. Wolfers et E. K. Hlil du Laboratoire de Cristallographie de Grenoble (LDC) et en collaboration avec eux. Les premiers résultats sont encourageants et demandent à être affinés et validés par d'autres calculs, très longs, qui sont en cours.

Bibliographie

- [1] C. Gomez,
Engineering and Scientific Computing with Scilab,
Birkhäuser, Boston, 1999, ISBN 0-8176-4009-6,
(Claude Gomez / INRIA - Rocquencourt, France).
- [2] H. S. Yoder and M. L. Keith,
Am. Mineralogist **36**, 519 (1951).
- [3] E. F. Bertaut and F. Forrat,
C. R. Acad. Sci. Paris **242**, 382 (1956).
- [4] E. F. Bertaut and F. Forrat,
C. R. Acad. Sci. Paris **244**, 96 (1956).
- [5] S. Geller and M. A. Gilleo,
Acta. Crist. **10**, 239 (1957).
- [6] M. A. Gilleo and S. Geller,
Phys. Rev. **110**, 73 (1958).
- [7] Space-group symmetry,
in *International tables for crystallography*, edited by T. Hahn, volume A,
Dordrecht/Boston/London, kluwer academic publishers edition, 2002.
- [8] Z. A. Kazei, N. P. Kolmakova, P. Novak, and V. I. Sokolov,
Magnetic properties of non-metallic inorganic compounds based on transition elements,
in *LANDOLT-BÖRNSTEIN Group III : Condensed Matter*, edited by
H. P. J. Wijn, volume 27e, Berlin Heidelberg, springer-verlag edition,
1991, ISBN 3-540-53963-8.
- [9] W. P. Wolf,
Local anisotropy in rare earth garnets,
in *Proc. Int. Conf. on Magnetism*, page 555, Nottingham, 1964.
- [10] M. A. Gilleo,
Ferromagnetic materials, volume 2,
North-Holland Publishing Co, 1980.
- [11] F. Sayetat,
Thèse de doctorat, Université de Grenoble, Grenoble, 1974.
- [12] F. Sayetat,

- J. M. M. M. **58**, 334 (1986).
- [13] R. Z. Levitin, A. S. Markosyan, and V. N. Orlov,
Sov. Phys. Solid State **25**, 1074 (1983).
- [14] R. Hock, H. Fuess, T. Vogt, and M. Bonnet,
J. Solid State Chem. **84**, 39 (1990).
- [15] D. Vandermael, F. Grandjean, D. Hautot, and G. J. Long,
J. Phys. : Condens. Matter **13**, 1759 (2001).
- [16] R. Pauthenet,
Ann. Phys. **3**, 424 (1958).
- [17] L. Néel,
Ann. Phys. **3**, 137 (1948).
- [18] L. Néel, R. Pauthenet, and B. Dreyfus,
Prog. in low temperature physics **4**, 344 (1964).
- [19] R. Aleonard,
J. Phys. Chem. Solids **15**, 167 (1960).
- [20] B. A. Harris and H. Meyer,
Phys. Rev. **127**, 101 (1962).
- [21] E. E. Anderson,
in *Proc. Int. Conf. on Magnetism*, page 660, Nottingham, 1964.
- [22] A. Herpin,
Théorie du magnétisme,
PUF, Paris, 1968.
- [23] S. Geller,
Physics of magnetic garnets,
North-Holland Publishing Co, 1977.
- [24] S. V. Tyablikov,
Fiz. Metal. i. Metalloved **3**, 3 (1956).
- [25] E. Schlömann,
in *Solid State Physics, Electronics and Telecommunications*, volume 3, part
I, New York, academic press edition, 1960.
- [26] A. A. Gusev,
Sov. Phys. Crystallogr. **4**, 655 (1960).
- [27] R. Perthel,
Mber. Dt. Akad. Wiss. **5**, 611 (1963).
- [28] A. S. Pakhomov and A. A. Gusev,
Fiz. Metal. i. Metalloved **18**, 156 (1964).
- [29] G. Munschy,
C. R. Acad. Sc. Paris **260**, 2147 (1965).
- [30] G. Munschy,
C. R. Acad. Sc. Paris **260**, 2743 (1965).

- [31] R. Perthel,
Mber. Dt. Akad. Wiss. **6**, 499 (1964).
- [32] R. Perthel,
Mber. Dt. Akad. Wiss. **7**, 348 (1965).
- [33] A. E. Clark and E. Callen,
J. Appl. Phys. **39**, 5972 (1968).
- [34] R. A. Buchanan and A. E. Clark,
Solid State Commun. **7**, 1087 (1969).
- [35] A. E. Clark and E. Callen,
Phys. Rev. Lett. **23**, 367 (1969).
- [36] J. H. Schelling and A. E. Clark,
Phys. Lett. **29A**, 172 (1969).
- [37] R. Alben,
Phys. Rev. **B2**, 2767 (1970),
and references therein.
- [38] K. P. Belov et al.,
Sov. Phys. JETP **31**, 1035 (1970).
- [39] A. E. Clark and R. S. Alben,
J. Appl. Phys. **41**, 1195 (1970).
- [40] G. Fillion and G. Hug,
C. R. Acad. Sci. Paris **271**, 1045 (1970).
- [41] R. Z. Levitin, B. K. Ponomarev, and Y. F. Popov,
Sov. Phys. JETP **32**, 1056 (1971).
- [42] A. S. Pakhomov and V. A. Gerbtov,
Sov. Phys. Solid State **13**, 7 (1971).
- [43] K. P. Belov,
Les ferrites dans les champ magnétiques intenses,
Editions Scientifiques NAUKA, Moscou, 1972,
en Russe.
- [44] G. Hug,
Thèse de doctorat d'état, Université de Grenoble, Grenoble, 1972.
- [45] A. K. Zvezdin and V. M. Matveev,
Sov. Phys. JETP **35**, 140 (1972).
- [46] J. L. Feron, G. Fillion, and G. Hug,
J. Phys. **34**, 247 (1973).
- [47] D. A. Yablonskii,
Sov. Phys. Solid State **14**, 2468 (1973).
- [48] G. Fillion,
Thèse de doctorat d'état, Université de Grenoble, Grenoble, 1974.
- [49] T. Tanaka, K. Nakao, G. Kido, N. Miura, and S. Chikazumi,
J.M.M.M. **31-34**, 773 (1983).

