



**HAL**  
open science

# Transitions de phases induites par un champ magnétique dans les substances ferrimagnétiques. Application aux ferrites grenats de terres rares

Gérard Hug

## ► To cite this version:

Gérard Hug. Transitions de phases induites par un champ magnétique dans les substances ferrimagnétiques. Application aux ferrites grenats de terres rares. Physique [physics]. Université scientifique et médicale de Grenoble, 1972. Français. NNT: . tel-03806110

**HAL Id: tel-03806110**

**<https://theses.hal.science/tel-03806110>**

Submitted on 7 Oct 2022

**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.

T0065  
1972 IDS

1972.1  
(043)D.E

# THESES

présentées à

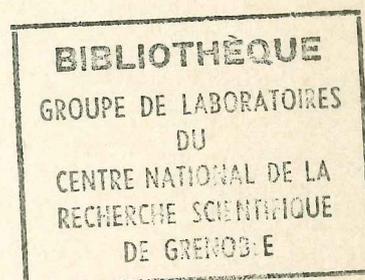
L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE  
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de

*DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES*

par

**Gérard HUG**



1<sup>re</sup> THESE

## TRANSITIONS DE PHASES INDUITES PAR UN CHAMP MAGNETIQUE DANS LES SUBSTANCES FERRIMAGNETIQUES APPLICATION AUX FERRITES GRENATS DE TERRES RARES

2<sup>e</sup> THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 23 mars 1972 devant la Commission d'Examen

MM. L. NÉEL

*Président*

J. FERON  
A. HERPIN  
R. PAUTHENET  
J. PLATEAU

} *Examineurs*

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Magnétisme de Grenoble.

J'exprime ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur Néel, Membre de l'Institut, Prix Nobel, Directeur du Laboratoire pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude, et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury de thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur Pauthenet, Directeur du Service National des Champs Intenses, qui m'a accueilli au Laboratoire et m'a proposé le sujet de cette étude.

Je remercie Monsieur le Professeur Herpin, Président de l'Université Paris VI, pour l'attitude toujours accueillante qu'il a eue à mon égard.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur Plateau, Directeur des Projets du Centre de Recherches Péchiney, en acceptant d'être membre de ce jury.

Cette étude a pu être faite grâce au travail mené en équipe avec Messieurs Féron et Fillion, dans une atmosphère de franche et amicale collaboration ; qu'ils en soient ici très sincèrement remerciés.

Je remercie avec une même pensée amicale tous mes camarades du Laboratoire, chercheurs et techniciens, qui ont contribué à la réussite de ce travail, en particulier Madame Roudaut de l'équipe "Calculs" et Monsieur Raphel de l'équipe "Champs forts".

Monsieur Geoffray a bien voulu se charger de la partie graphique de ce travail ; Mademoiselle Menéroud a assumé avec gentillesse et compétence la tâche de dactylographier ce Mémoire ; qu'ils soient assurés ici de toute ma reconnaissance.

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

Dans une substance magnétique, l'ordre des moments est principalement défini par l'échange et l'anisotropie. Cependant un champ magnétique comparable aux champs d'échange et d'anisotropie peut modifier cet ordre.

Si nous prenons le cas des substances antiferromagnétiques et ferrimagnétiques, les interactions d'échange tendent à aligner antiparallèlement les moments des sous-réseaux, alors qu'un champ magnétique tend au contraire à aligner ces moments parallèlement à lui-même. Il existe donc dans le plan (H, T) une région à l'intérieur de laquelle la configuration des moments est oblique. Dans les antiferromagnétiques, ce phénomène est bien connu expérimentalement et il a été étudié de manière approfondie par Néel. Par contre, dans les ferrimagnétiques, il n'a été mis en évidence que récemment et une étude théorique complète s'avère plus compliquée. En effet, d'une part les ions magnétiques sont répartis sur plusieurs sites cristallographiques, d'autre part, les environnements de ces sites sont différents. Il en résulte que l'aimantation et l'énergie d'anisotropie diffèrent d'un sous-réseau à l'autre.

Quelques auteurs, parmi lesquels Gusev, Perthel et plus récemment Clark et Callen, se sont intéressés aux configurations obliques induites par un champ dans les ferrimagnétiques. Tous ces auteurs ont étudié le problème soit au zéro absolu, soit en absence d'anisotropie. Les premières mises en évidence expérimentales datent de l'année 1968.

Callen et son groupe se sont essentiellement intéressés au ferrite grenat d'ytterbium. Ils ont étudié le phénomène à la température de l'hélium liquide et en champ continu à l'aide de diverses techniques expérimentales : mesures d'aimantation, spectroscopie infra-rouge. Le groupe de Belov a étudié, au-dessus de l'azote liquide, différents autres grenats en champs pulsés (aimantation, magnétostriction, effet Faraday).

Nous nous proposons d'étudier théoriquement et expérimentalement de manière plus approfondie les structures obliques induites dans les ferrites grenats de terres rares, les transi-

tions entre les phases colinéaire et oblique ainsi que les anomalies associées. Pour cette étude, les ferrites grenats de terres rares de formule  $T_3Fe_5O_{12}$  constituent un très bon système. Les ions fer sont tous situés dans un état S ; il nous est donc possible de négliger leur énergie d'anisotropie magnétocristalline par rapport à celle des ions terres rares. En outre dans ces grenats, il existe une très forte interaction d'échange entre les ions fer des sites a et d ; elle correspond à un champ de plusieurs millions d'Oersteds, ce qui permet très souvent de négliger la variation de leurs moments en fonction de la température et du champ. L'interaction d'échange entre les ions fer et les ions terres rares est beaucoup plus faible : elle est de l'ordre de 100 000 à 300 000 Oe. Sa valeur est donc tout à fait comparable aux champs magnétiques disponibles dans le laboratoire.

Dans le premier chapitre, nous étudions et décrivons la réalisation d'une bobine capable de produire un champ magnétique continu de 150 000 Oe et le montage expérimental pour la mesure des aimantations dans cette bobine.

Dans les chapitres suivants, nous étudions dans le détail trois composés caractéristiques de la série des ferrites grenats de terres rares : les ferrites grenats de gadolinium, d'holmium et d'ytterbium.

Dans le ferrite grenat de gadolinium, nous négligeons complètement l'anisotropie, mais nous tenons compte des interactions d'échange entre les trois sous-réseaux magnétiques.

Dans le ferrite grenat d'holmium, nous ne pouvons plus négliger l'énergie d'anisotropie magnétocristalline des ions terres rares. Mise sous une forme phénoménologique, nous montrons que l'anisotropie a une grande influence sur la forme du diagramme de phase (H, T) au voisinage du point de compensation.

Dans le ferrite grenat d'ytterbium, nous tenons compte d'une part de l'anisotropie magnétocristalline et de l'anisotropie de l'échange, d'autre part de l'inéquivalence des différents sites de terres rares. Nous étudions alors dans le détail les différentes configurations de moments du plan (H, T). En outre, nous analysons la diversité de formes des anomalies associées aux transitions, en modifiant légèrement les paramètres microscopiques qui définissent l'anisotropie et l'échange.

CHAPITRE I

APPAREILLAGE EXPERIMENTAL

Une bobine de Bitter est constituée d'un empilement hélicoïdal de disques de cuivre de faible épaisseur percés de trous pour assurer un refroidissement axial. Les disques sont fendus suivant un rayon et isolés sur une face à l'exception d'un secteur par lequel est assuré le contact électrique avec la face non isolée du disque voisin.

Fournier<sup>(2)</sup> a montré que le champ magnétique créé par une bobine percée de trous de refroidissement était identique à celui qui est créé par une bobine de mêmes dimensions sans trou, dans laquelle passe la même intensité.

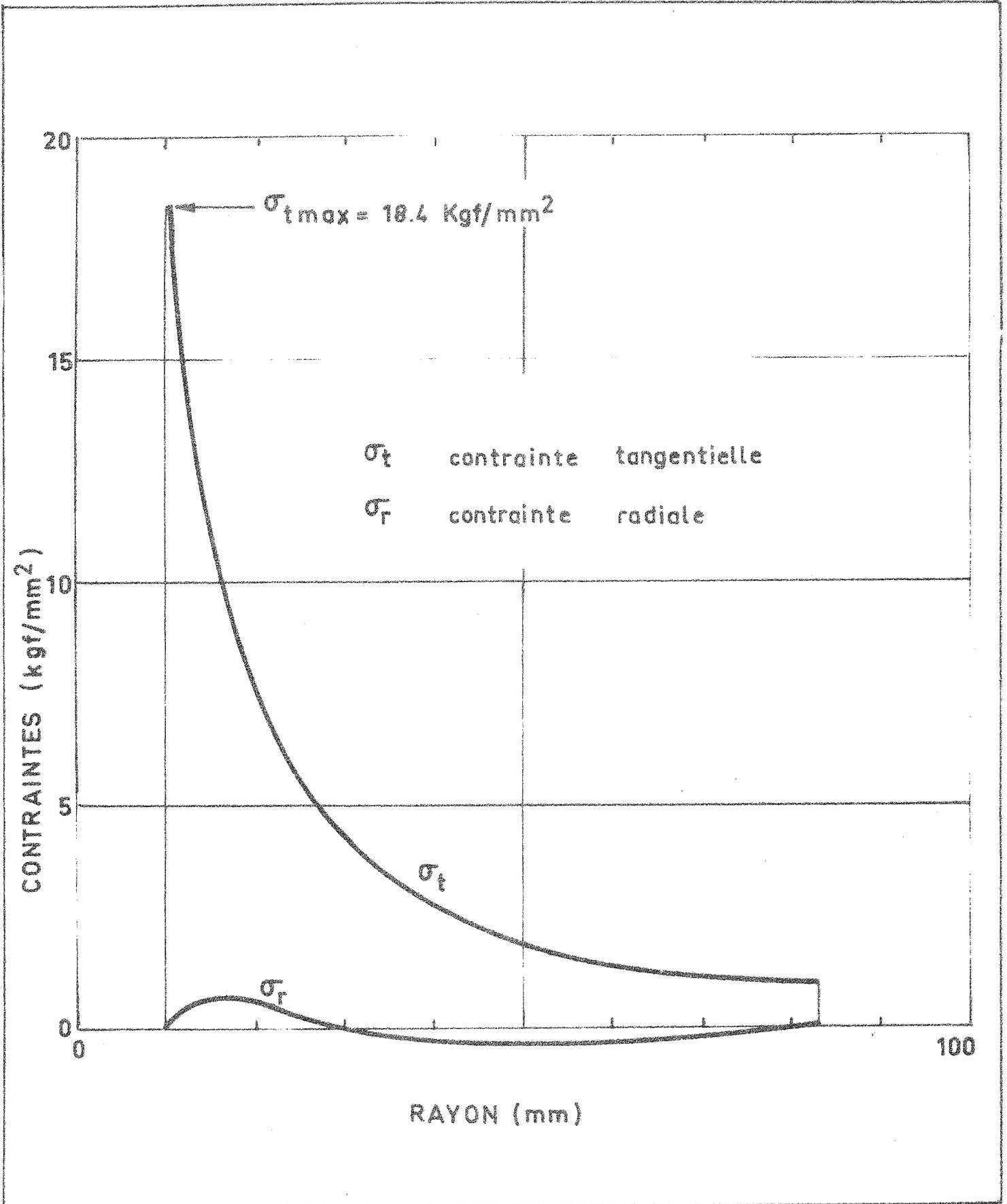
On peut alors dissocier le problème du champ magnétique du problème thermique. Le champ magnétique est proportionnel au produit des Ampères-tours NI par un facteur géométrique. Vu les performances limitées de la génératrice, on ne peut pas dépasser une intensité de 5 200 A, ni une tension de 360 V. Pour l'intensité maximale la résistance en fonctionnement de la bobine, compte-tenu de l'échauffement, ne doit pas dépasser 69,2 mΩ.

Pour des raisons de sécurité (modification du régime de refroidissement et apparition du burn-out) et des raisons technologiques (tenue mécanique du conducteur et de l'isolant) la température maximale du conducteur doit être inférieure à 115°C. Pour satisfaire cette condition il convient d'uniformiser les températures locales à l'intérieur de chacun des disques et les températures moyennes des différents disques ; la solution la plus simple consiste à utiliser une répartition de trous telle que chacun d'eux évacue le même flux de chaleur  $\psi$ . Celui-ci dépend de la surface d'échange et de la puissance dissipée dans le volume considéré. Pour la bobine réalisée, ce flux est égal à 1 400 W/cm<sup>2</sup>, ce qui est considérable. L'écart entre la température du fluide réfrigérant  $T_f$  et celle de la paroi  $T_p$  est le plus important des différents gradients intervenant dans la bobine ; il est pratiquement fixé par l'échangeur de température existant et la température supérieure admissible dans la bobine ( $T_f \sim 35^\circ\text{C}$  ;  $T_p \sim 105^\circ\text{C}$  ;  $T_p - T_f \sim 70^\circ\text{C}$ ). Il convient d'accéder à un coefficient d'échange thermique  $h = \frac{\psi}{T_p - T_f}$  de l'ordre de 20 W/cm<sup>2</sup>/°C.

La formule de Colburn valable pour des canaux lisses fournit des valeurs très pessimistes du coefficient d'échange avec les conditions de flux, de vitesse de circulation d'eau et de diamètre des canaux rencontrées dans le refroidissement d'une bobine de Bitter aussi poussée. En particulier la rugosité des canaux améliore de 50 pour cent la valeur de  $h$ . A partir de résultats expérimentaux, Fournier a établi de nouvelles lois pour calculer un coefficient d'échange, mieux appropriées à ce type de refroidissement. Dans notre cas, la vitesse de l'eau dans les canaux doit être de 30 m/s pour un débit de  $80 \text{ m}^3/\text{h}$ , ce qui conduit à une perte de charge de  $24 \text{ kgf/cm}^2$  aux bornes de la bobine. Pour réaliser ces conditions, il a fallu installer un nouveau circuit "haute pression" pour le refroidissement. Il comprend une pompe de 180 cv ( $90 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $30 \text{ kgf/cm}^2$ ), une tuyauterie inoxydable de 150 mm de diamètre et les vannes correspondantes.

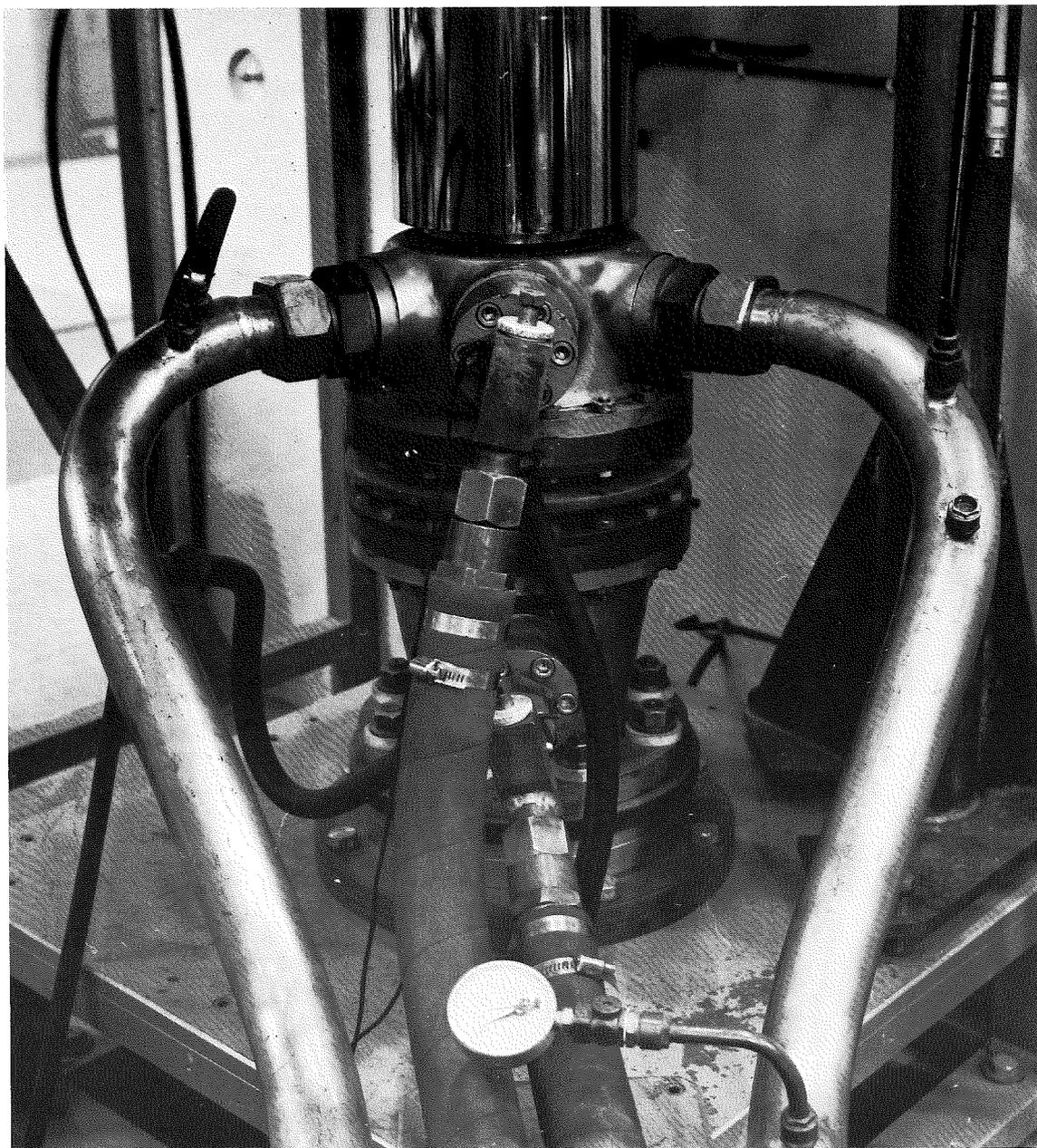
Les bobines de Bitter, du fait de leur empilement hélicoïdal, possèdent une tenue mécanique relativement favorable ; ceci est un point très important vu les efforts électrodynamiques considérables qui prennent naissance à des champs continus aussi élevés. Les contraintes au centre de la bobine sont voisines de la limite élastique du cuivre dur. Grâce à un programme de M. Rub, nous avons évalué les contraintes tangentielles et radiales dans le disque central (figure 1). La contrainte tangentielle maximale vaut  $18,4 \text{ kgf/cm}^2$  ; cette valeur est à comparer à la limite élastique du cuivre qui est de  $22 \text{ kgf/cm}^2$ . Dans notre calcul, nous n'avons pas tenu compte de la présence des trous qui certainement augmente les contraintes. En fait, les essais ont prouvé que les contraintes électrodynamiques ne constituaient pas le problème le plus important.

La bobine réalisée (figure 2) comporte 240 disques de 166 mm de diamètre extérieur, de 0,25 mm d'épaisseur, percés de 570 trous. Quinze tiges en permaglass assurent le centrage des disques. L'ensemble est serré entre deux plateaux en bronze au béryllium non magnétique qui ont nécessité un usinage particulièrement soigné. La paroi intérieure de la bobine constitue la paroi extérieure du cryostat.



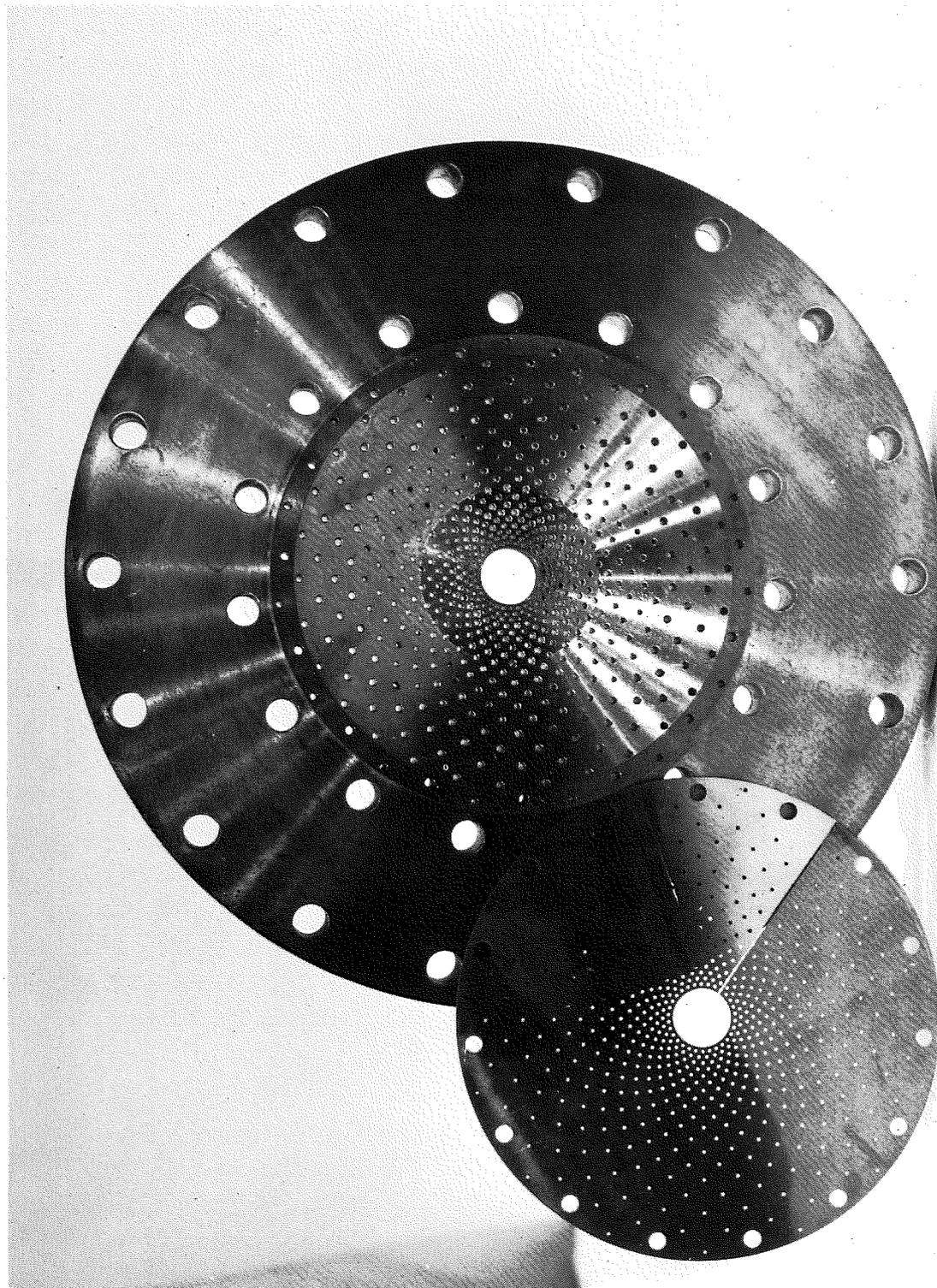
Contraintes dans les disques de cuivre de la bobine

Figure 2A



Vue d'ensemble de la bobine de Bitter de 150 kOe

Figure 2B



Disque et plateau de la bobine

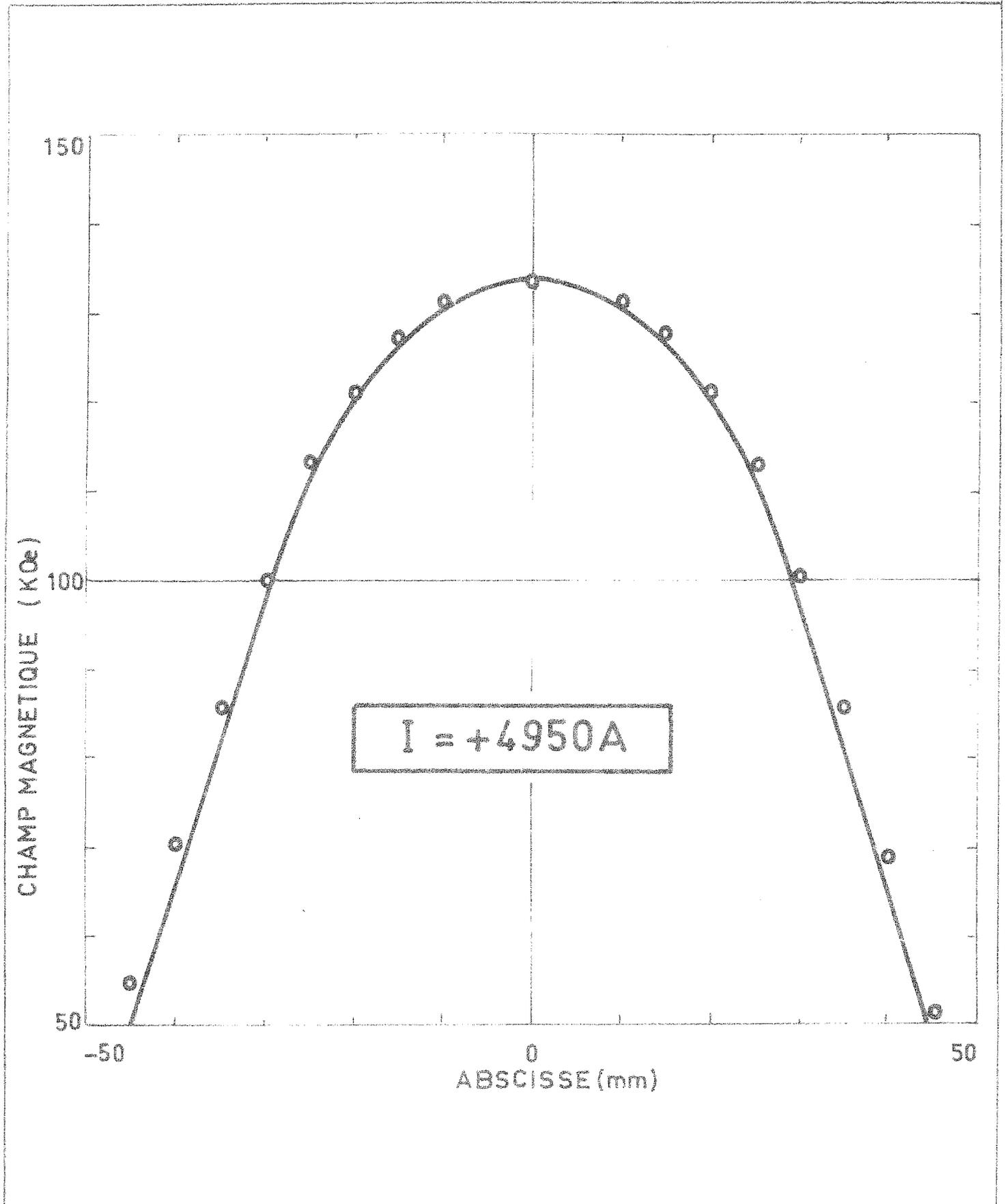
Initialement le secteur de contact était de 24 degrés : des mesures de résistance lors du serrage ont montré que la résistance du contact présentait alors des valeurs prohibitives (30 % de la résistance totale de la bobine), ce qui a conduit à doubler la surface du secteur.

L'étalonnage en champ s'effectue à l'aide de la mesure de la variation de flux dans un petit enroulement lors de son déplacement du centre de la bobine où le champ est maximum, à une région où le champ est nul. Cette variation de flux est mesurée à l'aide d'un intégrateur numérique ; la surface du petit enroulement est déterminée de façon similaire dans un champ de référence connu par résonance magnétique nucléaire. Pour un courant maximal de 5 200 A et une tension de 360 V (1,87 MW), nous avons mesuré un champ de 140 kOe. Nous avons vérifié que la correspondance entre le courant inducteur et le champ induit est linéaire ; le rapport  $B/I$  vaut 27,0 Oe/A. Sur la figure 3, nous reproduisons la carte de champ.

La durée de vie de la bobine semble être liée au nombre de montées au champ maximum ; elle est de l'ordre d'une cinquantaine de montées. En effet, le problème des contraintes électrodynamiques et des échanges thermiques ne devient critique que pour des conditions de fonctionnement voisines du champ maximum. La "mort" de ces bobines est soit lente par la mise en court-circuit progressive des différents disques, soit brutale et spectaculaire par la destruction de la bobine et de la chambre de mesure (figure 4). Le prototype avait été construit par la Société Alsthom et les suivantes ont été réalisées au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal.

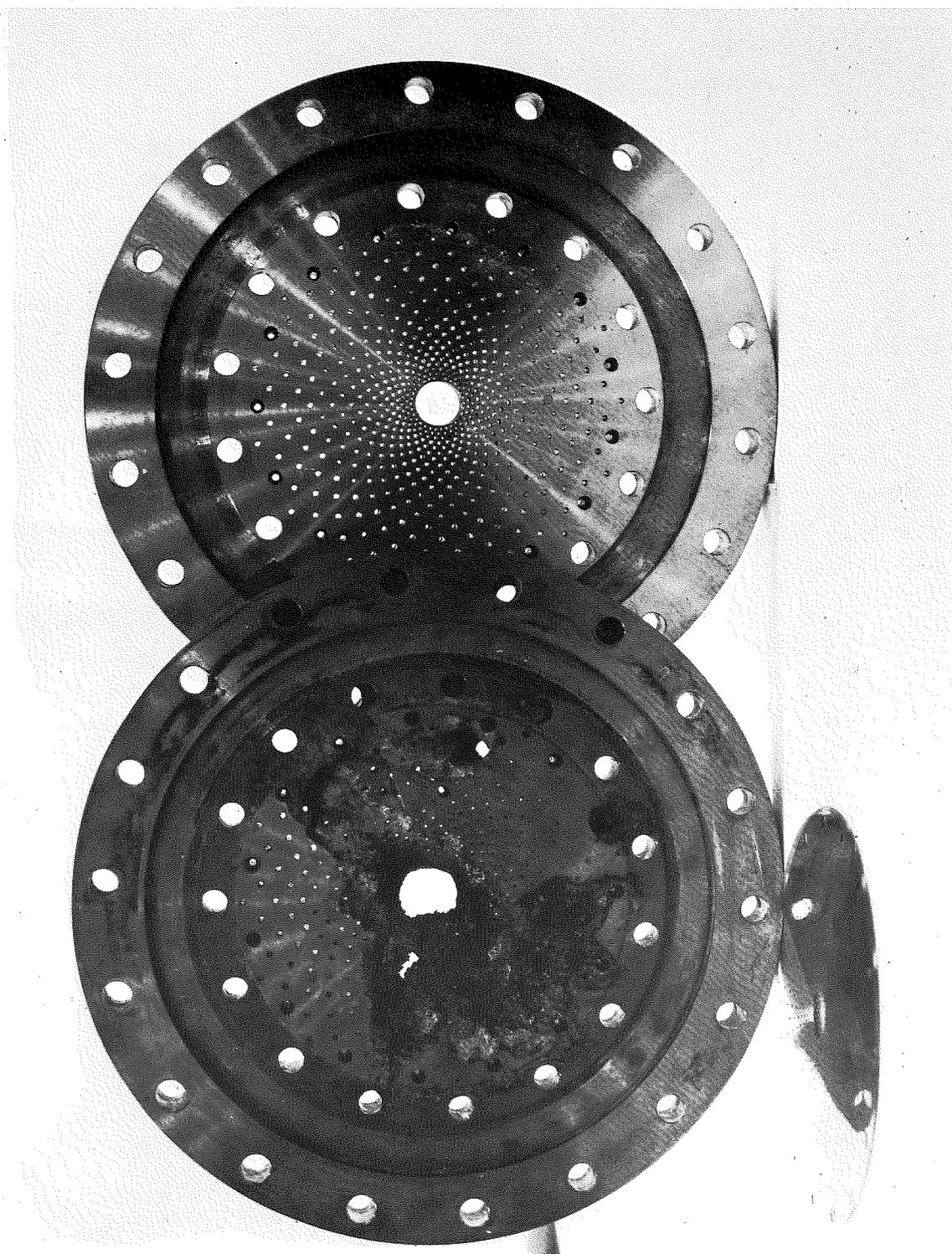
## II - MESURE DE L'AIMANTATION. MESURE ET REGULATION DE TEMPERATURE

Nous utilisons la méthode d'extraction proposée en 1905 par P. Weiss<sup>(3)</sup> : l'échantillon, soumis à un champ magnétique constant, est placé entre deux bobines de détection connectées en série-opposition ; la variation de flux ainsi engendrée est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Cependant, les possibilités de l'appareillage sont limitées par le bruit de fond



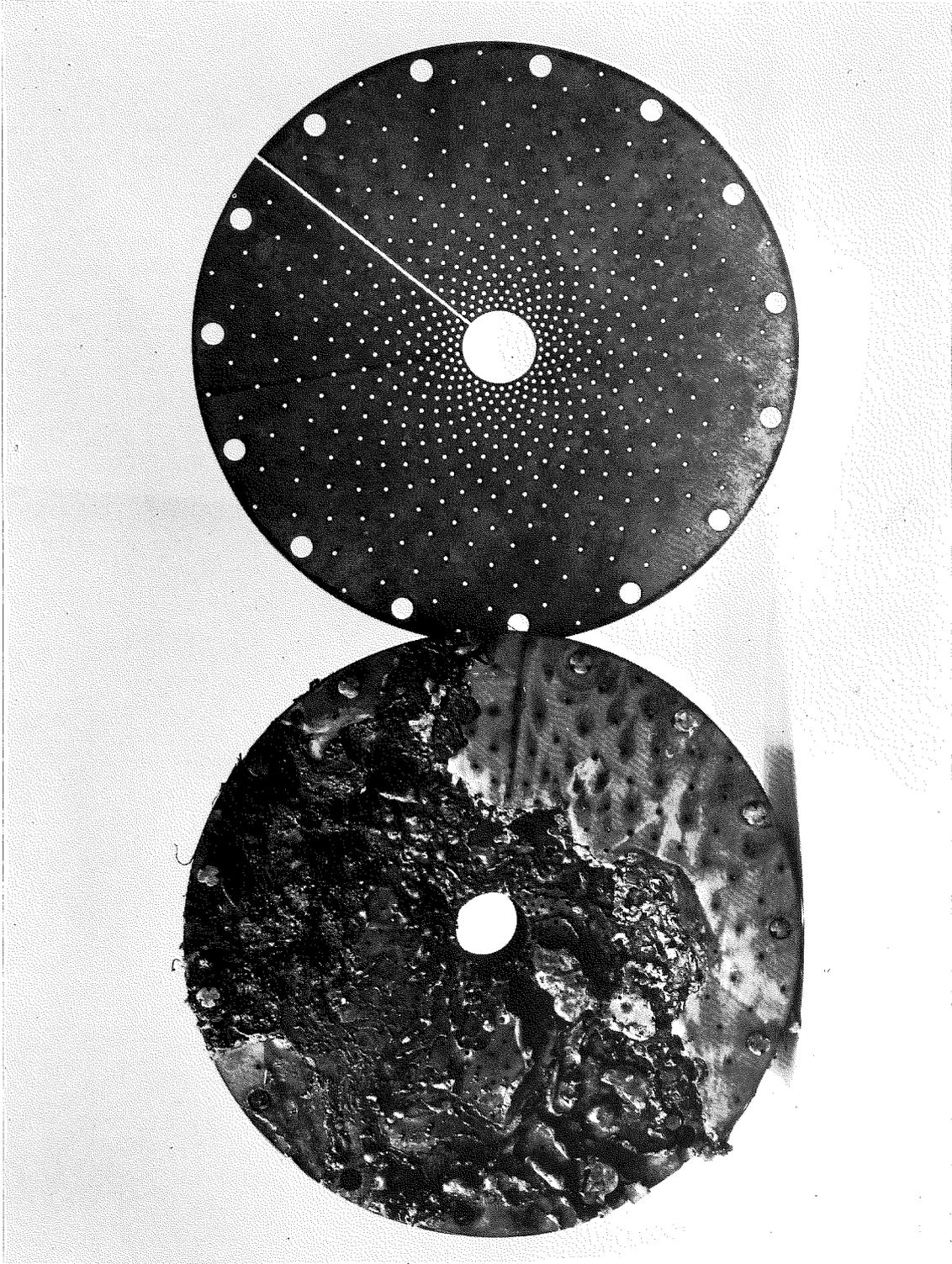
Carte de champ de la bobine de Bitter : ——— courbe théorique  
 o o o points expérimentaux

Figure 4A



Plateaux de la bobine

Figure 4B



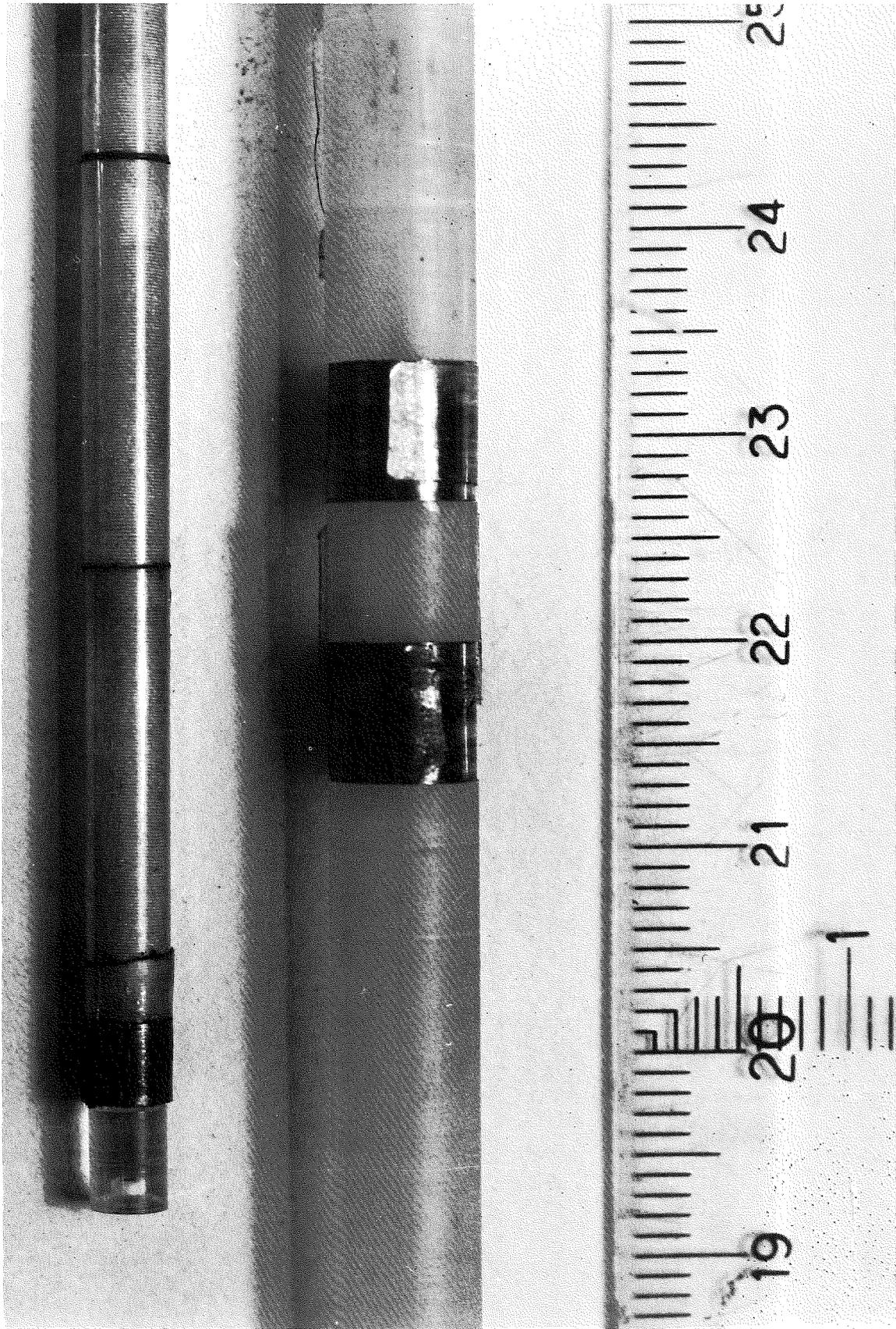
Disques de la bobine

créé par les fluctuations du champ magnétique. Afin de le réduire, nous avons amélioré le dispositif des bobines de détection : ces bobines sont placées à l'intérieur du vase cryogénique ce qui augmente leur couplage avec l'échantillon et diminue les forces électromotrices parasites induites. Un couple de bobines de compensation est disposé dans la zone où le gradient de champ est maximal et connecté en série-opposition avec les premières ; il minimise les fluctuations parasites du champ d'ordre mécanique. Les bobines principales (figure 5) sont formées de 5 000 spires en fil de cuivre de 35 microns ; elles sont bobinées sur un mandrin en plexiglass de 3,8 mm de diamètre intérieur et de 7,6 mm de diamètre extérieur. Les bobines de "gradient" sont constituées de 666 spires. Un dispositif micrométrique permet d'ajuster la position des bobines de détection afin que leur coefficient de mutuelle inductance avec la bobine de champ soit nul. L'étalonnage en aimantation est réalisé avec un monocristal de ferrite grenat d'yttrium taillé en forme de sphère de 3,48 mm de diamètre. La variation de l'aimantation de ce grenat en fonction de la température a été déterminée de manière très précise par Anderson<sup>(4)</sup>.

Nous disposons de deux méthodes de mesure : l'une analogique, l'autre numérique :

- Dans le premier système de mesure, la variation de flux proportionnelle à l'aimantation est intégrée par un galvanomètre balistique. L'utilisation d'un suiveur de spot pour enregistrer les déviations du galvanomètre permet d'améliorer la résolution de l'appareillage par rapport à une lecture visuelle. Cette méthode est manuelle et n'est pas susceptible d'être automatisée.
- La méthode de mesure numérique permet d'assurer l'automatisation de l'expérience, d'où une grande rapidité de travail et une facilité accrue dans le dépouillement des résultats. La mesure de l'aimantation s'effectue à l'aide d'un fluxmètre digital à temps d'intégration variable qui utilise le principe de la conversion tension-fréquence. Nous employons un voltmètre numérique intégrateur (I.D.V.M.) dont la résolution est de 200 Maxwell par digit. Pour nos bobines de mesure, la variation de flux correspondant à une aimantation de 1 u.e.m. est de 60 000 Maxwell, la résolution est donc de  $3,3 \cdot 10^{-3}$  u.e.m./digit.

Figure 5



Bobines de mesure et tige porte-échantillon

Un centralisateur de mesure conçu et mis au point par M. Rebouillat a été réalisé à partir de ce voltmètre. Un commutateur de voies permet de mesurer successivement tous les paramètres ; les résultats sont simultanément imprimés et perforés sur ruban en vue d'un traitement par ordinateur. D'autre part, un convertisseur numérique analogique relié à un enregistreur XY permet de tracer point par point la variation d'un paramètre en fonction d'un autre. L'automatisation de l'expérience est obtenue grâce à un programmeur qui synchronise les différentes mesures, le mouvement de l'échantillon, la variation du champ magnétique (figure 6).

Pour faire varier la température de l'échantillon entre 1,6 et 300 K, nous utilisons un vase cryogénique à hélium liquide. Un calorimètre sert à isoler l'échantillon du bain, un enroulement chauffant permet d'atteindre la température désirée. L'échantillon de 4 mm de diamètre est en contact thermique étroit avec deux thermosondes, l'une en platine, l'autre en carbone. Elles sont insérées dans un montage en pont, l'équilibre étant détecté par un enregistreur galvanométrique Graphispot. La sonde de platine Lyon-Alemand a une sensibilité moyenne entre 40 et 300 K de  $210 \text{ m}\Omega/\text{K}$  ; nous l'étalonnons avec précision à l'aide des points fixes habituels et des tables du "National Bureau of Standards". Au-dessous de 40 K, nous utilisons une sonde de carbone de 1/10 Watt Allen-Bradley.

La température est stabilisée à l'aide d'une régulation de type proportionnel et intégral. Le premier amplificateur d'erreur est constitué par le potentiomètre reproducteur du graphispot. Ceci permet d'utiliser la thermosonde comme organe détecteur du signal d'erreur sans pour cela perturber la mesure de la température.