- [50] K. Nakao, T. Goto, and N. Miura,
J.M.M.M. **54-57**, 1364 (1986).
- [51] A. Bouguerra,
Thèse de magister, Université d'Annaba, Annaba, 1994.
- [52] K. P. Belov, A. K. Zvezdin, A. M. Kadomtseva, and R. Z. Levitin,
sov. Phys. Usp. **19**, 574 (1976).
- [53] V. G. Demidov and R. Z. Levitin,
Sov. Phys. JETP **45**, 581 (1977).
- [54] A. K. Zvezdin, A. A. Mukhin, and A. I. Popov,
Sov. Phys. JETP **45**, 573 (1977).
- [55] A. S. Lagutin and A. V. Dmitriev,
Sov. Phys. Solid State **30**, 1705 (1988).
- [56] A. K. Zvezdin,
Field induced phase transitions in ferrimagnets,
in *Handbook of Magnetic Materials*, edited by K. H. J. Buschow, volume 9,
page 405, Amsterdam, elsevier science edition, 1995.
- [57] A. Herpin, W. Koehler, and P. Meriel,
C. R. Acad. Sc. Paris **251**, 1359 (1960).
- [58] M. Guillot, A. Marchand, F. Tchéou, and P. Feldmann,
J. Appl. Phys. **53**, 2719 (1982).
- [59] M. Guillot, F. Tchéou, A. Marchand, and P. Feldmann,
Z. Phys. **56**, 29 (1984).
- [60] J. Englich, H. Lütgmeier, M. W. Pieper, V. Nekvasil, and P. Novák,
Solid State Commun. **56**, 825 (1985).
- [61] E. F. Bertaut, E. Sayetat, and F. Tchéou,
Solid State Commun. **8**, 239 (1970).
- [62] M. Lahoubi,
Thèse de doctorat d'état, Université de Grenoble, Grenoble, 1986.
- [63] S. J. Pickart, H. A. Alperin, and A. E. Clark,
J. Appl. Phys. **41**, 1192 (1970).
- [64] F. Tcheou, E. F. Bertaut, and H. Fuess,
Solid State Commun. **8**, 1745 (1970).
- [65] F. Tcheou, E. F. Bertaut, and H. Fuess,
Solid State Commun. **8**, 1751 (1970).
- [66] G. Aubert,
J. Appl. Phys. **39**, 504 (1968).
- [67] R. F. Pearson and R. W. Cooper,
J. Appl. Phys. **32**, 265S (1961).
- [68] R. F. Pearson,
J. Appl. Phys. **33**, 1236 (1962).

- [69] K. P. Belov et al.,
Sov. Phys. JETP **41**, 590 (1975).
- [70] K. P. Belov, A. K. Gapeev, R. Z. Levitin, A. S. Markosyan, and Y. F. Popov,
Sov. Phys. JETP **41**, 117 (1975).
- [71] G. Babushkin et al.,
JETP Lett. **35**, 34 (1982).
- [72] G. Aubert,
J. M. M. M. **31-34**, 811 (1983).
- [73] V. A. Borodin, V. D. Doroshev, and T. N. Tarasenko,
Phys. Met. Metall. **56**, 7 (1983).
- [74] V. A. Borodin et al.,
Sov. Phys. JETP **59**, 1312 (1984).
- [75] G. Balestrino and S. Geller,
J.M.M.M. **49**, 225 (1985).
- [76] V. Nekvasil, M. Guillot, A. Marchand, and F. Tcheou,
J. Phys. C : Solid State Phys. **18**, 3551 (1985).
- [77] M. Guillot, A. Marchand, V. Nekvasil, and F. Tchéou,
I.E.E.E. Trans. on Magn. **MAG20**, 1521 (1984).
- [78] G. Babushkin et al.,
Sov. Phys. JETP **60**, 564 (1984).
- [79] M. Elhajal,
Thèse de doctorat, Université de Grenoble, Grenoble, 2002.
- [80] W. I. Kinney,
J. Appl. Phys. **50**, 2115 (1979).
- [81] A. P. Ramirez,
Ann. Rev. Mater. Sci. **24**, 453 (1994).
- [82] P. Schiffer and A. P. Ramirez,
Commun. Condens. Matter Phys. **10**, 21 (1996).
- [83] M. F. Collins and A. Petrenko,
Can. J. Phys. **75**, 605 (1997).
- [84] O. A. Petrenko, C. Ritter, M. Yethiraj, and D. McK Paul,
Phys. Rev. Lett. **80**, 4570 (1998).
- [85] J. E. Greedan,
J. Mater. Chem. **11**, 37 (1996).
- [86] A. A. Gusev and A. S. Pakhomov,
Izu. Akad. Nauk. U.S.S.R. , Ser. Fiz. **11**, 1327 (1961).
- [87] G. Babushkin, A. K. Zvezdin, R. Z. Levitin, A. I. Popov, and V. I. Silant'ev,
Sov. Phys. JETP **53**, 1015 (1981).
- [88] V. V. Druzhinin, V. V. Shkarubskii, and N. M. Chulkov,
Sov. Phys. Solid State **25**, 1696 (1983).

- [89] A. H. Morrish,
The physical principles of magnetism,
Wiley, New York, 1965.
- [90] W. P. Wolf,
Proc. Phys. Soc. B **74**, 665 (1959).
- [91] R. L. White and J. P. Andelin, JR.,
Phys. Rev. **115**, 1435 (1959).
- [92] Y. Ayant and J. Thomas,
C. R. Acad. Sc. Paris **248**, 1955 (1959).
- [93] Y. Ayant and J. Thomas,
C. R. Acad. Sc. Paris **250**, 2688 (1960).
- [94] Y. Allain, M. Bichara, and A. Herpin,
J. Appl. Phys. **37**, 1316 (1966).
- [95] A. K. Gapeev, R. Z. Levitin, A. S. Markosyan, B. V. Mill', and T. Perakalina,
Sov. Phys. JETP **40**, 117 (1975).
- [96] V. V. Druzhinin, S. P. Zapasskii, and V. Povyshev,
Sov. Phys. Solid State **19**, 90 (1977).
- [97] V. V. Druzhinin, A. S. Ermolenko, and V. V. Shkarubskii,
Sov. Phys. Solid State **25**, 171 (1983).
- [98] A. K. Zvezdin, V. M. Matveev, A. A. Mukhin, and A. I. Popov,
Rare-Earth Ions in Magnetically Ordered Crystals,
Nauka, Moscow, 1985,
(en russe).
- [99] V. I. Silant'ev, A. I. Popov, R. Z. Levitin, and A. K. Zvezdin,
Sov. Phys. JETP **51**, 323 (1980).
- [100] J. S. Griffith,
Phys. Rev. **132**, 316 (1963).
- [101] V. Nekvasil,
Phys. Stat. Sol. (b) **94**, K41 (1979).
- [102] G. P. Espinosa,
J. Chem. Phys. **37**, 2344 (1962).
- [103] A. S. Lagutin and A. I. Popov,
JETP Lett. **54**, 87 (1991).
- [104] A. S. Lagutin,
Sov. Phys. JETP **72**, 189 (1991).
- [105] A. S. Lagutin,
Sov. Phys. JETP **75**, 138 (1992).
- [106] A. S. Lagutin,
Physica B **201**, 63 (1994).