Pour une courbe d'aimantation isotherme, la température de la thermosonde est maintenue étroitement autour de la température désirée : ses variations sont toujours inférieures à  $\pm 0,2 \text{ K}$ . La thermosonde est en contact avec l'échantillon, elle est donc soumise au champ magnétique maximum. Il faut tenir compte des corrections de magnétorésistance. Pour la sonde de platine, elles ont été établies par interpolations linéaires

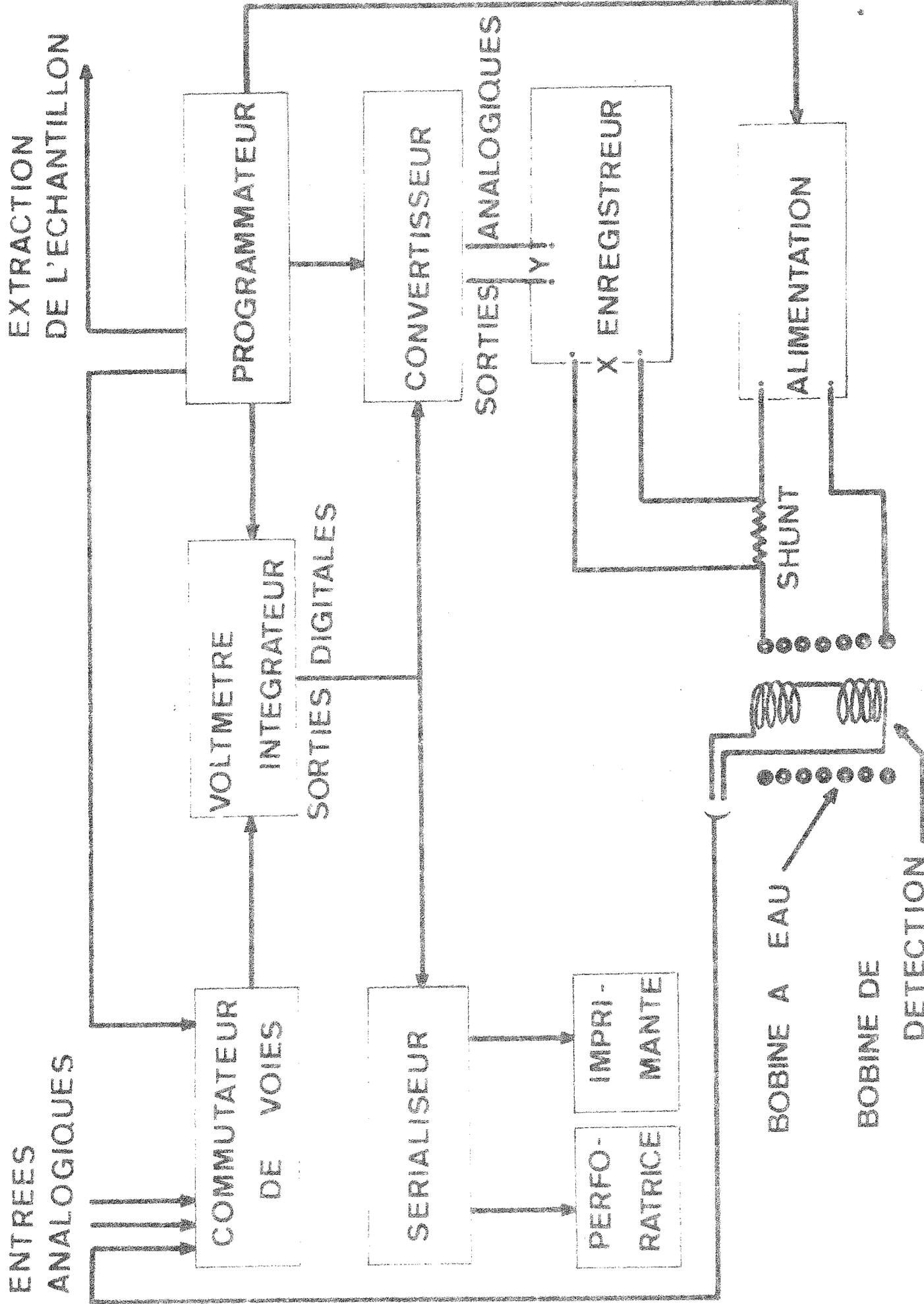


Schéma de principe du système de mesure numérique

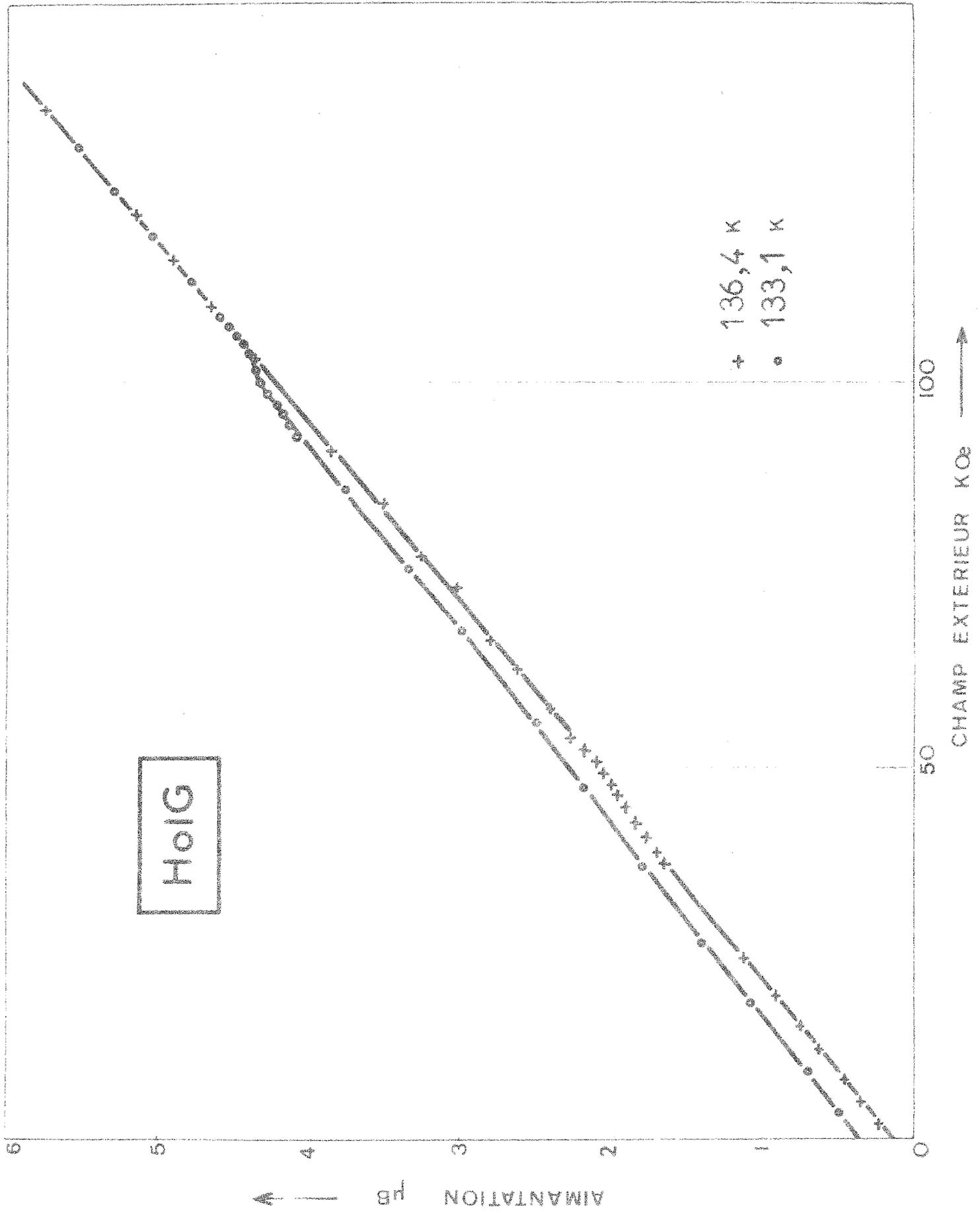
entre leurs valeurs mesurées à 77 K et 300 K. Négligée, la magnéto-résistance entraînerait dans un champ de 140 kOe, une erreur systématique de 0,7 K à 77 K et 0,2 K à 300 K. Pour la sonde de carbone à 4,2 K, l'effet magnéto-résistif à 140 kOe correspond à un écart de l'ordre de 0,2 K ; nous l'avons négligé. La méthode de mesure utilisant le galvanomètre permet la détermination de faibles aimantations. Malheureusement la précision et la reproductibilité des mesures sont limitées. L'erreur relative sur l'aimantation  $\frac{\Delta M}{M}$  est de  $10^{-2}$  ; elle est constante pour toutes les sensibilités, sauf pour les petites aimantations, en raison du bruit de fond.

La méthode numérique couvre la même gamme d'aimantation que la méthode précédente. En revanche, sa précision et sa reproductibilité sont très nettement supérieures ; si la méthode galvanométrique permet des mesures de l'aimantation entachées d'une erreur relative constante, la méthode numérique conduit à une erreur absolue constante sur l'aimantation :  $\Delta M$  reste de l'ordre de  $10^{-2}$  u.e.m. pour toutes les valeurs mesurables de l'aimantation. Afin de profiter au maximum des performances du voltmètre numérique, des réglages beaucoup plus précis sont cependant nécessaires : position mécanique de l'échantillon en fonction de la température, correction systématique du porte-échantillon, stabilité de la température d'une courbe d'aimantation isotherme.

Pour illustrer les performances de notre appareillage dans sa version numérique, nous anticipons sur l'étude ultérieure. Sur la figure 7, nous avons reproduit la variation isotherme de l'aimantation du ferrite grenat d'holmium à 136,4 K. La différence de susceptibilité entre les phases colinéaire et oblique est égale à  $40 \cdot 10^6$  u.e.m./g/Oe. La précision de l'appareillage permet une très bonne détermination des susceptibilités. Le grand nombre de points expérimentaux, facilité par l'automatisation, permet de localiser avec plus de précision le champ de transition.

Dans la bobine à eau, les fluctuations du champ magnétique dans l'espace et le temps sont relativement importantes. Il en résulte que la sensibilité et la précision de tout système de mesure d'aimantation, sont limitées par la présence de flux

figure 7



parasites induits aux bornes des bobines de détection. Par l'optimisation et la compensation de ces bobines, nous avons réduit les flux parasites à leur valeur minimale, qui, quel que soit le type de fluxmètre utilisé, impose une erreur absolue sur l'aimantation de  $10^{-2}$  u.e.m.

### III - CONCLUSION

La bobine de Bitter de 150 kOe, étudiée et réalisée en collaboration avec la Société Alsthom, constitue un prototype aux performances extrêmement poussées tant pour les échanges thermiques que pour les efforts électrodynamiques. Son étude a facilité la construction de bobines à champ plus élevé (200 kOe) dans le cadre du Service National des Champs Intenses où la puissance électrique installée est nettement supérieure (10 MW).

La fiabilité de notre bobine nous a aussi permis de mener à bien des mesures physiques dans des champs continus de 140 kOe réalisés pour la première fois en Europe. Il nous a fallu surmonter un grand nombre de difficultés ; les problèmes de cryogénie et de détection ont été particulièrement délicats vu le faible volume de la chambre de mesure et les vibrations mécaniques liées à un refroidissement hydraulique très puissant.

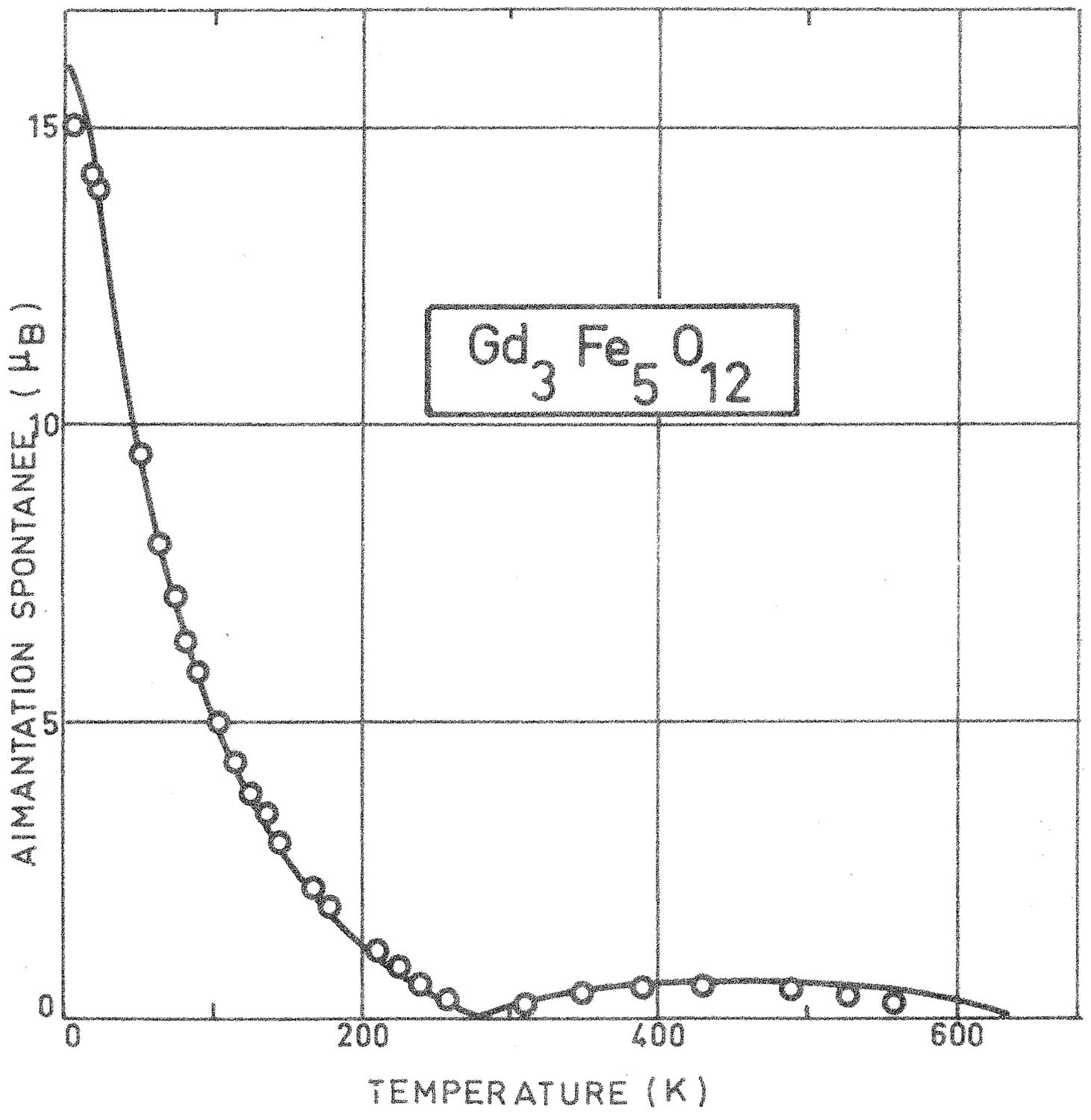
C H A P I T R E    I I

LE FERRITE GRENAT DE GADOLINIUM

Parmi l'ensemble des ferrites grenats dans lesquels la terre rare est magnétique, celui de gadolinium est très certainement le plus simple : les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  sont dans un état S, l'anisotropie magnétocristalline du composé est très faible (à 0 K,  $K_1 \sim 2 \cdot 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>). Pauthenet a montré qu'une théorie de champ moléculaire est particulièrement bien adaptée pour décrire les propriétés magnétiques de ce composé isotrope. Pour interpréter la variation thermique expérimentale de l'aimantation spontanée, il a déterminé un ensemble de coefficients qui représentent les interactions entre les moments magnétiques des différents sous-réseaux. Sur la figure 8 nous avons reporté les résultats expérimentaux de Pauthenet<sup>(5)</sup> ainsi que la courbe théorique établie à l'aide de ses coefficients ; l'accord est très satisfaisant, en particulier au voisinage du point de compensation.

On peut accéder aux interactions d'échange par l'analyse d'autres propriétés magnétiques :

- En 1959, Aléonard<sup>(6)</sup> a déterminé un ensemble de coefficients (tableau I), qui lui ont permis de rendre compte de la variation thermique de la susceptibilité paramagnétique.
- En 1962, Harris<sup>(7)</sup> a mesuré la chaleur spécifique à basse température du ferrite grenat de gadolinium ; il a analysé ses résultats dans un modèle d'ondes de spin et en a déduit un ensemble d'intégrales d'échange proportionnelles aux coefficients de champ moléculaire. Nous les avons reportés dans le tableau I.
- En 1964, Anderson<sup>(8)</sup> a tenté de trouver la solution unique des équations de champ moléculaire pour rendre compte de la variation thermique de l'aimantation spontanée. Malgré des moyens de calculs très puissants, il a dû convenir qu'il n'existait pas de solution unique à cause de la dispersion des résultats expérimentaux. Nous avons reporté dans le tableau I l'un des ensembles de coefficients ; il est en bon accord avec ses résultats expérimentaux.



T A B L E A U I

Coefficients de champ moléculaire du ferrite grenat de  
gadolinium exprimés en kOe par magnéton de Bohr par  
formule  $Gd_3Fe_5O_{12}$

	$n_{12}$	$n_{11}$	$n_{22}$	$n_{13}$	$n_{23}$	$n_{33}$
	$n_{ad}$	$n_{aa}$	$n_{dd}$	$n_{ac}$	$n_{dc}$	$n_{cc}$
Pauthenet <sup>(5)</sup>	- 519	- 246	- 149	-10,5	- 28	- 5,6
Aléonard <sup>(6)</sup>	- 540	- 262	- 148	- 6,7	- 19	0
Harris-Meyer <sup>(7)</sup>	- 678	- 271	- 90	-37	- 50	0
Anderson <sup>(8)</sup>	- 537	- 360	- 171	- 4,7	- 24	- 1,2

Jusqu'à présent nous avons supposé que la structure magnétique était colinéaire. Malgré la disparité des divers ensembles de coefficients, les variations théoriques des aimantations spontanées restent comparables. L'application d'un champ magnétique doit permettre de mieux définir les interactions d'échange. Nous allons donc faire une étude approfondie de l'influence d'un champ sur une structure ferrimagnétique à trois sous-réseaux lorsque l'anisotropie magnétocristalline est négligeable.

I - STRUCTURES MAGNETIQUES A TROIS SOUS-RESEAUX

I-1 - Equations de champ moléculaire

Le problème consiste à déterminer les vecteurs aimantations de chaque sous-réseau pour une température  $T$  et un champ appliqué  $\vec{H}$ . En l'absence d'anisotropie, il n'est pas nécessaire

de fixer l'orientation du vecteur champ  $\vec{H}$  par rapport aux axes du cristal.

Dans l'hypothèse du champ moléculaire, le champ effectif  $\vec{H}_i$  qui agit sur les moment  $\vec{\mu}_i$  du sous-réseau (i) est colinéaire à l'aimantation  $\vec{M}_i$  de ce sous réseau. Nous pouvons définir un scalaire  $\lambda_i(T, \vec{H})$  tel que

$$\vec{H}_i = \lambda_i(T, \vec{H}) \vec{M}_i \quad |11-1|$$

Le champ effectif  $\vec{H}_i$  s'exprime en fonction des coefficients de champ moléculaire  $n_{ij}$

$$\vec{H}_i = \vec{H} + \sum_j n_{ij} \vec{M}_j = \lambda_i \vec{M}_i \quad |11-2|$$

Le vecteur aimantation  $\vec{M}_i$  a pour module  $M_i$  :

$$M_i = M_{i0} B_{S_i} \left( \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{H}_i}{kT} \right) = M_{i0} B_{S_i} \left( \frac{\mu_i \lambda_i M_i}{kT} \right) \quad |11-3|$$

$B_{S_i}$  est la fonction de Brillouin relative au spin  $S_i$  des ions du sous-réseau (i).

Les conditions |11-1| sont équivalentes aux relations  $\vec{H}_i \times \vec{M}_i = 0$  |11-4|. En tenant compte du caractère symétrique de la matrice des coefficients  $n_{ij}$ , les expressions |11-2| conduisent directement à la relation :

$$\vec{H} \times \vec{M} = 0 \quad |11-5|$$

où  $\vec{M} = \sum_i \vec{M}_i$  est l'aimantation totale du ferrimagnétique. Celle-ci est donc colinéaire au champ appliqué  $\vec{H}$  ; la susceptibilité est un scalaire. Nous appellerons  $\lambda(T, \vec{H})$  son inverse. Les relations |11-2| sont alors équivalentes à :

$$\begin{aligned} (n_{11} + \lambda - \lambda_1) \vec{M}_1 + (n_{12} + \lambda) \vec{M}_2 + (n_{13} + \lambda) \vec{M}_3 &= 0 \\ (n_{21} + \lambda) \vec{M}_1 + (n_{22} + \lambda - \lambda_2) \vec{M}_2 + (n_{23} + \lambda) \vec{M}_3 &= 0 \\ (n_{31} + \lambda) \vec{M}_1 + (n_{32} + \lambda) \vec{M}_2 + (n_{33} + \lambda - \lambda_3) \vec{M}_3 &= 0 \end{aligned} \quad |11-6|$$

La forme du système |11-6| nous conduit à définir des coefficients de champ moléculaire généralisés  $\lambda_{ij} = n_{ij} + \lambda$ . Le rang du système |11-6| des vecteurs  $\vec{M}_i$  est au plus égal à deux.

Par suite les vecteurs  $\vec{M}_i$  sont soit colinéaires, soit coplanaires. Nous allons étudier successivement ces deux cas, puis le cas particulier où l'aimantation de l'un des sous-réseaux est nulle.

### 1-2 - Phases colinéaires

En supposant que les vecteurs  $\vec{M}_i$  sont colinéaires, il faut résoudre le système implicite |11-3|

$$\overline{M}_i = M_{i0} B_{s_i} \left| \frac{\mu_i}{kT} (\overline{H} + n_{11}\overline{M}_1 + n_{12}\overline{M}_2 + n_{13}\overline{M}_3) \right| \quad |11-3'|$$

$\overline{M}_1, \overline{M}_2, \overline{M}_3$  sont les valeurs algébriques des vecteurs  $\vec{M}_1, \vec{M}_2$  et  $\vec{M}_3$  mesurées le long de  $\vec{H}$ . Les fonctions de Brillouin sont impaires et comprises entre -1 et +1.

Ce système admet plusieurs solutions. La configuration qui existe physiquement à une température donnée correspond à la solution d'énergie libre la plus basse. Comme la discussion analytique de ce problème n'est pas résolue, il est nécessaire de faire une comparaison numérique de l'énergie libre des différentes configurations, ce qui n'est pas sans difficulté.

### 1-3 - Phase oblique

Les aimantations des sous-réseaux et le champ sont alors coplanaires. Pour que les relations vectorielles |11-6| soient compatibles, on a nécessairement :

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \lambda_{11} - \frac{\lambda_{13} \cdot \lambda_{12}}{\lambda_{23}} \\ \lambda_2 &= \lambda_{22} - \frac{\lambda_{23} \cdot \lambda_{21}}{\lambda_{13}} \\ \lambda_3 &= \lambda_{33} - \frac{\lambda_{31} \cdot \lambda_{32}}{\lambda_{12}} \end{aligned} \quad |11-7|$$

Dans ces relations, les coefficients  $\lambda_i$  ne dépendent que du seul paramètre  $\lambda$ . Il en est de même des modules  $M_i$  des aimantations des sous-réseaux dont les expressions sont analogues à celle de l'aimantation spontanée d'un ferromagnétique.

Nous pouvons également déterminer l'angle  $\theta_{ij}$  entre deux vecteurs aimantations  $\vec{M}_i$  et  $\vec{M}_j$ . En posant :

$$m_1 = \frac{\lambda_{12} \lambda_{13}}{\lambda_{23}} M_1$$

$$m_2 = \frac{\lambda_{23} \lambda_{21}}{\lambda_{13}} M_2 \quad |11-8|$$

$$m_3 = \frac{\lambda_{31} \lambda_{32}}{\lambda_{12}} M_3$$

les expressions des cosinus des angles  $\theta_{ij}$  se simplifient

$$\cos \theta_{12} = \frac{\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2}{M_1 M_2} = - \frac{m_1^2 + m_2^2 - m_3^2}{2m_1 m_2}$$

$$\cos \theta_{23} = \frac{\vec{M}_2 \cdot \vec{M}_3}{M_2 M_3} = - \frac{m_2^2 + m_3^2 - m_1^2}{2m_2 m_3} \quad |11-9|$$

$$\cos \theta_{31} = \frac{\vec{M}_3 \cdot \vec{M}_1}{M_3 M_1} = - \frac{m_3^2 + m_1^2 - m_2^2}{2m_3 m_1}$$

Ce formalisme est analogue à celui de B. Boucher<sup>(9)</sup> ; son étude ne porte cependant que sur les structures magnétiques en champ nul. Si on se fixe la température  $T$  et le paramètre  $\lambda$ , les modules et les angles des vecteurs  $\vec{M}_i$  sont déterminés par les relations |11-3, 11-7, 11-9| ; l'aimantation totale  $\vec{M}$  du ferrimagnétique s'obtient par une construction vectorielle unique : le champ appliqué s'en déduit par la relation  $\vec{H} = \lambda \vec{M}$ . Nous notons que l'inverse de la susceptibilité  $\lambda$  est un paramètre mieux approprié que le champ pour décrire la phase oblique d'un ferrimagnétique et accéder aux diverses grandeurs physiques. Nous remarquons également que, pour une valeur de la température et de l'inverse de la susceptibilité, il n'existe qu'une seule configuration oblique des moments. Les deux grandeurs  $T$  et  $\lambda$  seront les paramètres essentiels de notre discussion.

#### 1-4 - Cas de l'aimantation nulle d'un sous-réseau

Dans une substance isotrope une transition entre deux phases colinéaires n'est possible que si l'aimantation de l'un des sous-réseaux s'annule. Nous allons montrer que ce cas peut se traiter par un formalisme très proche de celui de la phase oblique. En effet, si par exemple, l'aimantation  $\vec{M}_1$  du premier sous-réseau est nulle le système |11-6| devient :

$$\begin{aligned} (n_{12} + \lambda)\vec{M}_2 + (n_{13} + \lambda)\vec{M}_3 &= 0 \\ (n_{22} + \lambda - \lambda_2)\vec{M}_2 + (n_{23} + \lambda)\vec{M}_3 &= 0 && |11-6'| \\ (n_{23} + \lambda)\vec{M}_2 + (n_{33} + \lambda - \lambda_3)\vec{M}_3 &= 0 \end{aligned}$$

Les aimantations  $\vec{M}_2$  et  $\vec{M}_3$  sont nécessairement colinéaires. La condition de compatibilité du système |11-6'| conduit à deux relations :

$$\begin{aligned} \lambda_2 &= \lambda_{22} - \frac{\lambda_{23} \lambda_{12}}{\lambda_{13}} \\ \lambda_3 &= \lambda_{33} - \frac{\lambda_{23} \lambda_{13}}{\lambda_{12}} \end{aligned} \quad |11-7'|$$

où  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$  ne sont fonctions que du seul paramètre  $\lambda$ . Les remarques faites pour la phase oblique sont toujours valables, en particulier on peut décrire toutes les grandeurs physiques à l'aide de la température et de l'inverse de la susceptibilité  $\lambda$ .

#### II - DIAGRAMME DE PHASE

Après avoir défini les différentes structures magnétiques qui existent dans le plan (H, T), nous allons déterminer leurs zones d'existence. Nous admettrons que, comme pour les structures Yafet et Kittel<sup>(10)</sup> et les structures en hélice, si une configuration oblique des moments existe, elle est plus stable que toute configuration colinéaire.

### 11-1 - Conditions d'existence de la configuration oblique

Une discussion algébrique des conditions d'existence de la phase oblique dans le cas général serait très lourde. Aussi, nous préférons décrire la méthode sur l'exemple particulier du ferrite grenat de gadolinium. Nous prendrons les coefficients de champ moléculaire calculés par Pauthenet<sup>(5)</sup> :

$$\begin{aligned} n_{11} &= - 246 & n_{12} &= - 519 & n_{13} &= - 10,5 \\ n_{22} &= - 149 & n_{23} &= - 28 \\ n_{33} &= - 5,6. \end{aligned}$$

Ces coefficients sont exprimés en kOe par magnéton de Bohr par formule  $Gd_3Fe_5O_{12}$ . Les sous-réseaux 1, 2 et 3 représentent respectivement les sous-réseaux a, d et c (notations cristallographiques).

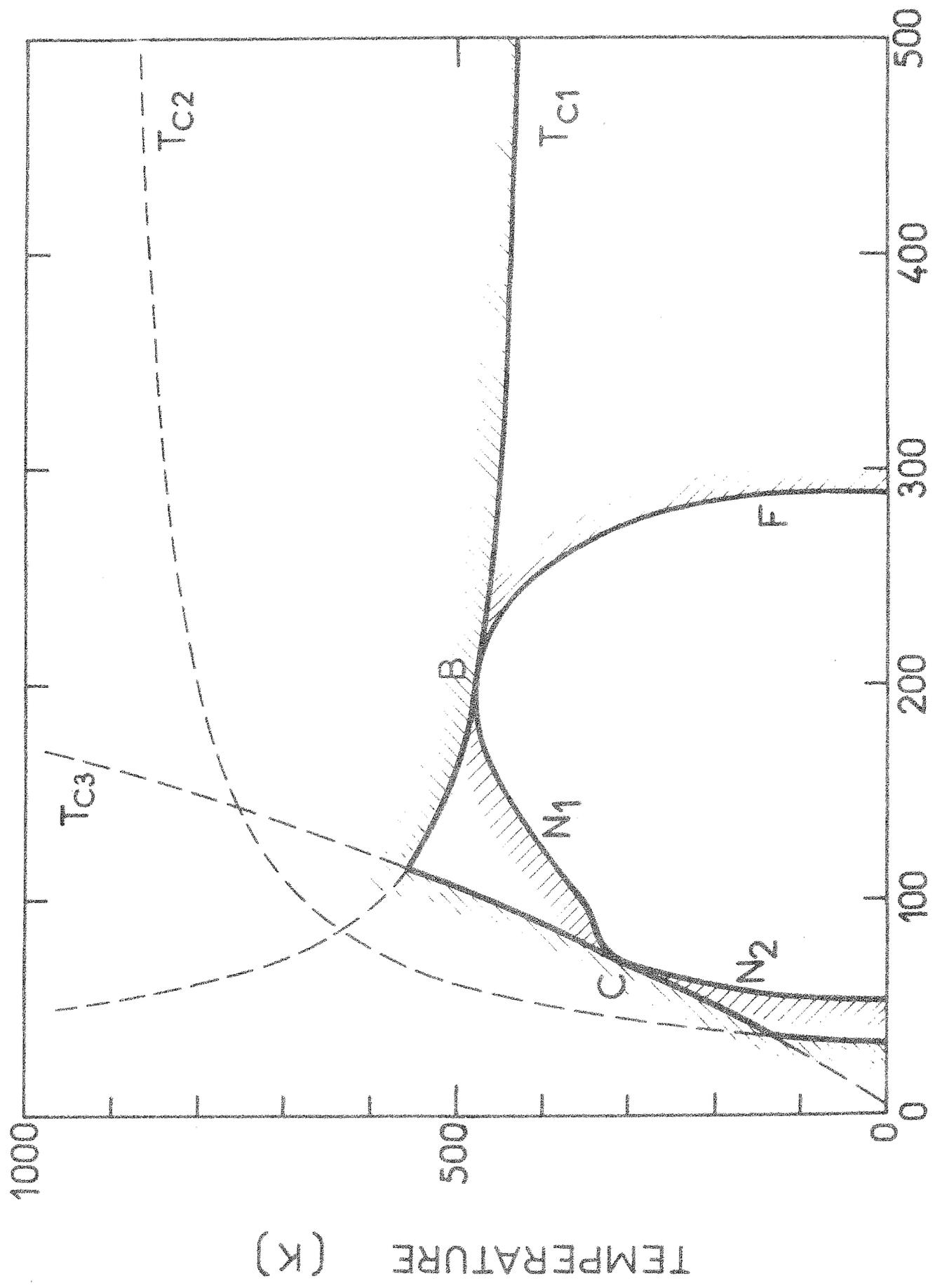
Si on suppose que les aimantations des sous-réseaux sont toutes non nulles, il est nécessaire que les coefficients  $\lambda_i$  soient tous positifs. Cette condition n'est réalisée que lorsque  $\lambda$  est compris entre 33,46 et 519.

Dans la phase oblique, l'aimantation de chaque sous-réseau varie avec le champ et la température indépendamment de celle des deux autres ; il est possible d'associer à chaque sous-réseau une température critique  $T_{c_i}$  au-dessus de laquelle son aimantation est nulle :

$$T_{c_i} = \frac{S_i + 1}{3S_i} M_{i_0} \frac{\mu_i}{k} \lambda_i, \quad |11-10|$$

les températures critiques dépendent du seul paramètre  $\lambda$ .

Nous avons vu que dans la phase oblique, les aimantations des sous-réseaux doivent être toutes non nulles, sinon la configuration des moments serait colinéaire. Pour remplir cette condition, il faut que la température soit inférieure à la plus petite des 3 températures critiques. Sur la figure 9, nous avons représenté les températures critiques des trois sous-réseaux en



COEFFICIENT  $\lambda$  (  $K Oe / \mu B / Gd_3 Fe_5 O_{12}$  )

fonction de  $\lambda$ , que nous désignons respectivement par  $\mathcal{C}_{c_1}$ ,  $\mathcal{C}_{c_2}$  et  $\mathcal{C}_{c_3}$ . Leur ensemble définit une enveloppe, limité supérieure en température du domaine d'existence de la zone oblique.

Le deuxième critère d'existence de la phase oblique exige que les expressions |11-9| des cosinus des angles  $\theta_{ij}$  des aimantations soient simultanément inférieurs en module à l'unité. Cette condition se ramène à une seule inégalité :

$$(m_1+m_2+m_3)(-m_1+m_2+m_3)(m_1-m_2+m_3)(m_1+m_2-m_3) \geq 0 \quad |11-11|$$

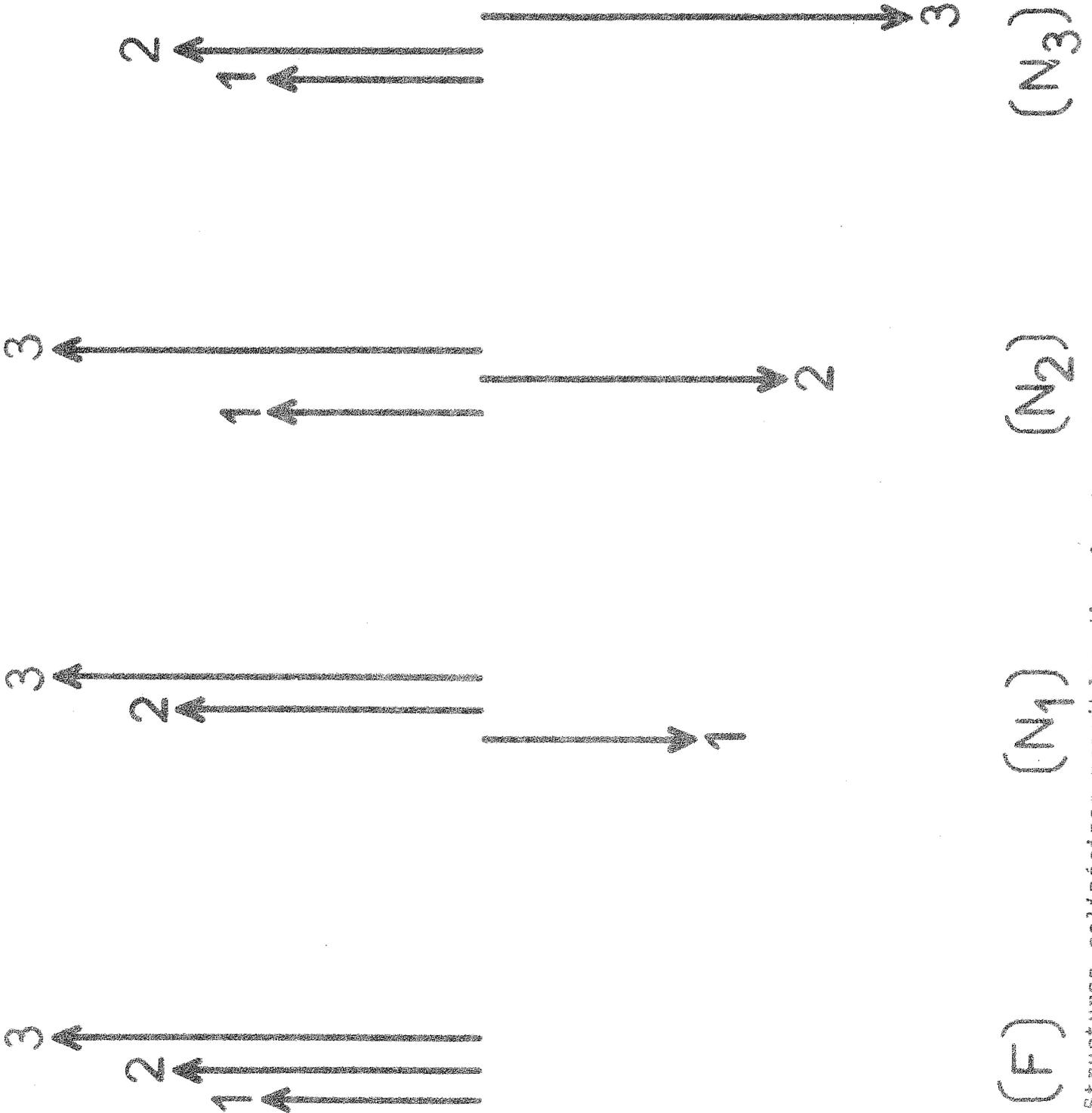
Cette inégalité montre que les cosinus des angles  $\theta_{ij}$  tendent simultanément vers  $\pm 1$  ; la configuration oblique des moments évolue de manière continue vers une configuration colinéaire. A la limite entre les deux configurations, les aimantations de chaque sous-réseau sont continues, ce qui assure la continuité de l'énergie libre et de ses dérivées premières ; par suite la transition est du deuxième ordre.

#### 11-2 - Limite de la phase oblique

Le critère d'existence |11-11| de la zone oblique nous permet d'établir l'équation de sa limite sous la forme d'un produit de quatre facteurs :

$$\begin{aligned} F &= m_1 + m_2 + m_3 & N_2 &= m_1 - m_2 + m_3 \\ N_1 &= -m_1 + m_2 + m_3 & N_3 &= m_1 + m_2 - m_3 \end{aligned}$$

La nullité de chaque facteur définit une courbe dans le plan  $(\lambda, T)$  (figure 9) ; nous les désignerons respectivement par  $F$ ,  $N_1$ ,  $N_2$  et  $N_3$ . Sur chacune de ces courbes l'arrangement des moments est colinéaire ; et on montre qu'il correspond respectivement aux configurations (F), ( $N_1$ ), ( $N_2$ ) et ( $N_3$ ) (figure 10), ce qui justifie les notations utilisées. Les courbes n'ont de point commun que sur l'enveloppe (premier critère d'existence). A leur intersection, les courbes sont tangentes entre elles et à l'enveloppe. Dans tout l'intervalle de variation possible de  $\lambda$ , un des quatre facteurs a un signe constant et ne saurait s'annuler ; physiquement, il ne peut s'agir de F. La limite de la zone oblique



Structures collinéaires possibles d'un ferrimagnétique à trois sous-réseaux

est donc constituée de trois arcs de courbes. Par continuité, il n'existe que trois configurations colinéaires. Ce résultat est très général<sup>(11)</sup>, il aurait été difficile de l'établir à partir des seuls critères énergétiques.

Pour le ferrite grenat de gadolinium, ces trois courbes sont respectivement associées aux trinômes  $N_2$ ,  $N_1$  et  $F$  ; ce résultat ne doit pas nous surprendre. En effet les très fortes interactions négatives entre les sous-réseaux (1) et (2) interdisent l'existence d'une structure ( $N_3$ ). Au point d'intersection C de  $N_2$  et  $N_1$  (figure 9), l'aimantation du sous-réseau (3) est nulle ; de même celle du sous-réseau (1) est nulle à l'intersection B de  $N_1$  et  $F$ .

### 11-3 - Lignes à aimantation nulle

Après avoir défini la zone d'existence de la phase oblique, nous allons nous intéresser à celles des phases colinéaires. Elles sont nécessairement séparées par une ligne où l'aimantation de l'un des sous-réseaux s'annule. Nous choisirons, comme exemple, la ligne  $M_1$  pour laquelle l'aimantation du sous-réseau (1) est nulle. En reportant dans le système algébrique [11-6'], les valeurs [11-7] des paramètres  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$ , l'équation de la ligne  $M_1$  peut se mettre sous la forme d'un produit de deux facteurs  $M_{1+} \times M_{1-} = 0$ , tels que :

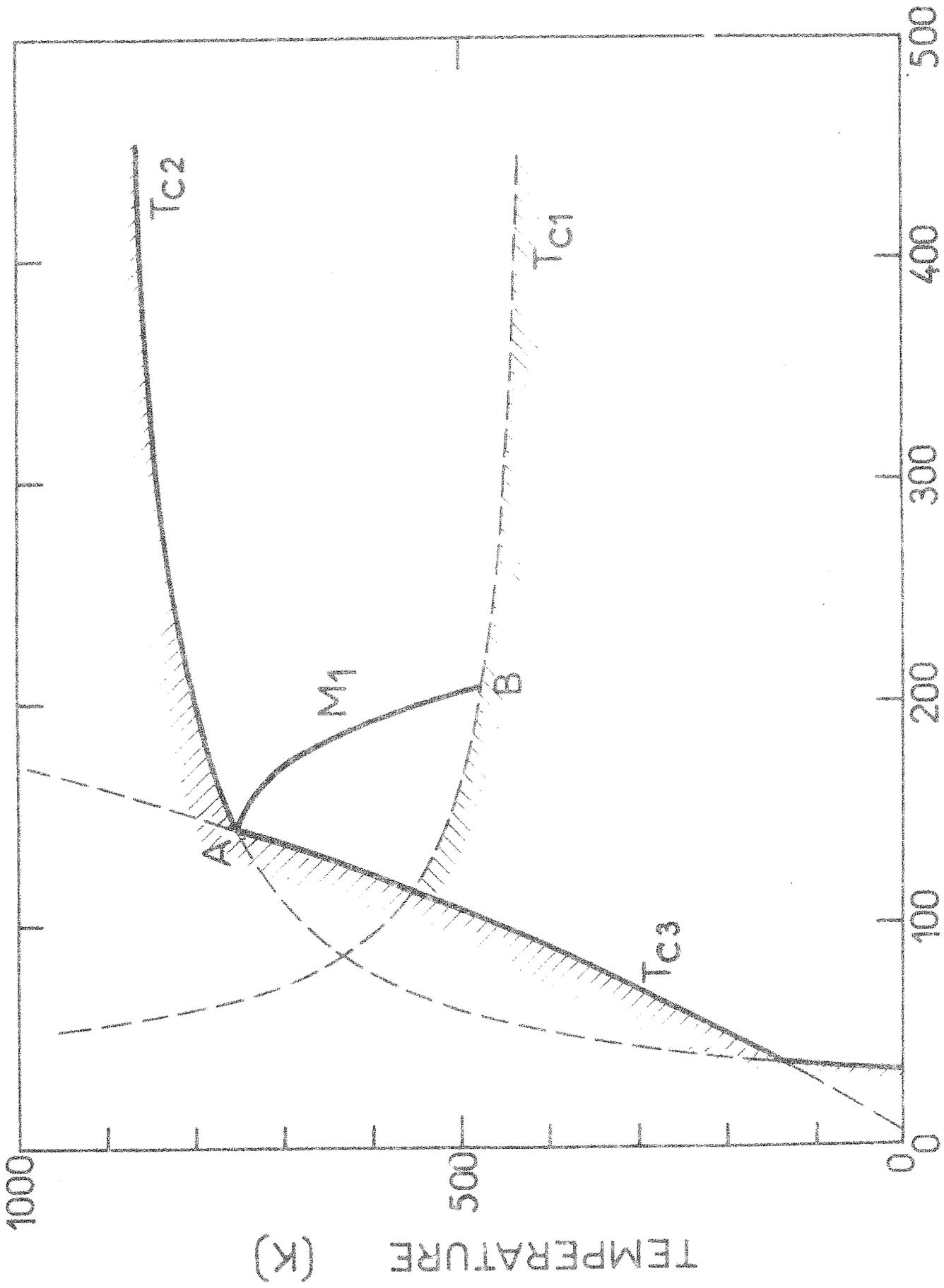
$$M_{1+} = \lambda_{12} M_2 + \lambda_{13} M_3$$

$$M_{1-} = \lambda_{12} M_2 - \lambda_{13} M_3.$$

Comme dans la discussion précédente, on montre qu'un des deux facteurs  $M_{1+}$  et  $M_{1-}$  garde un signe constant et ne peut s'annuler. Dans le cas de GdIG, c'est le facteur  $M_{1+}$ .

Nous limiterons la ligne  $M_1$  dans le plan  $(\lambda, T)$ , en remarquant que la température doit être simultanément inférieure aux températures critiques des sous-réseaux (2) et (3) et supérieure à celle du sous-réseau (1). Sur la figure 11, nous avons représenté dans le diagramme  $(\lambda, T)$ , la ligne  $M_1$ . Elle aboutit

figure 11



COEFFICIENT  $\lambda$  ( KOe/ $\mu$ B/Gd<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> )

d'une part au point B, où elle constitue un prolongement de  $F$  et de  $N_1^p$  au-delà de  $T_{c1}$  et d'autre part au point A, intersection de  $T_{c2}$  et  $T_{c3}$  au-delà duquel elle n'a plus de sens ; en effet les aimantations des trois sous-réseaux seraient alors nulles.

#### 11-4 - Diagramme de phases dans le plan ( $\lambda$ , T)

Sur la figure 12, nous avons représenté le diagramme isotherme complet dans le plan ( $\lambda$ , T) du ferrite grenat de gadolinium ; il est constitué des branches  $N_1^p$ ,  $N_2^p$  et  $F$  de la limite de la zone oblique et des lignes à aimantation nulle  $M_1$  et  $M_3$ .

L'existence d'un point de compensation n'a aucune influence sur la forme du diagramme ( $\lambda$ , T). Pour le ferrite grenat de gadolinium, le point de compensation appartient à la branche  $N_2^p$  ; lorsqu'on le traverse la structure est simplement inversée. Le point de compensation n'est donc pas un point particulier du diagramme.

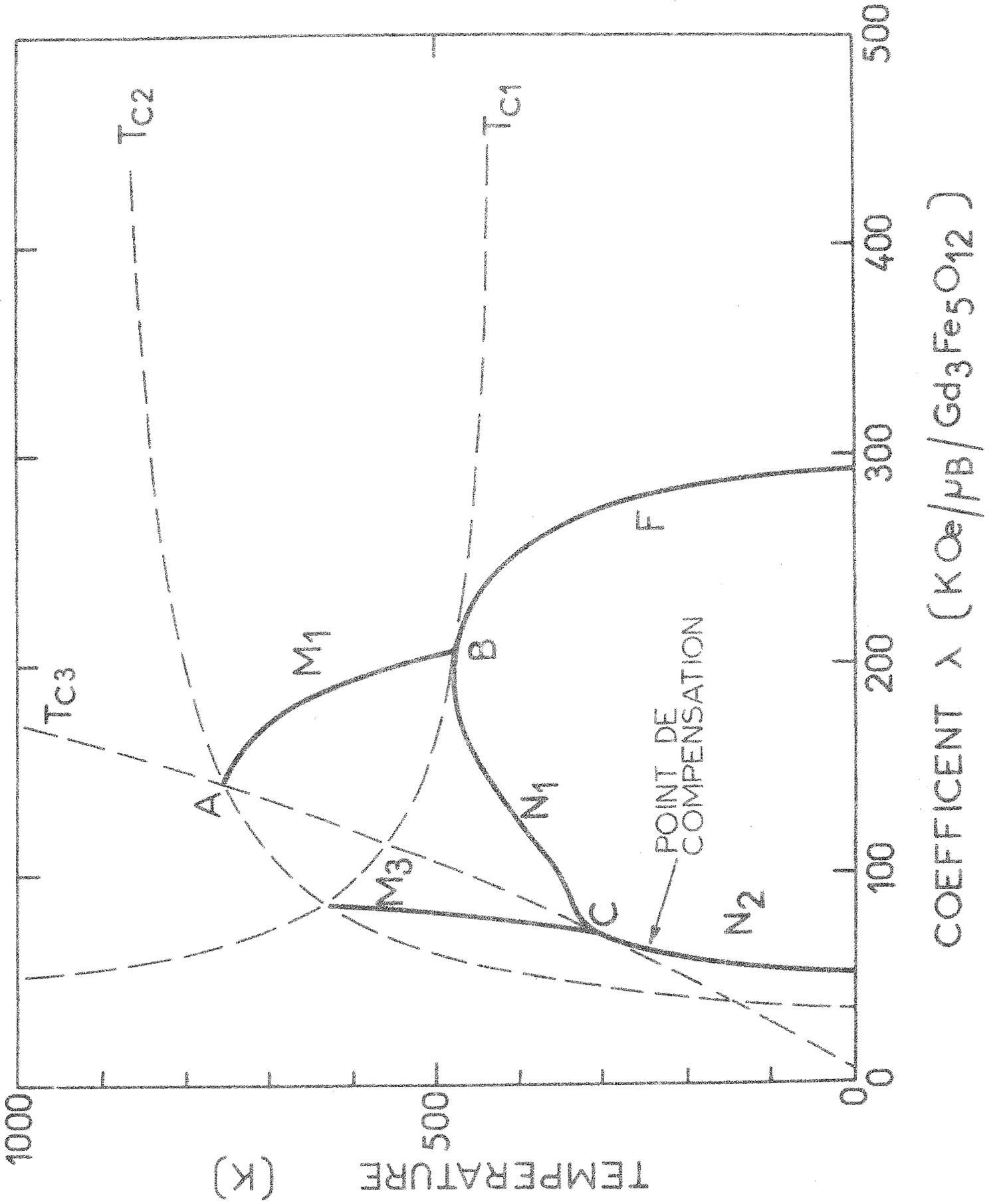
On remarque qu'en champ nul, condition obtenue pour  $\lambda = 0$ , la structure est colinéaire à toute température pour le ferrite grenat de gadolinium. Il suffirait cependant d'effectuer une translation uniforme sur l'ensemble des coefficients  $n_{ij}$  pour faire apparaître en champ nul une structure "en étoile" telle qu'elle a été décrite dans la thèse de Boucher. De telles structures se rencontrent dans certains manganites spinelles.

Sur la figure 13, nous avons représenté le diagramme calculé à l'aide des coefficients de Harris : la zone oblique n'est plus localisée dans une seule région. Les conséquences de ces différences apparaîtront beaucoup plus clairement dans le plan (H, T).

#### 11-5 - Diagramme de phase dans le plan (H, T)

Nous avons transposé le diagramme ( $\lambda$ , T) dans le plan (H, T) qui est d'un usage plus direct (figure 14). Nous avons affecté à chacune des lignes les mêmes notations que celles utilisées pour le diagramme ( $\lambda$ , T). Nous rappelons que sur les

figure 12



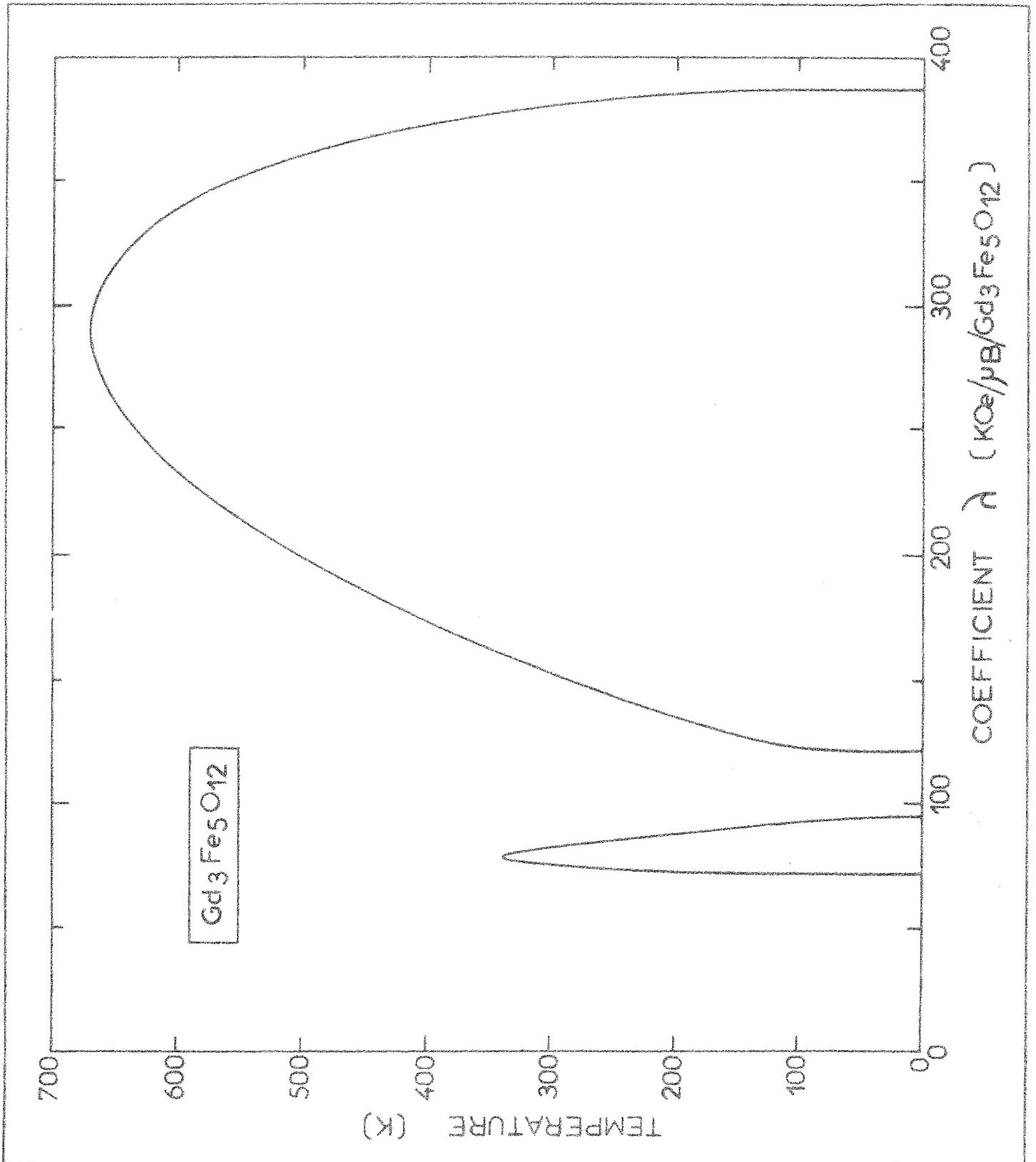
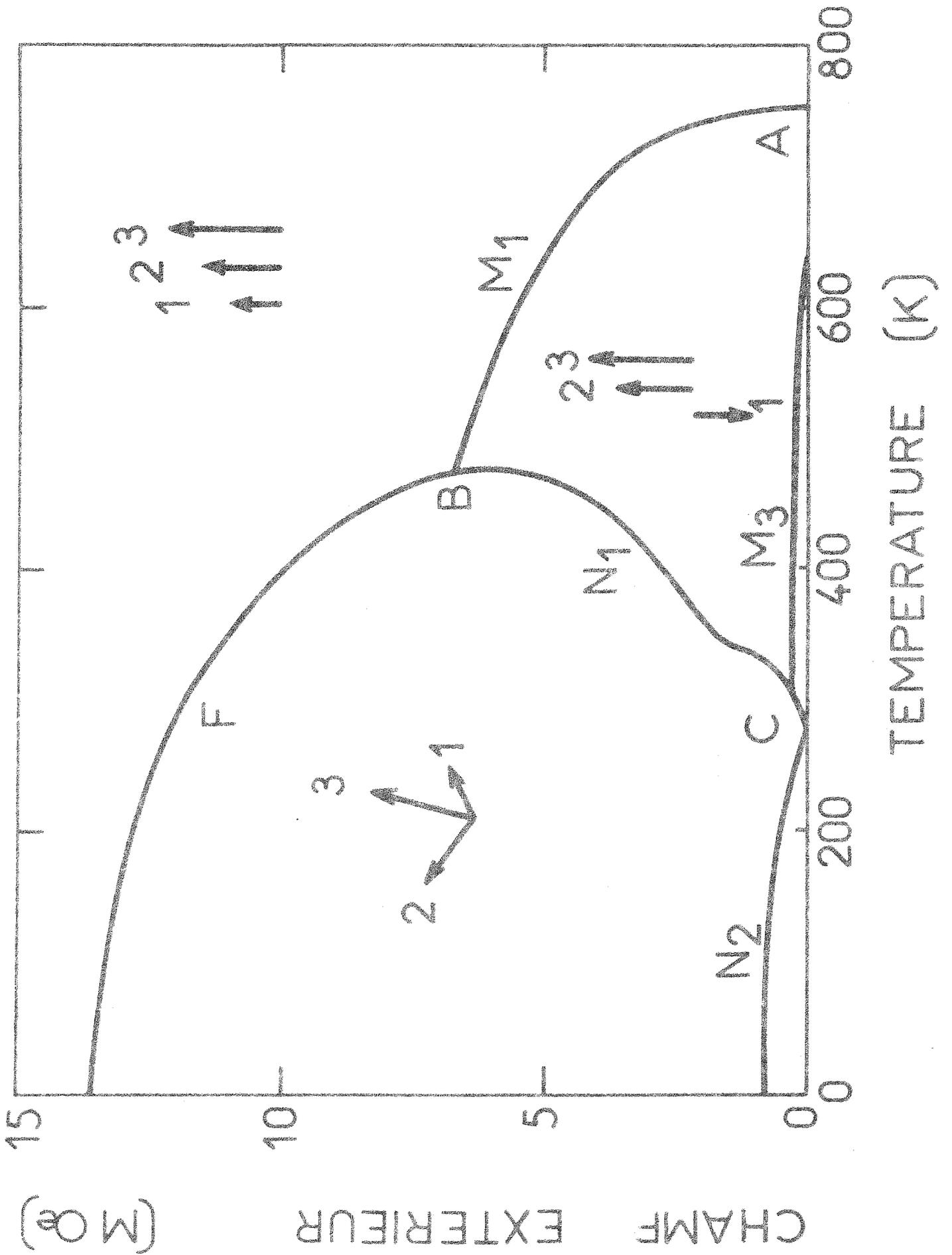


figure 14



quatre configurations colinéaires des moments possibles, il n'en existe physiquement que trois que nous avons indiquées sur la figure 14.

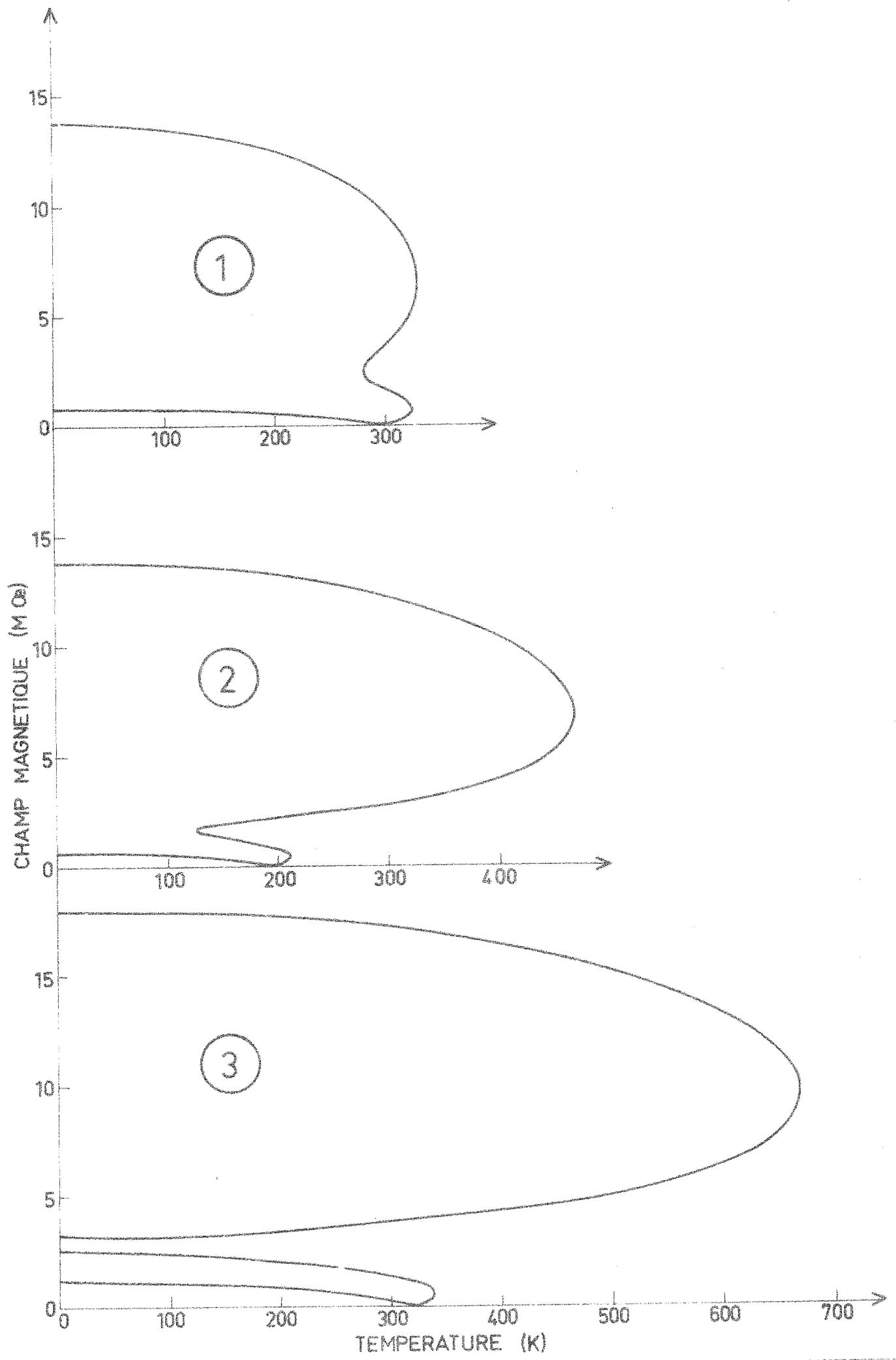
A hautes températures, dans le domaine d'existence des phases colinéaires, l'évolution d'une configuration colinéaire des moments vers une autre est continue. Au-dessus de 310 K, le champ effectif qui agit sur le sous-réseau (3) est négatif en champ nul ; lorsque le champ extérieur croît, il tend vers zéro, puis devient positif : la transition entre les configurations ( $N_2$ ) et ( $N_1$ ) a lieu sur la ligne  $M_3$  où l'aimantation du sous-réseau gadolinium (3) et le champ effectif correspondant sont nuls. Au-dessus de 480 K, la ligne  $M_1$  où le sous-réseau fer (1) est complètement désaimanté, sépare les configurations ( $N_1$ ) et (F).

Au-dessus du point de Curie la substance est paramagnétique. Cependant, pour des températures inférieures à 750 K, la structure magnétique en champ est du type ( $N_1$ ) : les aimantations des trois sous-réseaux ne sont pas toutes parallèles au champ. Ce résultat ne doit pas nous étonner car la notion de température de Curie n'existe qu'en champ nul.

Du fait des très fortes interactions d'échange, le diagramme de phases de GdIG s'étend dans des champs extrêmement intenses de l'ordre d'une dizaine de mégaoersteds sauf au voisinage immédiat du point de compensation. Dans de tels champs, l'énergie Zeeman est comparable à la différence d'énergie entre le multiplet fondamental et le premier multiplet excité de l'ion gadolinium ; il serait nécessaire d'en tenir compte dans le calcul du moment des ions gadolinium. Ceci est également valable mais à une échelle moindre, pour les ions fer.

#### 11-6 - Influence des coefficients de champ moléculaire sur le diagramme de phases

Nous avons vu au début de ce chapitre que la détermination des coefficients de champ moléculaire à partir des propriétés magnétiques en champ nul est un problème dont la solution n'est pas unique. Pour illustrer ceci nous avons établi également les diagrammes de phases théoriques ( $H, T$ ) relatifs aux coefficients d'Anderson, d'Aléonard et d'Harris ; ils ont été tracés sur la figure 15.



L'existence d'un point de compensation impose que le diagramme (H,T) ait un point situé en champ nul. En champs faibles, au voisinage de ce point, les diagrammes de phases sont identiques malgré la disparité des coefficients. Ceci confirme les remarques faites sur l'interprétation des propriétés magnétiques en champ nul.

Par contre, en champs forts, on constate des différences considérables dans l'allure des diagrammes de phases. Sur la figure 14, à température constante et en champs croissants, la structure magnétique est successivement ferrimagnétique, oblique et ferromagnétique. Sur les figures suivantes on remarque une extension de la zone colinéaire intermédiaire (structure  $N_1$ ) ; il en résulte l'apparition progressive de deux zones obliques qui correspondent respectivement au découplage du sous-réseau terre rare par rapport à l'ensemble des deux sous-réseaux fer, puis au découplage des deux sous-réseaux fer. Dans le cas des coefficients de Harris, les deux zones obliques sont complètement distinctes. Evidemment dans le cas du ferrite grenat de gadolinium, vu l'échelle des champs, il semble difficile de vérifier l'existence de deux zones obliques distinctes.

### III - ETUDE EXPERIMENTALE DU DIAGRAMME DE PHASE

Après avoir construit théoriquement le diagramme de phase, nous allons montrer comment il est possible de le déterminer expérimentalement. En absence d'anisotropie, les transitions entre les phases colinéaires et obliques sont du second ordre<sup>(12)</sup>. Elles se traduisent par des anomalies dans les variations de grandeurs physiques telles que l'aimantation<sup>(13)</sup>, la susceptibilité, l'effet Faraday<sup>(14,15)</sup>, l'effet magnéto-calorique<sup>(16,17,18)</sup>. Leurs observations permettent de déterminer expérimentalement les champs de transition.

Nous allons tout d'abord étudier théoriquement ces diverses anomalies et montrer qu'elles sont relativement faibles. De plus les interactions d'échange dans les ferrites grenats étant très importantes, une étude expérimentale du diagramme de phase n'est possible que près de la température de compensation.

Dans le ferrite grenat de gadolinium, elle est égale à 280 K et le champ d'échange entre les ions fer et les ions terre rare est de l'ordre de 300 kOe. Il est donc nécessaire d'utiliser une technique capable de fournir un champ maximum du même ordre de grandeur : nous avons effectué des mesures en champs pulsés et par conséquent déterminé le diagramme adiabatique.

### III-1 - Anomalies de l'aimantation et de la susceptibilité

De part et d'autre de la température de compensation  $T_c$ , les moments, en champ faible, sont colinéaires au champ selon une configuration du type  $N_2$ . En prenant les notations cristallographiques, les moments  $\vec{M}_a$  et  $\vec{M}_c$  du sous-réseau fer (a) et du sous-réseau gadolinium (c) sont de même sens, le moment  $\vec{M}_d$  du sous-réseau fer (d) est de sens opposé. Au-dessous de  $T_c$ , le sous-réseau gadolinium est dans le sens du champ alors qu'au-dessus, il est en sens contraire, la configuration  $N_2$  étant inversée globalement. Cependant l'évolution sous champ de chaque configuration et le passage en phase oblique s'effectuent de façon presque similaire de part et d'autre de  $T_c$ . Nous précisons le comportement de GdIG respectivement à 255 et 295 K.

Nous avons reporté (figure 16), la courbe d'aimantation calculée avec les coefficients de Pauthenet. Le changement de susceptibilité caractéristique de la transition a lieu à 190 kOe. La variation de la susceptibilité est précisée sur la figure 17, où l'on peut noter sa faible décroissance dans la zone oblique.

Il est intéressant d'analyser de façon plus détaillée le comportement de chacun des sous-réseaux lors de la transition. Les variations des modules  $M_i$  et des angles  $\theta_i$  des moments des sous-réseaux par rapport au champ ont été calculées et reportées sur les figures 18 et 19. Au voisinage immédiat de la transition, les angles évoluent rapidement. Les sous-réseaux fer restent pratiquement antiparallèles entre eux (on passe de 180 à 176 degrés) et la variation de leurs moments est très faible, inférieure à  $10^{-5} \mu_B/kOe$ . Le calcul nous a montré qu'il n'est pas possible de négliger ces effets, car ils influent beaucoup sur le domaine d'existence de la phase oblique.

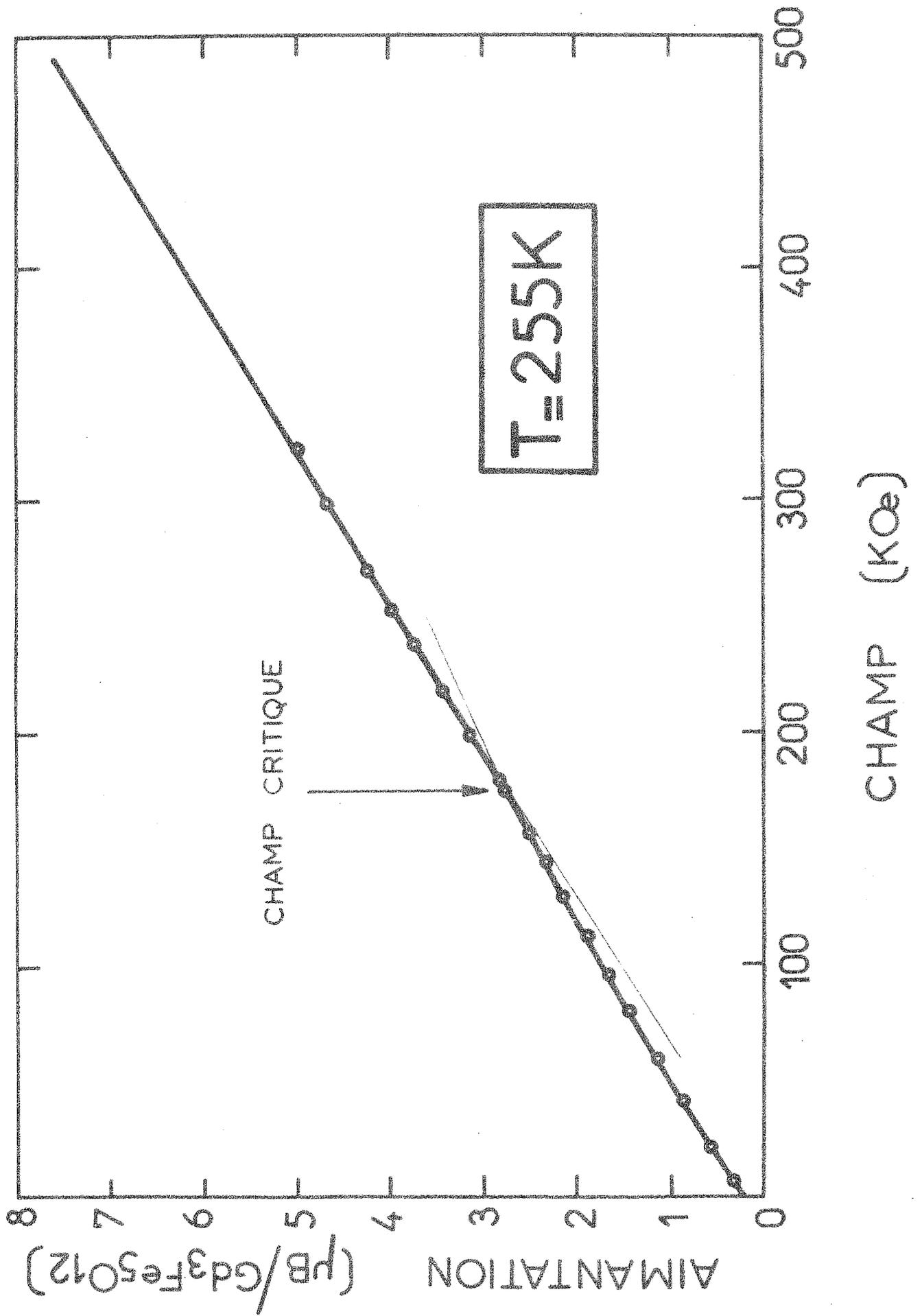
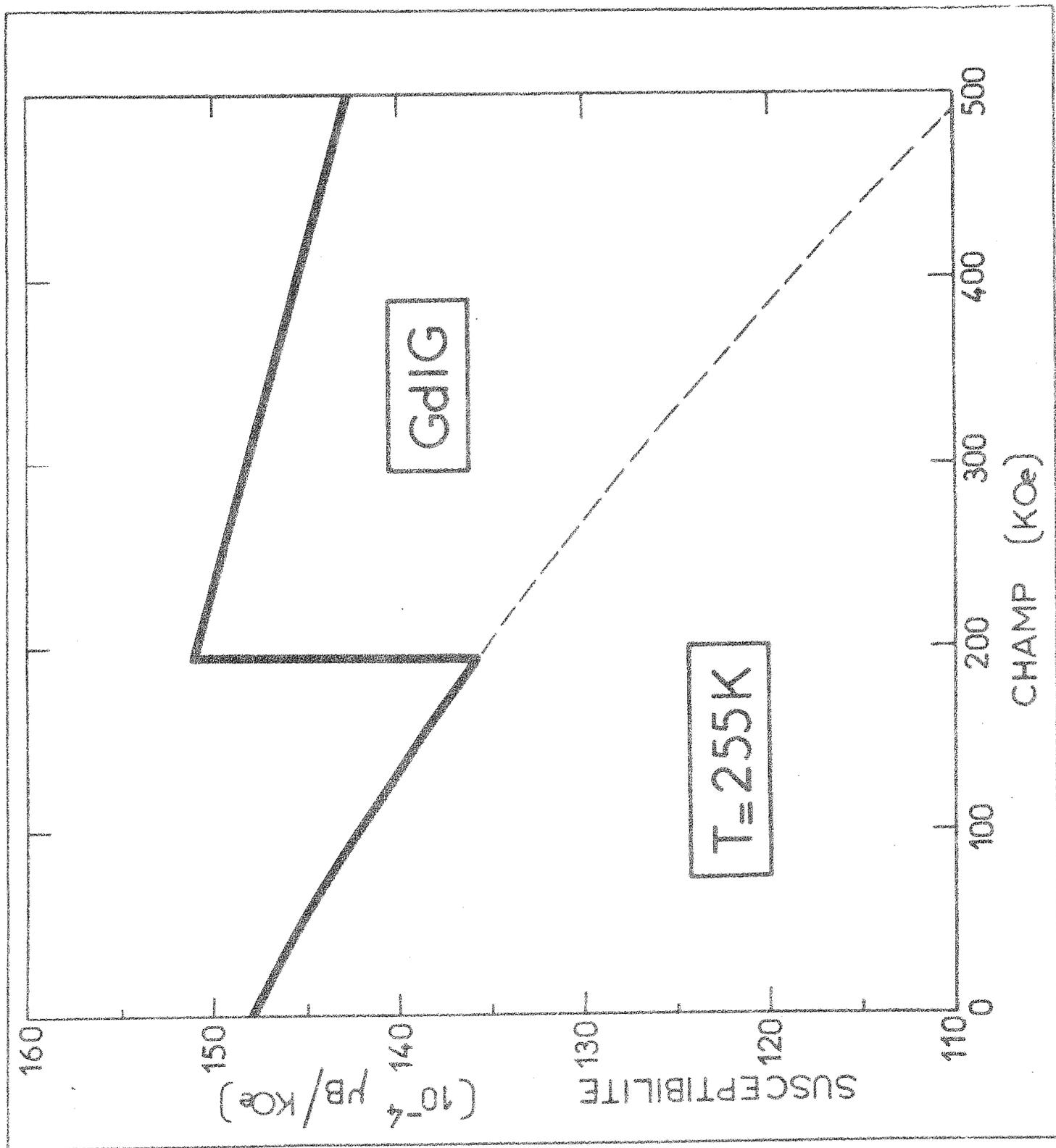
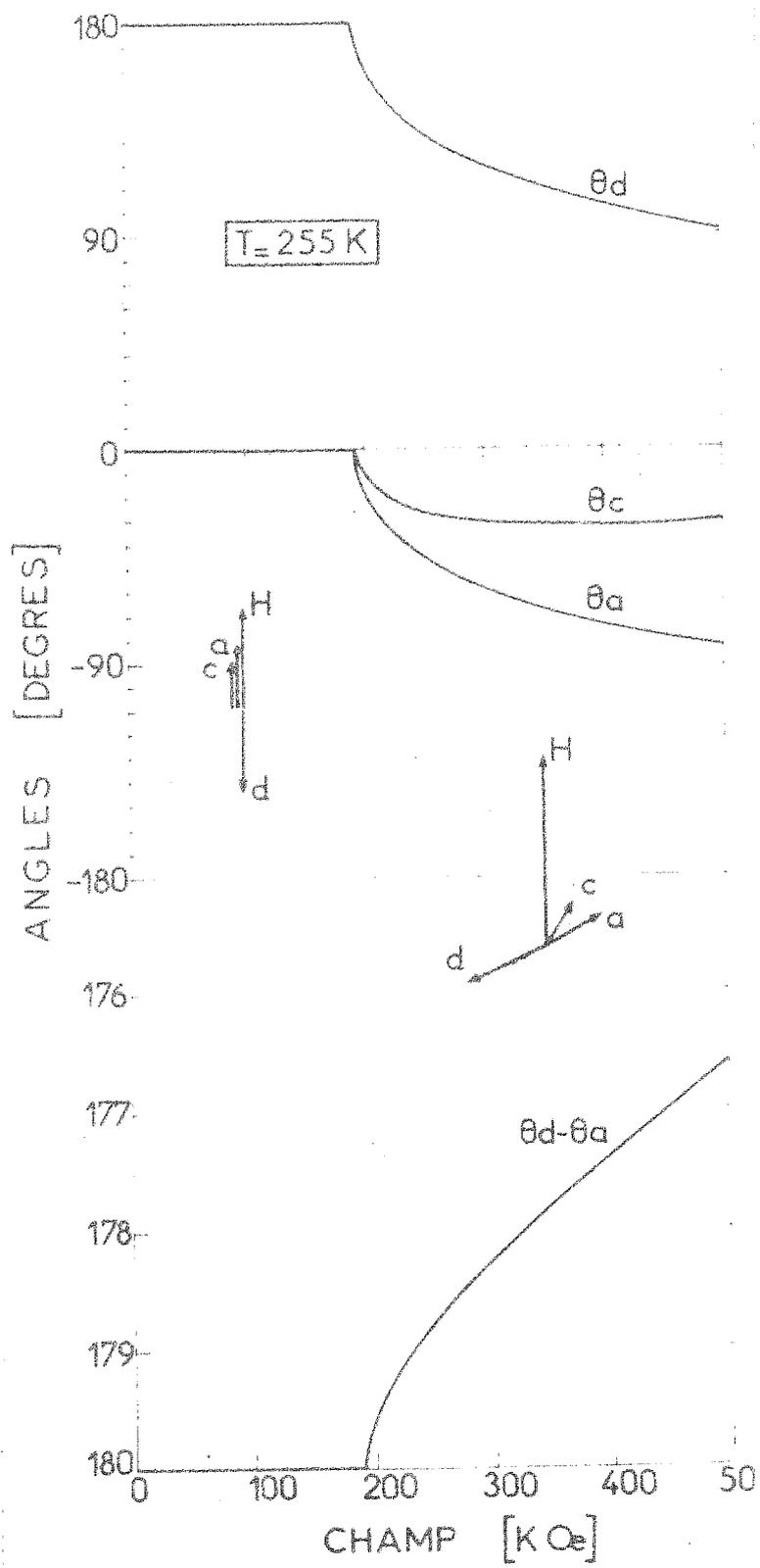
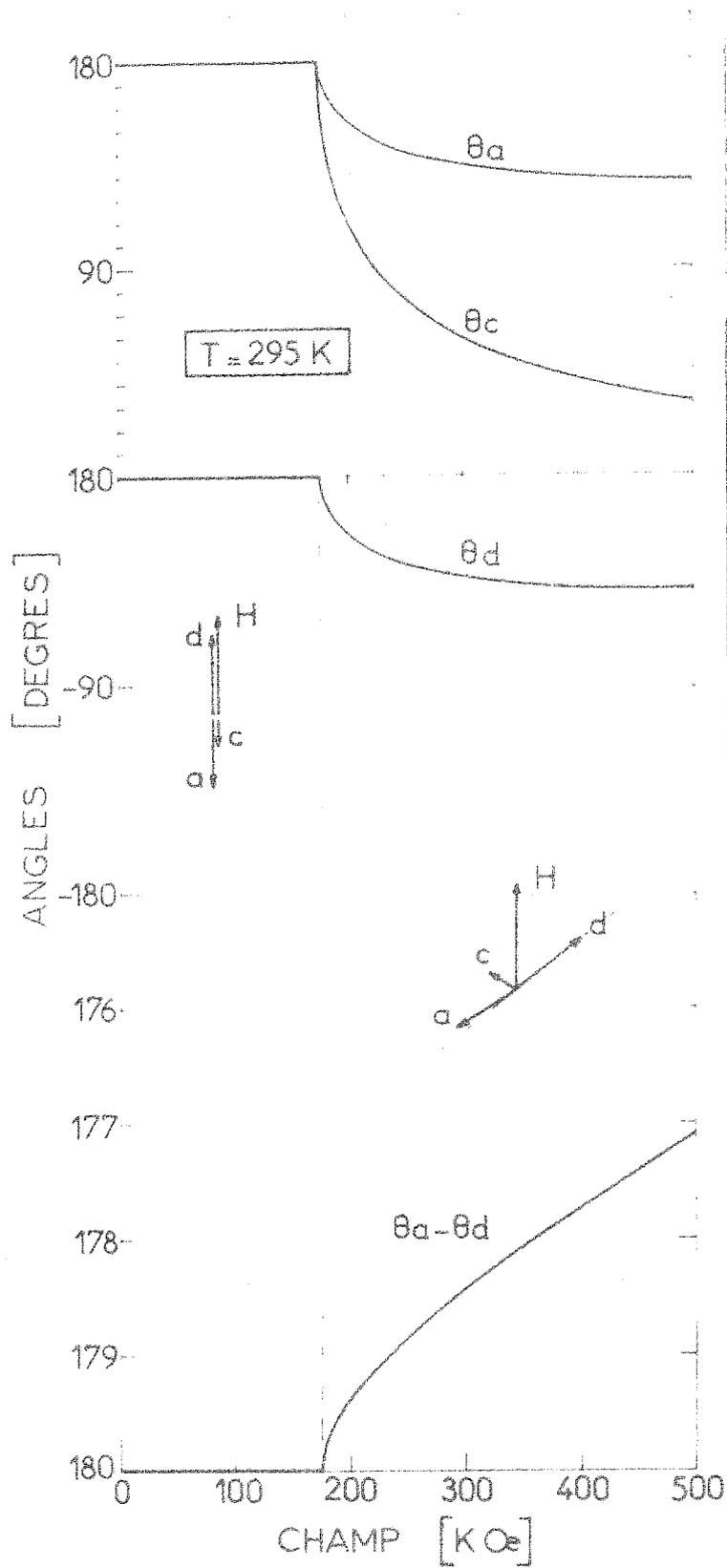
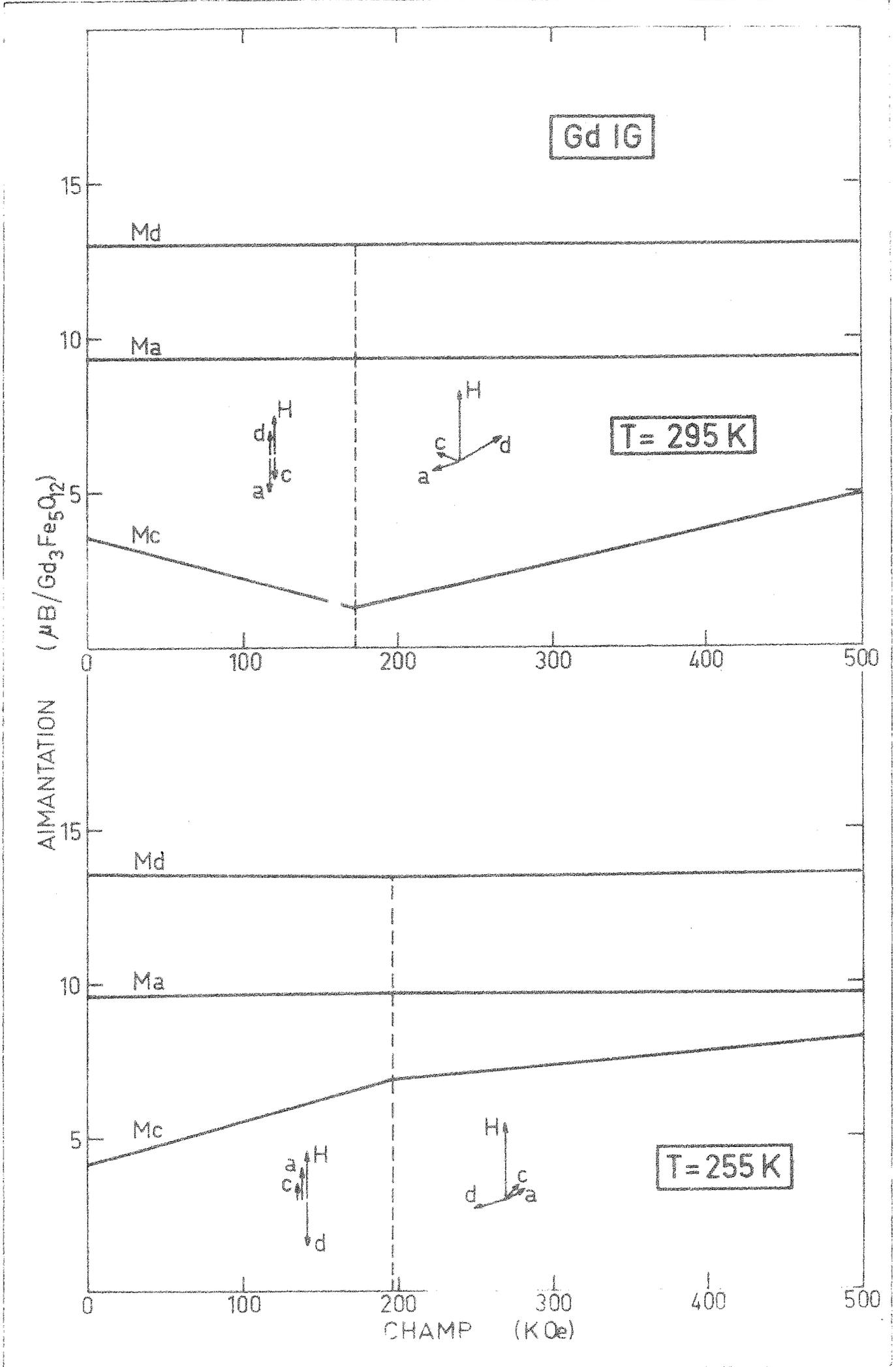


figure 17





Variation des angles des sous-réseaux



Variation des modules des axes récepteurs

La variation de l'aimantation des ions gadolinium, tout en étant bien supérieure à celle des ions fer, reste petite (figure 19) et l'augmentation de susceptibilité lors de la transition (figure 17) est essentiellement due à l'apparition des angles. Les phénomènes physiques directement liés aux directions des sous-réseaux comme l'effet Faraday<sup>(14)</sup> ou la magnétostriction longitudinale<sup>(19,20)</sup> présenteront des anomalies plus marquées que l'aimantation.

Au point de compensation, la situation d'un ferrimagnétique est analogue à celle d'un antiferromagnétique. En l'absence d'anisotropie, les sous-réseaux se disposent perpendiculairement au champ dès son application. La susceptibilité initiale correspond à la phase oblique.

### III-2 - Diagramme expérimental adiabatique ( $H, T_{\text{initiale}}$ )

Nous avons mesuré l'aimantation d'une bille monocristalline de 4 mm de diamètre, orientée suivant la direction [111], dans des champs pulsés jusqu'à 400 kOe et dans un intervalle de température de 60 K autour du point de compensation (280 K). L'échantillon a été fourni par Cristal-Tec (Grenoble).

Les champs pulsés<sup>(21)</sup> sont obtenus par la décharge d'une batterie de condensateurs dans une bobine hélicoïdale en bronze au béryllium refroidie à l'azote liquide ; le dispositif utilisé laisse passer le courant dans les deux sens ; le champ est donc oscillatoire amorti. Cette particularité permet de décrire le cycle complet d'hystérésis et en outre d'annuler l'aimantation rémanente si elle existe. Les aimantations sont mesurées par l'intégration de la force électro-motrice induite aux bornes d'un système de bobines "série-opposition" soigneusement compensées. Pour obtenir une meilleure précision, nous préférons effectuer les enregistrements entre le premier et le troisième maximum du champ. L'utilisation d'une platine à déplacements XY munie d'un viseur à réticule permet d'éliminer totalement les erreurs de relevé sur les enregistrements photographiques des oscillogrammes et d'atteindre une précision de 2 % sur les valeurs absolues des aimantations et des champs. La température de l'échantillon est

mesurée avec une thermosonde en platine dont la sensibilité est de  $0,2 \Omega/K$ . Le contact thermique entre l'échantillon et la thermosonde est assuré par un saphir ; la différence de température est inférieure à 1 K.

Les courbes obtenues montrent assez nettement un changement de loi d'aimantation pour une valeur critique  $H_C$  du champ appliqué. A titre d'exemple nous avons reporté les points expérimentaux à 255 K sur la figure 16. L'accord entre l'expérience et la courbe calculée est excellent.

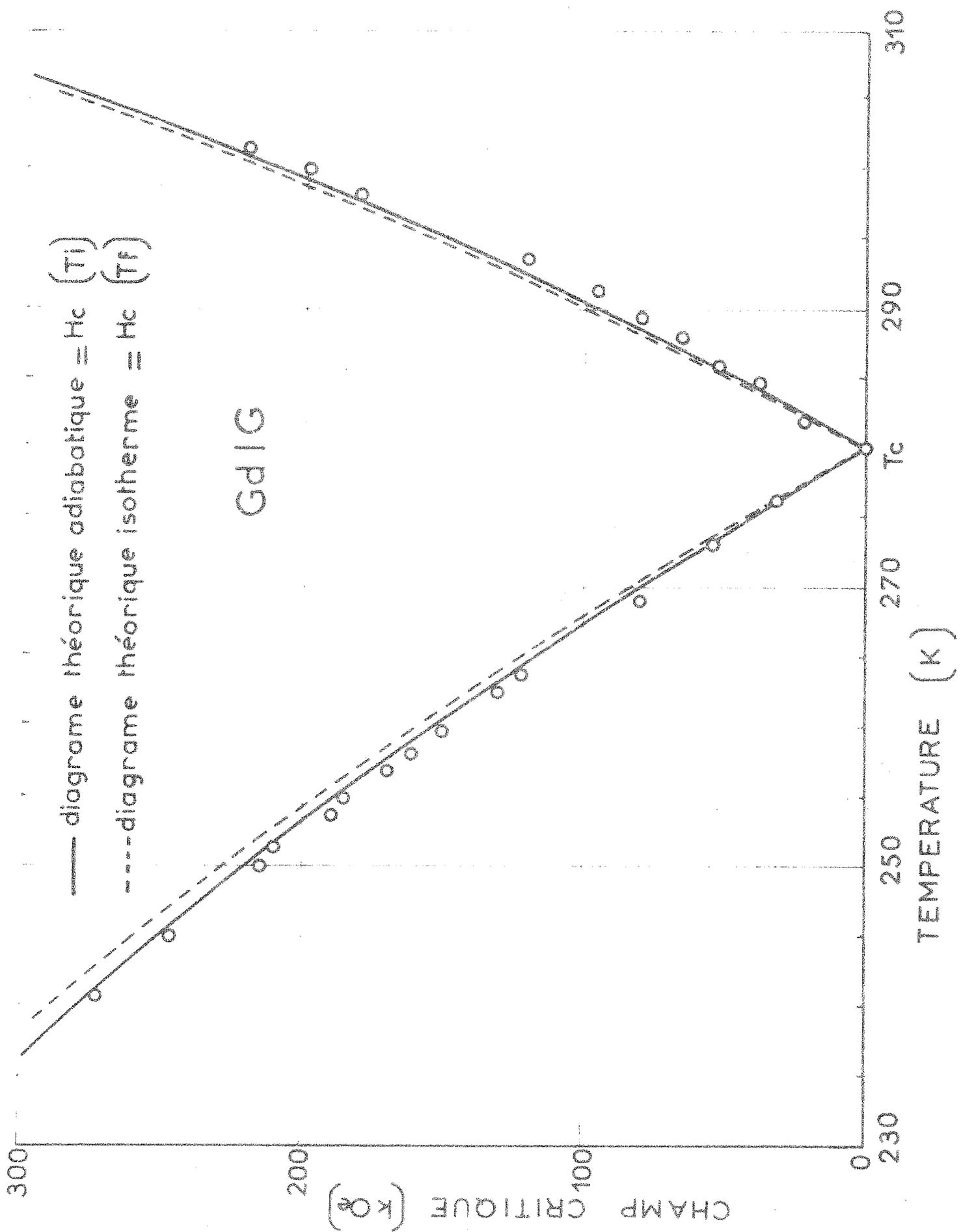
Sur la figure 20, nous avons représenté la variation thermique du champ de transition dans un système d'axes  $(H, T_i)$ , où  $T_i$  représente la température initiale de l'échantillon ; en effet, comme nos expériences ont été faites en champs pulsés, les conditions expérimentales sont loin d'être isothermes.

### III-3 - Phénomènes thermiques associés aux transitions

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, les phénomènes thermiques liés aux transitions doivent présenter des anomalies plus marquées que l'aimantation. Ceci a été confirmé par les mesures d'effet magnéto-calorique de Belov<sup>(18)</sup>. D'autre part, vu les conditions expérimentales des champs pulsés, il nous a semblé nécessaire d'étudier de façon approfondie le comportement adiabatique de l'aimantation du ferrite grenat de gadolinium.

Avec le formalisme développé précédemment, nous examinerons les anomalies que présentent les grandeurs thermodynamiques telles que l'effet magnéto-calorique et la chaleur spécifique magnétique.

Rappelons que dans la thermodynamique d'un système magnétique à plusieurs sous-réseaux, il est nécessaire de remplacer la variable "aimantation totale" par les variables "aimantation des sous-réseaux". Pour un ferromagnétique, le champ moléculaire  $H_m$  est égal, au signe près, à la dérivée de l'énergie interne par rapport à l'aimantation totale  $M$ . Dans le cas d'un ferrimagnétique à 3 sous-réseaux, cette définition est généralisée par les trois



relations :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M_i}\right)_T = - \sum_j n_{ij} M_j = - H_{mi} \quad (i = 1, 2, 3)$$

où  $H_{mi}$  représente le champ moléculaire qui agit sur le sous-réseau  $i$ .

La chaleur spécifique à champ constant est la somme de la contribution du réseau  $C_R$  et du terme magnétique  $C_H$  qui s'écrit :

$$C_H = - \sum_i H_i \left(\frac{\partial M_i}{\partial T}\right)_H \quad |11-12|$$

La variation avec le champ appliqué de la température d'une substance ferrimagnétique isolée thermiquement a pour expression :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = + \frac{\sum_i H_i \left(\frac{\partial M_i}{\partial H}\right)_T}{C_R + C_H} \quad |11-13|$$

Les sommations s'étendent aux différents sous-réseaux magnétiques ;  $M_i$  est l'aimantation du sous-réseau ( $i$ ) soumis au champ effectif  $H_i$ .

Lorsque l'arrangement des moments est colinéaire, les expressions |11-3'| des aimantations  $M_i$  permettent de calculer directement les dérivées par rapport au champ et à la température. Par intégration numérique de |11-13|, on obtient pour chaque température initiale la variation adiabatique de la température avec le champ appliqué.