- [107] J. Beretka,
Austral. Journ. Appl. Sci. **15**, 1 (1964).
- [108] J. Rodriguez-Carvajal and T. Roisnel,
IUCr Comm. Powder Diffract. Newsletter **20**, 35 (1998).
- [109] J. W. Nielsen and E. F. Dearborn,
J. Phys. Chem. Solids **5**, 202 (1958).
- [110] J. W. Nielsen,
J. Appl. Phys. Suppl. **31**, 51 (1960).
- [111] H. Makram, R. Krishnan, and A. J. Berteaud,
J. Phys. Rad. **23**, 581 (1962).
- [112] R. C. Linares,
J. Am. Ceram. Soc. **45**, 307 (1962).
- [113] A. G. Titova,
Fizika Tverdogo Tela **1**, 1871 (1959).
- [114] H. Makram and R. Krishnan,
J. Phys. **25**, 343 (1964).
- [115] A. Mathiot,
Thèse de doctorat d'état, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI^e, 1975.
- [116] A. Bouguerra, S. Khène, and G. Fillion,
Phys. Stat. Sol. (c) **1**, 1683 (2004).
- [117] A. Bouguerra, S. Khène, S. de Brion, G. Chouteau, and G. Fillion,
J. Phys. : Condens. Matter **17**, 241 (2005).
- [118] M. H. L. Pryce,
Proc. Phys. Soc. **A63**, 25 (1950).
- [119] A. Abragam and M. H. L. Pryce,
Proc. Phys. Soc. **A205**, 135 (1951).
- [120] G. F. Koster and H. Statz,
Phys. Rev. **113**, 445 (1959).
- [121] G. F. Koster and H. Statz,
Phys. Rev. **115**, 1568 (1959).
- [122] A. Abragam and B. Bleaney,
Electron paramagnetic resonance of transition ions,
Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [123] D. E. Dugdale,
J. Phys. : Condens. Matter **5**, 7837 (1993).
- [124] C. E. Soliverez,
J. Phys. C2 **2**, 2161 (1969).
- [125] K. W. H. Stevens,
Magneto-structural correlations in exchange coupled systems,
Reidel, Dordrecht, 1985.

- [126] R. Alben,
Phys. Rev. **186**, 522 (1969).
- [127] G. Jeschke,
Doctorat, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 1996.
- [128] J. R. Pilbrow and M. R. Lowery,
Rep. Prog. Phys. **43**, 433 (1980).
- [129] J. R. Pilbrow,
Transition ion electron paramagnetic resonance,
Clarendon, Oxford, 1990.
- [130] C. Rudowicz and S. K. Misra,
Appl. Spectr. Rev. **36**, 11 (2001).
- [131] C. Rudowicz,
Magn. Reson. Rev. **13**, 1 (1987).
- [132] C. Rudowicz and H. W. F. Sung,
Physica B **300**, 1 (2001).
- [133] C. Rudowicz, M. Chua, and M. F. Reid,
Physica B **291**, 327 (2000).
- [134] C. Rudowicz and S. B. Madhu,
Physica B **279**, 302 (2001).
- [135] C. Rudowicz and R. Bramley,
J. Chem. Phys. **83**, 5192 (1985).
- [136] P. G. de Gennes,
C. R. Acad. Sc. Paris **247**, 1836 (1958).
- [137] W. P. Wolf and J. H. Van Vleck,
Phys. Rev. **118**, 1490 (1960).
- [138] R. Balian,
From microphysics to macrophysics, volume I,
Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [139] F. Tcheou,
Thèse de doctorat, Université de Grenoble, Grenoble, 1972.
- [140] B. G. Wybourne,
Spectroscopic properties of rare earths,
Interscience, New York, 1965.
- [141] G. H. Dieke,
Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals,
Interscience, New York, 1968.
- [142] B. R. Judd,
Operator techniques in atomic spectroscopy,
McGraw-Hill, New York, 1963.
- [143] K. Rajnak and B. G. Wybourne,
J. Chem. Phys. **41**, 565 (1964).

- [144] G. Racah,
Phys. Rev. **76**, 1352 (1949).
- [145] G. Racah,
Phys. Rev. **61**, 186 (1942).
- [146] G. Racah,
Phys. Rev. **62**, 438 (1942).
- [147] G. Racah,
Phys. Rev. **63**, 367 (1943).
- [148] E. U. Condon and H. Odabaşı,
Atomic structure,
Cambridge University Press, Cambridge, 1980.
- [149] M. Klintenberg,
Rare-earth polarized absorption spectra as a structural tool,
Phd thesis, Uppsala University, Uppsala, 1997,
<http://cfi.lbl.gov:16080/klinten/thesis/thesis.ps>.
- [150] D. J. Newman and B. Ng, editors,
Crystal field handbook,
Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [151] G. K. Liu,
J. Solid State Chem. **178**, 489 (2005).
- [152] E. U. Condon and G. H. Shortley,
The Theory of Atomic Spectra,
University Press, Cambridge, 1963.
- [153] A. J. Freeman and R. E. Watson,
Phys. Rev. **127**, 2058 (1962).
- [154] H. Crosswhite and H. M. Crosswhite,
J. Opt. Soc. Am. B **1**, 246 (1984).
- [155] M. Veyssie-Counillon,
Thèse de doctorat, Université de Grenoble, Grenoble, 1966.
- [156] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite,
Appl. Opt. **2**, 675 (1963).
- [157] K. W. H. Stevens,
Proc. Phys. Soc **A65**, 209 (1952).
- [158] C. A. Morrison and R. P. Leavitt,
Spectroscopic properties of triply ionised lanthanides in transparent host
crystals,
in *Handbook on the Physics and chemistry of rare earths*, edited by K. A.
Gschneider and L. Eyring, volume 5, north-holland publishing company
edition, 1982.
- [159] J. C. Slater,
Rev. Mod. Phys. **25**, 199 (1953).