En revanche, lorsque l'arrangement des moments est oblique, nous avons déjà souligné que l'inverse  $\lambda$  de la susceptibilité est un paramètre mieux adapté au calcul des différentes grandeurs physiques ; en particulier on montre que la variation adiabatique de la température en fonction de  $\lambda$  s'obtient à partir de

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \lambda}\right)_S = + \frac{\sum_i H_i \left(\frac{\partial M_i}{\partial \lambda}\right)_T}{C_R - \sum_i H_i \left(\frac{\partial M_i}{\partial T}\right)_\lambda} \quad |11-14|$$

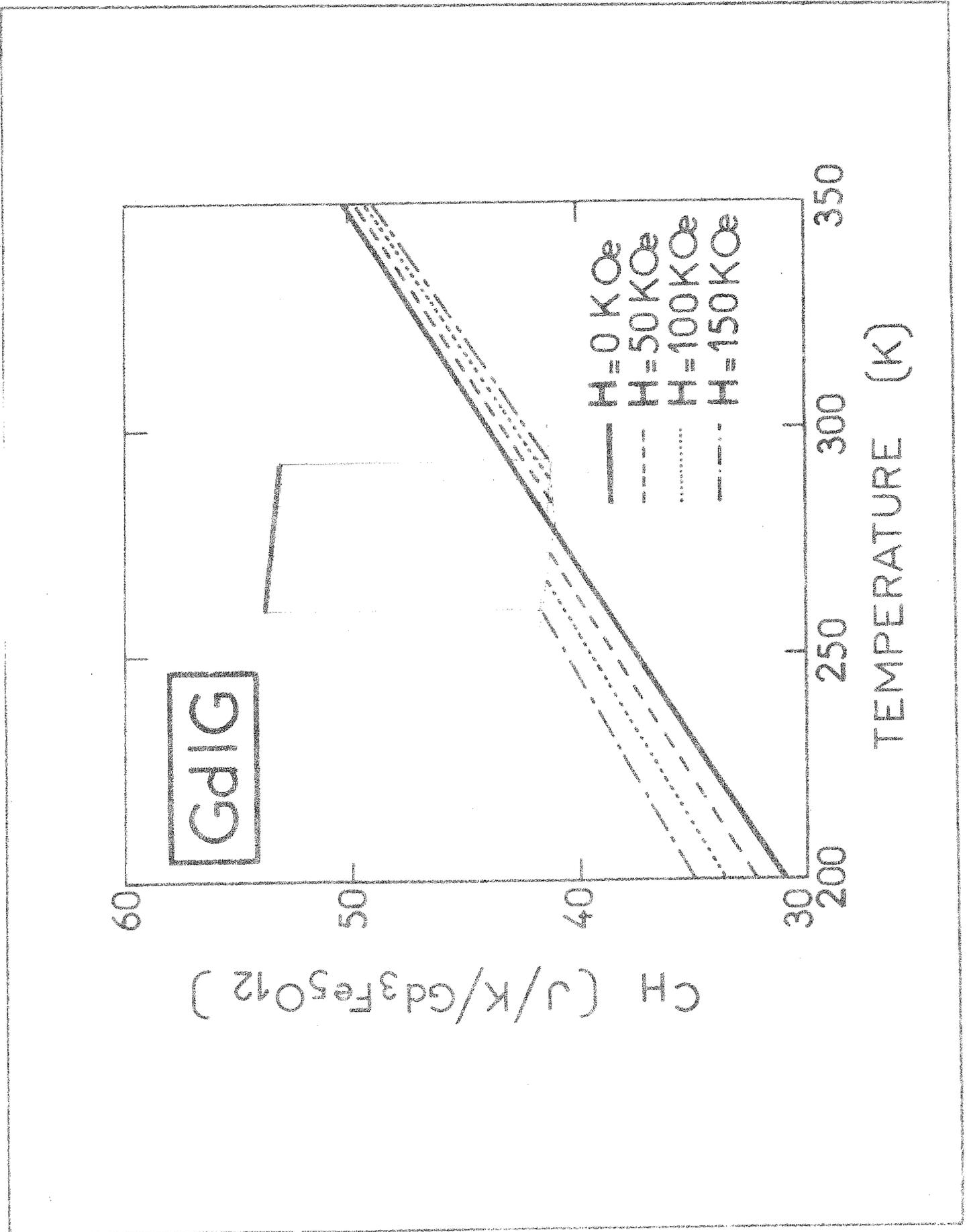
La relation simple entre le champ appliqué et  $\lambda$  dans la phase oblique permet de traduire ces variations en fonction du champ.

Nous avons calculé les anomalies thermiques sous champ du ferrite grenat de gadolinium, la chaleur spécifique de réseau  $C_R$  est estimée à l'aide d'une loi de Debye en prenant pour température caractéristique  $\theta_D = 500 \text{ K}^{(7)}$ .

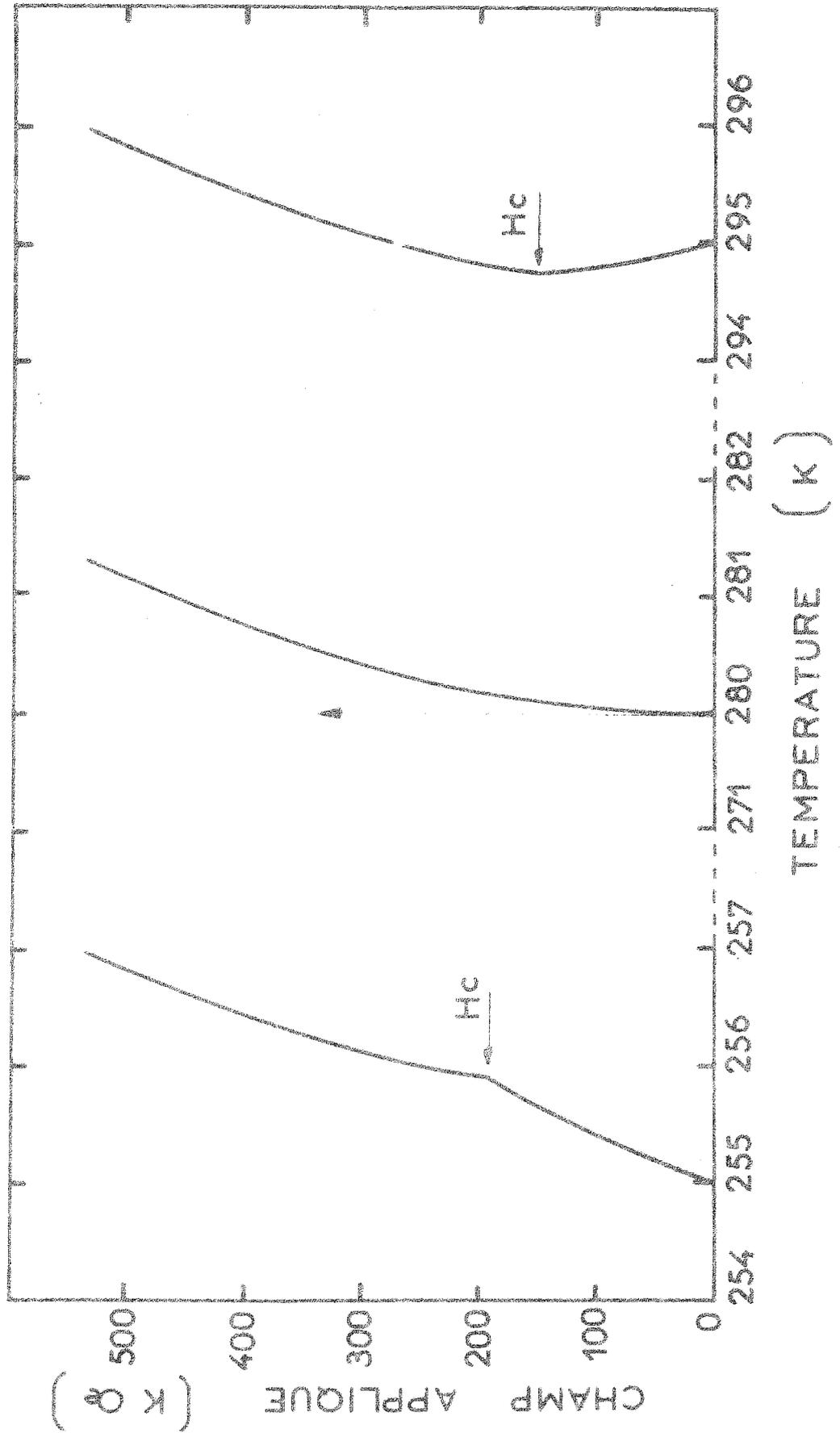
Dans un intervalle de température de 80 K, de part et d'autre du point de compensation, le terme magnétique  $C_H$  de la chaleur spécifique en champ nul croît de façon régulière avec la température (figure 21). Pour un champ de 100 kOe, par exemple, la phase oblique existe entre 269 K et 291 K. De part et d'autre de cet intervalle, les variations de  $C_H$  sont similaires à celles en champ nul, mais décalées respectivement au-dessus et au-dessous d'une quantité pratiquement proportionnelle au champ. En revanche dans la phase oblique, les valeurs prises par  $C_H$  sont nettement supérieures, légèrement décroissantes avec la température et presque indépendantes du champ appliqué. On remarquera que, même en champ faible, la chaleur spécifique devrait présenter au voisinage du point de compensation une anomalie de l'ordre de 12 J/formule  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{K}$ , valeur cependant faible par rapport à la contribution du réseau qui est de l'ordre de 430 J/formule  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{K}$  à ces températures.

Nous avons obtenu les variations adiabatiques de la température par intégration numérique sur l'ordinateur CAE 510 du laboratoire, à l'aide d'une méthode de Runge-Kutta ; l'erreur sur la température reste inférieure à  $10^{-4}$  K. Ces variations présentent trois comportements différents suivant que la température initiale est inférieure, égale ou supérieure à la température de compensation  $T_C$ . Nous avons représenté sur la figure 22, trois courbes typiques. En dehors du point de compensation, il existe un changement de pente correspondant à la transition de phases.

Dans la phase colinéaire, pour des températures inférieures à  $T_C$ , l'effet magnéto-calorique est positif, pour les températures supérieures, il est négatif. En effet, la contribution du sous-réseau gadolinium est prépondérante ; en outre l'application d'un champ entraîne dans le premiers cas l'aimanta-



# GdIG : effet magnetocalorique



tion de ce sous-réseau et sa désaimantation dans le second. Au point de compensation, dès l'application du champ la configuration des moments est oblique, et l'effet magnéto-calorique présente une variation régulière dont la pente en champ nul est verticale.

De façon générale, l'effet magnéto-calorique dans la phase oblique est positif, beaucoup plus faible que dans la phase colinéaire, mais cependant non nul. Il est à noter que dans l'hypothèse du champ moléculaire, un modèle à deux sous-réseaux conclut à l'absence d'effet magnéto-calorique<sup>(12)</sup> dans la phase oblique.

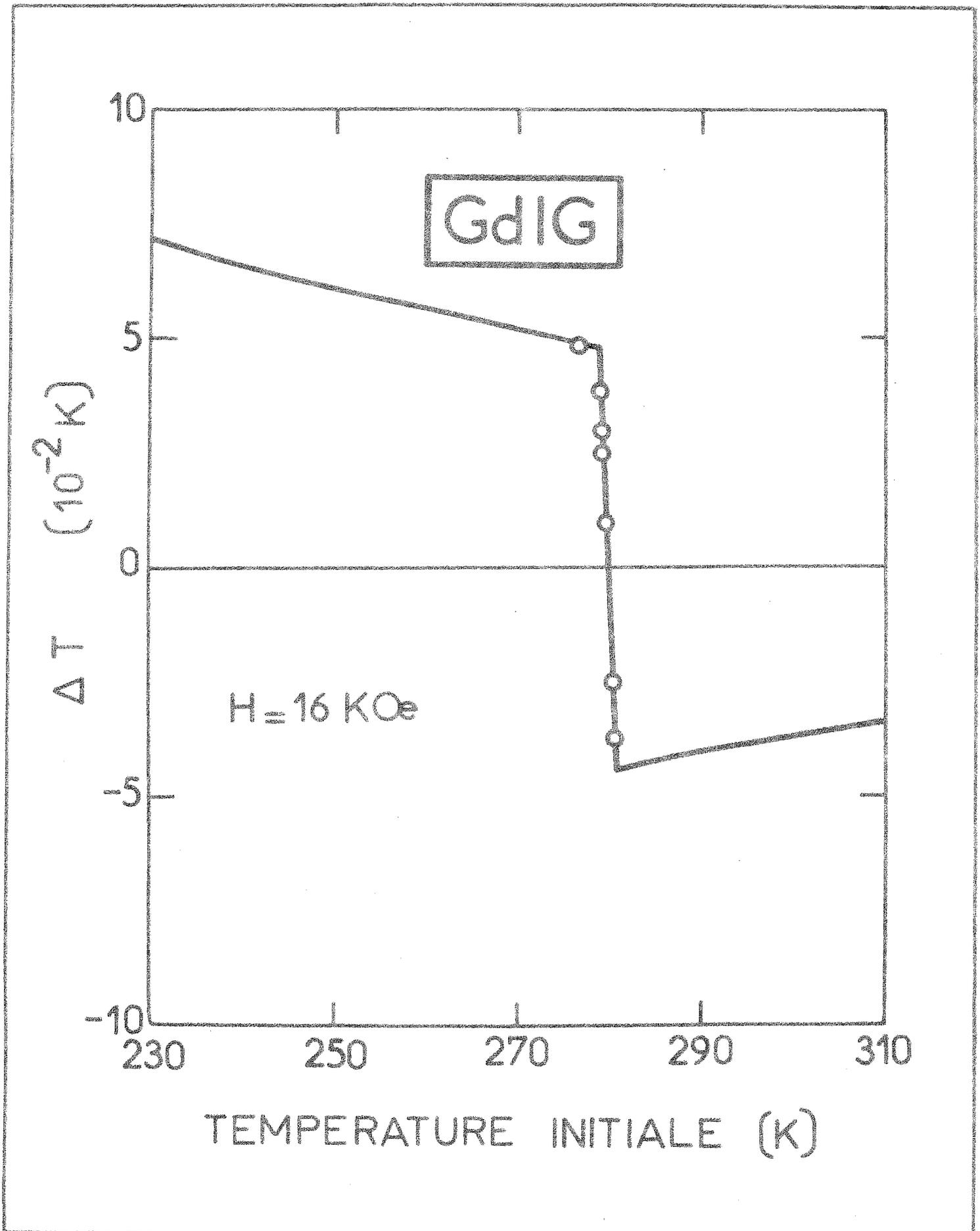
Belov et son groupe ont déterminé expérimentalement l'effet magnéto-calorique du ferrite grenat de gadolinium. A partir d'une température initiale, ils appliquaient brutalement un champ de 16 kOe et mesuraient la variation de température. Pour interpréter leurs résultats, nous avons calculé avec les mêmes coefficients que précédemment la courbe  $\Delta T(T_i)$  pour 16 kOe. L'accord est très satisfaisant avec les résultats expérimentaux (figure 23). L'effet magnéto-calorique est de signe opposé de part et d'autre du point de compensation ; l'existence de la zone oblique assure sa continuité lorsqu'on traverse à champ constant le point de compensation.

#### III-4 - Diagramme expérimental (H, T)

Dans le cas du ferrite grenat de gadolinium, nous avons calculé le diagramme adiabatique (figure 20) à partir des coefficients de champ moléculaire de Pauthenet<sup>(5)</sup>. Les écarts par rapport au diagramme isotherme restent faibles du fait de la valeur importante de la chaleur spécifique de réseau. Néanmoins, l'accord avec les mesures en champs pulsés est meilleur.

Après avoir présenté nos résultats expérimentaux et discuté des corrections qu'il était nécessaire de leur apporter pour tenir compte des conditions expérimentales, nous allons les comparer à ceux des autres auteurs.

Bernasconi et Kuse<sup>(14)</sup> ont étudié par effet Faraday le diagramme au voisinage immédiat du point de compensation, dans des champs inférieurs à 10 kOe et dans un intervalle de 2 K. La



Effet magnéto-calorique : ——— courbe théorique  
o o o points expérimentaux

tangente à leur diagramme au point de compensation est égale à 10 kOe/K, ce qui est en assez bon accord avec celle que nous avons mesurée (8 kOe/K).

Levitin, Ponomarev et Popov<sup>(22)</sup> ont étudié la transition à l'aide de la magnétostriction longitudinale dans des champs pulsés jusqu'à 240 kOe. La tangente à leur diagramme au point de compensation est égale à 29 kOe/K. En plus de l'accord médiocre avec nos mesures, ils ne semblent pas avoir pu mettre en évidence la transition pour des températures supérieures à la température de compensation.

CHAPITRE III

LE FERRITE GRENAT D'HOLMIUM

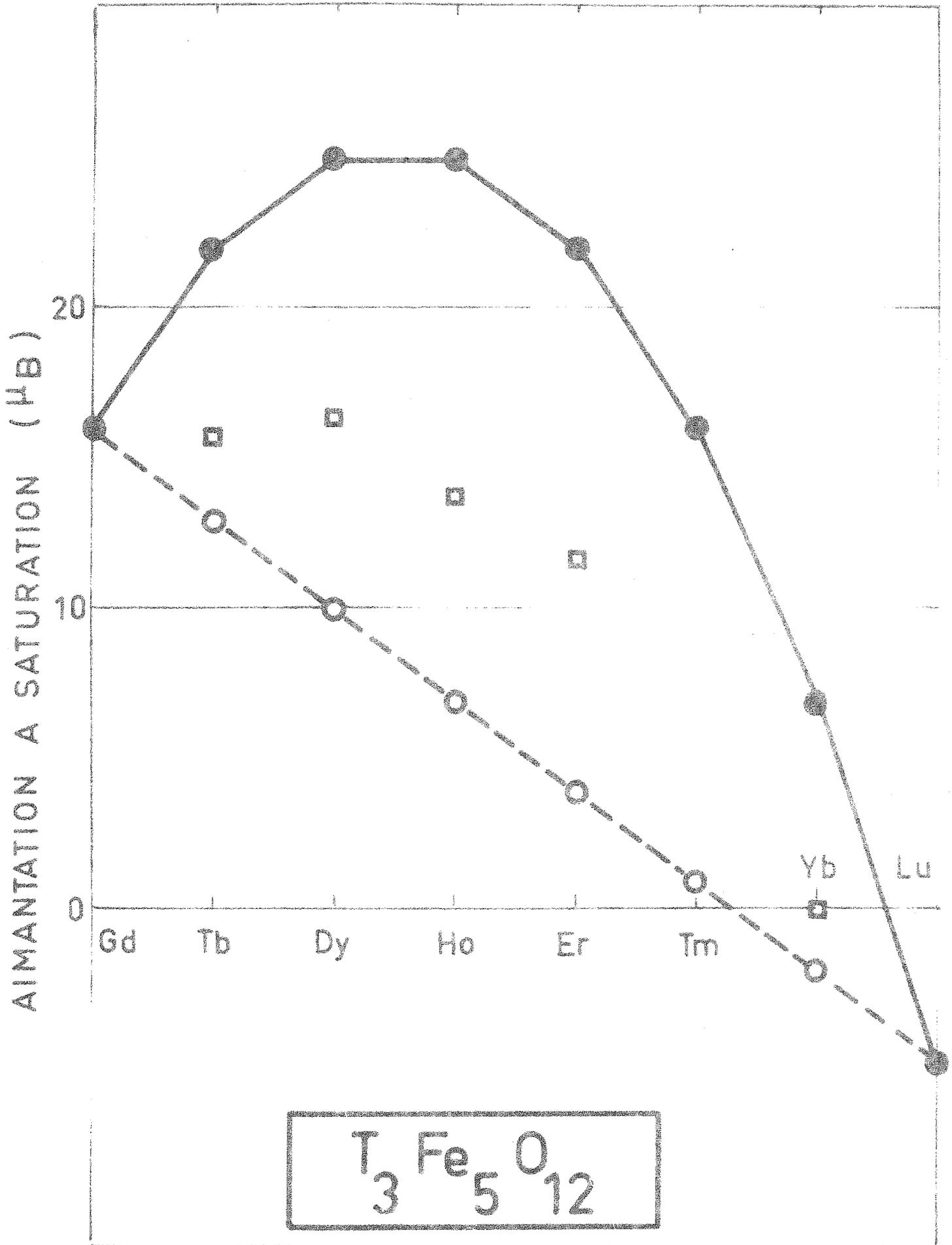
Si le ferrite grenat de gadolinium présente très peu d'anisotropie, il n'en est pas de même des autres composés de la série. Reportons sur une même figure (24), les aimantations à saturation absolue mesurées par Pauthenet<sup>(5)</sup> et les valeurs calculées lorsqu'on attribue à l'ion terre rare soit la valeur de l'ion libre, soit celle du spin seul ; le désaccord est très net. En général on attribue cet effet à un blocage partiel des moments des ions de terres rares, dû au très fort champ cristallin de faible symétrie produit par l'entourage de ces ions. Examinons de plus près ce qu'il en est pour le ferrite grenat d'holmium.

En 1962, à l'aide de mesures de couples, Pearson<sup>(23)</sup> étudie l'anisotropie magnétocristalline pour des températures supérieures à 70 K. Il montre que l'énergie d'anisotropie écrite sous la forme :

$$F = K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2$$

permet d'interpréter très valablement ses résultats ; comme la constante  $K_1$  est toujours négative, l'axe de facile aimantation est l'axe ternaire [111]. A basse température, elle atteint des valeurs très grandes, trente fois supérieures à celle du ferrite grenat de gadolinium ; ceci montre bien l'importance de l'anisotropie locale des ions holmium.

Comme dans le ferrite grenat d'holmium le couplage entre les ions de terre rare et les ions de fer est petit, il peut résulter de cette anisotropie un écart à basse température entre la structure réelle et la structure colinéaire proposée par Néel. En 1961, Herpin<sup>(24)</sup> effectue une étude par diffraction de neutrons. A la température de l'hélium liquide, des raies de diffractions supplémentaires interdites par le groupe de recouvrement du grenat apparaissent ; leur existence montre qu'à cette température tous les moments des ions de terres rares ne sont pas parallèles. Leur structure magnétique est un double parapluie autour de l'axe [111] : les angles au sommet sont respectivement de 29 et 63 degrés.



Aimentation à saturation des ferrites grenats de terres rares :  
 ● : ion libre,    ○ : spin seul,    □ : points expérimentaux

En 1965, Geller<sup>(25)</sup> effectue les premières mesures d'aimantation sur des monocristaux ultra-purs. A la température de l'hélium liquide et suivant l'axe [111], l'aimantation spontanée vaut  $15,2 \mu_B$ . L'existence d'une structure "en parapluie" telle qu'elle a été définie par Herpin<sup>(24)</sup> permet d'interpréter très correctement cette valeur de l'aimantation spontanée, si on suppose que le moment de l'holmium est à peu près égal à celui de l'ion libre. Il semble donc que la réduction de moment observée par Pauthenet soit due d'une part à la structure "en parapluie" mise en évidence par Herpin, d'autre part à la présence d'impuretés dans ses échantillons et enfin au fait qu'il ait fait ses mesures sur des polycristaux. En effet, des mesures effectuées sur nos échantillons confirment la valeur de l'aimantation spontanée donnée par Geller. Par la suite nous admettrons que pour le ferrite grenat d'holmium le moment de la terre rare est égal à celui de l'ion libre et que l'anisotropie magnétocristalline peut être mise sous la forme phénoménologique de Pearson.

Comme les interactions d'échange entre les ions fer sont sensiblement les mêmes dans les différents ferrites, la variation thermique de l'aimantation spontanée de ces ions est identique à celle du ferrite d'yttrium. On peut alors définir un coefficient de champ moléculaire moyen  $n$ , entre l'ensemble des ions fer et les ions terres rares. Le champ d'échange fer-terre rare au zéro absolu déterminé par Pauthenet dans le ferrite grenat d'holmium est égal à 93 kOe.

Ce modèle permet d'interpréter simplement les propriétés magnétiques du ferrite grenat d'holmium en champs faibles et pour des températures supérieures à 50 K, tant que sa structure magnétique est colinéaire.

Comme pour le ferrite grenat de gadolinium, il existe dans le plan (H, T) une région à l'intérieur de laquelle la structure magnétique est oblique. Nous allons maintenant étudier l'influence de l'anisotropie sur l'existence de cette zone oblique et montrer qu'elle est très importante surtout au voisinage du point de compensation.

## I - STRUCTURES MAGNETIQUES D'UN FERRIMAGNETIQUE ANISOTROPE

### I-1 - Equation de champ moléculaire

Envisageons une substance ferrimagnétique dont les ions magnétiques sont répartis en deux sous-réseaux. Dans un modèle de champ moléculaire, les ions magnétiques sont soumis à un champ effectif  $\vec{H}_i$

$$\vec{H}_i = n_{ii} \vec{M}_i + n_{ij} \vec{M}_j + \vec{H}_{ai} + \vec{H} = \vec{H}_{mi} + \vec{H}_{ai} + \vec{H} \quad |III-1|$$

où les  $n_{ij}$  représentent les coefficients de champ moléculaire,  $H_{ai}$  le champ d'anisotropie qui agit sur le sous-réseau  $i$  et  $H$  le champ extérieur.

Pour que le système soit en équilibre, il faut que le champ effectif  $\vec{H}_i$  soit parallèle à  $\vec{M}_i$ , ou encore qu'il existe un scalaire  $\lambda_i$  tel que :

$$\vec{H}_i = \lambda_i \vec{M}_i \quad |III-2|$$

La différence fondamentale par rapport au cas isotrope réside dans le fait que le champ d'anisotropie  $\vec{H}_{ai}$  est parallèle à l'axe de facile aimantation du sous-réseau  $i$  et qu'il ne s'exprime pas simplement en fonction de l'aimantation  $\vec{M}_i$ . Dans ces conditions il n'est plus possible de définir des coefficients de champ moléculaire généralisés et de résoudre géométriquement le problème de l'équilibre, comme nous avons pu le faire simplement dans le deuxième chapitre.

### I - 2 - Energie libre du système

Pour étudier l'équilibre du système en tout point du plan  $(H, T)$  nous sommes donc obligés de considérer son énergie libre  $F$ . Elle est la somme de quatre termes :

- l'énergie d'échange  $W_E$  :

$$W_E = -\frac{1}{2} (\vec{H}_{m1} \cdot \vec{M}_1 + \vec{H}_{m2} \cdot \vec{M}_2) \quad |III-3|$$

- l'énergie dans le champ extérieur  $W_H$  :

$$W_H = - \vec{H}(\vec{M}_1 + \vec{M}_2) \quad |111-4|$$

- l'énergie d'anisotropie  $W_A$

Dans les ferrimagnétiques il est communément admis que l'anisotropie magnétocristalline est bien décrite par un modèle à un ion. Dans ces conditions, l'énergie d'anisotropie est la somme des énergies d'anisotropie de chaque sous-réseau. La dépendance angulaire de chaque terme est fonction de la symétrie locale du sous-réseau. Nous envisagerons une symétrie cubique pour les deux sous-réseaux

$$W_A = W_{A1} + W_{A2} \quad |111-5|$$

$$W_{Ai} = K_1^i (\alpha_{i1}^2 \alpha_{i2}^2 + \alpha_{i2}^2 \alpha_{i3}^2 + \alpha_{i3}^2 \alpha_{i1}^2) + K_2^i \alpha_{i1}^2 \alpha_{i2}^2 \alpha_{i3}^2 \quad |111-6|$$

Callen a démontré que dans un modèle de champ moléculaire la variation thermique des constantes d'anisotropie  $K_n^i$  ne dépendait que de l'aimantation relative  $M_i(T)/M_i(0)$  du sous-réseau  $i$ . En première approximation, elle s'écrit :

$$K_n^i(T) = K_n^i(0) \left[ \frac{M_i(T)}{M_i(0)} \right]^{\frac{l(l+1)}{2}} \quad |111-7|$$

Pour une symétrie cubique, on a  $l = 4$  pour  $n = 1$  et  $l = 6$  pour  $n = 2$ .

- l'entropie  $TS$

Dans le cas d'un modèle de champ effectif, l'entropie est une fonction additive par rapport aux différents sous-réseaux ; chaque terme ne dépend que de l'aimantation du sous-réseau

$$TS = T(S_1(M_1) + S_2(M_2)) \quad |111-8|$$

L'énergie libre s'écrit donc sous la forme d'une somme de deux termes :

$$F = E(M_i, \alpha_{ij}) - T(S_1(M_1) + S_2(M_2)) \quad |111-9|$$

Le premier terme correspond à l'énergie magnétique du système, il dépend des aimantations  $M_i$  et des paramètres géométriques  $\alpha_{ij}$  alors que le second terme ne dépend que des aimantations  $M_i$ .

### 1-3 - Equilibre du système

L'équilibre du système est obtenu, lorsqu'on minimise l'énergie libre  $F$  par rapport aux diverses variables :

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha_{ij}} = \frac{\partial E}{\partial \alpha_{ij}} = 0 \quad |111-10|$$

$$\frac{\partial F}{\partial M_i} = \frac{\partial E}{\partial M_i} - T \frac{\partial S_i}{\partial M_i} = -H_i + \frac{kT}{\mu_i} B_{S_i}^{-1} \left( \frac{M_i(T)}{M_i(0)} \right) = 0 \quad |111-11|$$

Les équations |111-10| traduisent le fait que l'aimantation  $\vec{M}_i$  est parallèle au champ effectif  $\vec{H}_i$ .

Les équations |111-11| donnent la loi de variation de l'aimantation d'un sous-réseau en fonction de la température et du champ. Elles s'écrivent encore :

$$M_i(T) = M_{i0} B_{S_i} \left( \frac{\vec{\mu}_i}{kT} \cdot \vec{H}_i \right) \quad |111-12|$$

Si le champ magnétique est appliqué dans le plan (110), nous admettrons que, pour des raisons de symétrie, les vecteurs aimantations  $\vec{M}_1$  et  $\vec{M}_2$  sont situés dans le plan (110). L'expression complète de l'énergie magnétique du système ne dépend plus alors que de deux paramètres et elle s'écrit :

$$E = \sum_{i=1}^2 - \frac{1}{2} n M_i M_j \cos(\theta_j - \theta_i) - H M_i \cos \theta_i + \frac{K_1^i}{4} \cos^2(\phi + \theta_i) \left[ 1 + 3 \sin^2(\phi + \theta_i) \right] \\ + \frac{K_2^i}{4} \cos^4(\phi + \theta_i) \sin^2(\phi + \theta_i) \quad |111-13|$$

$n$  représentant l'interaction entre les deux sous réseaux magnétiques.

Sur la figure 25, nous avons précisé la signification des angles  $\Phi$  et  $\theta_i$ . Les positions d'équilibre du système s'obtiennent par résolution des équations :

$$\frac{\partial E}{\partial \theta_i} = HM_i \sin \theta_i - nM_i M_j \sin(\theta_j - \theta_i) + \frac{K_1^i}{4} \left[ \frac{3}{2} \sin(4\Phi + 4\theta_i) - \sin(2\Phi + 2\theta_i) \right] \\ + \frac{K_2^i}{32} \left[ \sin(3\Phi + 3\theta_i) + \sin(\Phi + \theta_i) \right] \left[ 3\cos(3\Phi + 3\theta_i) + \cos(\Phi + \theta_i) \right] = 0 \quad |III-14|$$

Malheureusement une résolution analytique du système |III-14| n'est pas possible. Dans la suite de ce chapitre, nous montrerons dans quelles conditions ce système peut être résolu complètement.

On remarque que, si le champ magnétique n'est pas dirigé suivant un axe de symétrie, une structure colinéaire qu'elle soit ferri- ou ferromagnétique n'est jamais solution du système |III-14|. En effet de telles solutions sont caractérisées par  $\theta_i = 0$  ou  $\Pi$ . Pour ces valeurs, le système |III-14| ne dépend que du paramètre  $\Phi$  et sa résolution par rapport à ce paramètre est équivalente à la recherche des axes de facile aimantation en champ nul. Perthel<sup>(26)</sup> a montré que seuls les axes de symétrie étaient solutions du problème.

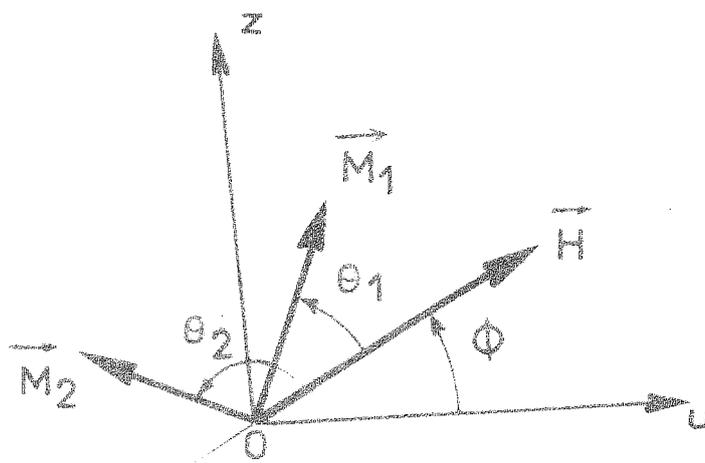
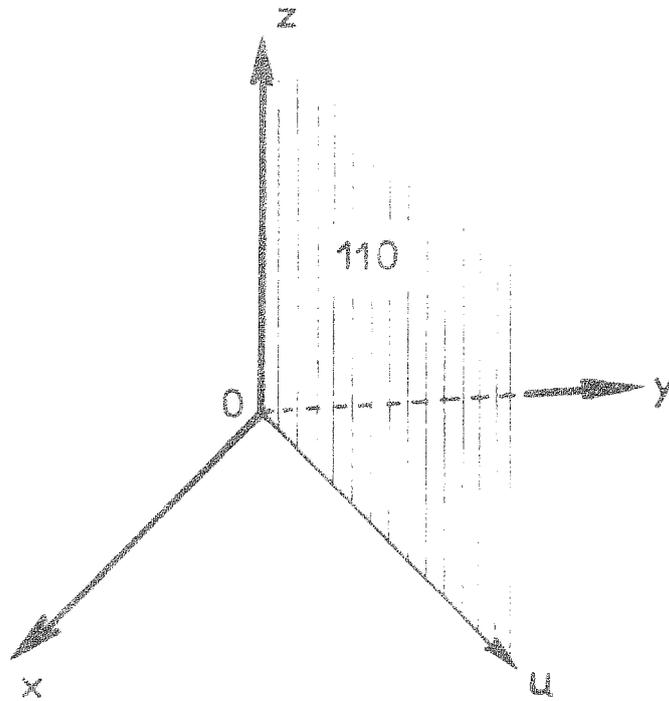
Réciproquement, si le champ magnétique est dirigé suivant un axe de symétrie, une structure colinéaire est toujours solution du système |III-14|, mais elle n'est pas nécessairement une solution stable. Aux équations |III-14|, il est alors indispensable d'adjoindre les inéquations |III-15| qui définissent la stabilité du problème :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \theta_i^2} \geq 0$$

|III-15|

$$\left( \frac{\partial^2 E}{\partial \theta_i^2} \right) \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \theta_j^2} \right) - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \right)^2 \geq 0$$

figure 25.



$H_0 \mid G$

1-4 - Limite de la zone colinéaire

Nous allons maintenant examiner de plus près le critère de stabilité pour une phase colinéaire. Supposons que le système |III-14| admette une solution colinéaire : nécessairement le champ H est donc dirigé suivant un axe de symétrie du cube. Si nous envisageons une petite déformation d'une structure colinéaire, les angles  $\theta_i$  restent très voisins de 0 ou de  $\Pi$  et il nous est alors possible de linéariser le système par rapport aux variables  $\theta_i$ .

$$\theta_1 \left( H + nM_2 + \frac{K_1^1}{M_1} A + \frac{K_2^1}{M_1} B \right) - \theta_2 (nM_2) = 0$$

|III-16|

$$- \theta_1 (nM_1) + \theta_2 \left( H + nM_1 + \frac{K_1^2}{M_2} A + \frac{K_2^2}{M_2} B \right) = 0$$

avec :

$$A = \frac{1}{2} \left[ \cos 2\phi (-1 + 3 \cos 2\phi) - 3 \sin^2 2\phi \right]$$

$$B = \frac{1}{32} \left[ \cos^2 2\phi (3 \cos^2 \phi - 9 \sin^2 \phi + 1)^2 - 4 \sin \phi \cos^2 \phi (9 \sin 3\phi + \sin \phi) \right]$$

Le système est homogène. Les inéquations |III-15| montrent que la solution colinéaire est stable si le déterminant du système |III-16| est positif ou nul

$$H^2 + H \left( nM + \frac{K_1}{M_1} + \frac{K_2}{M_2} \right) + n(K_1 + K_2) + \frac{K_1 K_2}{M_1 M_2} \geq 0 \quad |III-17|$$

avec

$$M = M_1 + M_2$$

$$K_1 = K_1^1 A + K_2^1 B$$

En définitive, l'équation de la limite de la zone colinéaire s'obtient en substituant l'inégalité |III-17| à l'égalité

$$H^2 + H \left( nM + \frac{K_1}{M_1} + \frac{K_2}{M_2} \right) + n(K_1 + K_2) + \frac{K_1 K_2}{M_1 M_2} = 0 \quad |III-18|$$

## II - DIAGRAMMES DE PHASES

### II-1 - Un modèle pour le ferrite grenat d'holmium

Nous allons maintenant montrer dans quelle mesure les développements précédents peuvent s'appliquer au ferrite grenat d'holmium.

Dans l'introduction de ce chapitre, nous avons vu qu'il est possible dans une première approximation d'assimiler les deux sous-réseaux fer à un seul dont l'aimantation est égale à celle du ferrite grenat d'yttrium. En outre, pour des températures inférieures à 200 K, on pourra supposer que cette aimantation est constante et égale à l'aimantation à saturation. Le ferrite grenat d'holmium peut donc être étudié comme un ferrimagnétique à deux sous-réseaux : un sous-réseau fer saturé et un sous-réseau terre rare dans le champ d'échange des ions fer et dans le champ extérieur.

Pearson a montré que l'anisotropie du sous-réseau fer assimilée à celle du ferrite grenat d'yttrium est négligeable par rapport à celle du sous-réseau terre rare. Bien que les ions holmium soient répartis sur six sites inéquivalents, le sous-réseau terre rare possède macroscopiquement une symétrie quasi-cubique. Elle peut se mettre sous la forme phénoménologique :

$$W_A = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2.$$

Les valeurs des constantes d'anisotropie au zéro absolu varient suivant les auteurs entre  $-10^6$  et  $-10^7$  erg/cm<sup>3</sup> pour  $K_1$  et  $-10^5$  et  $-10^6$  erg/cm<sup>3</sup> pour  $K_2$ .

En outre, pour des températures supérieures à 50 K, nous admettrons qu'il est possible de négliger le champ d'anisotropie par rapport au champ d'échange et donc que le champ effectif qui agit sur la terre rare est égal au champ moléculaire  $H_m = nM_{TR}$

$$M_{TR} = M_{TR_0} B_{TR} \left( \frac{\mu_{TR}}{kT} (H + nM_{fer}) \right) \quad |III-19|$$

Rappelons que le moment magnétique  $\mu_{TR}$  de l'holmium est égal à celui de l'ion libre.

L'existence d'un point de compensation à une température de 137 K impose pour le coefficient  $n$ , qui représente l'interaction moyenne entre les ions fer et les ions terres rares, une valeur déterminée. La valeur de Pauthenet<sup>(5)</sup> qui est égale à  $-18,7 \text{ kOe}/\mu_B/\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  convient parfaitement.

Alors qu'il est possible de négliger complètement l'anisotropie pour interpréter les propriétés magnétiques des structures colinéaires du ferrite grenat d'holmium, nous allons montrer l'importance de celle-ci sur le diagramme de phase ( $H$ ,  $T$ ).

### 11-2 - Diagramme de phase théorique du ferrite grenat d'holmium

---

Dans le cadre des approximations ci-dessus, l'équation |III-18| de la limite de la zone oblique se simplifie et s'écrit :

$$H^2 + H(nM + \frac{k}{M_{TR}}) + nk = 0 \quad |III-20|$$

Le paramètre  $k$  dépend des constantes d'anisotropie  $K_1$  et  $K_2$  et de l'orientation du champ  $\vec{H}$  par rapport au cristal. Pearson a montré que l'axe de facile aimantation est l'axe ternaire [111]. Il est alors particulièrement intéressant d'étudier le cas où le champ  $H$  est appliqué suivant cet axe ( $k = -\frac{4}{3} K_1 - \frac{4}{9} K_2$ ) et le cas où il est appliqué suivant [110] par exemple ( $k = K_1 + \frac{1}{8} K_2$ ).

Il est à remarquer que l'équation |III-20| est semblable à celle que nous aurions obtenue, si nous avions envisagé une anisotropie uniaxe au lieu d'une anisotropie cubique.

Si nous faisons  $k = 0$  dans l'équation |III-20|, nous retrouvons la relation classique valable pour un composé isotrope

$$H + nM = 0 \quad |III-21|$$

### 11-3 - Influence de l'anisotropie sur le diagramme de phase

---

Nous avons reporté sur la figure 26, les diagramme de phases pour différentes valeurs de l'anisotropie ( $k > 0$ ) lorsque le champ est appliqué suivant [111]. A titre de comparaison, nous y avons également inclus le cas isotrope. Lorsqu'on tient compte de l'anisotropie, le diagramme n'a pas de point en champ

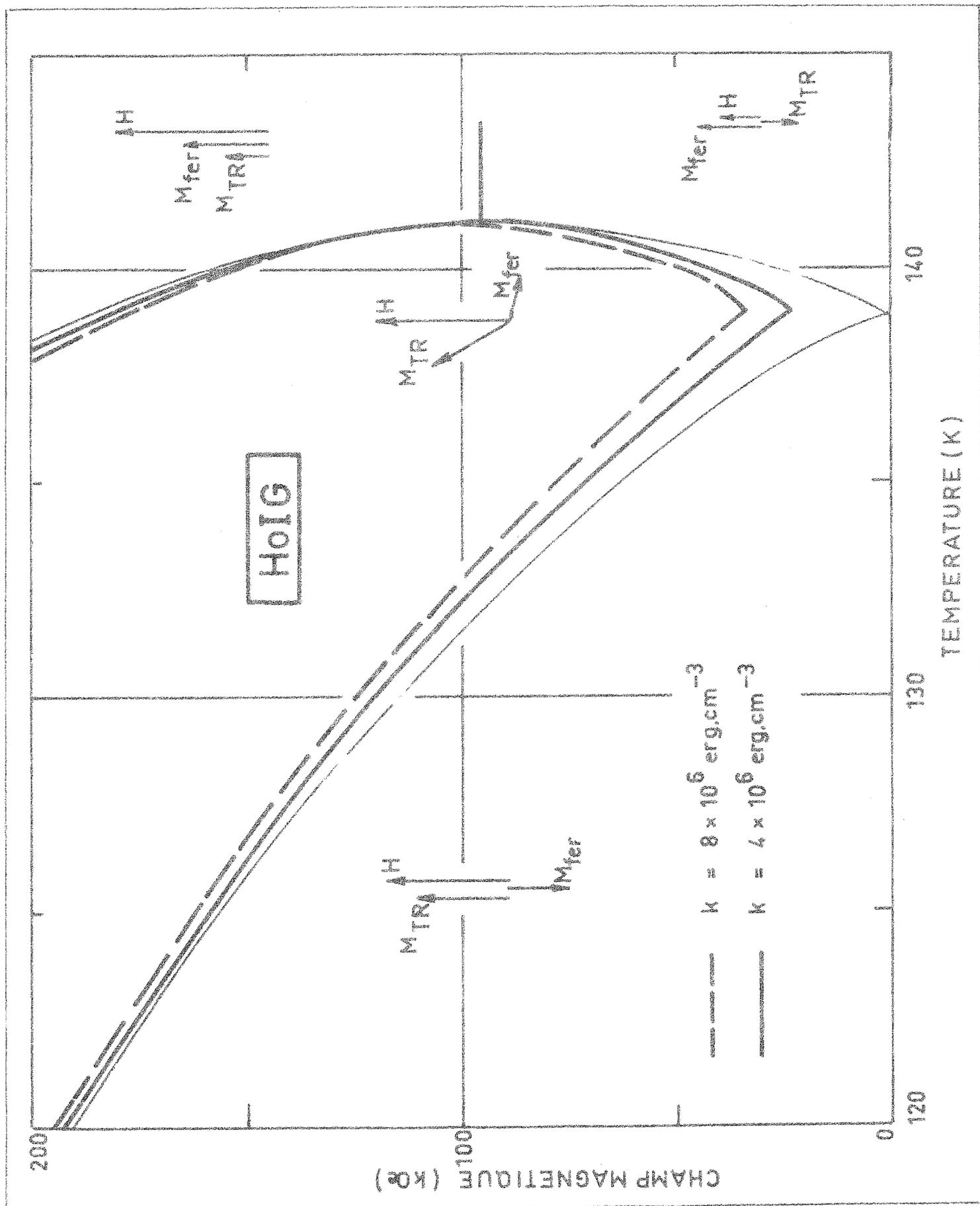


Diagramme de phase suivant l'axe de facile aimantation [111]

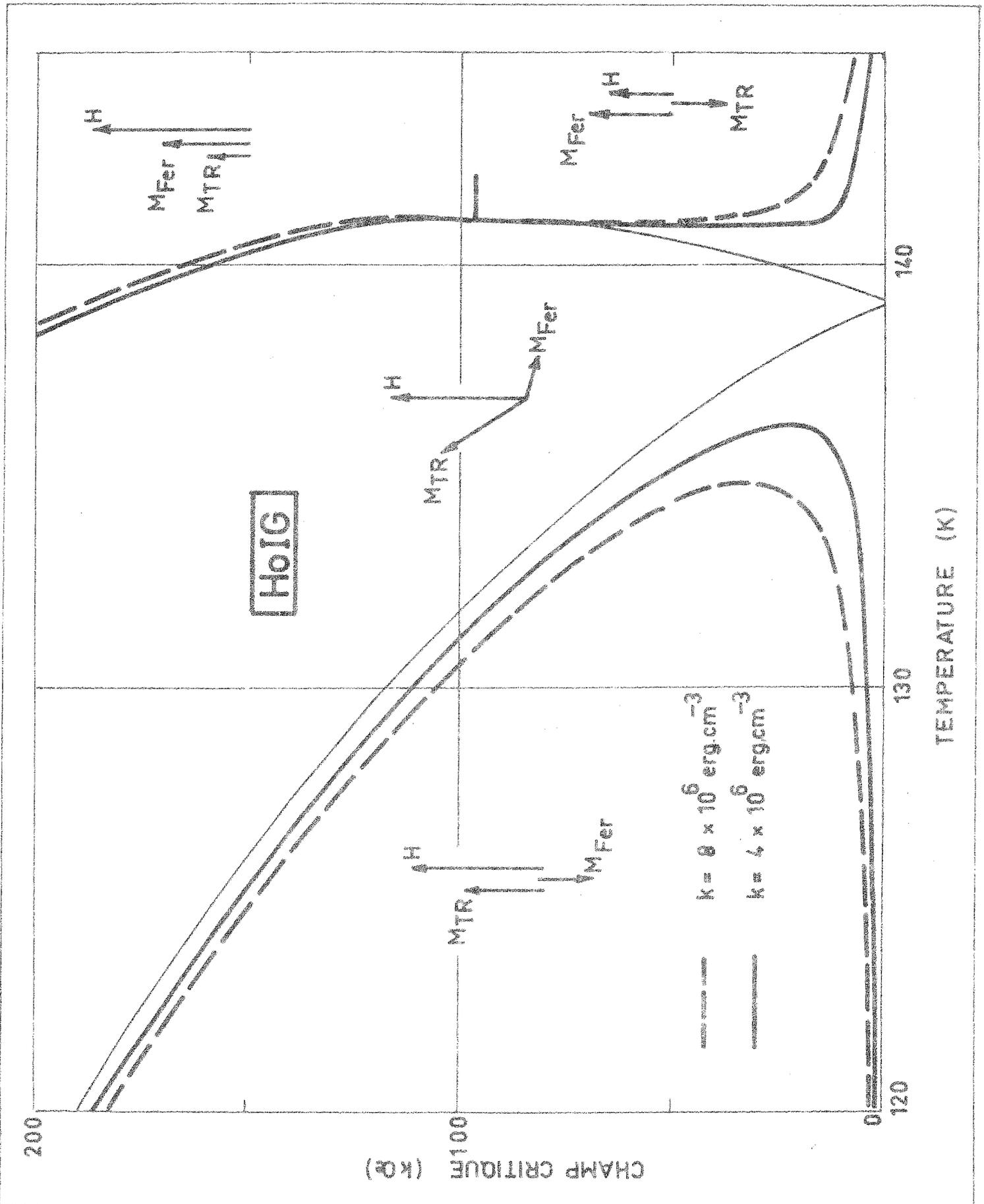
nul. Le champ critique présente un minimum à la température de compensation ; par analogie avec les antiferromagnétiques on peut estimer cette valeur à  $\sqrt{2|kn|}$ . Comme pour le ferrite grenat de gadolinium, il existe une température critique au-dessus de laquelle la transition de l'état ferrimagnétique vers l'état ferromagnétique a lieu sans qu'il y ait rotation des sous-réseaux.