- [160] J. Mulak and Z. Gajek,
The effective crystal field potential,
Elsevier, Oxford, 2000.
- [161] K. W. H. Stevens,
Phys. Lett. C **24**, 1 (1976).
- [162] K. W. H. Stevens,
Symmetry and experiment in magnetism,
in *Proc. Int. Conf. on CEF and Structural Effects in f-Electron Systems*,
Philadelphia, 1979.
- [163] D. J. Newman,
Adv. Phys. **20**, 197 (1971).
- [164] G. E. Stedman and B. H. Butler,
J. Phys. A. : Math. Gen. **13**, 3125 (1980).
- [165] J. W. Leech and D. J. Newman,
How to use groups,
Methuen, London, 1969.
- [166] M. Sachs,
Solid state theory,
Dover publications, Inc., New York, 1974.
- [167] M. T. Hutchings,
Solid State Phys. **16**, 227 (1964).
- [168] U. Walter,
J. Phys. Chem. Solids **45**, 401 (1984).
- [169] J. P. Elliott, B. R. Judd, and W. A. Runcinam,
Pro. Roy. Soc. (London) **A240**, 509 (1957).
- [170] M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis, and J. Wooten Jr.,
The 3-j and 6-j symbols,
MIT Press, Cambridge, Mass., 1959.
- [171] C. W. Nielson and G. F. Koster,
Spectroscopic coefficients for the p^n, d^n and f^n configurations,
MIT Press, Cambridge, Mass., 1963.
- [172] M. T. Hutchings and W. P. Wolf,
J. Chem. Phys. **41**, 617 (1964).
- [173] G. F. Koster, J. . Dimmock, R. G. Wheeler, and H. Satz,
Properties of the thirty-two point groups,
MIT, Cambridge, Mass., 1963.
- [174] P. H. Butler,
Point group symmetry applications,
Plenum Press, London, 1981.
- [175] H. A. Bethe,
Ann. d. Phys. **3**, 133 (1929).

-
- [176] R. S. Mulliken,
Phys. Rev. **43**, 279 (1933).
- [177] R. S. Mulliken,
J. Chem. Phys. **3**, 375 (1935).
- [178] P. Grünberg, S. Hüfner, E. Orlich, and J. Schmitt,
Phys. Rev. **184**, 285 (1969).
- [179] E. Orlich, S. Hüfner, and P. Grünberg,
Z. Phys. **231**, 144 (1970).
- [180] L. F. Johnson, J. F. Dillon, JR., and J. P. Remeika,
Phys. Rev. B **1**, 1935 (1970).
- [181] D. G. Onn, H. Meyer, and J. P. Remeika,
Phys. Rev. **156**, 663 (1967).
- [182] R. F. Pearson and R. W. Cooper,
J. Phys. Soc. Japan **17**, 369 (1962).
- [183] E. F. Bertaut,
Acta Cryst. **A24**, 217 (1968).
- [184] L. Durivault,
Doctorat, Université Bordeaux 1, Bordeaux, 2002.
- [185] G. T. Trammell,
Phys. Rev. **92**, 1387 (1953).
- [186] J. X. Boucherle,
Thèse de doctorat, Université de Grenoble, Grenoble, 1972.
- [187] M. T. Hutchings, C. G. Windsor, and W. P. Wolf,
Phys. Rev. **148**, 444 (1966).
- [188] W. P. Wolf, M. Ball, M. T. Hutchings, M. J. M. Leask, and A. F. G. Wyatt,
J. Phys. Soc. Japan **17**, 443 (1962).
- [189] A. J. Kassman,
J. Chem. Phys. **53**, 4118 (1970).
- [190] W. H. Press,
Numerical Recipes in C : The Art of Scientific Computing,
Cambridge University Press, 1992, ISBN 0-521-43108-5.
- [191] H. Kamimura and T. Yamaguchi,
Phys. Rev. B **1**, 2902 (1970).

Annexe A

Repères locaux - définitions

Cet appendice a pour but de définir et préciser les notations des systèmes d'axes attachés à l'environnement vu par un ion de terre rare. La question des systèmes de coordonnées est de haute importance pour l'étude des ferrites grenats.

A.1 Notations

Vis-à-vis des opérations de symétrie du groupe d'espace Ia3d, les 24 ions de terre rare en sites dodécaédriques (24c) se répartissent en quatre ensembles de six éléments chacun : deux ensembles se transformant l'un dans l'autre par l'inversion et se transformant respectivement en les deux autres par la translation $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. Dans chaque ensemble, les six ions se correspondent par les autres opérations de symétrie du groupe. Nous sommes donc en présence de 6 sous-réseaux de quatre ions (équivalents) chacun. Les sites ou environnements locaux des ions de ces six sous-réseaux ne sont pas équivalents du point de vue magnétique car les orientations de leurs axes principaux sont différents. Ces sites présentent tous la symétrie D2, c'est à dire trois axes d'ordre 2 que nous appellerons $O\xi$, $O\eta$, $O\zeta$. Les positions des 24 ions de terre rare répartis en nombre égal sur les sites inéquivalents correspondants sont montrées dans le tableau A.1. Nous notons ¹ les sites C_1 C_2 C_3 et C'_1 C'_2 C'_3 . Les différents systèmes d'axes locaux qui leur sont liés sont résumés dans le tableau A.2.

¹Signalons que cette notation diffère légèrement de celle de certains auteurs [139,186] ; C_1 C_2 C_3 pour nous correspondent à leurs C'_1 C'_2 C'_3 et inversement.

Sites	Ensemble 1	Ensemble 2	Ensemble 3	Ensemble 4
C'_1	$(\frac{1}{8}, 0, \frac{1}{4})^1$	$(\frac{7}{8}, 0, \frac{3}{4})^7$	$(\frac{5}{8}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})^{13}$	$(\frac{3}{8}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})^{19}$
C_1	$(\frac{3}{8}, 0, \frac{3}{4})^4$	$(\frac{5}{8}, 0, \frac{1}{4})^{10}$	$(\frac{7}{8}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})^{16}$	$(\frac{1}{8}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})^{22}$
C'_2	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{8}, 0)^2$	$(\frac{3}{4}, \frac{7}{8}, 0)^8$	$(\frac{3}{4}, \frac{5}{8}, \frac{1}{2})^{14}$	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{8}, \frac{1}{2})^{20}$
C_2	$(\frac{3}{4}, \frac{3}{8}, 0)^5$	$(\frac{1}{4}, \frac{5}{8}, 0)^{11}$	$(\frac{1}{4}, \frac{7}{8}, \frac{1}{2})^{17}$	$(\frac{3}{4}, \frac{1}{8}, \frac{1}{2})^{23}$
C'_3	$(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})^3$	$(0, \frac{3}{4}, \frac{7}{8})^9$	$(\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{5}{8})^{15}$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{8})^{21}$
C_3	$(0, \frac{3}{4}, \frac{3}{8})^6$	$(0, \frac{1}{4}, \frac{5}{8})^{12}$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{7}{8})^{18}$	$(\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{1}{8})^{24}$

TAB. A.1 – Positions des 24 ions de terre rare en sites dodécaédrique 24c dans Ia3d. Les exposants correspondent à leurs numéros.