Lorsque le champ est appliqué suivant l'axe de difficile aimantation  $[110]$ , nous avons établi les diagrammes de phases pour différentes valeurs de l'anisotropie (figure 27). Ils ont une allure assez différente de celle du diagramme isotrope. Par exemple à 130 K, la structure est oblique en champs faibles. Lorsque le champ augmente on assiste au phénomène bien connu de la rotation de l'aimantation depuis la direction de facile aimantation vers la direction du champ. Ce processus se poursuit jusqu'à des champs de 10 kOe. Ensuite la structure est colinéaire et le reste jusqu'à des champs de 100 kOe. Au-delà, la structure devient oblique, puis ferromagnétique dans des champs supérieurs. Au voisinage de la température de compensation, dans un intervalle de température  $\Delta T$  de 10 K, la structure reste oblique jusqu'à des champs de 200 kOe ; puis elle devient tout de suite ferromagnétique. L'intervalle de température  $\Delta T$  augmente lorsque l'anisotropie augmente.

Dans les deux cas, l'influence de l'anisotropie est surtout sensible au voisinage du point de compensation. La détermination du champ critique minimum suivant  $[111]$  ou de l'intervalle de température  $\Delta T$  suivant  $[110]$  permet d'avoir une idée quantitative de l'anisotropie.

### III - DIAGRAMMES DE PHASE EXPERIMENTAUX DU FERRITE GRENAT D'HOLMIUM

En présence d'anisotropie, les transition entre les phases colinéaires et obliques sont du premier ordre. Elles se traduisent par des anomalies dans les variations de grandeurs physiques telles que l'aimantation<sup>(22,27)</sup>, l'effet magnéto-calorique<sup>(18)</sup>, l'effet Faraday<sup>(28)</sup>, la magnétostriction transversale et longitudinale<sup>(27)</sup>. Ces anomalies sont nettement plus marquées que dans le ferrite grenat de gadolinium ; leur détermination permet de construire expérimentalement le diagramme de phase.



Diagrammes de phase suivant l'axe de diffusion [110]

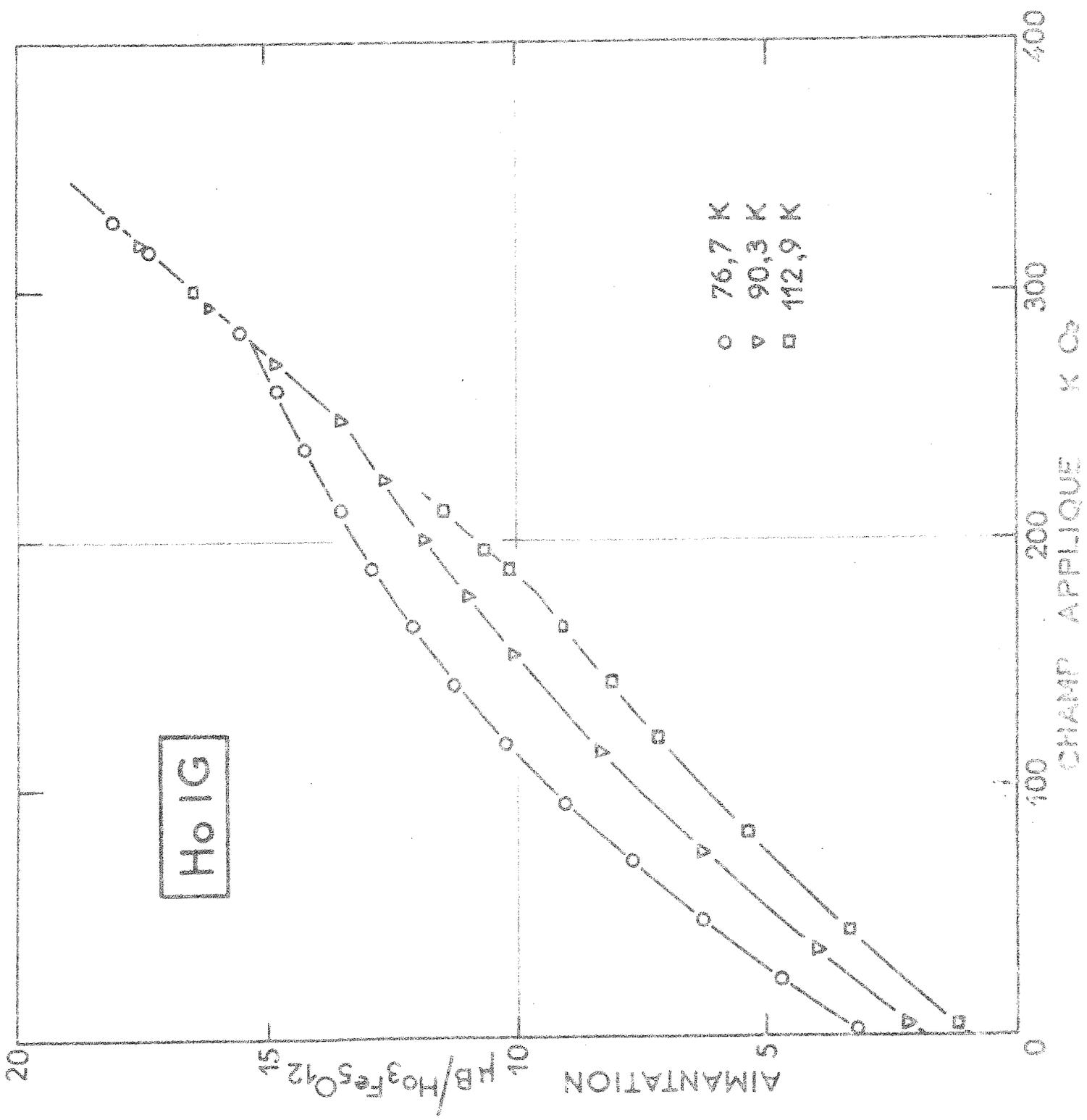
III-1 - Aimantation et diagramme expérimental ( $H$ ,  $T_i$ )  
suivant  $[111]$

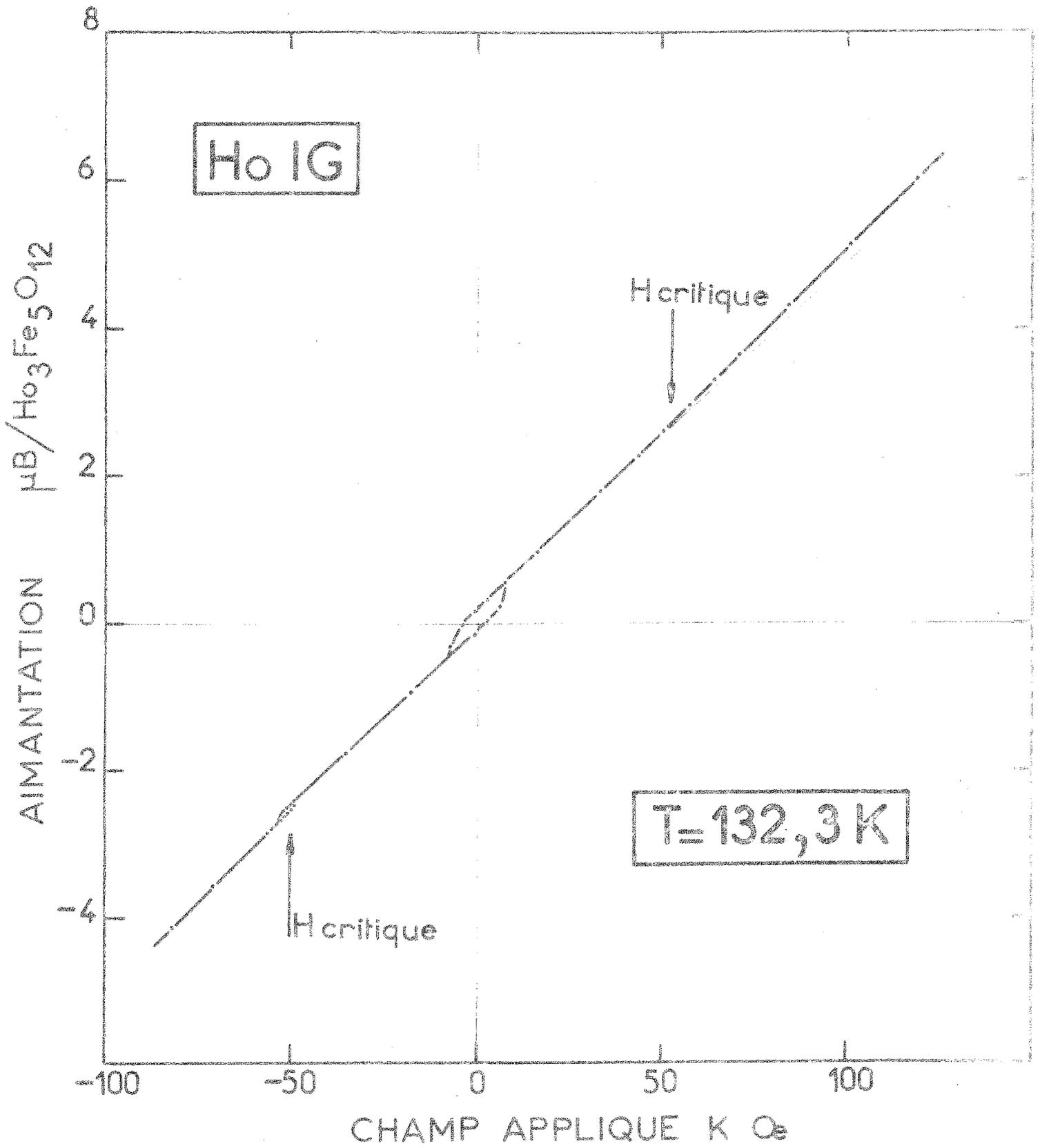
Nous avons étudié les variations d'aimantation sous champ magnétique intense d'une bille monocristalline de ferrite grenat d'holmium préparée par la méthode de flux. Le champ est appliqué suivant la direction  $[111]$  du cristal. Nous avons fait des mesures en champs pulsés jusqu'à 400 kOe et en champs continus jusqu'à 150 kOe.

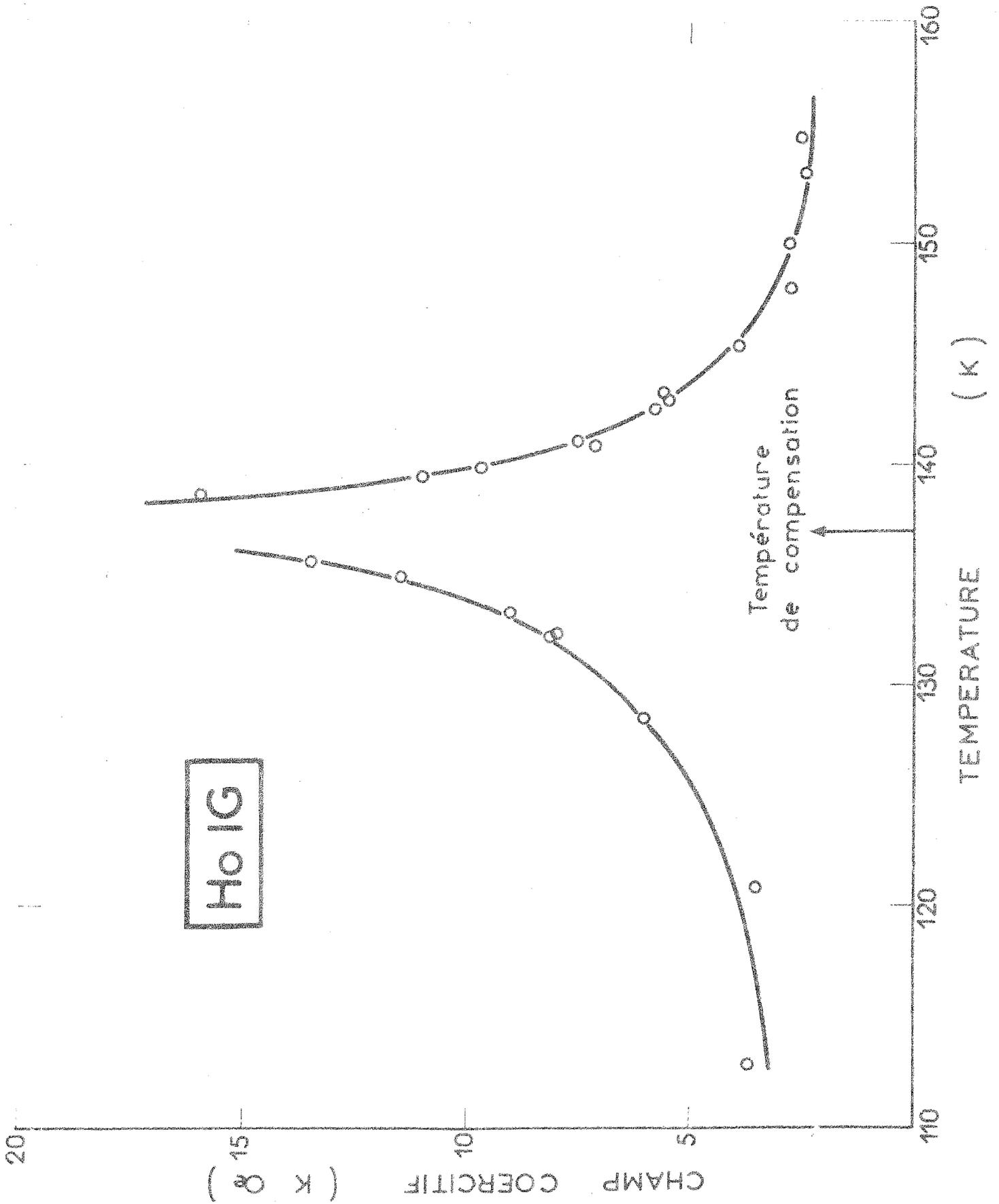
Pour des températures inférieures au point de compensation (137 K), nous avons représenté sur la figure 28, trois courbes d'aimantation du ferrite grenat d'holmium obtenues en champs décroissants. Chaque courbe présente deux domaines où la variation de l'aimantation est différente ; la limite entre les deux régions est caractérisée par une anomalie de la susceptibilité différentielle pour une valeur  $H_c$  du champ extérieur. En champs intenses l'aimantation est proportionnelle au champ appliqué, la susceptibilité associée  $\chi_0$  est indépendante de la température et son inverse vaut  $18,5 \text{ kOe}/\mu_B/\text{formule } \text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Pour les champs inférieurs à  $H_c$ , l'aimantation tend de façon monotone vers sa valeur spontanée. Cette description des courbes d'aimantation est valable aussi bien pour les mesures continues (figure 7) que pour les mesures pulsées.

Sur la figure 29, où le cycle complet a été tracé, nous précisons le comportement du ferrite grenat d'holmium près du point de compensation  $T_c$ . En champs forts l'anomalie de la susceptibilité différentielle persiste, mais elle est d'autant moins grande que la température est plus proche du point de compensation ; elle est très faible pour les températures supérieures à  $T_c$ . Près de la température de compensation on observe un hystérésis du champ critique de quelques milliers d'Oe.

La courbe d'aimantation (figure 29) présente en champs faibles un hystérésis relativement important avec un retournement brusque de l'aimantation au champ coercitif. Au point de compensation, l'observation du champ coercitif devient impossible du fait de la disparition de l'aimantation spontanée. Sur la figure 30 nous avons tracé la variation thermique du champ







Ho<sub>1</sub>G

Température de compensation

coercitif ; il varie très rapidement de part et d'autre du point de compensation. Lorsque le champ appliqué suivant l'axe de facile aimantation [111] s'annule puis s'inverse, l'échantillon reste monodomaine avec une aimantation dirigée suivant l'axe [111]. Au champ coercitif, l'aimantation du ferrimagnétique monodomaine se retourne brusquement<sup>(29)</sup> ; près du point de compensation, l'aimantation spontanée  $M_S(T)$  du ferrimagnétique varie linéairement avec la différence  $(T-T_C)$

$$M_S = \alpha(T-T_C),$$

$\alpha$  vaut expérimentalement  $3,1 \cdot 10^{-2} \mu_B/K/\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . La surface du cycle d'hystérésis  $2H_{\text{coerc}} M_S$  est égale en première approximation à l'énergie d'anisotropie. Au voisinage du point de compensation elle a une valeur à peu près constante : ceci rend compte de l'allure hyperbolique de la variation du champ coercitif de la figure 30.

Nous avons représenté sur la figure 31 la variation du champ critique en fonction de la température initiale de l'échantillon : il décroît, puis présente un minimum prononcé de l'ordre de 30 kOe. Nous avons précisé dans l'encart de la figure 31 la variation thermique de  $H_C$  au voisinage immédiat du point de compensation. L'augmentation de l'hystérésis permet de distinguer les branches en champs croissant et décroissant du diagramme de phases. La comparaison des résultats en champs pulsés et en champs continus nous laisse prévoir que l'effet magnéto-calorique est assez important.

### III-2 - Aimantation et diagramme expérimental $(H, T_i)$ suivant [110]

Nous avons refait suivant cet axe les mêmes mesures que suivant la direction [111]. Sur la figure 32, nous avons reporté une courbe d'aimantation caractéristique déterminée à 77 K. On observe une première région ( $H < H_{C1}$ ) où l'aimantation varie très rapidement ; celle-ci correspond à la rotation des vecteurs aimantation depuis la direction de facile aimantation [111] vers la direction [110] dans laquelle est appliqué le champ.

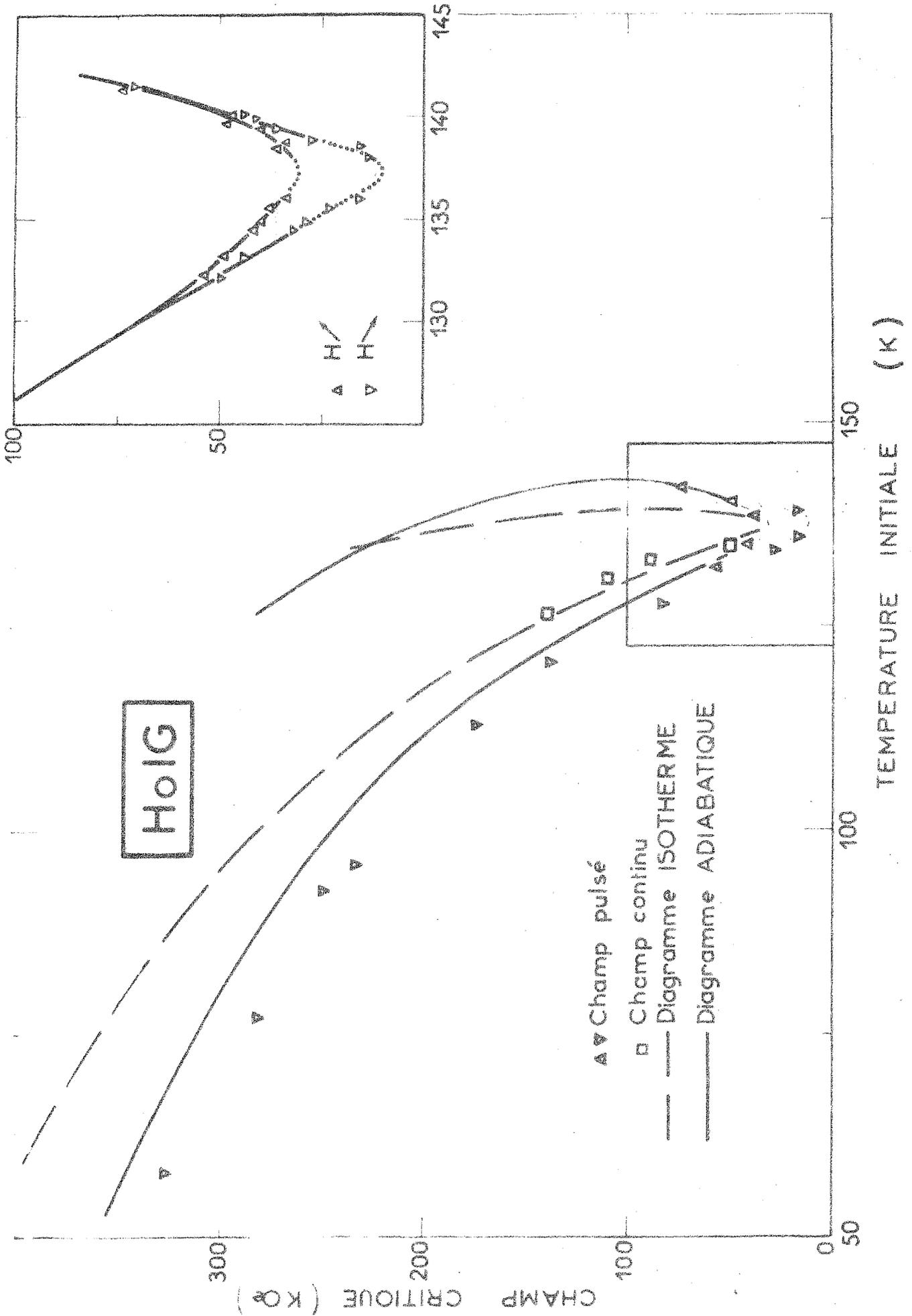
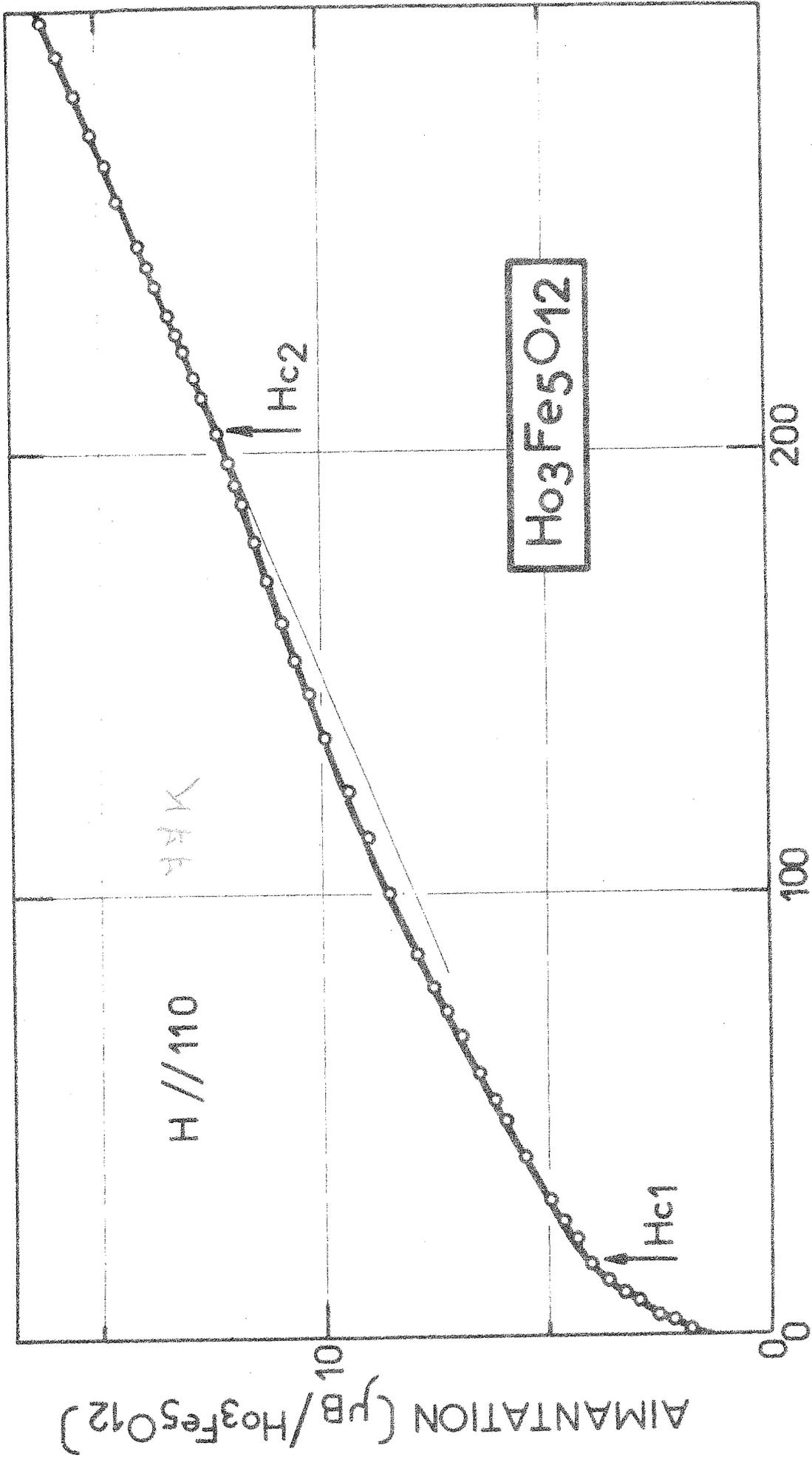


Diagramme de phase suivant l'axe de facile alimentation [111]



Courbe d'aimantation suivant [110]

Pour des valeurs supérieures à  $H_{c1}$ , les vecteurs aimantations fer et terre rare sont colinéaires au champ, l'augmentation de l'aimantation est due au paramagnétisme de la terre rare. Pour des valeurs supérieures à  $H_{c2}$  l'aimantation varie linéairement avec le champ, ce qui est caractéristique d'une zone oblique. L'inverse de la susceptibilité est égal à  $23,3 \text{ kOe}/\mu_B$ .

Nous avons représenté sur la figure 33 la variation des champs critiques en fonction de la température initiale de l'échantillon. Le diagramme se divise en deux branches distinctes situées de part et d'autre du point de compensation (137 K). Dans un intervalle de 10 K autour de cette température, il n'existe pas de champ critique du type précédent ; on observe seulement un champ coercitif, ses valeurs sont très faibles. Au-dessous de la température de compensation le champ critique inférieur est sensiblement constant ; toutefois à basse température sa valeur semble croître. Quant au champ critique supérieur, sa variation est analogue à celle que nous avons déjà observée pour le champ critique unique suivant l'axe [111]. Pour les températures supérieures à la température de compensation, l'observation du champ critique devient très difficile, les anomalies associées aux transitions étant très faibles. Le champ critique inférieur décroît et tend vers zéro, comme le fait l'anisotropie.

### III-3 - L'expérience et la théorie

#### a - les coefficients d'échange et d'anisotropie

La construction du diagramme de phase théorique exige la connaissance d'une part de l'interaction d'échange  $n$  entre les sous-réseaux fer et le sous-réseau terre rare, d'autre part des constantes d'anisotropie  $K_1$  et  $K_2$ .

Nous avons vu qu'il était possible de négliger complètement l'anisotropie pour interpréter les propriétés magnétiques du ferrite grenat d'holmium en champ nul. L'existence d'un point de compensation à une température de 137 K impose au coefficient  $n$  une valeur bien déterminée. Elle est égale à  $-18,7 \text{ kOe}/\mu_B$  formule  $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

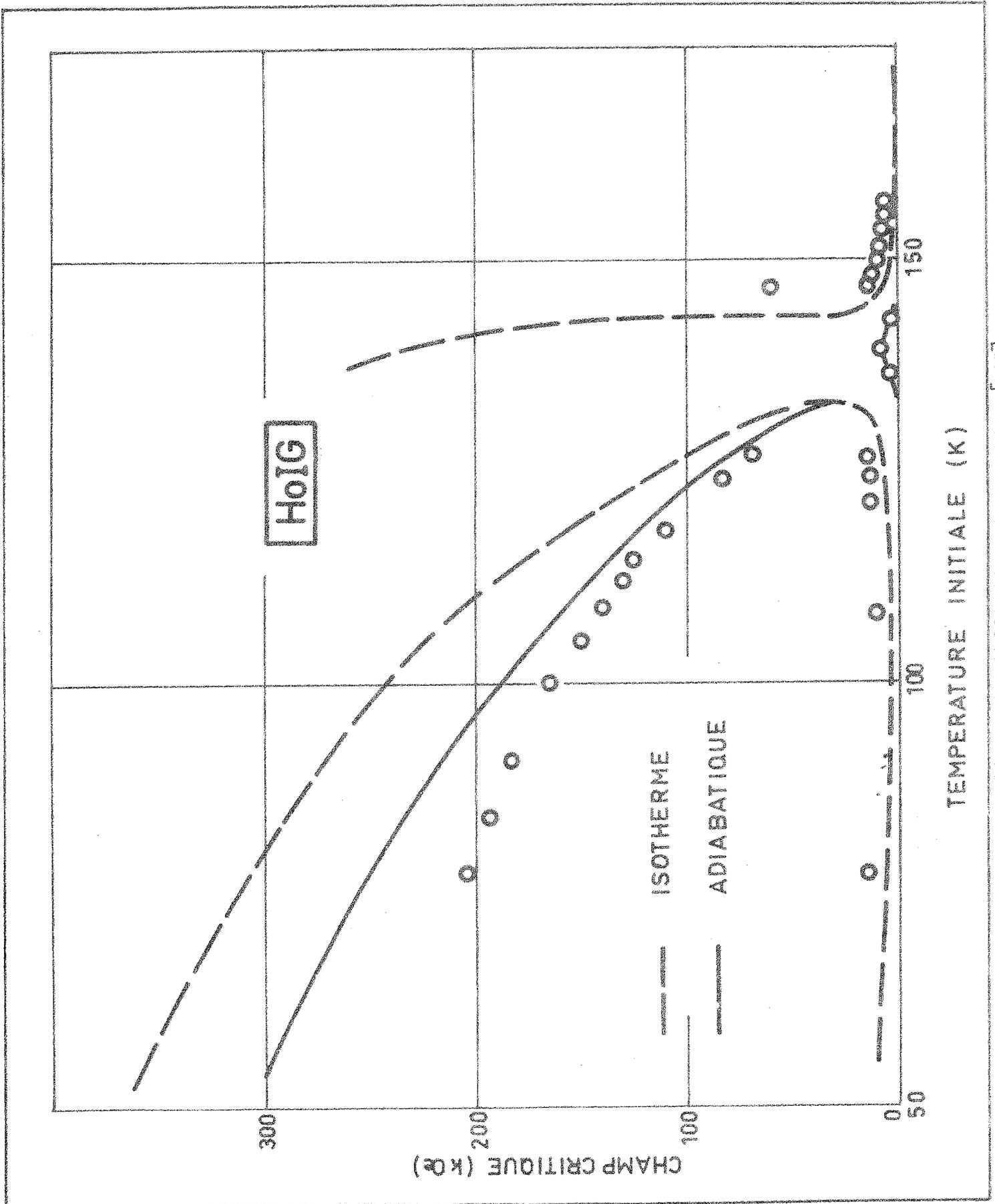


Diagramme de phase suivant l'axe de difficile aimantation [110]

Dans un modèle isotrope, on montre très facilement que la susceptibilité à l'intérieur de la zone oblique a une valeur constante indépendante du champ et de la température et que son inverse est égal à  $|n|$ . Rappelons que ce résultat est tout à fait classique pour une substance antiferromagnétique. Pour le ferrite grenat d'holmium, nous avons observé expérimentalement que la susceptibilité est constante lorsque le champ est supérieur à une valeur critique  $H_c$ . Son inverse est égal à  $18,5 \text{ kOe}/\mu_B$  formule  $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Ce résultat est en bon accord avec la valeur de Pauthenet et il confirme les différentes approximations faites au paragraphe 11-1.

Lorsque le champ est appliqué suivant  $[111]$ , le champ critique présente un minimum pour la température de compensation. Sa valeur expérimentale est de l'ordre de 30 kOe, elle nous permet de déterminer une valeur de la constante d'anisotropie  $k$ . Nous l'avons évalué à  $4 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$  au zéro absolu.

#### b - l'effet magnéto-calorique

La connaissance de  $n$  et de  $k$  nous a permis de construire sur les figures 31 et 33 les diagrammes de phases isothermes suivant  $[111]$  et  $[110]$ . L'accord avec les résultats en champs continus suivant  $[111]$  est satisfaisant. La comparaison avec les résultats expérimentaux en champs pulsés n'est cependant pas possible immédiatement, puisque les mesures pulsées sont faites dans des conditions adiabatiques.

Dans le cadre du modèle que nous avons développé dans ce chapitre l'effet magnéto-calorique s'écrit :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s = - \frac{T}{C_R + C_H} \left(\frac{\partial M_{TR}}{\partial T}\right)_H$$

En effet, comme nous avons supposé le sous-réseau fer saturé, sa variation d'entropie est nulle. Comme pour le ferrite grenat de gadolinium, la chaleur spécifique de réseau  $C_R$  est estimée à l'aide d'une loi de Debye en prenant une température caractéristique de 500 K. Le terme magnétique de la chaleur spécifique est égal à :

$$C_H = - nM_{\text{fer}} \left(\frac{\partial M_{TR}}{\partial T}\right)_H$$

En première approximation, nous admettrons que l'effet magnéto-calorique de la zone oblique est négligeable comme dans un modèle isotrope. Ceci est tout à fait analogue au fait que la susceptibilité est à peu près constante dans la zone oblique. Sur la figure 34 nous avons construit quelques isentropes. Pour une température initiale de 60 K et dans un champ de 350 kOe, nous avons calculé que l'augmentation de température de l'échantillon est égale à 18 K, ce qui est très important.

### c - diagrammes de phases

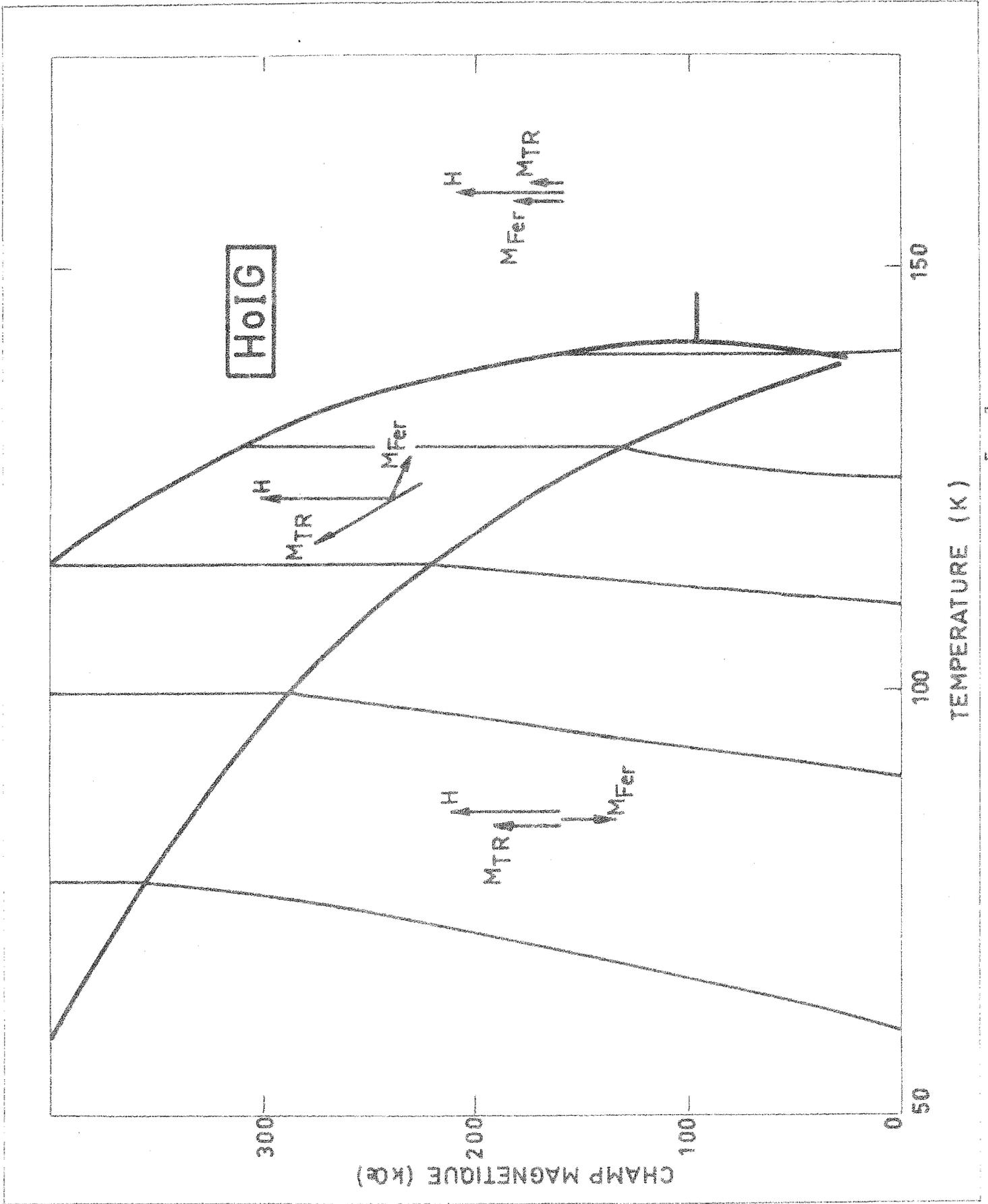
A partir de ces résultats, il nous est donc maintenant possible de construire les diagrammes de phases adiabatiques (figures 31 et 33). L'accord entre les diagrammes expérimentaux et les diagrammes théoriques est correct.

Il serait cependant possible de perfectionner notre modèle pour améliorer l'accord en champs intenses :

- les ions fer peuvent être décomposés en deux sous-réseaux magnétiques distincts,
- en champs intenses il n'est pas toujours possible de négliger le champ d'anisotropie dans l'expression du champ effectif,
- la variation thermique des constantes d'anisotropie demande à être étudiée de manière plus approfondie. Par exemple, Rubinshtein<sup>(30)</sup> a montré qu'elle suivait plutôt une loi en  $M^5$  que la loi classique en  $M^{10}$ .

### III-4 - Comparaison avec les autres auteurs

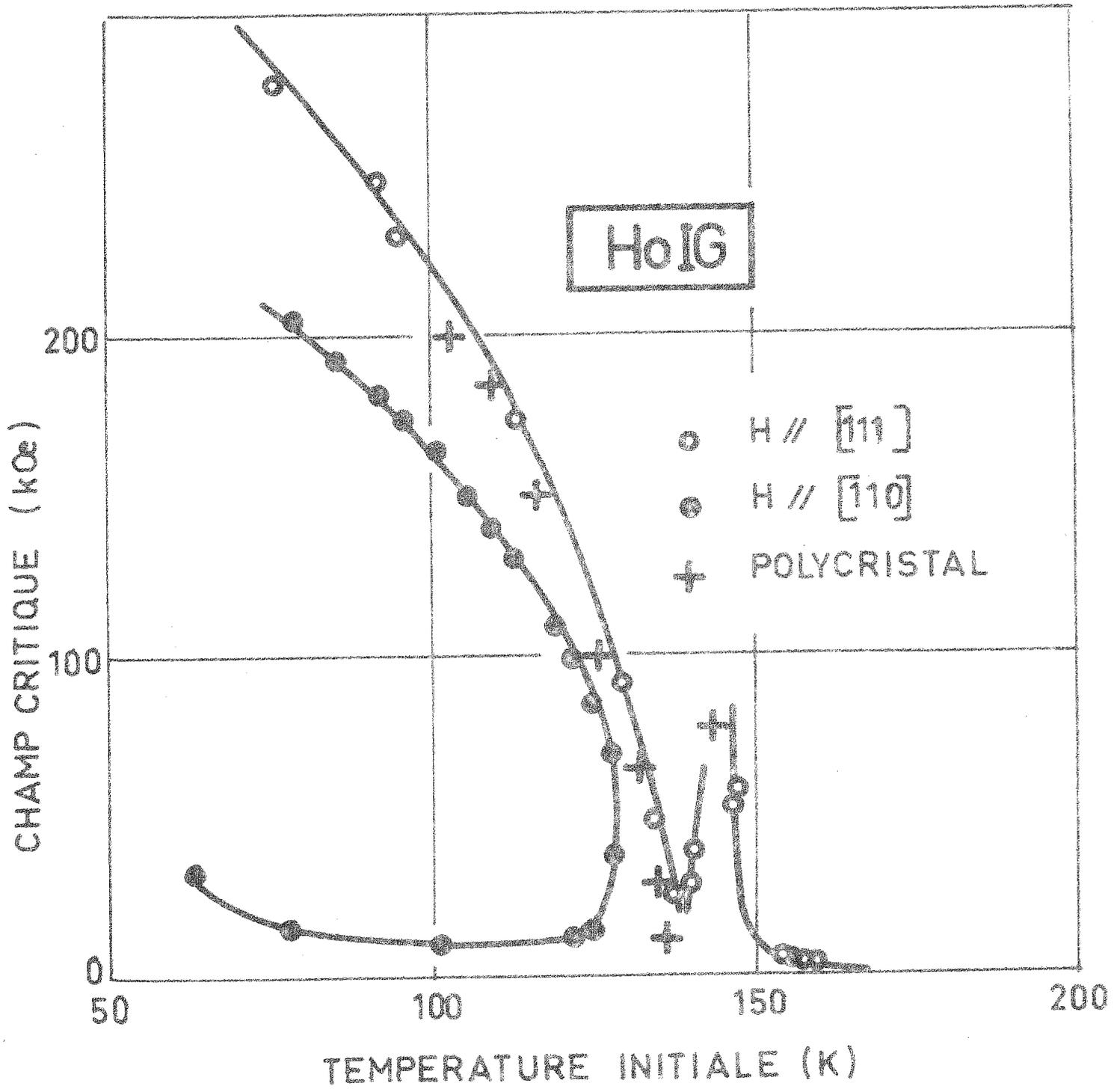
Si l'effet magnéto-calorique nous a permis de construire le diagramme adiabatique à partir du diagramme isotherme, il peut aussi être utile pour déterminer expérimentalement le diagramme de phase (H, T) ; en effet si sa variation est très rapide dans la zone colinéaire, elle est au contraire très lente dans la zone oblique.



Isentropes suivant l'axe [111]

Le groupe de Belov<sup>(18)</sup> a utilisé cette méthode pour déterminer le diagramme de phase du ferrite grenat d'holmium dans des champs inférieurs à 15 kOe. La comparaison de leurs résultats avec les nôtres est assez difficile vu la situation assez confuse au voisinage de la température de compensation. On peut cependant remarquer qu'ils ont mesuré expérimentalement dans la zone colinéaire un effet magnéto-calorique de  $5 \cdot 10^{-3} \text{K/kOe}$  ce qui est en assez bon accord avec la valeur de  $4 \cdot 10^{-3} \text{K/kOe}$  que nous avons calculée.

Le groupe de Levitin<sup>(22)</sup> a effectué très récemment des mesures pulsées d'aimantation et de magnétostriction sur des échantillons polycristallins de ferrite grenat d'holmium. L'accord avec nos résultats est particulièrement bon. Leur diagramme de phase est localisé entre nos diagrammes de phases suivant [111] et [110] ; ceci est dû au fait qu'ils ont effectué des mesures sur des échantillons polycristallins (figure 35).



CHAPITRE IV

LE FERRITE GRENAT D'YTTERBIUM

Dans le ferrite grenat d'holmium, l'énergie d'anisotropie au voisinage du point de compensation (137 K) est faible par rapport à l'énergie d'échange. Dans ces conditions il est possible d'interpréter les propriétés magnétiques en traitant l'anisotropie des ions terres rares d'une façon macroscopique.

Dans le ferrite grenat d'ytterbium, le point de compensation est situé à très basse température (8 K). Les approximations faites dans le ferrite d'holmium ne sont plus valables. Il est nécessaire de construire un modèle microscopique.

Dans la structure grenat, les ions terres rares sont situés sur des sites cristallographiques équivalents. L'examen de l'orientation de leur entourage "oxygène" amène à distinguer six sites magnétiques inéquivalents.

En 1960, Pappalardo et Wood<sup>(31)</sup> déterminent les niveaux de l'ion ytterbium dans différents composés à structure grenat. Ils montrent que le champ cristallin décompose le multiplet fondamental 7/2 en quatre niveaux. Le niveau fondamental est un doublet de Kramers ; le premier niveau excité est situé à plus de  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

L'anisotropie du doublet de Kramers est représentée par un tenseur  $[g]$  anisotrope que l'on détermine par résonance paramagnétique électronique. Pour diminuer les interactions magnétiques, l'ion ytterbium est dilué dans un aluminat ou un gallate non magnétique de structure grenat. La détermination du tenseur  $[g]$  dans différents composés montre que les propriétés magnétiques des ions ytterbium sont extrêmement anisotropes. De plus elles sont très sensibles à une modification même légère de l'entourage "oxygène". Il faut noter que des variations très faibles de l'environnement influent sensiblement sur le tenseur  $[g]$ . Sur le tableau il nous avons reporté les résultats expérimentaux d'un certain nombre d'auteurs. Il existe des différences notables et une extrapolation quantitative aux grenats ferrimagnétiques des résultats obtenus sur les grenats paramagnétiques est difficile.

T A B L E A U II

Composantes du tenseur [g]

Composé	$g_1$	$g_2$	$g_3$	Référence
LuGaG	3,65	3,56	2,99	34
YGaG	3,73	3,60	2,85	37-38
LuAlG	3,84	3,74	2,59	34
YAlG	3,87	3,78	2,47	38
	3,69	3,29	2,87	39
	3,82	3,63	2,90	39

Dans le ferrite grenat d'ytterbium Wickersheim<sup>(32)</sup> a étudié par des mesures spectroscopiques la décomposition du niveau fondamental des ions ytterbium sous l'effet du champ d'échange dû aux ions fer. Ces résultats ont montré que le tenseur d'échange [G] est très anisotrope et en particulier beaucoup plus anisotrope que le tenseur [g].

Nous en déduisons que pour interpréter correctement les propriétés magnétiques du ferrite grenat d'ytterbium, il est indispensable de tenir compte d'une part de l'anisotropie à un ion et de l'anisotropie de l'échange, d'autre part de l'inéquivalence des sites terres rares.

# I - STRUCTURE DU FERRIMAGNETIQUE ANISOTROPE YBIG

## I-1 - Hamiltonien - Energie libre

Dans le ferrite grenat d'ytterbium les ions magnétiques sont divisés en huit sous-réseaux magnétiques. Les ions fer, répartis en deux sous-réseaux a et d, sont fortement couplés par une interaction antiferromagnétique ; ils seront assimilés à un seul sous-réseau d'aimantation  $M_{\text{fer}}$ . Les ions terres rares, répartis sur six sites inéquivalents, interagissent très faiblement entre eux ; ils seront traités comme un système paramagnétique dans le champ d'échange des ions fer. En outre, le niveau fondamental des ions ytterbium qui est un doublet de Kramers peut être représenté par un spin fictif  $S^* = \frac{1}{2}$ .