Axes locaux	C_1	C'_1	C_2	C'_2	C_3	C'_3	Axes de g
ξ	[100]	[100]	[010]	[010]	[001]	[001]	g_z
η	[01 $\bar{1}$]	[011]	[$\bar{1}$ 01]	[101]	[1 $\bar{1}$ 0]	[110]	g_x ou g_y
ζ	[011]	[0 $\bar{1}$ 1]	[101]	[10 $\bar{1}$]	[110]	[$\bar{1}$ 10]	g_y ou g_x

TAB. A.2 – Axes de symétrie locaux correspondant aux différents sites D_2 et axes respectifs du pseudotenseur g . Les sites apparaissent par paires. Dans chacune, il s'obtiennent l'un de l'autre par rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour de l'axe local ξ . La mesure de g_ζ pour un ion de la paire ne pouvant être distinguée de g_η pour l'autre ion (même spectre), il n'est donc pas possible, uniquement à partir de mesures de résonance simples, d'identifier ces 2 valeurs principales avec les axes appropriés du cristal. Cette ambiguïté entre Ox et Oy (colonne 8 du tableau) ne peut être levée expérimentalement que par des mesures supplémentaires, l'observation par exemple du spectre ENDOR (Electron-Nuclear DOuble Resonance) dû aux O^{2-} voisins [172, 187].

A.2 Les sites et les systèmes d'axes orthorhombiques

Nous avons adopté la convention généralement utilisée. L'axe ξ (ou l'axe "x") est pris le long de l'axe D_2 local qui est parallèle à l'axe cristallographique $\langle 001 \rangle$. Pour l'axe ζ (i.e., l'axe de quantification ou l'axe "z" local) comme Wolf [9,172,187]², nous le prenons selon l'axe, perpendiculaire à ξ , qui se confond avec le pseudoaxe d'ordre quatre du cube déformé. Pour illustrer ceci, nous avons dessiné en trois dimensions la structure du grenat. Par souci de clarté, nous nous sommes restreint à la sous structure qui nous intéresse, celle des six sites inéquivalents. Et à cet effet, nous avons fait les dessins pour les sites de l'ensemble 3 (voir tableau A.1). On peut voir sur la figure A.1 et la figure A.2, que les systèmes d'axes locaux (ainsi que les sites) se correspondent trois par trois par rotation de $\frac{2\pi}{3}$ autour de la direction $[111]$ et deux par deux par rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour de $\vec{\xi}$ porté par un des axes quaternaires du cristal. Sur les figures, on a mis en évidence les sites C_1 et C'_1 auxquels nous avons choisi de nous intéresser ; la situation étant pareille pour les deux autres paires de sites. Sur la figure A.3, la projection de la structure selon $[0\bar{1}\bar{1}]$ (ou $[011]$) montre clairement que l'axe ζ , *tel que défini plus haut*, ne peut qu'être que selon $\pm[011]$ pour le site C_1 , et selon $\pm[0\bar{1}\bar{1}]$ pour le site C'_1 . De la même manière, on montre qu'il est selon $\pm[101]$, $\pm[10\bar{1}]$, $\pm[110]$ et $\pm[\bar{1}10]$ pour les sites C_2 , C'_2 , C_3 et C'_3 respectivement. Dans notre cas, comme il est montré sur la figure A.2, les sens ont été choisis tels qu'on passe de C_1 à C'_1 par une rotation de $+\frac{\pi}{2}$ autour de $[100]$. Le tableau A.2 et la figure A.4 résument la situation pour les six sites inéquivalents. La figure A.4 montre la disposition des repères locaux par rapport au repère du cristal.

Les matrices de passage, du repère de la maille cubique vers les repères locaux des sites orthorhombiques, sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
 R(C_1) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} & R(C'_1) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \\
 R(C_2) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} & R(C'_2) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \\
 R(C_3) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} & R(C'_3) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

²Au début W. P. Wolf, avait adopté une convention différente [188]. Elle est adaptée au formalisme avec uniquement les tenseurs \mathbf{g} et \mathbf{G} (voir § 3.3).

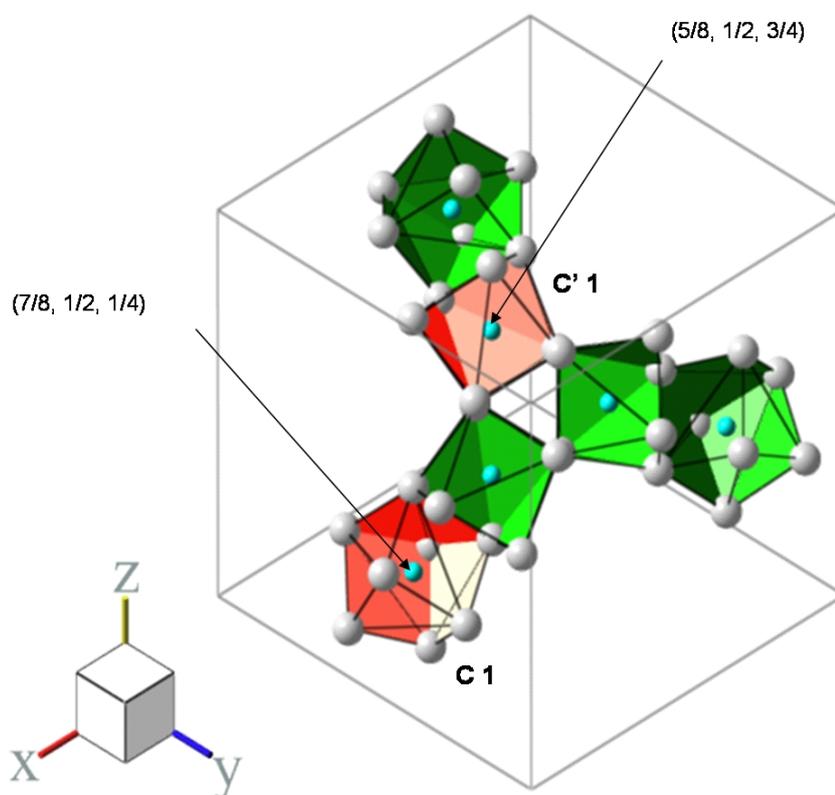


FIG. A.1 – Perspectives partielle de la structure des six sites inéquivalents, projetée selon $[111]$. Les ions de terre rare sont aux centres des dodécaèdres formés par leurs huit proches voisins O^{2-} . Nous considérons les 6 ions de l'ensemble 3 (voir tableau A.1)

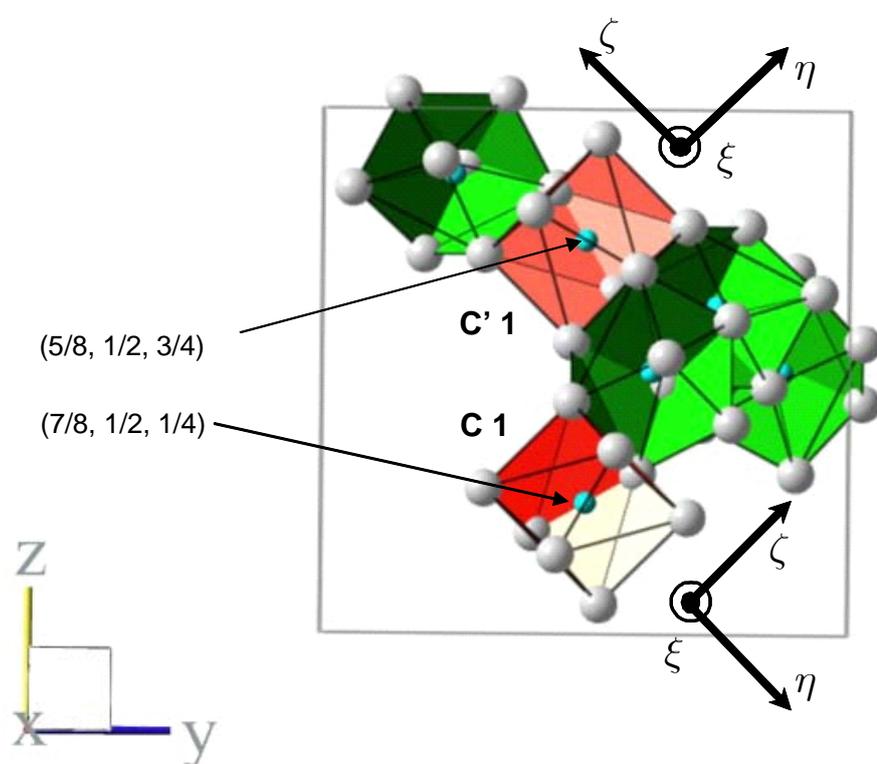


FIG. A.2 – Perspective partielle de la structure des six sites inéquivalents, projetée selon $[100]$.

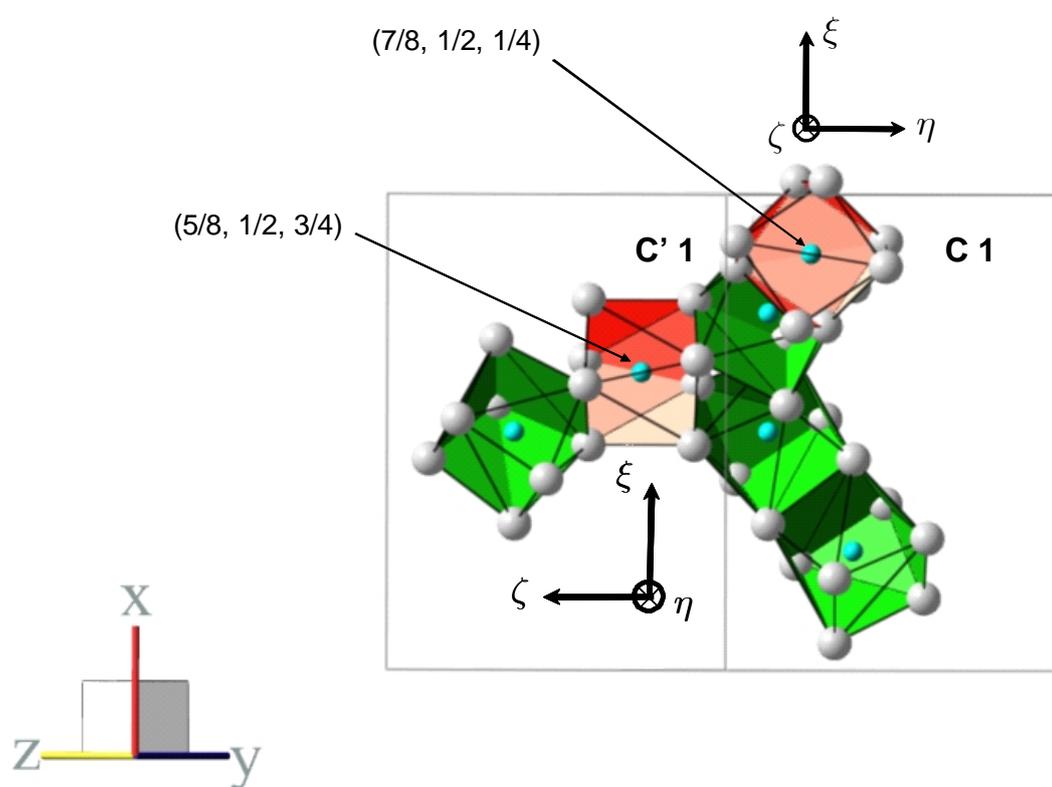


FIG. A.3 – Perspective partielle de la structure des six sites inéquivalents, projetée selon la direction $[0\bar{1}\bar{1}]$.