Dans ces conditions, l'énergie d'interaction entre un moment magnétique de terre rare du sous-réseau i et l'ensemble des atomes de fer peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{H} = - \beta \vec{H}_E [G_i^*] \vec{S}_i^* \quad |IV-1|$$

Le champ d'échange  $\vec{H}_E$  est proportionnel à l'aimantation  $\vec{M}_{\text{fer}}$  et  $[G_i^*]$  est un tenseur qui représente l'échange anisotrope fer-terre rare.

En présence d'un champ extérieur  $\vec{H}$ , l'hamiltonien de l'ensemble des sous-réseaux terres rares s'écrit :

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^{i=6} n_i (\beta \vec{M}_{\text{fer}} [G_i] \vec{S}_i^* - \beta \vec{H} [g_i] \vec{S}_i^*) \quad |IV-2|$$

$n_i$  est le nombre des ions ytterbium du sous-réseau i,  $[g_i]$  est le tenseur d'anisotropie locale d'un ion terre rare et la somme porte sur les six sites terres rares inéquivalents.

L'environnement oxygène des ions terres rares montre que le champ cristallin est de symétrie orthorhombique<sup>(33)</sup>. Si l'on considère l'ion situé en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{8})$ , les axes locaux (1, 2, 3) du tenseur  $[g]$  sont tels que les axes (1) et (2) sont les

bissectrices des axes  $Ox$  et  $Oy$  de la maille cristallographique (figure 36). Dans ces axes le tenseur est diagonal et ses valeurs principales sont notées  $g_1, g_2, g_3$

$$[g] = \begin{pmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{pmatrix} \quad |IV-3|$$

Nous supposerons que dans ces axes le tenseur  $[G]$  a la même forme.

Wolf<sup>(34)</sup> a montré que, en champ nul et au zéro absolu, les moments magnétiques des six sous-réseaux terres rares forment un double parapluie autour de l'axe  $[111]$ . Ce type de structure magnétique a été confirmé par différentes études de diffraction neutronique<sup>(35,36)</sup>.

Si l'on fait maintenant varier la température, l'énergie libre des ions terres rares s'écrit :

$$F^* = -kT \sum_i n_i \text{Log} 2 \text{ch} \left( \frac{\Delta_i(\theta)}{2kT} \right) \quad |IV-5|$$

$\Delta_i(\theta)$  est la différence d'énergie entre les deux niveaux du doublet fondamental

$$\Delta_i(\theta) = \left[ \beta \vec{H} [g_i] - \beta \vec{M}_{\text{fer}} [G_i] \right] \quad |IV-6|$$

$\theta$  représente les paramètres géométriques qui définissent la direction de  $\vec{M}_{\text{fer}}$  par rapport aux axes de la maille cubique.

Si nous supposons que l'aimantation des ions fer est égale à l'aimantation à saturation, elle est donc indépendante du champ et de la température, et l'énergie libre du ferrite grenat d'ytterbium s'écrit :

$$F = F^* - \vec{M}_{\text{fer}} \cdot \vec{H}$$

La fonction  $F$  dépend explicitement des paramètres  $\theta, \vec{H}$  et  $T$ .

Le problème consiste maintenant à déterminer l'équilibre du système. Si le champ magnétique est dirigé suivant des axes de symétrie de la maille cubique, il est très probable que le plan (110) soit pour des raisons de symétrie "un plan de facile aimantation" des sous-réseaux fer et terre rare. Dans ces conditions, le nombre des paramètres nécessaires pour déterminer l'orientation de  $\vec{M}_{\text{fer}}$  se réduit à un seul :  $\theta$  l'angle entre  $\vec{M}_{\text{fer}}$  et l'axe [110] (figure 36). L'équilibre du système est alors défini par l'équation :

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = - \frac{1}{2} \sum_i \frac{d\Delta_i}{d\theta} \operatorname{th} \left( \frac{\Delta_i}{2kT} \right) - \frac{d\vec{M}_{\text{fer}}}{d\theta} \cdot \vec{H} = 0 \quad \text{IV-7}$$

$$\frac{d\Delta_i}{d\theta} = - \left( \beta \frac{d\vec{M}_{\text{fer}}}{d\theta} [G_i] \right) \left( \beta \vec{H} [g_i] - \beta \vec{M}_{\text{fer}} [G_i] \right) \quad \text{IV-8}$$

La résolution de l'équation (IV-7) n'est possible que numériquement ; elle consiste à faire varier l'angle  $\theta$  entre 0 et  $2\pi$ , à déterminer les différents minima locaux et à choisir le minimum minimorum.

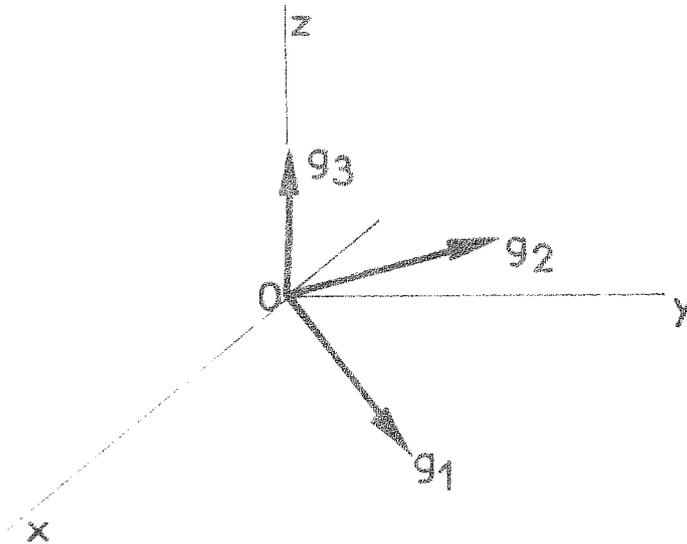
Ce travail est très long ; il demande à être réalisé avec beaucoup de précision car les valeurs des différents minima sont très voisines. Il s'effectue à l'aide de l'ordinateur IBM 360 du Centre de Calcul de Saint-Martin d'Hères ; le programme correspondant est joint en annexe.

## 1-2 - Propriétés magnétiques et thermiques

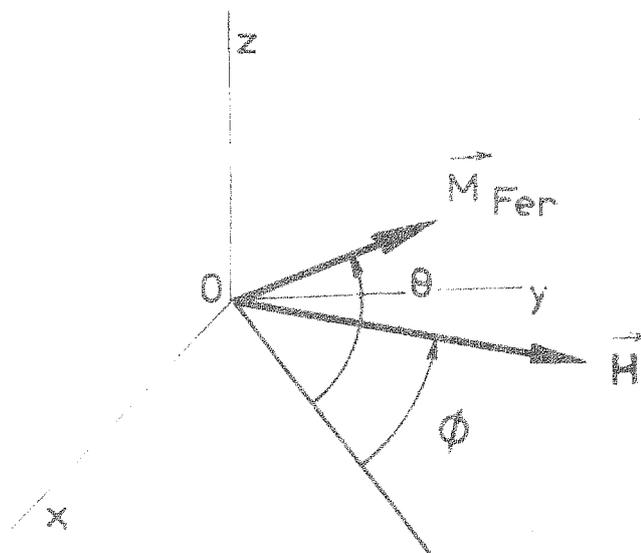
Après avoir déterminé la direction de l'aimantation du sous-réseau fer pour laquelle l'énergie libre  $F$  est minimale, nous nous intéressons aux propriétés magnétiques et thermiques du ferrite grenat d'ytterbium.

L'entropie  $S$  et l'aimantation  $\vec{M}$  sont les dérivées premières de la fonction  $F$  respectivement par rapport à la température et au champ magnétique

TENSEUR  $(g_i)$



AIMANTATION DU SOUS-RESEAU FER



Yb I G

$$S = - \frac{\partial}{\partial T} F(\theta, \vec{H}, T) - \frac{\partial}{\partial \theta} F(\theta, \vec{H}, T) \times \frac{\partial}{\partial T} \theta(\vec{H}, T)$$

$$\vec{M} = - \frac{\partial}{\partial \vec{H}} F(\theta, \vec{H}, T) - \frac{\partial}{\partial \theta} F(\theta, \vec{H}, T) \times \frac{\partial}{\partial \vec{H}} \theta(\vec{H}, T)$$
| IV-9 |

Le système étant en équilibre, la dérivée  $\frac{\partial F}{\partial \theta}$  est nulle ; les expressions (IV-9) se simplifient :

$$S = k \sum_i n_i \left[ - \left( \frac{\Delta_i}{2kT} \right) \text{th} \left( \frac{\Delta_i}{2kT} \right) + \text{Log} 2 \text{ch} \left( \frac{\Delta_i}{2kT} \right) \right]$$

$$\vec{M} = \frac{\beta^2}{2} \sum_i n_i \text{th} \left( \frac{\Delta_i}{2kT} \right) \times \left[ \vec{H} [g_i] [g_i] - \vec{M}_{\text{fer}} [G_i] [g_i] \right] / \Delta_i + \vec{M}_{\text{fer}}$$
| IV-10 |

La chaleur spécifique C et le tenseur susceptibilité [X] sont les dérivées secondes de l'énergie libre

$$C = - T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} - T \frac{\partial^2 F}{\partial \theta \partial T} \times \frac{\partial \theta}{\partial T}$$

$$[X] = - \frac{\partial^2 F}{\partial \vec{H}^2} - \frac{\partial^2 F}{\partial \theta \partial \vec{H}} \times \frac{\partial \theta}{\partial \vec{H}}$$
| IV-11 |

Comme la fonction  $\theta(H, T)$  n'est pas connue analytiquement, les dérivées  $\frac{\partial \theta}{\partial T}$  et  $\frac{\partial \theta}{\partial \vec{H}}$  ont des expressions compliquées ; en effet cette fonction n'est définie qu'implicitement par la condition d'équilibre | IV-7 |. La chaleur spécifique et la susceptibilité peuvent alors se mettre sous la forme

$$C = - T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} + T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \theta \partial T} \right)^2 / \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2}$$

$$x_{ij} = - \frac{\partial^2 F}{\partial H_i \partial H_j} + \frac{\partial^2 F}{\partial H_i \partial \theta} \times \frac{\partial^2 F}{\partial H_j \partial \theta} / \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2}$$
| IV-12 |

Il est donc possible de calculer analytiquement les propriétés magnétiques et thermiques du ferrite grenat d'ytterbium. Ceci est très important surtout si l'on s'intéresse aux singularités de ces propriétés au voisinage des transitions.

Henderson et White<sup>(41)</sup> avaient déjà effectué des calculs analogues ; mais leurs résultats étaient faux, car ils avaient supposé que la différence  $\Delta_i$  ne dépendait que du champ extérieur  $\vec{H}$ .

Alben<sup>(42)</sup> a repris ces calculs, mais il ne les a pas menés jusqu'au bout ; pour calculer la chaleur spécifique et la susceptibilité, il a eu recours à des différentiations numériques, ce qui n'est pas souhaitable lorsqu'on s'intéresse au problème des transitions de phases et aux anomalies associées.

### 1-3 - Diagramme de phase - Stabilité des structures colinéaires

Dans le ferrite grenat de gadolinium, il a été possible de déterminer géométriquement les diverses structures magnétiques ; l'unicité du paramètre d'ordre  $\lambda$  dans la zone oblique nous a permis de construire le diagramme de phase à partir de cette zone.

Dans le ferrite grenat d'ytterbium, comme dans le ferrite d'holmium, il est nécessaire de minimiser l'énergie libre  $F$  pour définir les différentes structures magnétiques. Dans ces conditions il est plus facile d'étudier les structures colinéaires et d'en déduire le diagramme de phase. Pour que ces structures existent, il faut que l'équation

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = 0$$

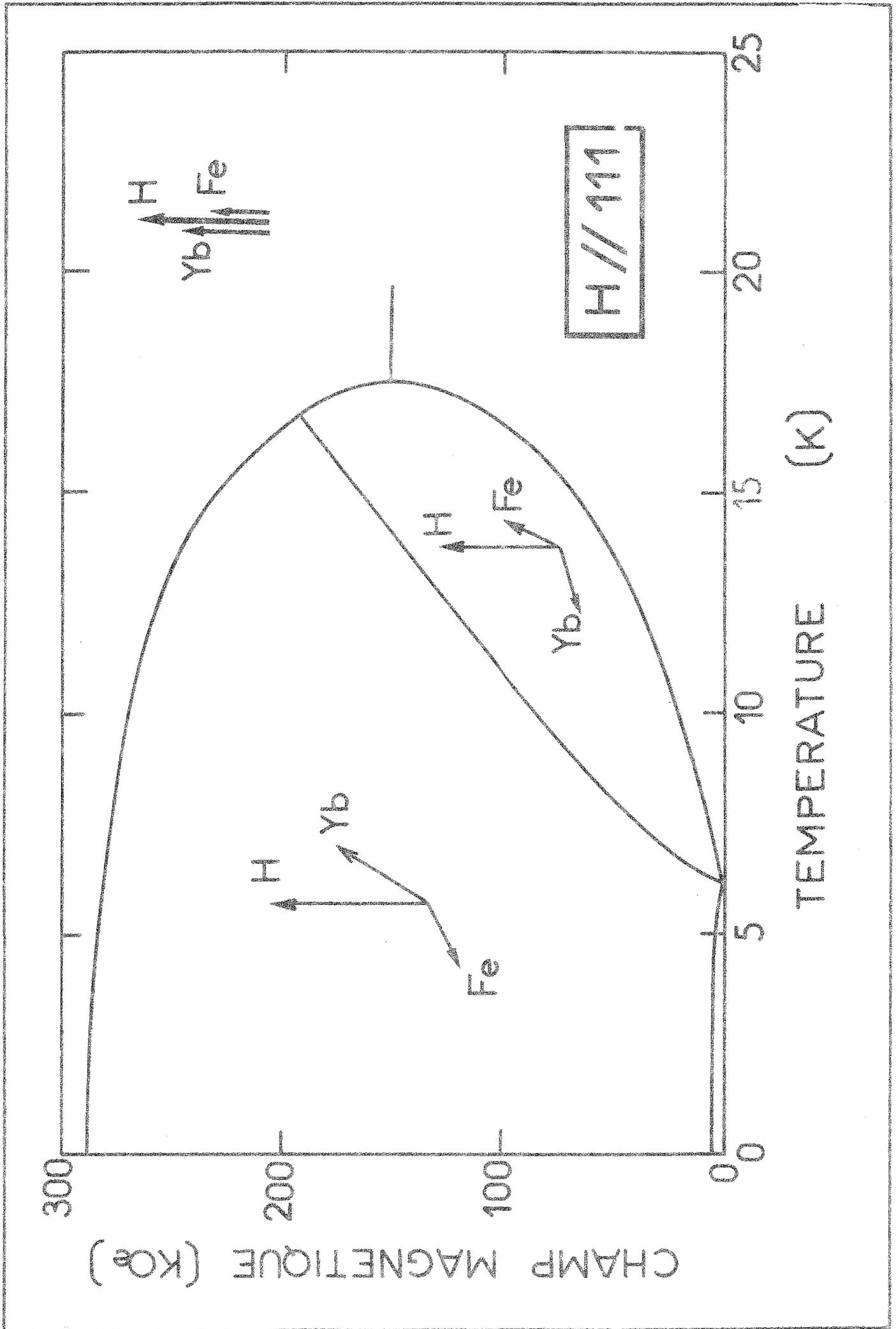
soit satisfaite lorsqu'on remplace le paramètre  $\theta$  par 0 ou  $\Pi$ . En outre le critère de stabilité

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \geq 0$$

doit être vérifié. Donc la ligne qui sépare la phase colinéaire de la phase oblique a pour équation :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} (0 \text{ ou } \Pi, \vec{H}, T) = 0$$

Le développement complet de cette expression figure en annexe. Sur les figures 37 et 38, nous avons reporté les résultats de



nos calculs. Nous avons choisi pour les tenseurs  $[g]$  et  $[G]$  les valeurs déterminées expérimentalement par Wickersheim<sup>(40)</sup>. Que le champ soit appliqué suivant l'axe de facile aimantation  $[111]$  ou suivant un axe de difficile aimantation  $[110]$ , l'allure des diagrammes de phase est analogue à celle que nous avons déjà observée pour le ferrite grenat d'holmium.

Nous avons fait varier le tenseur  $[g]$  (tableau III), comme nous le suggère la disparité dans les résultats de ses déterminations expérimentales, tout en veillant à conserver un point de compensation au voisinage de 8 K et l'axe  $[111]$  comme axe de facile aimantation. Nous avons constaté que l'allure des diagrammes est très peu sensible à ces variations du tenseur  $[g]$ .

T A B L E A U    I I I

	$g_1$	$g_2$	$g_3$
groupe A	3,78	3,60	2,85
groupe B	2,78	3,60	4,35
groupe C	2,28	2,10	5,85

1-4 - Structures obliques - Anomalies associées aux transitions

Après avoir étudié assez rapidement la phase colinéaire et son domaine d'existence, nous allons nous intéresser plus spécialement à l'ensemble de la phase non colinéaire. Pour chaque valeur du champ et de la température, nous devons tout d'abord

déterminer l'angle  $\theta$  qui minimise l'énergie libre  $F$ . La connaissance de tous les minima locaux de la fonction  $F$  nous dispense d'étudier la stabilité de la solution qui a l'énergie la plus basse.

Lorsque le champ est appliqué suivant la direction  $[111]$ , le calcul numérique nous a permis de mettre en évidence l'existence de deux zones obliques complètement distinctes. Nous avons reporté la ligne de phase qui les sépare sur le diagramme de la figure 37. Dans ces deux structures, l'aimantation terre rare est localisée respectivement au voisinage des deux directions  $[\bar{1}\bar{1}1]$  et  $[11\bar{1}]$  du plan  $(110)$ , directions qui correspondent à des puits très profonds de l'énergie d'anisotropie.

Lorsque le champ est appliqué suivant la direction  $[110]$ , il existe à l'intérieur de la zone oblique une ligne de transition du premier ordre qui se termine au point critique A (figure 38).

Nous allons ensuite étudier les anomalies de l'aimantation et de la chaleur spécifique associées aux transitions lorsque le champ est appliqué suivant la direction  $[111]$  et est égal à 30 kOe. Comme les transitions sont du premier ordre, les deux grandeurs physiques présentent des discontinuités (figures 39 et 40). Cependant toutes les transitions ne sont pas du même type : la première entre deux phases obliques conserve la symétrie du système magnétique, la seconde entre phase oblique et collinéaire est accompagnée d'un changement de symétrie. Toutefois cette distinction n'apparaît pas nettement dans le comportement de l'aimantation et de la chaleur spécifique.

Puis nous examinons l'influence sur les anomalies ci-dessus de la variation des composantes du tenseur  $[g]$  en faisant les mêmes restrictions qu'au paragraphe précédent. Les ensembles de coefficients utilisés ont été reportés dans le tableau III. Nous constatons une grande disparité dans la grandeur et le sens des anomalies ; par exemple l'anomalie de chaleur spécifique est multipliée par 12 quand on passe de l'ensemble des coefficients A à l'ensemble B.

A la lueur de ces résultats, on peut conclure que si l'allure du diagramme est peu sensible aux variations des paramètres microscopiques de l'anisotropie, il n'en est pas du tout de même pour les anomalies associées aux transitions.

## II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

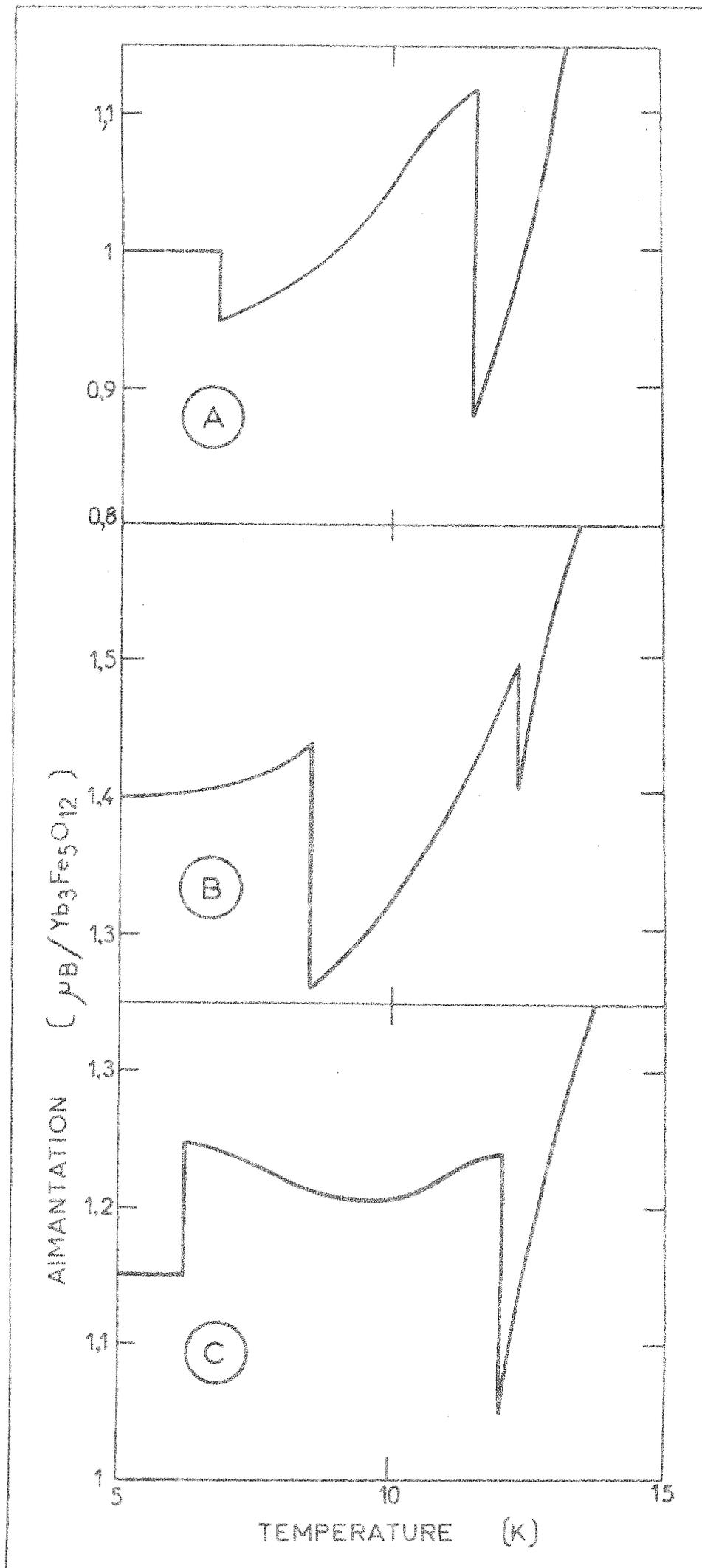
### II-1 - Diagramme de phase expérimental

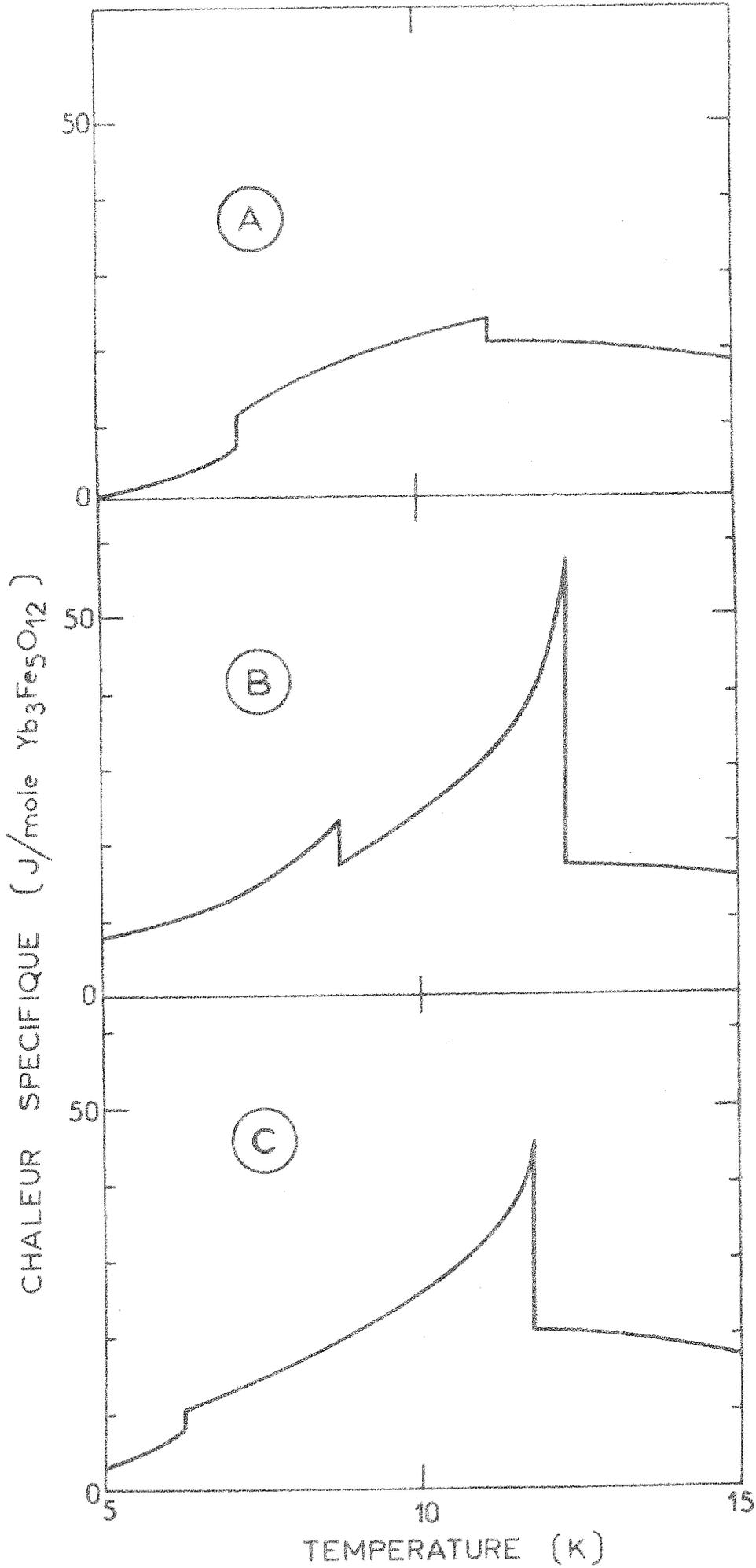
Les calculs théoriques prévoient que les champs de transition les plus élevés sont de l'ordre de 300 kOe. Nous avons donc étudié le diagramme de phase au moyen de champs magnétiques pulsés. Cette technique permet non seulement d'obtenir de tels champs, mais encore fournit un signal directement lié à la susceptibilité différentielle. Ceci est particulièrement utile pour la localisation des transitions de phase.

Nous avons étudié les variations de l'aimantation et de la susceptibilité différentielle d'une bille monocristalline de ferrite grenat d'ytterbium ; le champ magnétique est appliqué suivant la direction  $[111]$  du cristal.

Sur la figure 41 nous présentons une courbe d'aimantation caractéristique, obtenue à 13,9 K. On y distingue l'aimantation spontanée, une première partie où la susceptibilité est faible, une partie intermédiaire où l'aimantation est proportionnelle au champ (ceci caractérise une phase oblique), enfin une dernière partie où la susceptibilité reprend une valeur voisine de la valeur initiale. Cependant, à cette température, la susceptibilité différentielle présente trois anomalies ; deux correspondent aux champs critiques définis ci-dessus, la troisième, située entre les deux précédentes, indique sans aucun doute possible l'existence d'une transition à l'intérieur de la zone oblique.

Nous avons représenté sur la figure 42, le diagramme de phases construit en champs croissants. Nous y avons reporté les champs critiques en fonction de la température initiale de l'échantillon. Cette précaution nous a semblé utile vu le caractère adiabatique des mesures pulsées. Dans la zone inférieure,





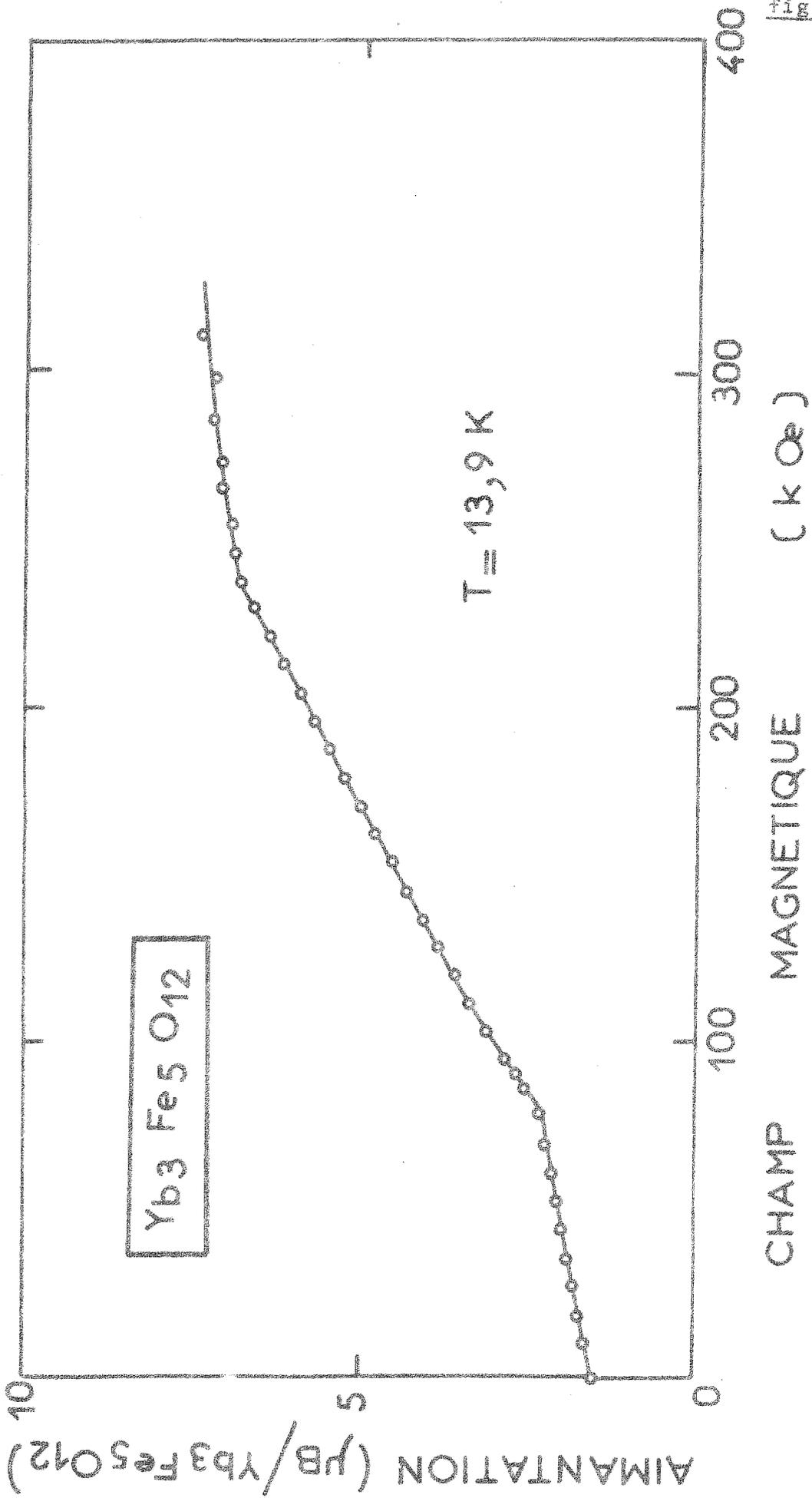


figure 41

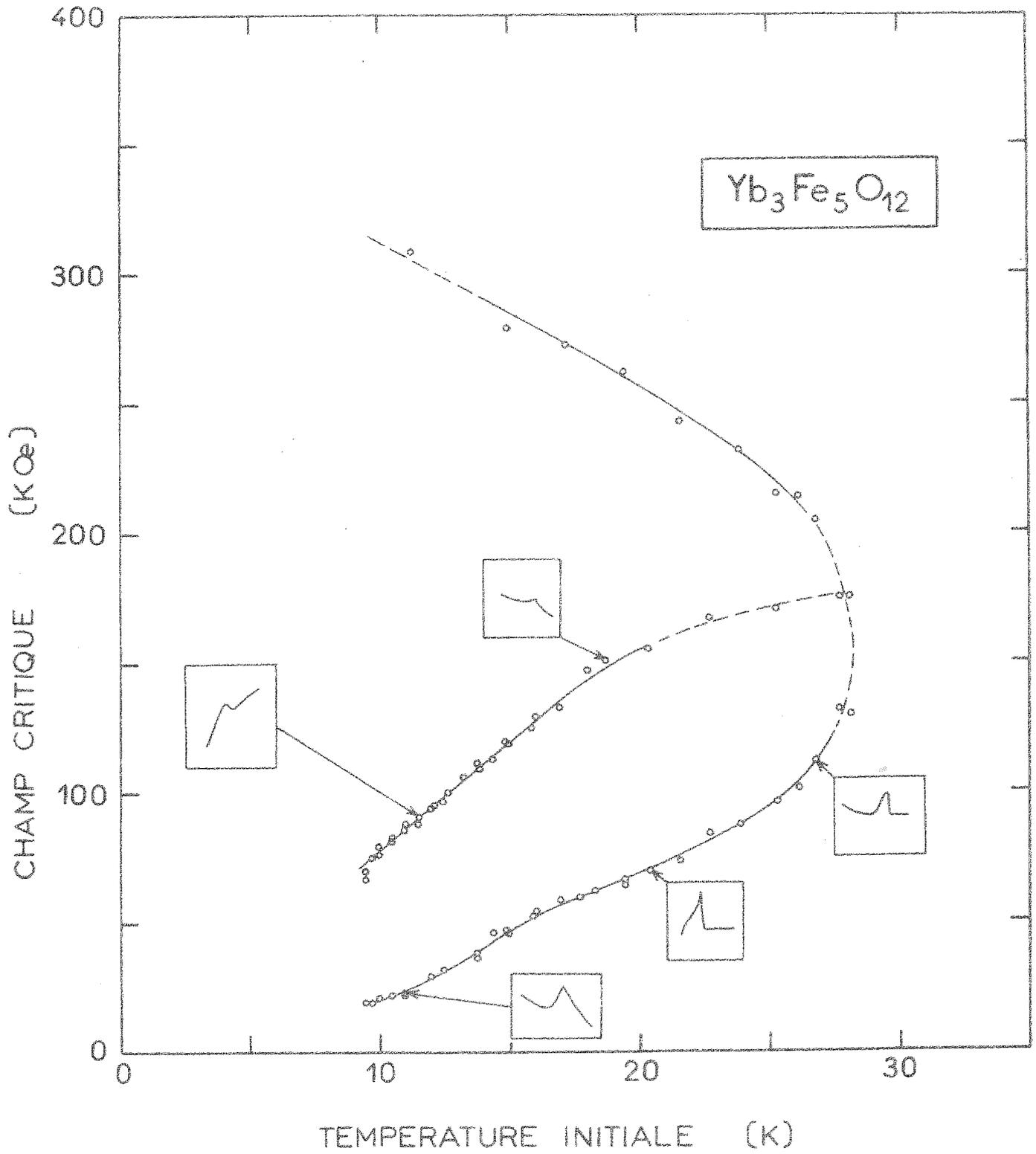


Diagramme de phase suivant l'axe [111]

les moments de l'ytterbium et du fer sont antiparallèles ; dans la zone supérieure, ces moments sont parallèles. Dans la zone intermédiaire enfin, ils sont obliques : l'anisotropie favorise alors l'une ou l'autre des deux directions privilégiées du cristal, d'où l'existence de deux configurations obliques différentes. Pour des températures supérieures à la température critique (28 K), on passe de manière continue de l'arrangement ferrimagnétique des moments à l'arrangement ferromagnétique.

Dans les encarts, nous montrons différents types d'anomalies de la susceptibilité différentielle. Sur la branche inférieure du diagramme, celles-ci sont plus marquées que sur la branche intermédiaire. Au voisinage de la température critique, les différentes anomalies sont fortement atténuées, ce qui rend difficile l'observation du diagramme dans cette région.

Sur la figure 43, nous montrons le détail du diagramme de phase au voisinage du point de compensation. Au-dessus de 7 K, on observe les champs critiques inférieurs et intermédiaires en champs croissants et décroissants. L'hystérésis est assez importante au voisinage du point de compensation. En-dessous de 7 K, il n'existe plus qu'un seul champ de transition.

Nous précisons sur la figure 44 la variation du champ coercitif. Comme pour les autres ferrites grenats, il présente des valeurs importantes au voisinage du point de compensation, parce que l'aimantation totale du composé y est nulle.

Ces mesures en champs pulsés nous ont permis de mettre en évidence différentes transitions et de construire le diagramme de phases complet du ferrite grenat d'ytterbium.

#### 11-2 - Effet magnéto-calorique

Comme dans les antiferromagnétiques, l'effet magnéto-calorique permet une étude élégante des transitions de phase. En outre, il nous sert à faire la liaison entre les mesures pulsées et les mesures continues.

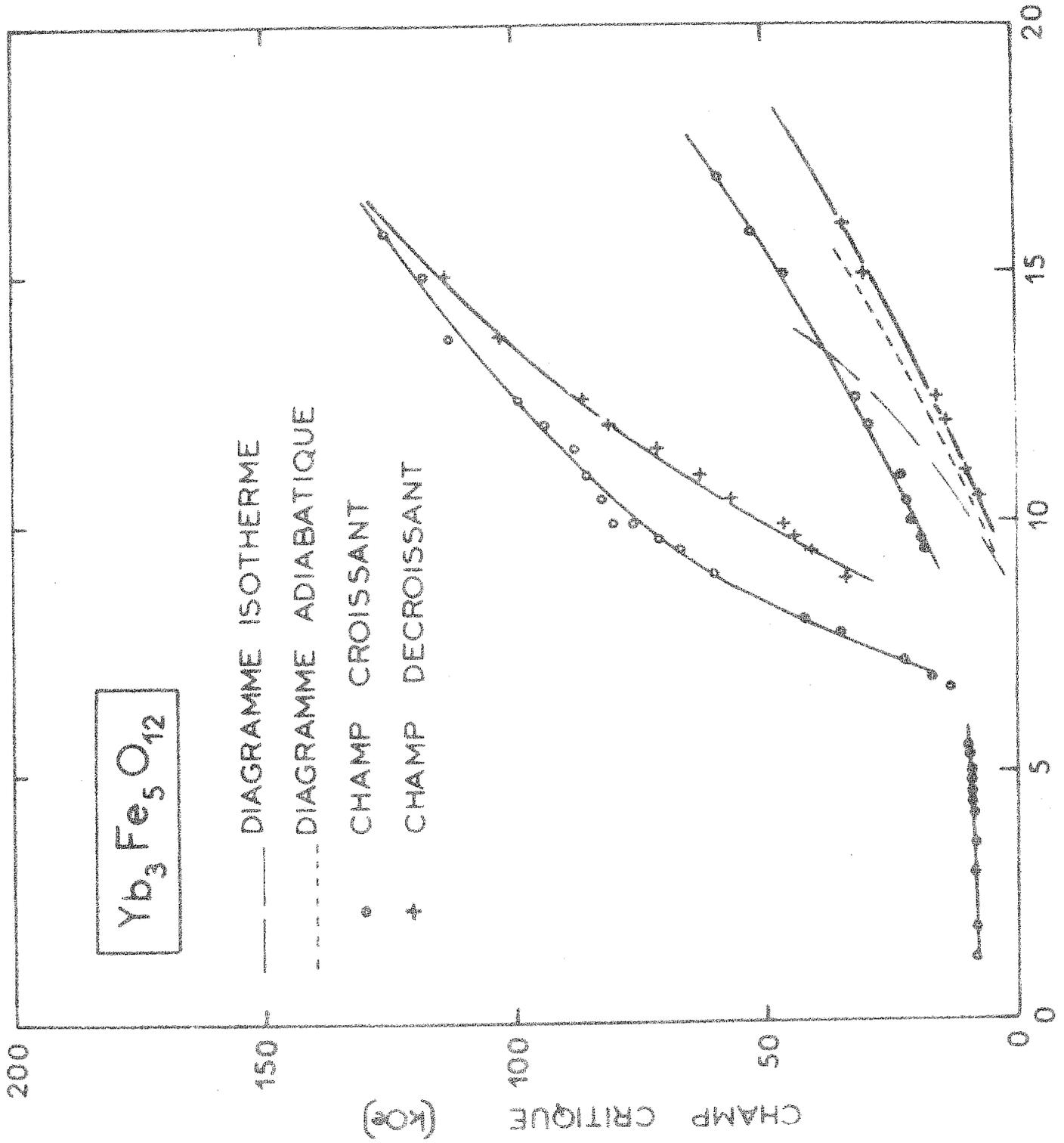
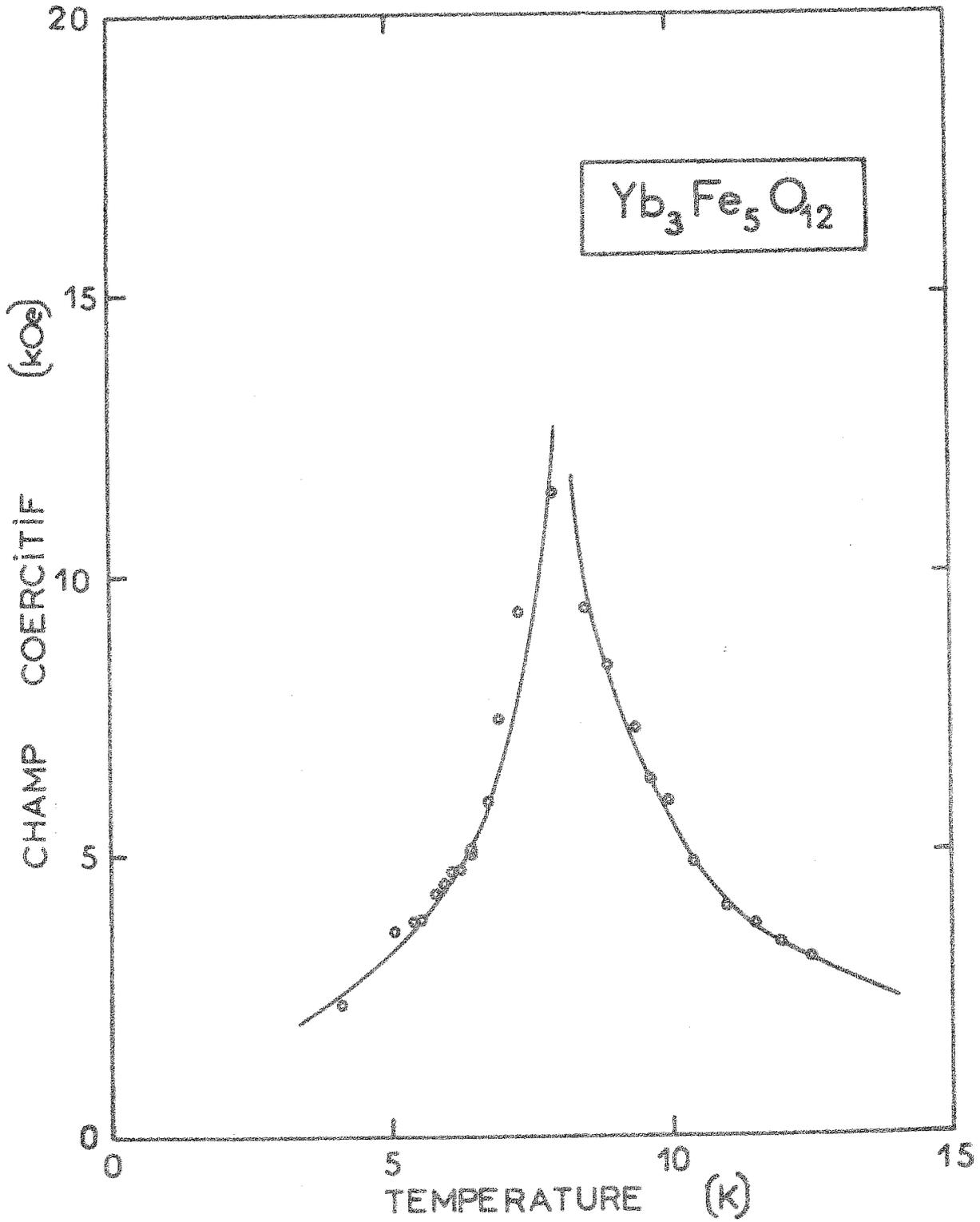


Diagramme de phase au voisinage du point de compensation



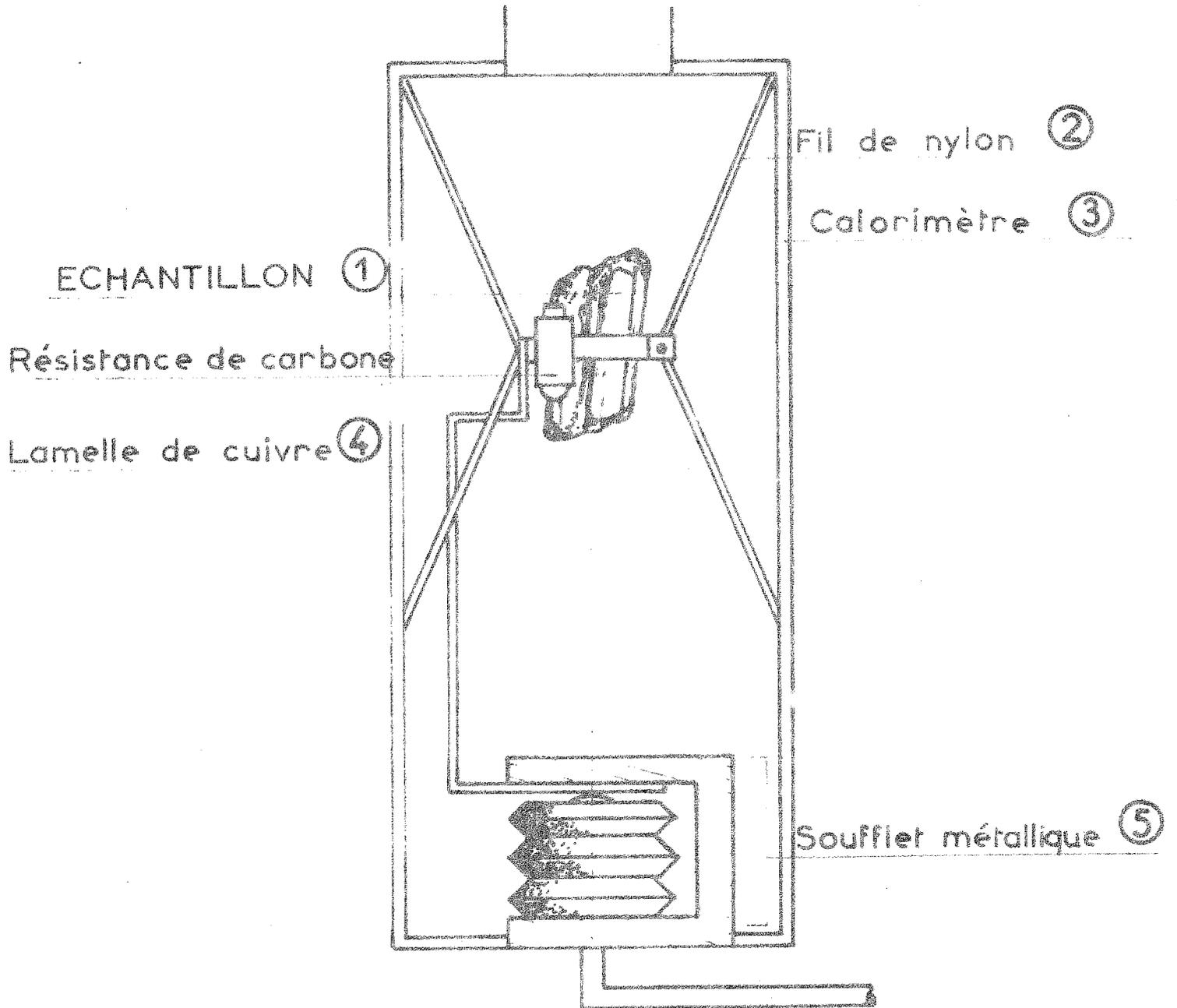
Variation du champ coercitif suivant l'axe [111]

Le montage expérimental sert aussi bien à la mesure des chaleurs spécifiques qu'à la détermination de l'effet magnéto-calorique. Le monocristal utilisé pèse 1,79 g. Pour effectuer des mesures suffisamment précises, nous avons laissé l'échantillon sous sa forme brute ; une taille aurait entraîné une perte excessive de poids ; le cristal a une forme approximativement cylindrique suivant l'axe [111]. Il est serré dans un collier en cuivre (1,12 g) supportant deux résistances de carbone Allen-Bradley 68  $\Omega$ , l'une pour la mesure de la température, l'autre pour le chauffage. Cet ensemble (figure 45) est suspendu au calorimètre par quatre fils de nylon ; un contact thermique entre l'échantillon et le calorimètre peut être établi par l'intermédiaire d'une languette en cuivre. L'orientation exacte de l'axe [111] suivant la direction du champ est difficile à obtenir, car elle est réalisée par le réglage de la longueur des fils de suspension ; l'erreur d'orientation du cristal par rapport au champ magnétique peut atteindre cinq degrés. Cependant, la reproductibilité des mesures nous permet d'affirmer que l'orientation du cristal n'est pas modifiée lors de son refroidissement à la température de l'hélium liquide.