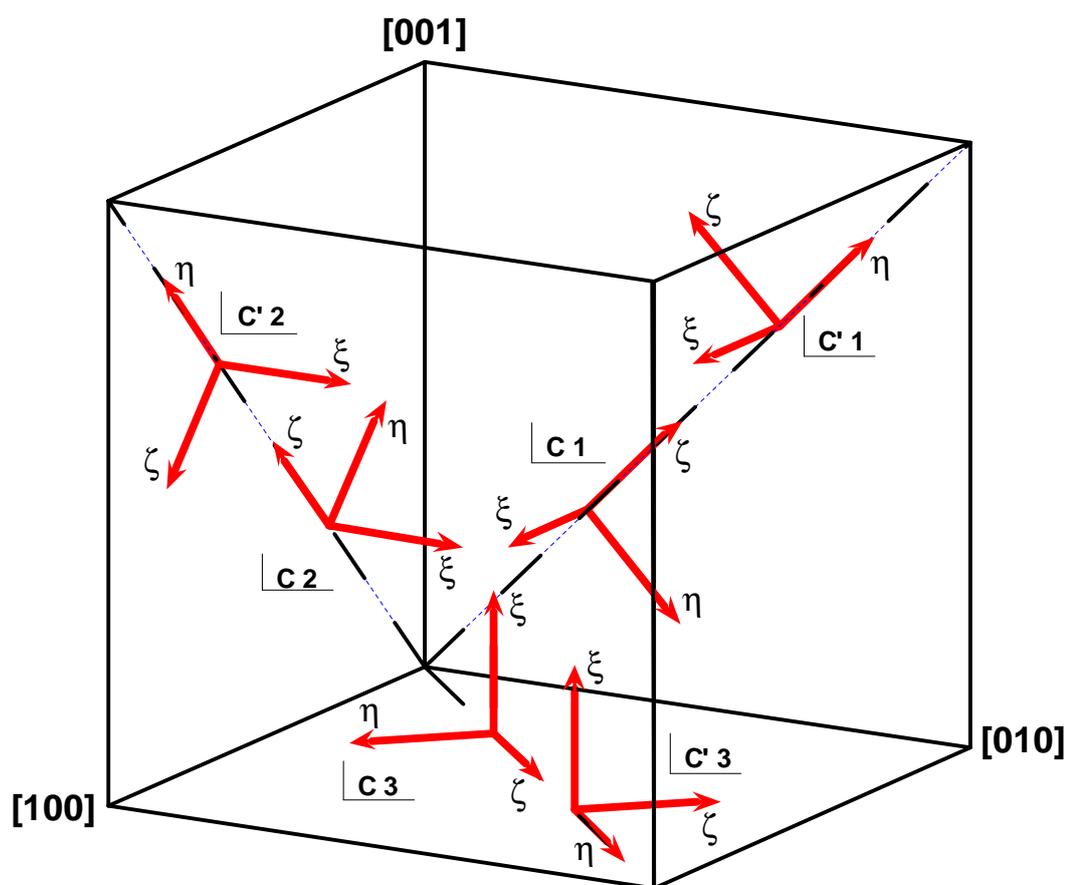


FIG. A.4 – Les systèmes de coordonnées orthorhombiques locaux par rapport aux axes du cristal.

Annexe B

Eléments de matrice des opérateurs tensoriels

B.1 Théorème de Wigner-Eckart

Dans une représentation $\{|\alpha JM_J\rangle\}$, l'élément de matrice d'une composante standard (ou sphérique) d'un opérateur tensoriel irréductible est proportionnel à un coefficient de Clebsch-Gordan :

$$\langle \alpha JM_J | T_q^{(k)} | \alpha' J' M'_J \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M'_J \end{pmatrix} \langle \alpha J || T^{(k)} || \alpha' J' \rangle \quad (\text{B.1})$$

Dans cette équation, le coefficient $\langle \alpha J || T^{(k)} || \alpha' J' \rangle$, appelée élément de matrice réduit ¹, est indépendant de M_J , M'_J et q . Comme l'indique la notation, il dépend de α, α', J, J' et de l'opérateur tensoriel $T^{(k)}$. La relation entre les coefficients de Clebsch-Gordan et les symboles 3-j est la suivante :

$$\langle \alpha, j_1, j_2, ; m_1, m_2 | J, M_J \rangle = (-1)^{j_1-j_2+M_J} \sqrt{2J+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M_J \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

Les coefficients de Clebsch-Gordan sont réels, *i.e.*, $\langle \alpha, j_1, j_2, ; m_1, m_2 | J, M_J \rangle = \langle J, M_J | \alpha, j_1, j_2, ; m_1, m_2 \rangle$, et ont entre eux plusieurs relations de symétrie. On utilise plutôt les symboles 3-j car les symétries y sont transparentes. Pour terminer ce petit rappel, mentionnons une relation d'orthogonalité des symboles 3-j :

$$\sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j'_3 \\ m_1 & m_2 & m'_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2j_3+1} \delta_{j'_3 j_3} \delta_{m'_3 m_3} \quad (\text{B.3})$$

Elle nous servira dans le paragraphe suivant.

¹Signalons que le calcul de l'élément de matrice *réduit* n'est pas direct. On doit d'abord connaître un des éléments de matrice à partir duquel on génère les éléments de matrice *réduits*. On utilise enfin ces éléments de matrice *réduits* pour calculer les autres éléments de matrice.

B.2 Elément de matrice réduit. Normalisation

En théorie de champ cristallin, on est amené à calculer l'élément de matrice à un électron de Y_q^k , entre deux états de moment cinétique orbital i.e., $\langle l_1 m_1 | Y_q^k | l_2 m_2 \rangle$. Cette élément de matrice est en fait l'intégrale de trois harmoniques sphériques. L'application du théorème de Wigner-Eckart donne :

$$\begin{aligned} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{l_1}^{m_1*}(\theta, \phi) Y_q^k(\theta, \phi) Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \phi) = \\ = \langle l_1 m_1 | Y_q^k | l_2 m_2 \rangle = (-1)^{l_1 - m_1} \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ -m_1 & q & m_2 \end{pmatrix} \langle l_1 \| Y^k \| l_2 \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Pour calculer l'élément de matrice réduit $\langle l_1 \| Y^k \| l_2 \rangle$, on compose les deux harmoniques sphériques $Y_q^k(\Omega)$ et $Y_{l_2}^{m_2}(\Omega)$ où nous avons noté θ et ϕ par Ω . Nous appellerons $Y_{l_1}^{m_1}(\Omega)$ l'harmonique sphérique résultante. En effet :

$$Y_q^k(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) = \sum_{l_1} (-1)^{l_1 - m_1} \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ -m_1 & q & m_2 \end{pmatrix} \langle l_1 \| Y^k \| l_2 \rangle Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) \quad (\text{B.5})$$

La relation B.3 nous permet d'inverser B.5, on a :

$$\sum_{m_2 q} \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ -m_1 & q & m_2 \end{pmatrix} Y_q^k(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) = \frac{(-1)^{l_1 - m_1}}{2l_1 + 1} \langle l_1 \| Y^k \| l_2 \rangle Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) \quad (\text{B.6})$$

En évaluant les deux membres de cette équation pour $\theta = 0$, on obtient finalement ² :

$$\langle l_1 \| Y^k \| l_2 \rangle = (-1)^{l_1} \left[\frac{(2l_1 + 1)(2k + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

Si $l_1 = l_2 = l$, cette élément de matrice réduit vaut :

$$\langle l \| Y^k \| l \rangle = (-1)^l (2l + 1) \left[\frac{(2k + 1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

La normalisation de ces éléments de matrice *réduits* détermine celle des opérateurs tensoriels de l'hamiltonien de champ cristallin. Les éléments de matrice *réduits* pour plusieurs électrons en découlent. Si on norme les harmoniques sphériques comme l'a fait Wybourne [140] (voir 4.1.4), viz, $c_q^{(k)}(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^{(q)}(\theta_i, \phi_i)$, alors l'élément de matrice *réduit* correspondant devient :

$$\langle l \| c^k \| l \rangle = (-1)^l (2l + 1) \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.9})$$

²Rappelons qu'aux pôles $\theta = 0$ et $\theta = \pi$, les seules harmoniques sphériques non nulles doivent avoir $m = 0$ et valent respectivement : $Y_l^m(0, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \delta_{m0}$ et $Y_l^m(\pi, \phi) = (-1)^l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \delta_{m0}$.

De la même manière que dans l'équation 4.10, on définit l'opérateur tensoriel polyélectronique unitaire de rang k par :

$$U_q^{(k)} = \sum_i u_q^{(k)}(i) \quad (\text{B.10})$$

où $u^{(k)}$ est l'opérateur tensoriel monoélectronique unitaire dont l'élément de matrice réduit est égale à l'unité :

$$\langle l || u^k || l \rangle = 1 \quad (\text{B.11})$$

En utilisant les notions d'*états parents* et de *coefficients de parenté fractionnée* (coefficients of fractional-parentage ou cfp) utilisés par Racah [147], on peut montrer que :

$$\langle \alpha SL || C^k || \alpha' SL' \rangle = \langle l || c^k || l \rangle \langle \alpha SL || U^k || \alpha' SL' \rangle \quad (\text{B.12})$$

relation qui a permis d'écrire l'égalité 4.13.

Annexe C

Conventions pour les paramètres de champ cristallin

Il est possible d'obtenir les formes paramétriques de l'hamiltonien de champ cristallin de plusieurs façons différentes, se distinguant les unes des autres par la normalisation adoptée pour les opérateurs tensoriels ou leurs combinaisons [160]. Le résultat final (i.e., valeurs des niveaux d'énergie) ne dépend pas de cette normalisation, mais en revanche, les valeurs des paramètres de champ cristallin en dépendent. Globalement ces paramétrisations se divisent en deux catégories ; d'un côté celles reliées aux harmoniques sphériques, auxquelles appartient *la méthode des opérateurs tensoriels de Wybourne* [140], et de l'autre celles reliées aux harmoniques tessérales (ou "tesseral harmonics"), auxquelles appartient *la méthode des opérateurs équivalents de Stevens* [157]. Le tableau C.1 donne les facteurs de conversion entre la normalisation de Wybourne (paramètres B_q^k), et la normalisation de Stevens (paramètres usuels $A_{kq} \langle r^k \rangle$). La normalisation de Stevens, contrairement à celle de Wybourne, dépend de q .

k	q	$\frac{(A_{kq}\langle r^k \rangle)}{B_q^k}$
2	0	$\frac{1}{2}$
2	1	$-\sqrt{6}$
2	2	$\frac{1}{2}\sqrt{6}$
4	0	$\frac{1}{8}$
4	1	$-\frac{1}{2}\sqrt{5}$
4	2	$\frac{1}{4}\sqrt{10}$
4	3	$-\frac{1}{2}\sqrt{35}$
4	4	$\frac{1}{8}\sqrt{70}$
6	0	$\frac{1}{16}$
6	1	$-\frac{1}{8}\sqrt{42}$
6	2	$\frac{1}{16}\sqrt{105}$
6	3	$-\frac{1}{8}\sqrt{105}$
6	4	$\frac{3}{16}\sqrt{14}$
6	5	$-\frac{3}{8}\sqrt{77}$
6	6	$\frac{1}{16}\sqrt{231}$

TAB. C.1 – Relation entre les paramètres de Wybourne [140], B_q^k , et de Stevens [157], $A_{kq}\langle r^k \rangle$. Les intensités relatives des paramètres B_q^k donnent une meilleure indication sur leur contributions à l’amplitude de la décomposition, que les paramètres $A_{kq}\langle r^k \rangle$. Kassman [189] corrigea les valeurs des rapports pour $q = 2$ et $q = 4$ dans le tableau donné par Wybourne [140]. De même, dans le tableau de conversion fourni par Dieke [141], le signe pour $q = 3$ est faux [163]. (Tableau d’après Newman [150].)

Annexe D

Programmes de calcul utilisés

– Un programme que nous avons écrit sous Scilab [1], permettant de faire à la fois le calcul selon l’hamiltonien de spin fictif et le calcul de champ cristallin avec la méthode générale de Racah. Nous l’avons spécialement développé pour l’énergie libre des terres rares dans les grenats, et dans lequel nous allons incorporer progressivement toutes les fonctionnalités des autres programmes. Pour la recherche de minimums, nous avons tiré profit de l’outil d’optimisation de Scilab. Il s’agit d’une puissante routine d’optimisation statique sans contrainte de fonction différentiable, qui permet d’utiliser au choix, l’algorithme de quasi-Newton ¹ ou du gradient conjugué. Nous avons opté pour l’algorithme de quasi-Newton. Nous n’avons pas fourni d’expression du gradient ; il a été évalué numériquement par la méthode des différences finies. Pour la partie champ cristallin, nous avons testé le programme en confrontant ses sorties avec celles des programmes suivants :

1. Un programme en fortran basé sur le programme de François Tchéou (1970) en FORTRAN IV double précision, amélioré au fil des années (FORTRAN 77) et souvent utilisé depuis sur des stations VAX par les chercheurs du LLN et du DRFMC du CEA-Grenoble. Ce programme calcule non seulement les niveaux d’énergie en présence d’un champ extérieur et d’un champ moléculaire, mais aussi les fonctions d’onde et les moments associés ainsi que les probabilités de transition en utilisant la méthode des opérateurs de Stevens appliquée au seul multiplet fondamental.
2. Un programme écrit de façon indépendante par Rafik Ballou (LLN, Grenoble) sous Mathematica[®], générant directement les opérateurs de Stevens à partir de leurs expressions formelles, nous a permis de

¹Plus précisément, il est basé sur la méthode **BFGS** où l’approximation définie positive du hessien est obtenue à chaque itération à partir de l’expression proposée par **B**royden, **F**letcher, **G**oldfarb et **S**hanno [190].

vérifier la concordance des résultats avec le programme précédent. Cette vérification a été motivée par le fait que les niveaux d'énergie calculés à partir des coefficients de champ cristallin publiés par Kamimura et Yamaguchi [191] n'étaient pas identiques à ceux que ces auteurs prétendent avoir calculés par la méthode de Stevens avec ces mêmes coefficients. Nous avons pu en conclure que les niveaux publiés par ces auteurs ne peuvent pas être reproduits simplement à partir de leurs coefficients, confirmant ainsi la remarque de V. Nekvasil dans la référence [101]

3. Le programme DIAGJS ou REHXHAM adapté
 4. Le programme en QBASIC de Neuman [150]
- Le programme d'affinement DAFIJSGEN modifié pour pouvoir travailler sur la somme de deux spectres de neutrons inélastiques, correspondant aux deux sites inéquivalents des TR selon la direction spontanée $\langle 111 \rangle$ de l'axe de la structure. Il permet d'affiner les paramètres de champ cristallin à partir de diverses données expérimentales par une méthode de moindres carrés. Programme de F. Givord et J.-X. Boucherle (CEA-Grenoble). Ce programme fait la somme des 2 sites pour faire l'ajustement, un peu comme fait Fullprof avec plusieurs phases. Il est adapté pour l'holmium après correction de certains bugs, permettant de travailler sur plusieurs multiplets, dans notre cas 2 multiplets, soit $17+15=32$ niveaux et plus de 4000 lignes de code FORTRAN.