Le champ magnétique est obtenu à l'aide d'une bobine supraconductrice niobium-zirconium ; son diamètre intérieur est de 60 mm pour un champ maximum de 40 kOe. La stabilité en champ sur une période de dix heures est de 10 Oe. Nous avons vérifié que l'orientation du cristal n'est pas modifiée lors de l'application du champ, car la languette (4) liée rigidement au cristal n'a touché à aucun moment le calorimètre.

L'étalonnage en température des sondes de mesure a été réalisé à l'aide d'un thermomètre à gaz pour toutes les valeurs de champ.

Après avoir porté l'échantillon en champ nul à une température initiale donnée, on l'isole. Puis on fait croître linéairement le champ en fonction du temps et on enregistre simultanément la variation du champ et de la température. Pour être certain qu'à tout instant l'échantillon est quasiment en équilibre thermique, il est indispensable que la montée en champ soit très lente. Nous réalisons couramment des montées de champ entre 0 et

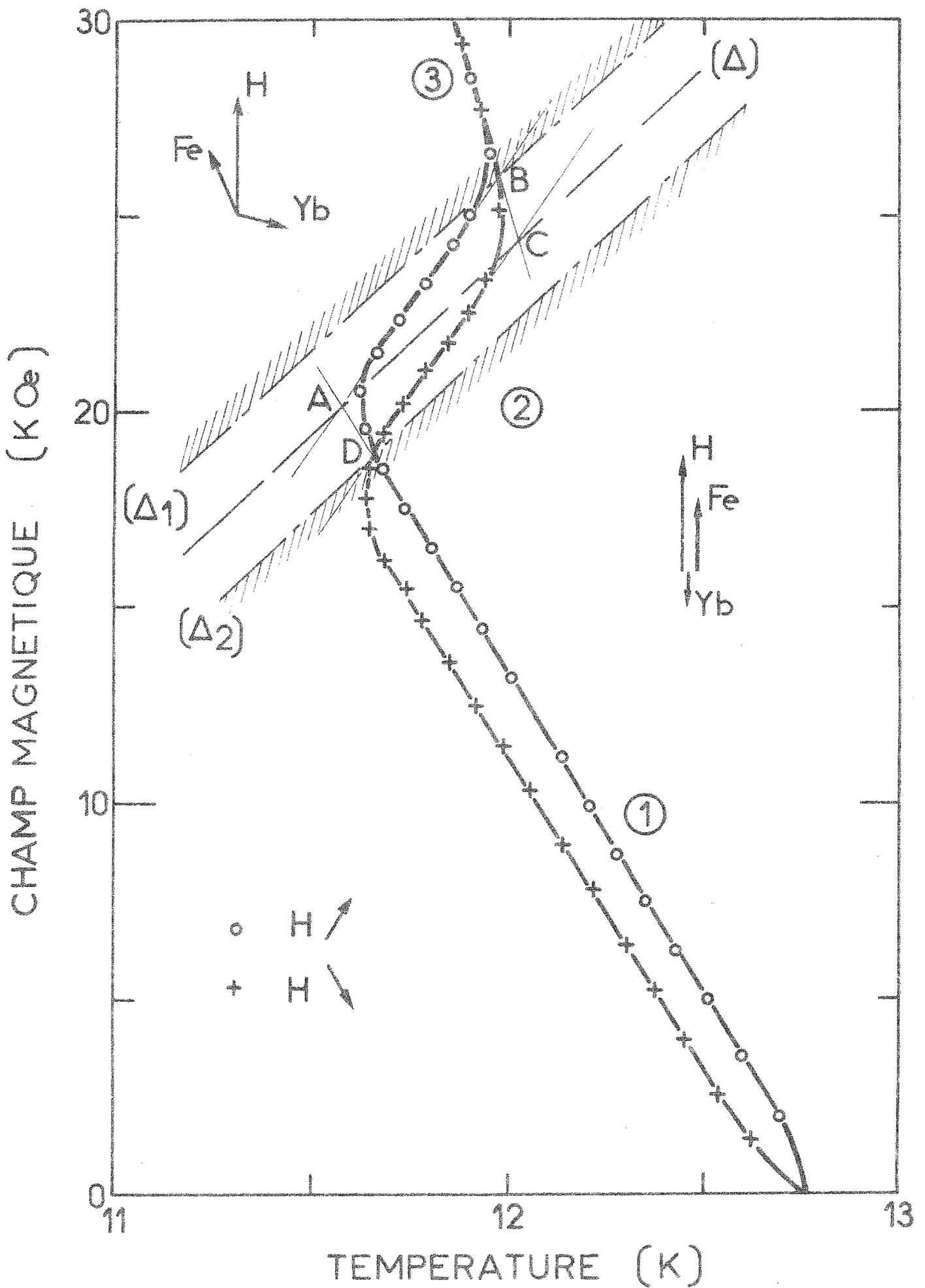


Montage expérimental des chaleurs spécifiques

30 kOe dans un intervalle de temps de l'ordre de trente minutes. Dans ces conditions il n'est pas possible de négliger les échanges thermiques entre l'échantillon et le milieu extérieur. Pour les réduire le plus possible, un écran à température variable est disposé entre la calorimètre et le bain d'hélium ; sa température est réglée pour qu'elle soit toujours la plus proche possible de celle de l'échantillon. Malgré ces précautions il ne nous a pas été possible de négliger complètement les échanges thermiques. Un enregistrement de la température à champ constant nous permettrait d'évaluer la correction à apporter à la température de l'échantillon pour déterminer avec précision l'effet magnéto-calorique.

Lors de l'établissement du champ, on observe (figure 46) l'existence d'un régime transitoire. Il est lié à la propagation de la chaleur entre l'échantillon et la résistance thermométrique par l'intermédiaire d'un contact mécanique. Il se traduit par un temps de retard que nous avons évalué à vingt secondes.

Sur la figure 46, nous avons reporté l'effet magnéto-calorique du ferrite grenat d'ytterbium en champ croissant puis décroissant pour une température initiale de 12,8 K. On y distingue trois régions. En champs faibles, l'effet magnéto-calorique est négatif et relativement important (0,06 K/kOe) ; il correspond à la désaimantation du sous-réseau ytterbium dans la zone colinéaire ; le champ extérieur est dirigé en sens inverse du champ d'échange dû aux ions fer. Puis l'effet magnéto-calorique devient positif mais reste très important. Cette région correspond à la transition de phase du premier ordre entre la zone colinéaire et la zone oblique ; le phénomène présente une hystérésis : la portion AB correspond aux champs croissants alors que la portion CD correspond aux champs décroissants. On observe que le diagramme de phase isotherme passe par les points A et C. Les résultats expérimentaux montrent d'une part qu'en champs croissants la zone colinéaire est stable jusqu'en A et qu'il existe un mélange de phases entre A et B, d'autre part qu'en champs décroissants la zone oblique est stable jusqu'en C. On est alors amené à définir non une ligne ( $\Delta$ ) de transition, mais une zone ( $\Delta_1, \Delta_2$ ) de transition ; ceci est tout à fait en accord avec l'existence d'une transition du premier ordre. Il serait intéres-



Effet magnéto-calorique

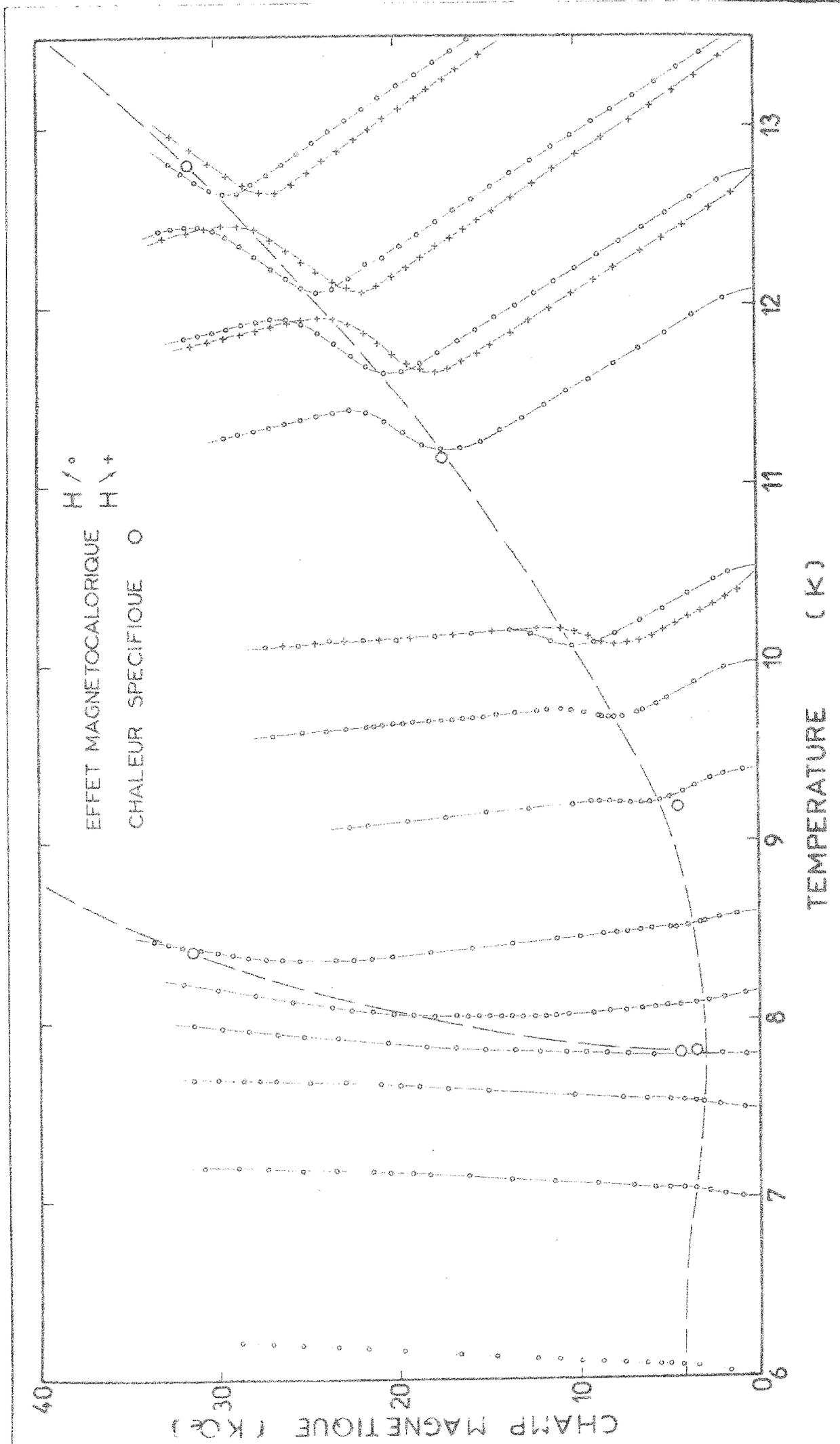
sant d'étudier la dynamique de la transition en faisant varier par exemple la vitesse de montée du champ et en étudiant la largeur de cette zone de transition. Dans la région (3), l'effet magnéto-calorique devient négatif et moins important ; en effet dans une zone oblique, il est nécessairement plus faible que dans une zone colinéaire.

Pour des températures initiales supérieures à 10 K, l'effet magnéto-calorique dans la zone colinéaire est sensiblement constant (figure 47). Sa valeur (0,064 K/kOe) est à comparer avec celle déterminée par Clark et Callen (0,07 K/kOe) sur un polycristal<sup>(43,44)</sup>.

Lorsque la température initiale diminue, l'effet magnéto-calorique devient de moins en moins important dans la zone colinéaire. Au voisinage de 7,8 K, il devient quasiment nul et pour des températures inférieures il est positif, ce qui est lié à l'aimantation de la terre rare en champ croissant. Ce résultat nous permet d'affirmer d'une manière très probante l'existence d'un point de compensation (7,8 K) ; ce fait n'a pas souvent pu être mis en évidence de manière très claire<sup>(25)</sup>.

Sur la figure 47, nous avons reporté l'ensemble de nos résultats expérimentaux. L'effet magnéto-calorique nous permet de préciser le diagramme de phase du ferrite grenat d'ytterbium en champs faibles : le champ critique présente une valeur minimale de 3,5 kOe au voisinage du point de compensation.

En outre, l'effet magnéto-calorique va nous permettre de comparer les diagrammes de phases pulsés et continus. Sur la figure 43, nous avons montré le diagramme de phase en champs pulsés au voisinage de la température de compensation. Nous y avons reporté les diagrammes de phases isotherme et adiabatique construits à partir de l'effet magnéto-calorique. On constate que les différents diagrammes adiabatiques ont exactement la même allure. Cependant la zone de transition définie dans ce paragraphe est beaucoup moins large que celle que nous avons observée en champs pulsés. Ce phénomène est certainement lié au fait que la vitesse d'application du champ extérieur n'est pas du tout la même dans les deux expériences.



### 11-3 - Anomalies de l'aimantation

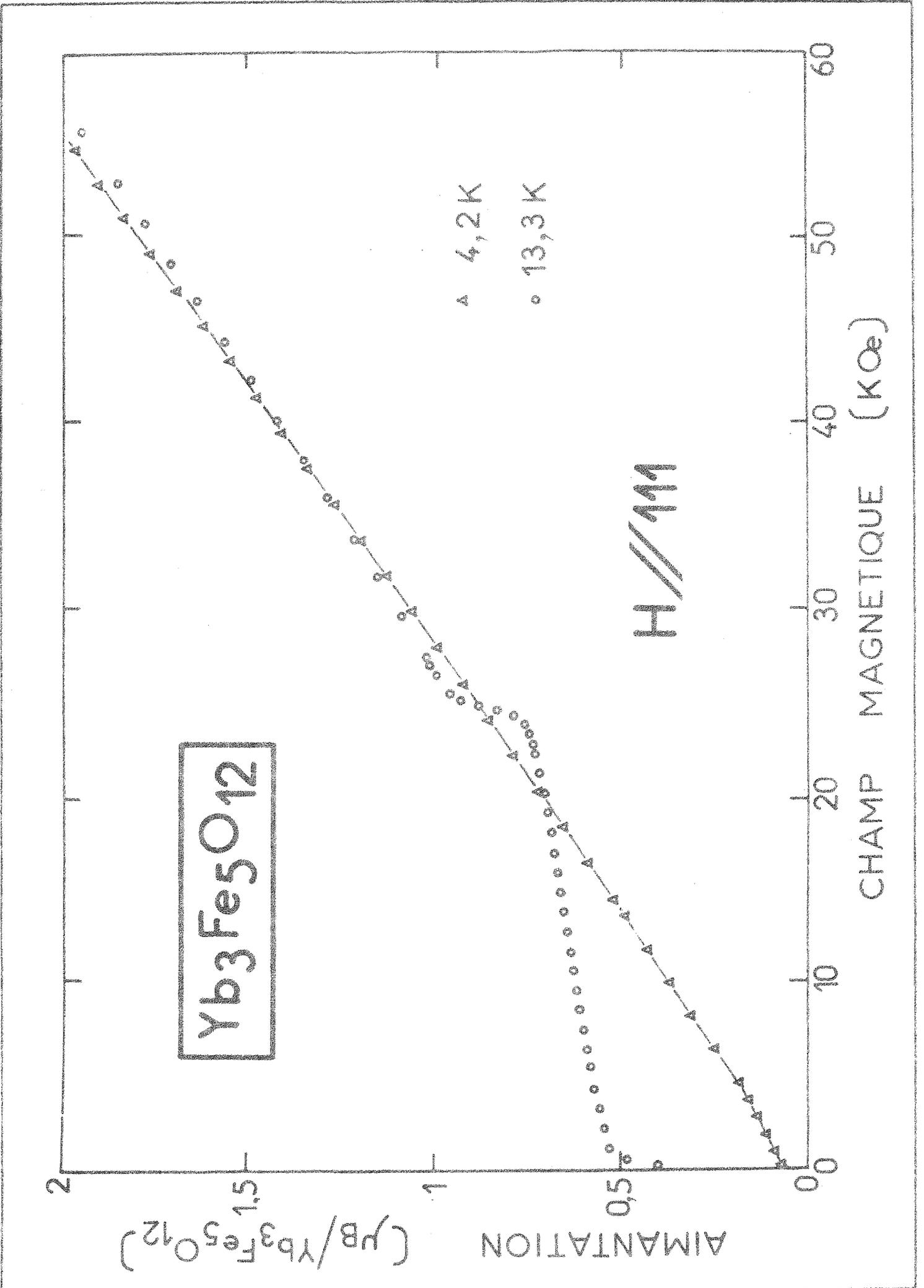
Les calculs nous ont montré que l'aimantation présentait au voisinage des transitions des anomalies très variées. Expérimentalement il existe deux méthodes pour mettre en évidence ces phénomènes :

- les mesures isothermes qui sont les plus faciles à mettre en oeuvre ; elles nous ont aidé à construire le diagramme (H, T) en champs faibles, lorsque la ligne de phase est parallèle à l'axe des champs.
- les mesures iso-champs qui nous ont permis d'étudier avec précision les anomalies, lorsque les lignes de phases sont voisines de la verticale du plan (H, T).

Le champ magnétique est obtenu à l'aide d'une bobine supraconductrice niobium-titane<sup>(45)</sup> ; le champ maximal est de 65 kOe dans un diamètre de 48 mm. La mesure de l'aimantation s'effectue par l'intermédiaire d'une méthode numérique<sup>(46)</sup>, ce qui permet une très grande précision absolue. Deux enroulements chauffants en platine, disposés symétriquement par rapport à l'échantillon, permettent de réaliser les températures supérieures à celle de l'hélium liquide. Deux sondes de carbone Allen-Bradley 68  $\Omega$  sont en contact thermique étroit avec l'échantillon ; l'une sert à la mesure de la température, l'autre pilote une régulation de température : notre système nous permet d'atteindre une précision de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3}$  K.

#### a - champ magnétique parallèle à [111]

Sur la figure 48, nous présentons deux courbes d'aimantation caractéristiques obtenues à 4,2 K et 13,3 K. Sur la deuxième courbe, on distingue très nettement l'aimantation spontanée, une première région où la susceptibilité est faible, puis une variation très rapide de l'aimantation au voisinage de 25 kOe et enfin une dernière partie où la susceptibilité est beaucoup plus grande. A 4,2 K le champ de transition vaut 4,5 kOe. La susceptibilité de la zone oblique, qui est à peu près indépendante du champ et de la température, est égale à  $0,036 \mu_B/\text{kOe}$ . Il lui correspond un champ d'échange moyen des ions fer sur les ions terres rares égal à 139 kOe.



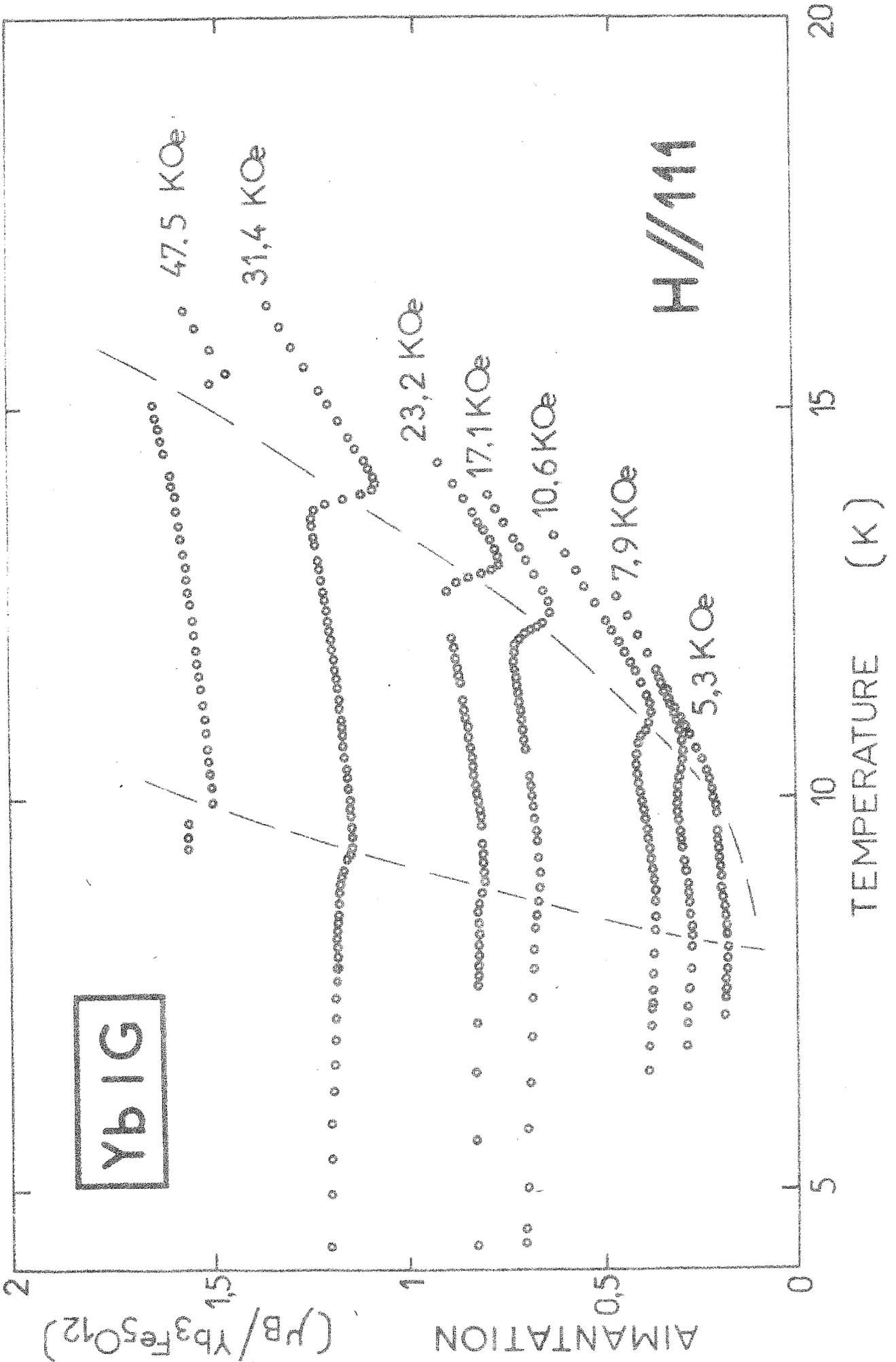
Puis nous présentons une série d'isochamps pour 5,3 kOe, 7,9 kOe, 10,6 kOe, 17,1 kOe, 23,2 kOe, 31,4 kOe et 47,5 kOe (figure 49). Elles présentent toutes les mêmes caractéristiques ; mais celles-ci sont d'autant plus marquées que le champ magnétique est plus élevé. Nous avons donc choisi de décrire la courbe à 47,5 kOe. A basse température, l'aimantation est constante, puis au voisinage de 10 K, on observe un premier saut d'aimantation. Ensuite, elle croît linéairement en fonction de la température et aux environs de 16 K, nous avons un saut d'aimantation plus important. Puis l'aimantation croît beaucoup plus rapidement. A aucun moment nous n'avons observé d'hystérésis en température.

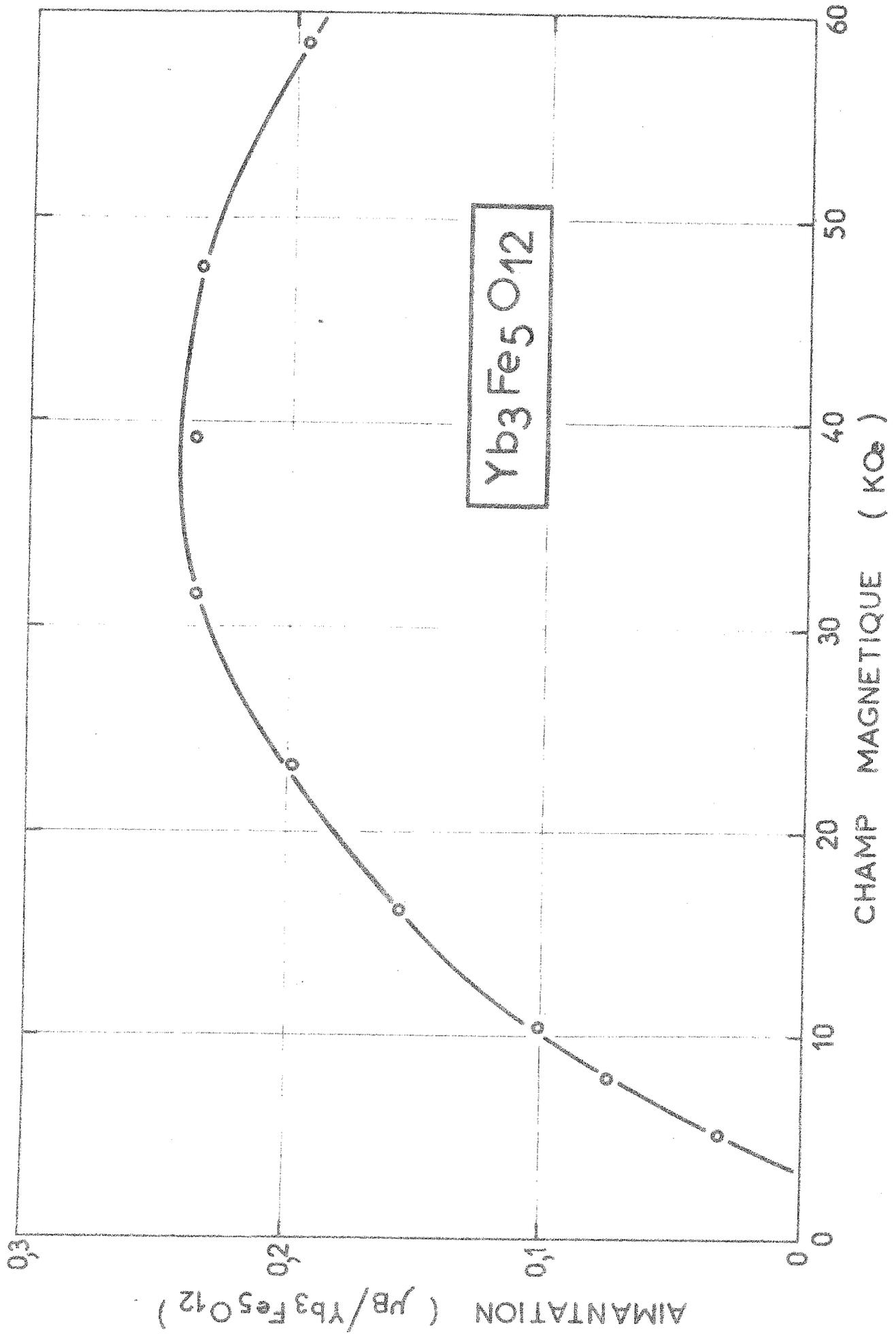
Ce réseau d'isochamps nous permet de construire très facilement le diagramme de phase. En champs faibles les moments du fer et de l'ytterbium sont antiparallèles. Dans des champs supérieurs ils deviennent obliques ; mais il existe deux configurations obliques distinctes : la transition qui fait passer de l'une à l'autre est du premier ordre. Sur la figure 50, nous avons reporté la variation de l'aimantation lors de la transition entre les phases colinéaire et oblique en fonction du champ. En champs faibles, la courbe est monotone croissante, puis elle présente un maximum étalé vers 45 kOe. Ces résultats nous permettent de déterminer la variation de la chaleur latente le long de la ligne de transition, en appliquant la loi de Clapeyron valable pour les transitions du premier ordre :

$$\frac{L}{T} = - \Delta M \times \left( \frac{dH}{dT} \right)_T$$

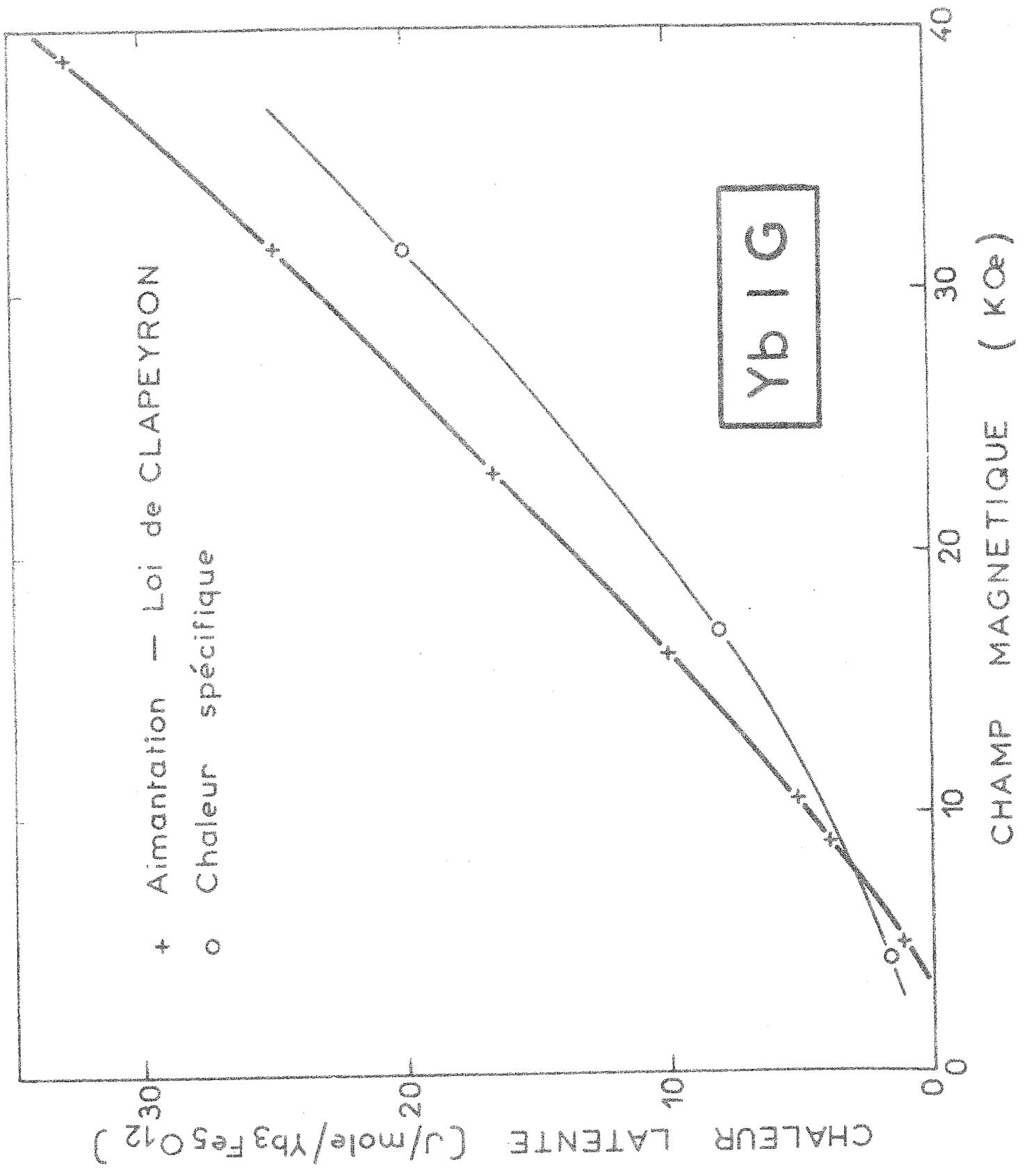
T est la température de transition,  $\left( \frac{dH}{dT} \right)_T$  la pente du diagramme de phase. Sur la figure 51, nous avons représenté la variation de la chaleur latente en fonction du champ.

Désorientons légèrement le cristal ; nous appliquons par exemple le champ dans une direction voisine de [111], mais située en dehors du plan (110). Sur les isochamps, on observe très nettement l'apparition d'une troisième anomalie entre les deux précédentes. Il existe alors trois zones obliques distinctes. Sur la figure 52 nous montrons le nouveau diagramme de phase.



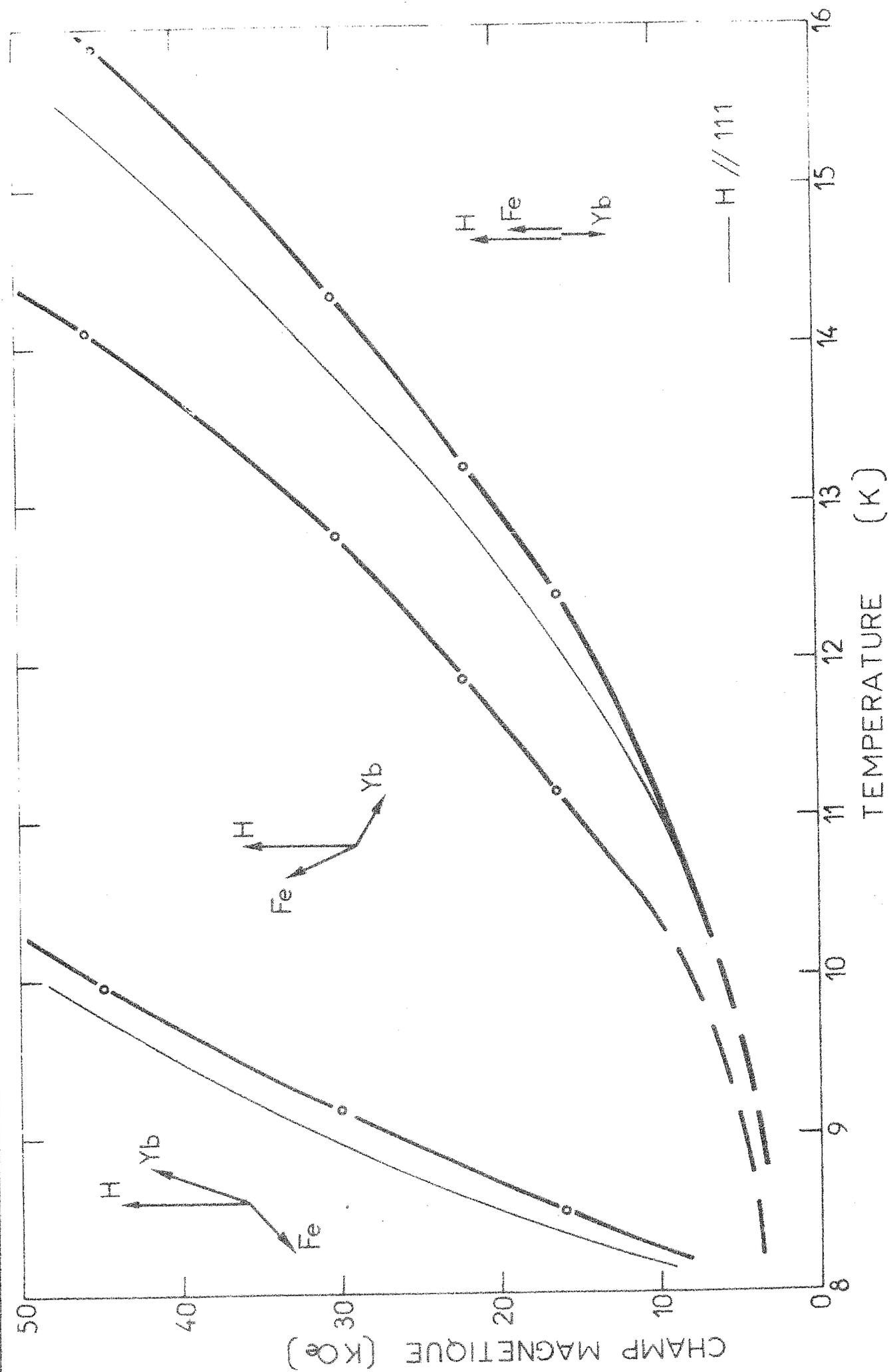


Variation de l'aimantation à la transition entre les phases oblique et colinéaire



Chaleur latente associée à la transition entre les phases oblique et collinéaire

figure 52



La transition située à basse température est peu sensible à l'orientation du cristal ; et les deux transitions situées à plus haute température semblent se confondre en une seule lorsque le cristal est rigoureusement orienté suivant l'axe [111].

b - champ magnétique parallèle à [110]

Nous avons refait suivant cet axe les mêmes mesures que suivant la direction [111]. Nous ne présenterons ici que celles qui diffèrent des précédentes.

Par exemple, nous avons reporté sur la figure 53 une série d'isochamps pour 7,4 kOe, 17,1 kOe, 31,4 kOe, 47,5 kOe. Dans la zone oblique, l'aimantation est toujours sensiblement constante et inférieure à la valeur mesurée dans les mêmes conditions suivant [111]. En outre, on n'observe plus qu'une seule transition, aux environs de 14 K, lorsque le champ est égal à 47,5 kOe. Ensuite l'aimantation croît très rapidement et sa valeur est identique à celle mesurée suivant la direction [111].

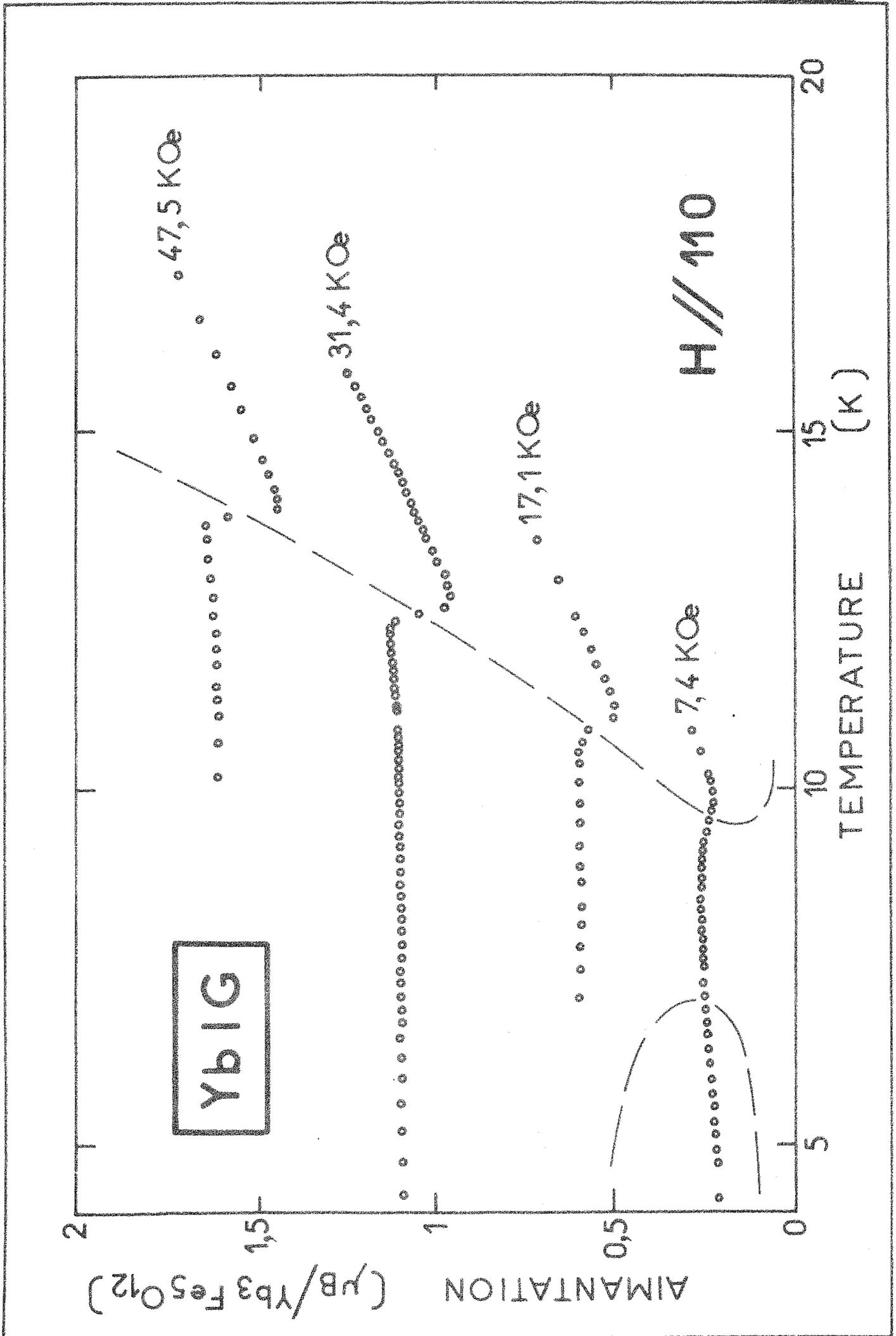
Si ces résultats confirment que l'axe [111] est un axe de facile aimantation, ils montrent aussi que l'influence de l'anisotropie est beaucoup plus sensible dans la zone oblique que dans la zone colinéaire.

Nous avons tracé sur la même figure l'allure du diagramme de phase. On remarque qu'il ressemble beaucoup à celui que l'on avait obtenu pour le ferrite grenat d'holmium lorsque le champ était appliqué dans la même direction.

Les mesures en champ continu nous ont permis de confirmer d'une manière beaucoup plus nette l'existence de deux zones obliques, de déterminer avec précision la variation d'aimantation lors des transitions, de préciser l'influence d'une désorientation du cristal.

Nos mesures sont en accord avec celles de Levinson, Alben, Jacobs<sup>(47)</sup> ; ces auteurs ont utilisé un appareillage de type Foner, la précision de leurs mesures ne leur a pas permis de mettre en évidence les deux zones obliques lorsque le champ est appliqué suivant l'axe [111].

figure 53

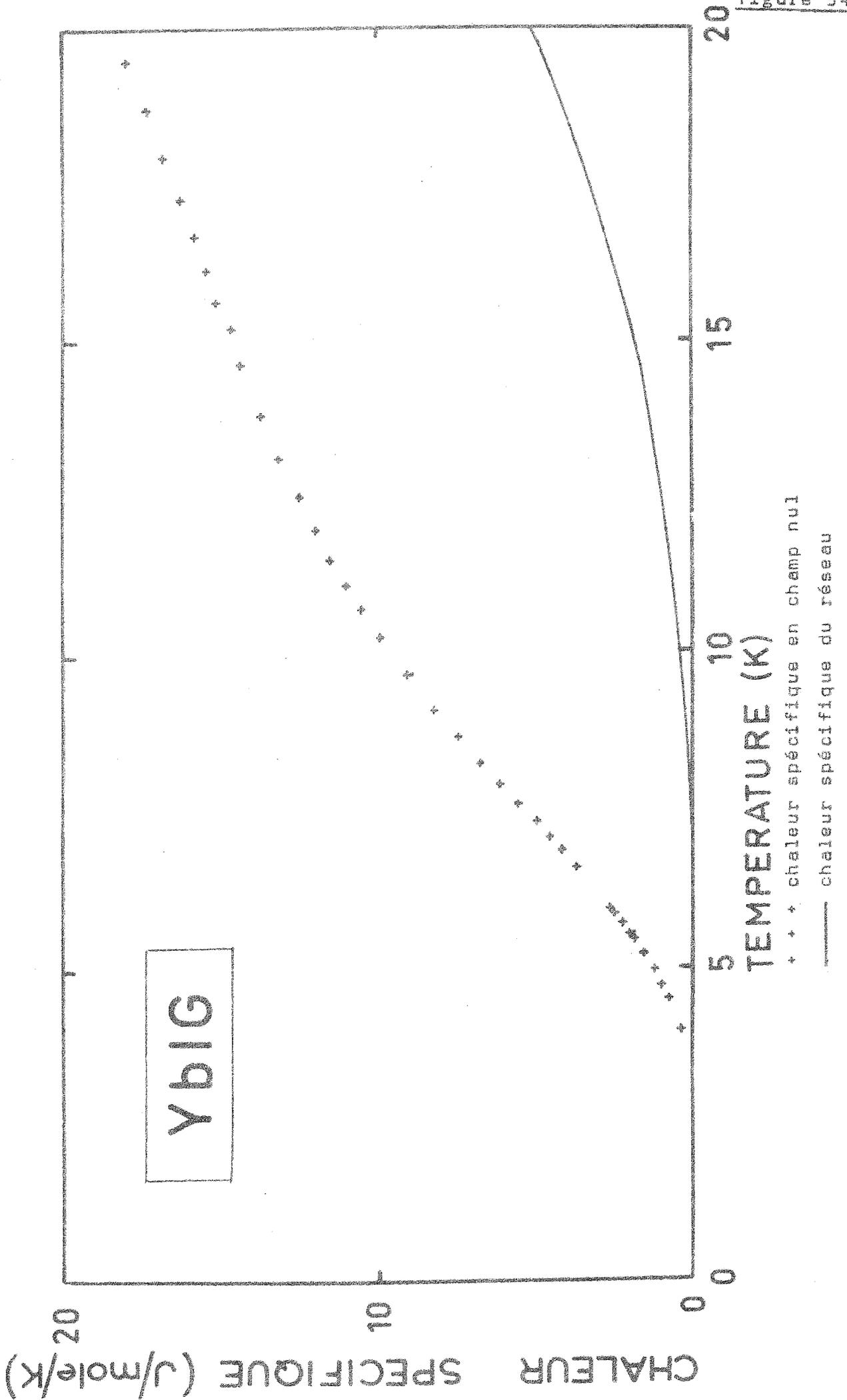


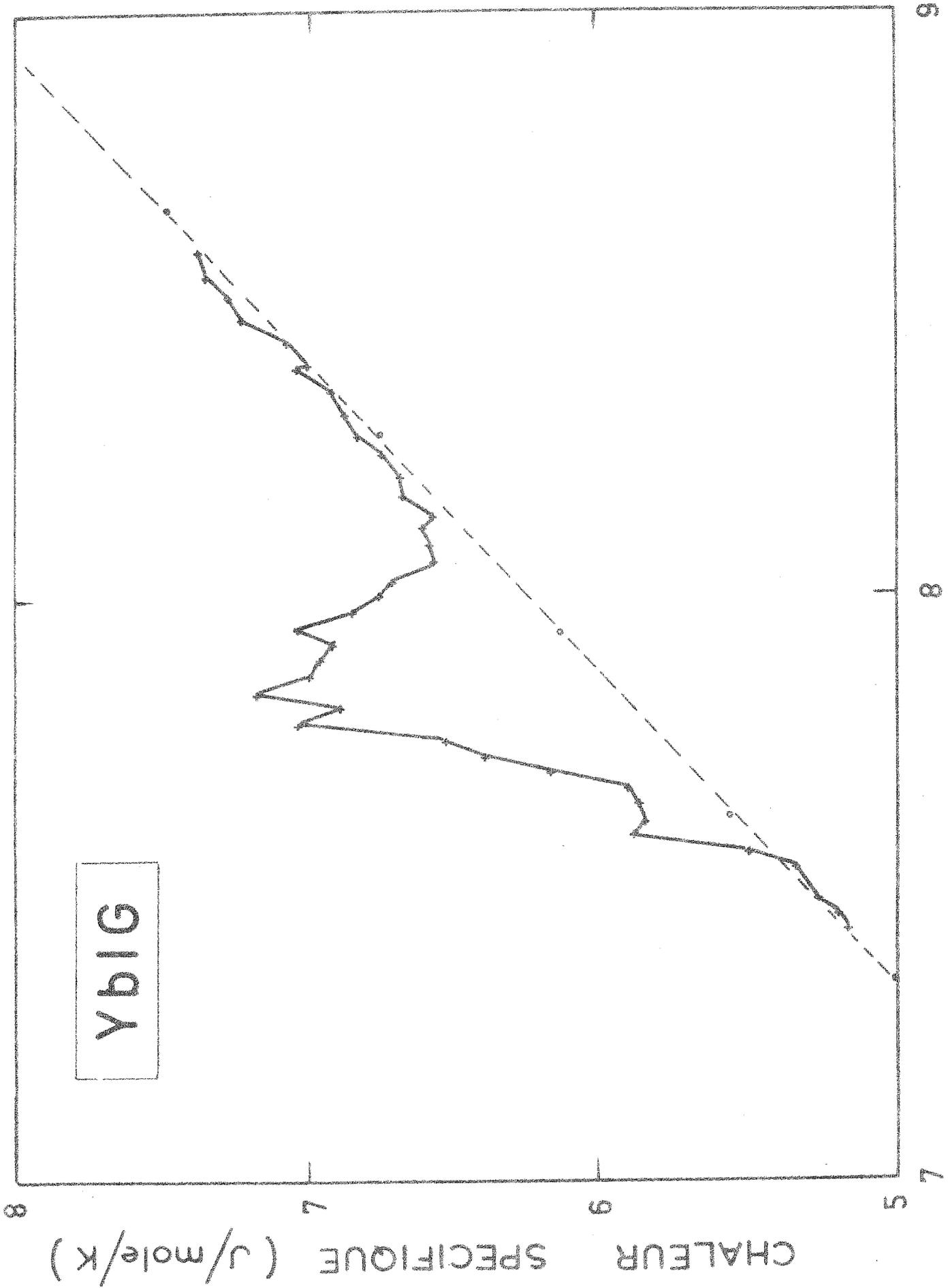
#### 11-4 - Anomalies de la chaleur spécifique

Si l'aimantation présente des anomalies assez nettes aux transitions, le calcul nous a montré que la chaleur spécifique en présentait de beaucoup plus importantes encore (figure 40). En outre la détermination expérimentale de ces anomalies va nous permettre de calculer la chaleur latente associée aux transitions et de vérifier que la loi de Clapeyron est satisfaite. Enfin le ferrite grenat d'ytterbium se prête très bien à des mesures de chaleur spécifique, parce que son point de compensation est situé à très basse température (8 K).

Le montage expérimental est le même que celui qui nous a déjà servi à mesurer l'effet magnéto-calorique. Le champ magnétique est appliqué suivant l'axe [111] du cristal. Comme nous l'avons déjà indiqué, les difficultés de montage de l'échantillon font qu'une erreur d'orientation de cinq degrés n'est pas improbable.

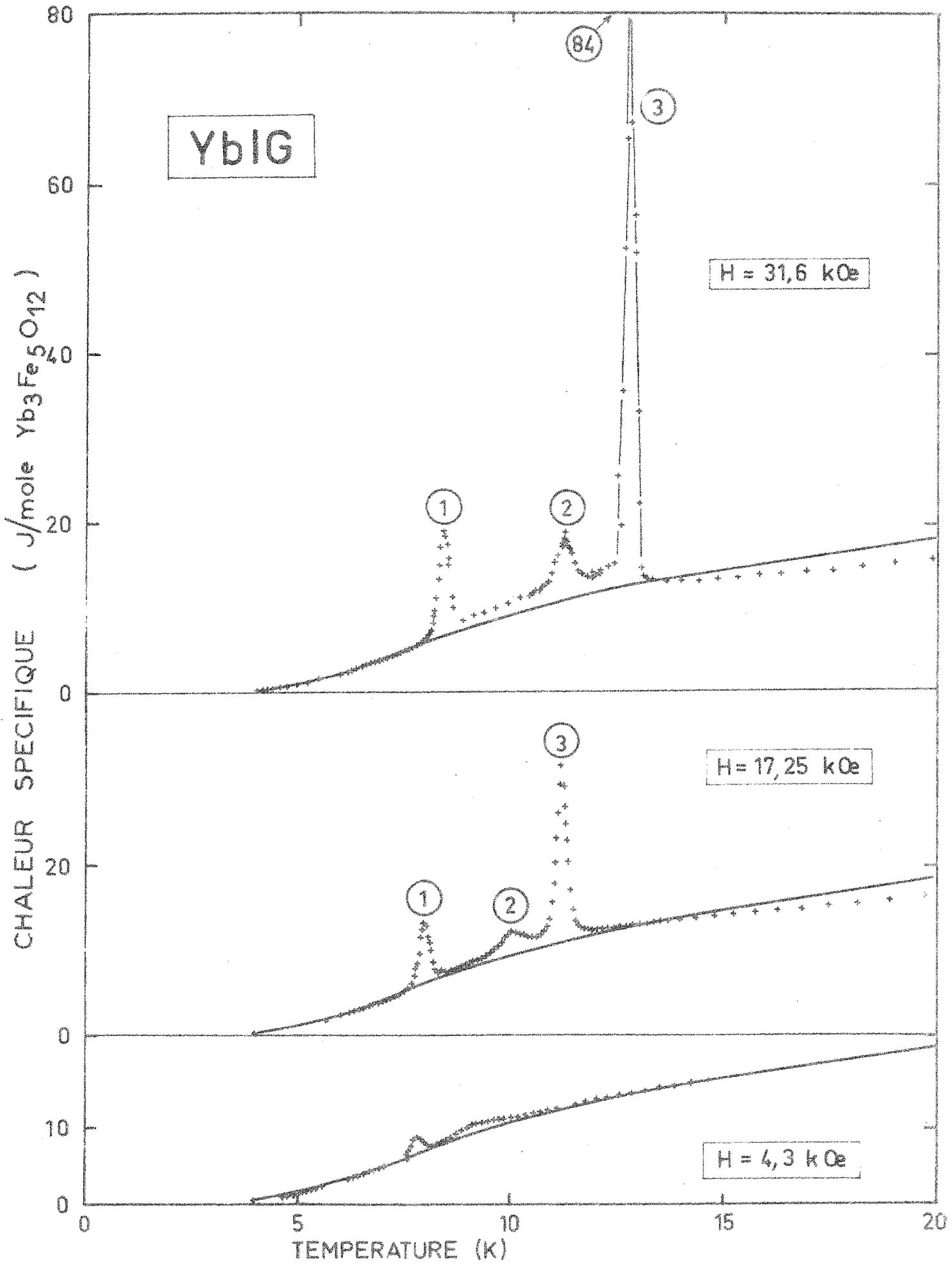
La courbe de chaleur spécifique en champ nul (figure 54) est en accord avec les résultats de Harris et Meyer<sup>(7)</sup> obtenus sur une poudre ; la seule anomalie observable est du type Schottky, située aux environs de 17 K. La courbe à 1,7 kOe (figure 55) présente une série d'irrégularités au voisinage de 7,8 K. A ce champ, le cristal est monodomaine et la structure magnétique est collinéaire ; l'aimantation du sous-réseau terre rare diminue lorsque la température croît, celle du fer reste constante. Au voisinage du point de compensation l'aimantation du sous-réseau terre rare tourne de 180 degrés ; il est probable que l'anisotropie stabilise différentes directions intermédiaires, ce qui explique les irrégularités de la chaleur spécifique. Pour les champs supérieurs (figure 56), on observe l'apparition de deux anomalies, puis de trois dans les champs plus élevés. Leur forme est triangulaire, leur base est pratiquement constante et vaut environ 0,3 K ; leur hauteur croît rapidement avec le champ. L'anomalie (2) est nettement plus petite que les deux autres. Nous définissons la température de la transition comme celle du maximum de l'anomalie. La position en température de l'anomalie (1) varie peu avec le champ, alors que celle de l'anomalie (3) varie notablement. A haute température la chaleur spécifique en champ est toujours plus faible que celle en champ nul.





Chaleur spécifique (H = 1,7 kOe)

figure 56



Les anomalies ① et ③ observées en chaleur spécifique correspondent aux deux transitions déjà mises en évidence par des mesures d'aimantation. Des mesures très précises en champ continu ont montré qu'une légère désorientation (quelques degrés) fait apparaître une troisième transition, mais que la discontinuité d'aimantation est très faible. Nous pensons donc que l'anomalie ② des chaleurs spécifiques est due à une légère désorientation du cristal lors de sa mise en place.

La forme caractéristique de ces anomalies et les discontinuités d'aimantation associées indiquent que ces transitions sont du premier ordre. Pour évaluer les chaleurs latentes, nous avons calculé l'entropie par intégration numérique (figure 57). Les chaleurs latentes de la transition ① sont plus petites que celles de la transition ③ ; en outre on remarque qu'elles augmentent avec le champ.

Reportons ces valeurs sur la figure 51. Nous y avons déjà tracé la chaleur latente calculée à l'aide de la loi de Clapeyron à partir des variations de l'aimantation à la transition. L'accord est correct. On constate cependant pour les champs élevés une erreur systématique dont l'origine est certainement liée à une désorientation du cristal. En effet si le champ magnétique était rigoureusement appliqué suivant l'axe [111], la transition ② viendrait se confondre avec la transition ③ et la chaleur latente de la transition unique serait certainement supérieure à celle de la seule transition ③.

#### 11-5 - Discussion

Dans le ferrite grenat de gadolinium, nous avons déjà remarqué que l'accord entre les diagrammes expérimentaux et théoriques jusque dans des champs de 400 kOe était très satisfaisant quel que soit l'ensemble de coefficients utilisés. Ce n'est que dans des champs bien supérieurs qu'on observait des différences notables.

Pour le ferrite grenat d'ytterbium, le problème est tout à fait analogue : des variations du tenseur  $[g]$  influent peu sur l'allure du diagramme de phases. Il n'en est pas du tout de même en ce qui concerne les anomalies d'aimantation et de chaleur spécifique associées aux transitions du premier ordre.

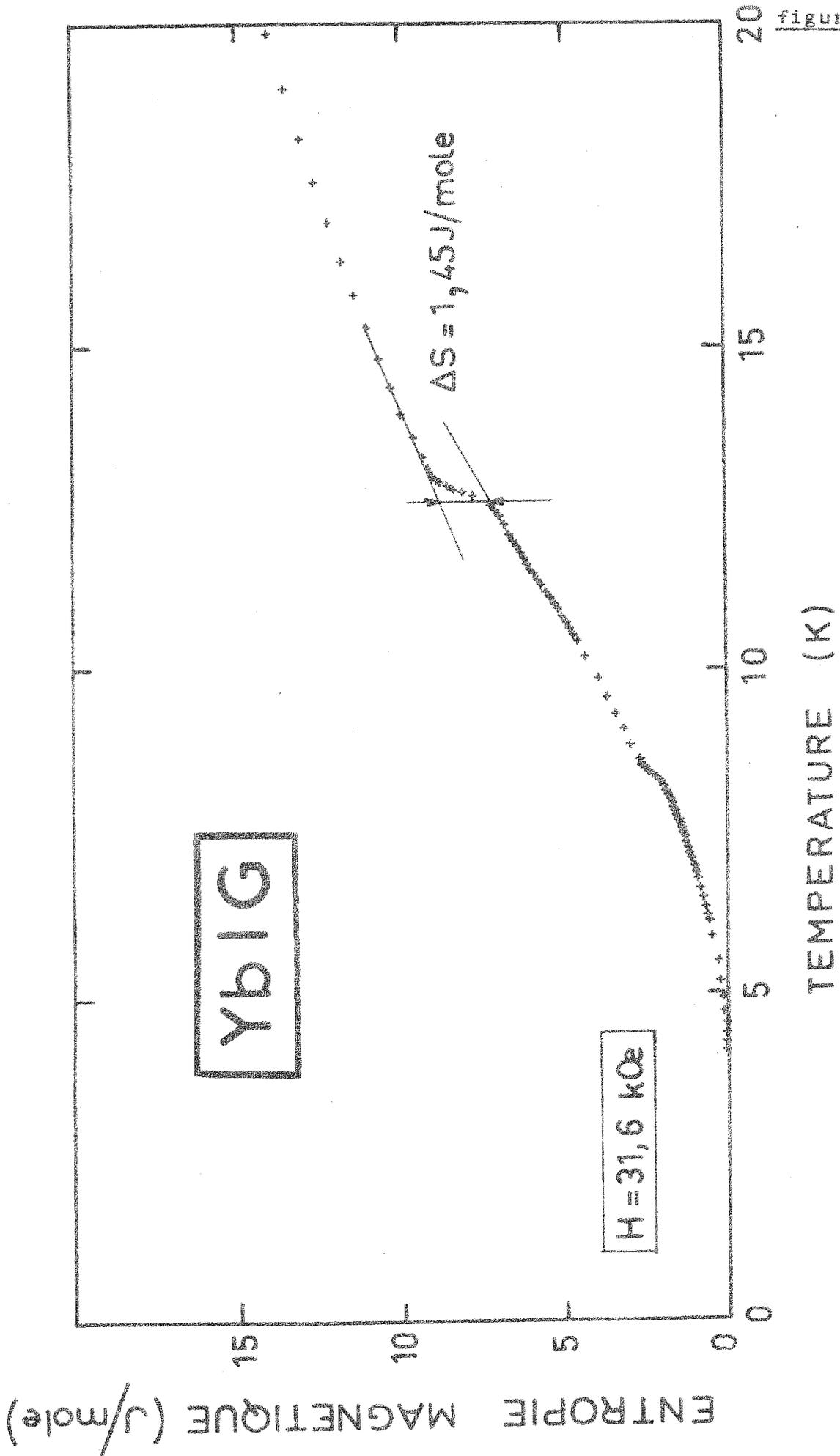
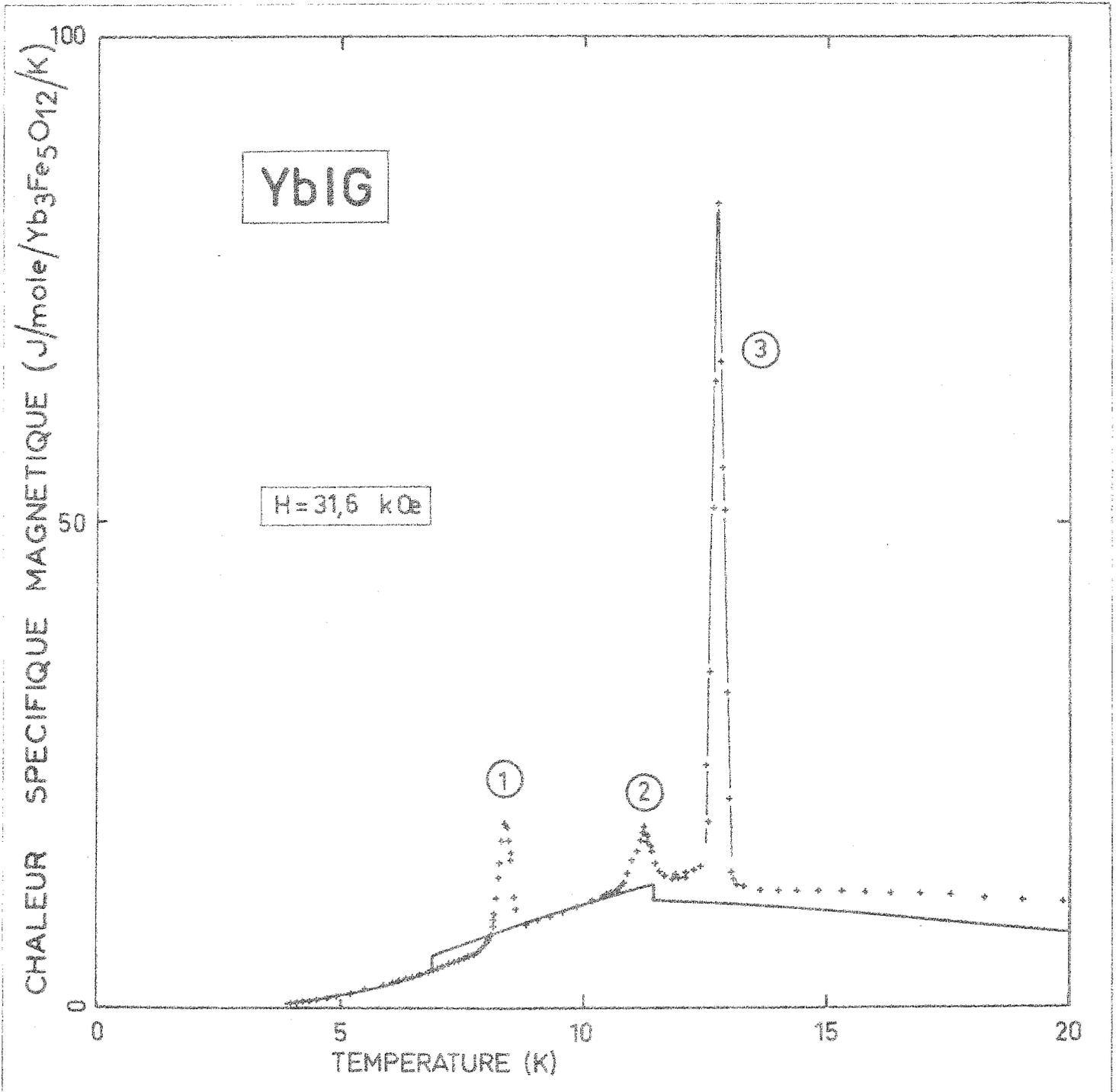


figure 57

Par exemple, nous avons utilisé les coefficients de Wickersheim<sup>(32)</sup> qui ont une bonne base expérimentale et qui sont cités très souvent dans la littérature. Le diagramme théorique est en bon accord avec le diagramme expérimental ; par contre les anomalies de chaleur spécifique calculées avec ces coefficients ne rendent pas du tout compte des observations expérimentales (figure 58).

Pour résoudre correctement le problème, il faudrait déterminer les trois coefficients du tenseur  $[g]$  et les trois du tenseur  $[G]$  ; ceci nous a paru impensable vu la longueur des calculs numériques indispensables pour déterminer les anomalies. Nous avons simplement fait varier un peu les coefficients du tenseur  $[g]$ . Reportons-nous à la figure 40 ; les coefficients du groupe B conduisent à des résultats qui sont en bien meilleur accord avec l'expérience que les coefficients de Wickersheim (groupe A).



+ + + chaleur spécifique expérimentale

— chaleur spécifique théorique (coefficients de Wickersheim)

C O N C L U S I O N

Dans l'hypothèse du champ moléculaire nous avons élaboré plusieurs modèles pour étudier les structures magnétiques induites sous champ dans les substances ferrimagnétiques. L'existence et la stabilité de telles structures résultent d'un compromis entre l'énergie d'échange, l'énergie d'anisotropie et l'énergie Zeeman.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux transitions entre ces différentes phases magnétiques. Au voisinage d'un point de compensation, un ferrimagnétique se comporte comme un antiferromagnétique. Les champs de transition sont alors relativement faibles et accessibles avec les moyens disponibles au laboratoire.

La série des ferrites grenats de terres rares nous a permis d'illustrer expérimentalement nos idées sur ces phénomènes. En effet, tous les ferrites grenats de la seconde série possèdent un point de compensation. Il varie entre 280 K pour le gadolinium et 8 K pour l'ytterbium. Si, dans cet intervalle de température, l'énergie d'échange fer-terre rare varie peu, il n'en est pas de même de l'énergie d'anisotropie : sensiblement nulle à la température ambiante, elle est encore faible vers 100 K et ne devient importante qu'à basse température.

Dans le ferrite grenat de gadolinium, l'anisotropie magnétocristalline est négligeable. Nous avons pu déterminer les domaines d'existence des différentes structures à l'aide d'un modèle géométrique simple. Les transitions étant du second ordre, les anomalies associées sont faibles ; ceci a rendu la détermination expérimentale du diagramme de phase délicate.

Dans le ferrite grenat d'holmium, l'anisotropie au voisinage du point de compensation (137 K) est encore faible par rapport à l'échange ; il est alors possible d'en tenir compte simplement dans l'expression de l'énergie libre du système, en la mettant sous une forme phénoménologique. Si le diagramme de phase suivant un axe de facile aimantation est analogue au cas isotrope, il existe par contre des différences notables suivant un axe de difficile aimantation.

Dans le ferrite grenat d'ytterbium, nous avons pu construire un modèle microscopique exact qui tient compte à la fois de l'anisotropie magnétocristalline et de l'anisotropie de l'échange. A basse température, ces deux termes sont très importants, il existe alors plusieurs zones obliques que nous avons mises en évidence expérimentalement. Les transitions sont du premier ordre ; les anomalies associées sont particulièrement marquées. Elles ont été étudiées de manière précise par des mesures de chaleur spécifique et des mesures d'aimantation. Nous avons montré que leur forme était sensible à des modifications même très faibles des paramètres microscopiques de l'échange et de l'anisotropie.

Quel que soit le grenat, les diagrammes de phases sont très similaires. Ils se divisent en deux grandes familles : d'une part les diagrammes suivant les axes de facile aimantation, d'autre part les diagrammes suivant les axes de difficile aimantation. Nos calculs ont montré que l'allure générale des diagrammes était peu sensible à des variations même importantes des coefficients d'échange.

Après avoir étudié de manière approfondie les diagrammes de phases des grenats, il serait intéressant d'obtenir une preuve expérimentale directe de l'existence des structures obliques par effet Mössbauer, d'étudier en détail les phénomènes critiques au voisinage des transitions et de poursuivre l'étude du comportement dynamique des changements de phases.

En outre, nous nous proposons de tester nos différents modèles sur d'autres séries de substances ferrimagnétiques, comme les spinelles, les orthoferrites.

REFERENCES

- 1 - PICOCHÉ J.C.  
Thèse d'Ingénieur-Docteur, Université de Grenoble, 1969.
- 2 - FOURNIER J.  
Thèse d'Ingénieur-Docteur, Université de Grenoble, 1966.
- 3 - WEISS P.  
J. Phys. Rad., 4, 1905, 473.
- 4 - ANDERSON E.E.  
Phys. Rev., 134, 1964, A1581.
- 5 - PAUTHENET R.  
Ann. Phys., 3, 1958, 424.
- 6 - ALÉONARD R.  
J. Phys. Chem. Solids, 15, 1960, 167.
- 7 - HARRIS A.B., MEYER H.  
Phys. Rev., 127, 1962, 101.
- 8 - ANDERSON E.E.  
Conférence Internationale de Magnétisme, Nottingham, 1964, 660.
- 9 - BOUCHER B., BUHL R., PERRIN M.  
J. Phys. Chem. Solids, 30, 1969, 2467.
- 10 - YAFET Y., KITTEL C.  
Phys. Rev., 87, 1952, 290.
- 11 - BOUCHER B.  
Thèse d'Etat, Université de Paris, 1968.
- 12 - CLARK A.E., CALLEN E.R.  
J. Appl. Phys., 39, 1968, 5972.
- 13 - FILLION G., HUG G.  
C. R. Acad. Sc. Paris, 271, 1970, 1045.
- 14 - BERNASCONI J., KUSE D.  
Brown Boveri Research Report, KLR-70-16.
- 15 - BON MARDION G., GUILLOT M.  
Conférence Internationale de Magnétisme, Grenoble, 1970.

- 16 - MEYER A.J.P.  
C. R. Acad. Sc. Paris, 247, 1959, 202.
- 17 - BELOV K.P., NIKITIN S.A.  
Soviet Physics JETP, 31, 1970, 505.
- 18 - BELOV K.P., TALALAEVA E.V., CHERNIKOVA L.A., IVANOVSKII V.I.  
JETP Lett., 7, 1968, 331.  
BELOV K.P., TALALAEVA E.V., CHERNIKOVA L.A., IVANOVSKII V.I.  
KUDRYAVTSEVA T.V.  
JETP, Lett., 9, 1969, 416.  
BELOV K.P., CHERNIKOVA L.A., TALALAEVA E.V., LEVITIN R.Z.,  
KUDRYAVTSEVA T.V., AMADESI S., IVANONOVSKII V.I.  
Soviet Physics JETP, 31, 1970, 1035.
- 19 - CLARK A.E., RHYNE J.J., CALLEN E.R.  
J. Appl. Phys., 39, 1968, 573.
- 20 - BELOV K.P., LEVITIN R.Z., PONOMAREV B.K., POPOV Yu.F.  
JETP Lett., 10, 1969, 8.
- 21 - CROS Y., FILLION G.  
(à paraître).
- 22 - LEVITIN R.Z., PONOMAREV B.K., POPOV Yu.F.  
Soviet Physics JETP, 32, 1971, 1056.
- 23 - PEARSON R.F.  
J. Appl. Phys., 33, 1962, 1236.
- 24 - HERPIN A., KOEHLER W.C., MERIEL P.  
C. R. Acad. Sc. Paris, 1960, 1359.
- 25 - GELLER S. REMEIK A J.P., SHERWOOD R.C., WILLIAMS H.J.,  
ESPINOSA G.P.  
Phys. Rev., 137, 1965, A1034.
- 26 - PERTHEL R.  
Mber. Dt. Akad. Wiss., 5, 1963, 611.
- 27 - FÉRON J.L., FILLION G., HUG G.  
Z. Angev. Physik, 32, 1971, 221.
- 28 - KHARCHENKO N.F., EREMENKO V.V., BELYI L.I.  
Soviet Phys. JETP, 28, 1969, 219.

- 29 - GORANSKII B.P., ZVEZDIN A.K.  
JETP Lett., 10, 1969, 124.
- 30 - RUBINSHTEIN B.E.  
Soviet Physics, Solid State, 10, 1968, 1353.
- 31 - PAPPALARDO R., WOOD D.L.  
J. Chem. Phys., 33, 1960, 1734.
- 32 - WICKERSHEIM K.A.  
Phys. Rev., 122, 1961, 1376.
- 33 - HUTCHINGS M.T., WOLF W.P.  
J. Chem. Phys., 41, 1964, 617.
- 34 - WOLF W.P., BALL M., HUTCHINGS M.T., LEASK M.J.M., WYATT A.F.  
J. Phys. Soc. Japan, Suppl. 17, 1962, 443.
- 35 - TCHEOU F., FUESS H. BERTAUT E.F.  
Solid State Comm., 8, 1970, 1745.
- 36 - PICKART S.J., ALPERIN H.A., CLARK A.G.  
J. Appl. Phys., 41, 1970, 1192.
- 37 - BOAKES D., GARTON G., RYAN D., WOLF W.P.  
Proc. Phys. Soc. (London), 76, 1959, 663.
- 38 - CARSON J.W., WHITE R.L.  
J. Appl. Phys., 31, 1960, 53 S.
- 39 - LEVY P.M.  
Phys. Rev., 147, 1966, 311.
- 40 - WICKERSHEIM K.A., WHITE R.L.  
Phys. Rev. Letters, 8, 1962, 483.
- 41 - HENDERSON J.W., WHITE R.L.  
Phys. Rev., 123, 1961, 1627.
- 42 - ALBEN R.  
Phys. Rev., B. 2, 1970, 2767.
- 43 - CLARK A.E., CALLEN E.  
Phys. Rev. Letters, 23, 1969, 307.

- 44 - CLARK A.E., ALBEN R.S.  
J. Appl. Phys., 41, 1970, 1195.
- 45 - DÉPORTES J.  
Thèse de 3e Cycle, Université de Grenoble, 1971.
- 46 - REBOUILLAT J.P.  
Thèse d'Etat, Université de Grenoble.
- 47 - LEVINSON L.M., ALBEN R., JACOBS I.S.  
Conférence de Magnétisme (Chicago), 1971.

A N N E X E

```

'DEB' 'REE' MTH,K,H,T,THET,MFH,C,PA,PA1,S,DKT,MOM,ANG,THETA
,MF,E,MINF,MINL,MINM,MINN,MINT,RA2,T1,T2,PAT,
H1,H2,PAH,PRO,DFTH,DFT,D2FT2,D2FTHT,D2FTH2,CS,D1,D2,F;
'ENTIER' J,Q,I,P,M,N; 'BOO' BO;
'REEL' 'TAB' VEC,VECL,PVEC,GLMP,GLMS.(1:6,1:3),U,L,MM,AI,LP1,LS1,
G,D2FHTH,GG.(1:3),A.(1:3,1:3),B,BB.(1:6,1:3,1:3),DEL,DELP.(1:6).;
'PRO' TEMC(THET); 'REE' THET;
'DEB' S:= 2*K*T; THETP(THET); D2:= F; THETP(THET+180.0);
N:= 'SI' D2 'INF' F 'ALO' 1 'SINON' -1;
'FIN';
'PROCEDURE' THETP(THET); 'REEL' THET;
'DEBUT' C:= THET*E; L.(1).:=L.(2).:=cos(C)/RA2; L.(3).:=SIN(C);
LP1.(1).:=LP1.(2).:=-SIN(C)/RA2; LP1.(3).:=COS(C);
'SI' CLE(17) 'ALO' 'ALL' ARRET;
F:= DFTH:= 0.0;
'POUR' Q:= 1 'PAS' 1 'JUSQUA' 6 'FAIRE'
'DEBUT' DEL.(Q).:= DELP.(Q).:= 0.0;
'POUR' I:= 1 'PAS' 1 'JUSQUA' 3 'FAI'
'DEB' PVEC.(Q,I).:=GLMP.(Q,I).:=0.0; 'POU' J:=1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI'
'DEB' PVEC.(Q,I).:=PVEC.(Q,I).+( G.(I).*H*0.92712031
*U.(J).-1.985742*GG.(I).
*L.(J).)*BB.(Q,I,J).;
GLMP.(Q,I).:=GLMP.(Q,I).+ GG.(I).*
LP1.(J).)*BB.(Q,I,J).*1.985742;
'FIN';
DEL.(Q).:= DEL.(Q).+PVEC.(Q,I).I2;
DELP.(Q).:= DELP.(Q).+GLMP.(Q,I).*PVEC.(Q,I).;
'FIN';
DEL.(Q).:= RAC2(DEL.(Q).); DELP.(Q).:= -DELP.(Q)./DEL.(Q).;
DFTH:= DFTH-TH(DEL.(Q)./S)*DELP.(Q)./2;
F:= F-(LN(2*CH(DEL.(Q)./S)))*K*T;
'FIN';
'POU' I:=1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI'
'DEB' F:=F-MF*H*0.92712031*L.(I).*U.(I).;
DFTH:=DFTH-MF*H*0.92712031*LP1.(I).*U.(I).;
'FIN';
F:=F*6.027;
'FIN';
'PROCEDURE' THETD(THET); 'REEL' THET;
'DEBUT' LS1.(1).:=LS1.(2).:=-COS(C)/RA2; LS1.(3).:=-SIN(C);
DFT:= D2FT2:= D2FTHT:= D2FTH2:= 0.0;
'POU' I:=1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI'
'DEB' D2FHTH.(I).:=AI.(I).:=0.0;
'POU' J:= 1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI' A.(I,J).:= 0.0;
'FIN';
'POUR' Q:= 1 'PAS' 1 'JUS' 6 'FAI'
'DEB' DKT:= DEL.(Q)./S; D1:= CH(DKT)I2;
'POUR' I:= 1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI'
'DEB' MM.(I).:=GLMS.(Q,I).:=0.0; VEC.(Q,I).:=G.(I).*PVEC.(Q,I).*0.9
/DEL.(Q).; VECL.(Q,I).:=- (VEC.(Q,I).*DELP.(Q).+
GLMP.(Q,I).*G.(I).*0.92712031)/DEL.(Q).;
'POU' J:=1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI'
'DEB' GLMS.(Q,I).:=GLMS.(Q,I). +GG.(I).*LS1.(J).*
BB.(Q,I,J).*1.985742;
'FIN';
D2FTH2:=D2FTH2+TH(DKT)*(-GLMS.(Q,I).*PVEC.(Q,I).+
GLMP.(Q,I).I2)/DEL.(Q).;
'FIN';

```

```

'POU' I:=1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI'
'DEB' PVEC.(Q,I).:=0.0;'POU' J:=1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI'
'DEB' MM.(I).:=MM.(I).+0.5*TH(DKT)*B.(Q,I,J).*VEC.(Q,J).
/O.92712031;
D2FHTH.(I).:=D2FHTH.(I).-B.(Q,I,J).*VEC.(Q,J).
*DELP.(Q)./S/D1/2-TH(DKT)*B.(Q,I,J).
*VECL.(Q,J)./2;
PVEC.(Q,I).:=PVEC.(Q,I).+B.(Q,I,J).*VEC.(Q,J).;
'POU' M:=1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI'
'POU' N:=1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI' A.(I,J).:=
A.(I,J).-B.(Q,I,M).*((-VEC.(Q,M).
*VEC.(Q,N).+('SI' M'EG' N'ALO' (O.92712031*
G.(M).)I2'SIN'O.O)/DEL.(Q)./2
)*TH(DKT))*BB.(Q,N,J).;
'FIN';
'FIN';
'SI' CLE(9) 'ALO' 'DEB' ESPACE(2); EXL(<#>); EXTRAC(MM); 'FIN';

'POU' I:=1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI' 'DEB' AI.(I).:= AI.(I).+MM.(I).;
'POU' J:=1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI' A.(I,J).:=
A.(I,J).-PVEC.(Q,I).*PVEC.(Q,J)./S/D1/2; 'FIN';
D2FTH2:=D2FTH2-DELP.(Q).I2*TH(DKT)/DEL.(Q).+DELP.(Q).I2/D1/S;
D2FHTH:= D2FHTH+DKT/T/D1*DELP.(Q).;
DFT:= DFT-DKT*TH(DKT)+LN(2*CH(DKT));D2FT2:= D2FT2+(DKT)I2/D1;
'FIN';
D2FHTH:=D2FHTH/2;D2FTH2:= -D2FTH2/2;D1:=0.0;
'POU' I:=1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI'
'DEB' D2FTH2:=D2FTH2-MF*H*O.927*LS1.(I).*U.(I).;LS1.(I).:=0.0;
D2FHTH.(I).:=D2FHTH.(I).-MF*LP1.(I).*O.92712031;
'FIN';
'POU' I:=1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI'
'DEB' 'POU' J:=1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI'
'DEB' A.(I,J).:=-A.(I,J).+D2FHTH.(I).*D2FHTH.(J)./
D2FTH2;LS1.(I).:=LS1.(I).+A.(I,J).*U.(J).;
'FIN';
D1:=D1+LS1.(I).*U.(I).;
'FIN';
D2FT2:= -D2FT2*K/T;CS:= T*(-D2FT2+D2FHTH I2/D2FTH2)/K;D1:=D1*2.146-3;
'FIN';
'REE' 'PRO' EXPO(X); 'REE' X;
EXPO:= 'SI' X 'SUP' 80.0 'ALO' $+35 'SIN' 'SI' X 'INF' -14.0 'ALO' 0.0
'SIN' EXP(X);
'REEL' 'PROCEDURE' CH(X); 'REEL' X;
CH:= (EXPO(X)+EXPO(-X))/2;
'REEL' 'PROCEDURE' TH(X); 'REEL' X;
TH:= (EXPO(X)-EXPO(-X))/(EXPO(X)+EXPO(-X));
'PROCEDURE' EXTRAC(MM); 'REE' 'TAB' MM;
'DEB' MOM:= PRO:= THETA:= 0.0;
'POU' I:=1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI'
'DEB' MOM:= MOM+MM.(I).I2;
PRO:= PRO+U.(I).I2;
THETA:= THETA+MM.(I).*U.(I).;
'FIN';

```

```

MOM:= RAC2(MOM);
THETA:= THETA/MOM/RAC2(PRO);
ANG:= 90-('SI' THETA 'SUG' 1.0 'ALORS' 90.0
          'SINON' 'SI' THETA 'ING' -1.0 'ALORS' -90.0
          'SINON' ARCSIN(THETA)/E);MTH:= MOM*COS(ANG*E);
'SI' -U.(3).*(MM.(1).+MM.(2).)/RA2+U.(1).*MM.(3).*RA2'INF'0.0'ALO'
ANG:=-ANG;
EXF(13,6,MOM,MTH,MM.(1).,MM.(2).,MM.(3).,ANG); IMPR;
'FIN';
RA2:= RAC2(2);E:= 0.0174532925;A.(1,1).:= A.(2,1).:= A.(2,2).:= 1/RA2;A.(1,2).:= -1/RA2;
A.(3,3).:= 1;A.(1,3).:= A.(2,3).:= A.(3,1).:= A.(3,2).:= 0.0;P:= 0;M:= 1;
AUT: 'POUR' Q:= 1 'PAS' 1 'JUSQUA' 3 'FAIRE'
      'POUR' I:= 1 'PAS' 1 'JUSQUA' 3 'FAIRE'
      'POUR' J:= 1 'PAS' 1 'JUSQUA' 3 'FAIRE'
      'DEBUT' B.(Q+3*P,I,J).:= 'SI' Q 'EG' 1 'ALORS' A.(I,J). 'SINON'
          'SI' Q 'EG' 2 'ALORS' A.( 'SI' I-1 'INF' 1 'ALORS'
          I+2 'SINON' I-1, J). 'SINON'
          A.( 'SI' I-2 'INF' 1 'ALORS' I+1 'SINON' I-2, J).;
      BB.(Q+3*M,J,I).:= 'SI' Q 'EG' 1 'ALO' A.(J,I). 'SINON'
          'SI' Q 'EG' 2 'ALO' A.(J, 'SI' I-1 'INF' 1 'ALO'
          I+2 'SINON' I-1). 'SINON'
          A.(J, 'SI' I-2 'INF' 1 'ALO' I+1 'SINON' I-2).;
      'FIN';
      'SI' P 'EG' 0 'ALORS'
      'DEB' P:= 1;M:= 0;A.(1,2).:= 1/RA2;A.(2,1).:= -1/RA2;'ALLERA' SAUT;
      'FIN';
LECT: EXL(<!!!G>);IMPR;LIRT(G);
      EXD(7,2,G.(1).,G.(2).,G.(3).); IMPR;
      EXL(<GG>); IMPR;LIRT(GG);EXD(7,2,GG.(1).,GG.(2).,GG.(3).); IMPR;
      EXL(<T>); IMPR;LIRE(T1,PAT,T2);EXD(7,2,T1,PAT,T2); IMPR;
      LIRE(MF);
      EXL(<H>); IMPR;LIRE(H1,PAH,H2); LIRT(U);EXD(8,3,H1,PAH,H2);
          EXF(16,8,U.(1).,U.(2).,U.(3).); IMPR;EXL(<!!!!I>);K:= 1.3802565;
      H:= 0.1; THETA:= ARCSIN(1/RAC2(3))/E;T:= DFT:= 30.0; TEMC(THETA);
          'SI' N 'EG' -1 'ALO' 'DEB' EXD(6,1,DFT); IMPR; 'ALL' ARRET; 'FIN';
      T:= D2FT2:= 1.0; TEMC(THETA); 'SI' N 'EG' 1 'ALO'
      'DEB' EXD(6,1,T); IMPR; 'ALL' ARRET; 'FIN';
ITER: T:= (D2FT2+DFT)/2; TEMC(THETA); 'SI' N 'EG' 1 'ALO' DFT:= T 'SIN' D2FT2:= T;
      'SI' ABS(D2FT2-DFT) 'INF' $-2 'ALO' 'DEB' EXF(13,5,DFT); IMPR;
RECH: BO:= CLE(15); 'FIN' 'SINON' 'ALL' ITER;
      'SI' CLE(16) 'ALO' 'ALL' LECT;
      'POUR' H:= H1 'PAS' PAH 'JUSQUA' H2+PAH/2 'FAIRE'
      'DEBUT' 'POU' T:= T1 'PAS' PAT 'JUSQUA' T2+PAT/2 'FAIRE'
          'DEBUT' S:= 2*k*T;EXL(<!#H>);EXF(14,8,H); IMPR;EXL(<#T>);EXF(14,8,T);
          IMPR;
      EXL(<!_F>);ESPACE(63);EXL(<TH>); IMPR;MINF:=PA:=10.0;
      THETP(0.0); D1:= DFTH;
      'POU' THET:= PA 'PAS' PA 'JUS' 380.0 'FAI'
      'DEB' 'SI' BO 'ALO' 'DEB' THET:= 'SI' T 'INF' DFT 'ALO' THETA+180.0 'SIN' THETA;
          THETP(THET); 'ALL' EXTR1; 'FIN';
      THETP(THET); D2:= DFTH;'SI' D2 'EG' 0.0 'ALO' 'ALL' EXTR;
          'SI' D1 'INF' 0.0 'ET' D2 'SUP' 0.0 'ALO'
          'DEB' PAL:= PA/2; THET:= THET-PAL;

```

```

BOUCLE:      THETP(THET); 'SI' PA1 'INF' $-6 'ALO' 'ALL' EXTR; PA1:= PA1/2;
              'SI' DFTH 'EG' 0.0 'ALO' 'ALL' EXTR;
              THET:= ('SI' DFTH 'SUP' 0.0 'ALO' THET-PA1 'SIN' THET+PA1);
              'ALL' BOUCLE;

              'FIN'
              'SINON' 'DEB' D1:= D2; 'ALL' SUITE; 'FIN';
EXTR:        EXF(16,8,F,L.(1)..L.(2)..L.(3)..,THET); IMPR;
EXTRL:       'SI' BO 'OU' F 'INF' MINF 'ALO'
              'DEB' MINF:= F; MINL:= L.(1)..; MINM:=L.(2)..; MINN:= L.(3)..; MINT:= THET;
              'FIN'; 'SI' BO 'ALO' 'ALL' SUIT1;
              D1:= 1;

SUITE:       'FIN';
              SUIT1: EXF(16,8,MINF,MINL,MINM,MINN,MINT); IMPR;
              EXL(<I MOD>); ESPACE(10); EXL(<PR/H>); ESPACE(48); EXL(<TH/H>); IMPR;
              THETP(MINT);
              'POU' I:= 1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI' MM.(1)..:= MF*L.(1)..;
              EXL(<MF>); EXTRAC(MM); THETD(MINT); EXL(<MT>); EXTRAC(AI);
              'POU' I:= 1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI' MM.(1)..:= AI.(1)..+MF*L.(1)..;
              EXL(<M=>); EXTRAC(MM);
              EXL(<IEN>); EXF(14,8,DFTH); IMPR; EXL(<CS>); EXF(14,8,CS); IMPR;
              EXL(<SU>); EXF(14,8,D1); IMPR; EXL(<I>);
              'POU' I:= 1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI'
                  'DEB' 'POU' J:= 1 'PAS' 1 'JUS' 3 'FAI' EXF(14,8,A.(I,J)..); IMPR;
              'FIN';
              'FIN';
              'FIN';

ARRET:       'ALL' LECT;
              'FIN';
#

```

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : APPAREILLAGE EXPERIMENTAL</u>	5
I - Description d'une bobine de Bitter de 150 kOe	5
II - Mesure de l'aimantation	
Mesure et régulation de température	8
<u>CHAPITRE II : LE FERRITE GRENAT DE GADOLINIUM</u>	13
I - Structures magnétiques à trois sous-réseaux	15
I-1 - Equations de champ moléculaire	15
I-2 - Phases colinéaires	17
I-3 - Phase oblique	17
I-4 - Cas de l'aimantation nulle d'un sous-réseau	19
II - Diagrammes de phases	19
II-1 - Conditions d'existence de la configuration oblique	20
II-2 - Limite de la phase oblique	21
II-3 - Lignes à aimantation nulle	22
II-4 - Diagrammes de phases dans le plan ( $\lambda$ , T)	23
II-5 - Diagrammes de phases dans le plan (H, T)	23
II-6 - Influence des coefficients de champ moléculaire sur le diagramme de phase	24
III - Etude expérimentale du diagramme de phase (H,T)	25
III-1 - Aimantations et susceptibilités	26
III-2 - Diagramme expérimental (H, T <sub>i</sub> )	27
III-3 - Phénomènes thermiques associés aux transitions	28
III-4 - Diagramme expérimental (H, T)	31

	Pages
<u>CHAPITRE III : LE FERRITE GRENAT D'HOLMIUM</u>	33
I - Structures magnétiques d'un ferrimagnétique anisotrope	36
I-1 - Equation de champ moléculaire	36
I-2 - Energie libre du système	36
I-3 - Equilibre du système	38
I-4 - Limite de la zone colinéaire	40
II - Diagrammes de phases	41
II-1 - Un modèle pour le ferrite grenat d'holmium	41
II-2 - Diagramme théorique du ferrite grenat d'holmium	42
II-3 - Influence de l'anisotropie sur le diagramme de phase	42
III - Diagrammes de phases expérimentaux du ferrite grenat d'holmium	43
III-1 - Aimantation et diagramme expérimental (H, T <sub>i</sub> ) suivant [111]	44
III-2 - Aimantation et diagramme expérimental (H, T <sub>i</sub> ) suivant [110]	45
III-3 - L'expérience et la théorie	46
III-4 - Comparaison avec les autres auteurs	48

	Pages
<u>CHAPITRE IV : LE FERRITE GRENAT D'YTTERBIUM</u>	50
I - Structures du ferrimagnétique anisotrope YbIG	53
I-1 - Hamiltonien - Energie libre	53
I-2 - Propriétés magnétiques et thermiques	55
I-3 - Diagramme de phase - Stabilité des structures colinéaires	57
I-4 - Structures obliques - Anomalies associées aux transitions	58
II - Résultats expérimentaux	60
II-1 - Diagramme de phase	60
II-2 - Effet magnéto-calorique	61
II-3 - Anomalies de l'aimantation	65
II-4 - Anomalies de la chaleur spécifique	68
II-5 - Discussion	69
 <u>CONCLUSION</u>	 71
 <u>REFERENCES</u>	 74
 <u>ANNEXE</u>	 79