



HAL
open science

Chaleurs spécifiques a basse température de quelques orthoferrites et orthochromites de terres rares

P. Pataud, J. Sivardière

► **To cite this version:**

P. Pataud, J. Sivardière. Chaleurs spécifiques a basse température de quelques orthoferrites et orthochromites de terres rares. *Journal de Physique*, 1970, 31 (11-12), pp.1017-1023. 10.1051/jphys:019700031011-120101700 . jpa-00206997

HAL Id: jpa-00206997

<https://hal.science/jpa-00206997>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

CHALEURS SPÉCIFIQUES A BASSE TEMPÉRATURE DE QUELQUES ORTHOFERRITES ET ORTHOCHROMITES DE TERRES RARES

P. PATAUD et J. SIVARDIÈRE

Laboratoire de diffraction neutronique,
Centre d'Etudes Nucléaires, 38, Grenoble, France

(Reçu le 18 juin 1970)

Résumé. — Nous avons mesuré les chaleurs spécifiques à basse température de quelques orthoferrites et orthochromites de terres rares. Les résultats obtenus permettent d'atteindre la valeur du couplage entre les deux sous-réseaux magnétiques et sont confrontés aux mesures d'aimantation. Nous montrons par ailleurs que le phénomène de réorientation des moments du fer est dû au couplage fer-terre rare quelle que soit la terre rare.

Abstract. — We have measured the low temperature specific heat of some rare earth orthoferrites and orthochromites. The results give the value of the coupling between the two magnetic sublattices and are compared to the magnetization measurements. The reorientation of the iron moments is shown to be always a consequence of the iron-rare earth coupling.

Introduction. — Le couplage entre les deux sous-réseaux magnétiques dans les orthoferrites et orthochromites de terres rares se traduit à basse température par deux phénomènes : l'apparition d'un ferromagnétisme important, superposition du faible ferromagnétisme du sous-réseau de fer ou de chrome et de la polarisation induite de la terre rare, observable par mesures d'aimantation [1] à [5] ou diffraction neutronique [6, 7, 8] ; l'existence d'une anomalie de chaleur spécifique du type Schottky à deux niveaux due à l'effet Zeeman correspondant sur le niveau fondamental de la terre rare, qui est un doublet accidentel ou de Kramers [9, 10, 11].

Nous avons poursuivi l'étude des chaleurs spécifiques à basse température des orthoferrites et orthochromites, afin de préciser le couplage entre les deux sous-réseaux ; les résultats obtenus permettent de savoir si l'ordre de la terre rare est coopératif ou induit, et de mieux comprendre le phénomène de réorientation des moments du fer dans les orthoferrites [12, 13, 14]. Par ailleurs, la chaleur spécifique hyperfine des composés de l'holmium a été observée.

I. Résultats expérimentaux. — Dans les composés NdFeO_3 et HoCrO_3 (Fig. 1 et 2) nous avons observé des anomalies Schottky à deux niveaux de même dégénérescence séparés par une énergie Δ , la variation d'entropie correspondante ΔS est en effet voisine de $R \log 2$. La valeur de Δ est déterminée par l'étude des parties haute et basse températures de l'anomalie, à

partir des coordonnées du maximum de la chaleur spécifique $C(T)$, enfin à partir de l'aire de la courbe $C(T)$:

$$\left(\frac{C}{R}\right)_{BT} = \left(\frac{\Delta_{BT}}{T}\right)^2 \exp - \frac{\Delta_{BT}}{T} \quad \left(\frac{C}{R}\right)_{HT} = \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta_{HT}}{T}\right)^2$$

$$\Delta_{\max} = 2 T_{\max} \sqrt{\frac{C_{\max}}{R} + 1}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{C(T)}{R} dT = \frac{\Delta}{2}.$$

Dans les composés PrFeO_3 , SmFeO_3 , TmFeO_3 et TmCrO_3 (Fig. 3 et 4) seule la partie basse température d'une anomalie Schottky à deux niveaux est observable.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I. Comme nous le verrons, les deux niveaux considérés

TABLEAU I

*Anomalies Schottky dans les orthoferrites
et orthochromites, Δ est exprimé en °K*

Composé	Δ_{BT}	Δ_{HT}	Δ_{\max}
PrFeO_3	21,6		
NdFeO_3	5,3	4,6	5,6
SmFeO_3	22,5		
HoCrO_3	14,6	15,6	16,2
TmFeO_3	22		
TmCrO_3	26,4		

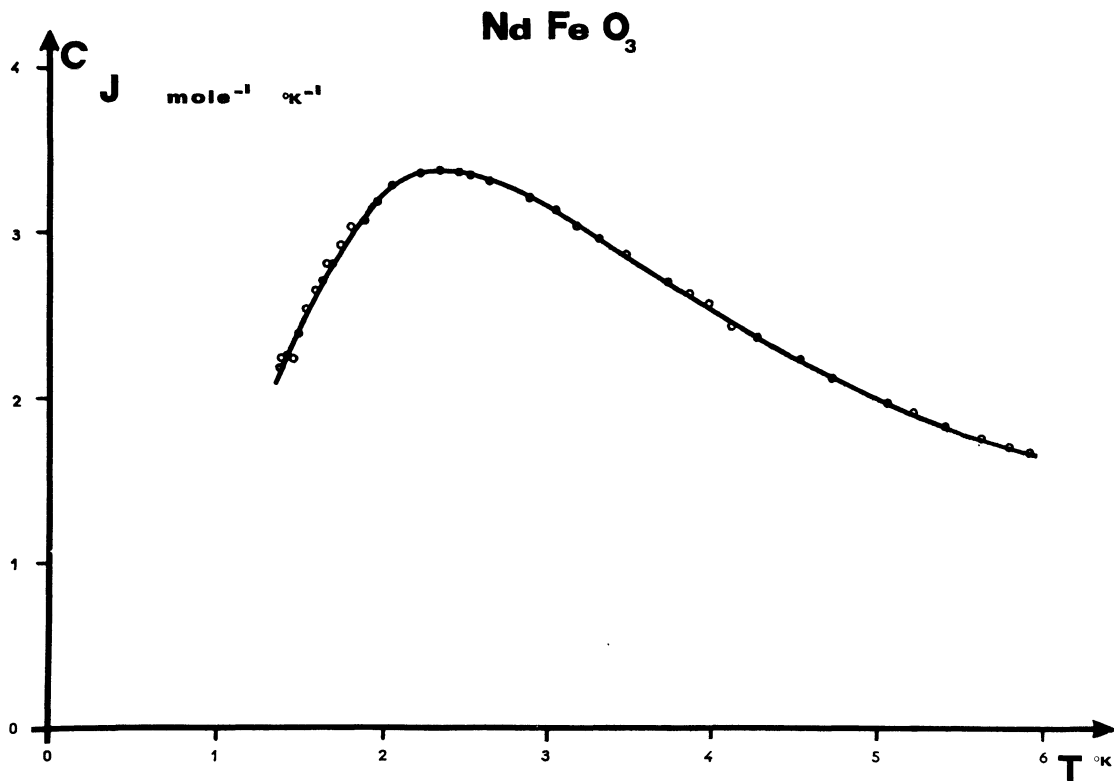


FIG. 1. — Chaleur spécifique de NdFeO₃.

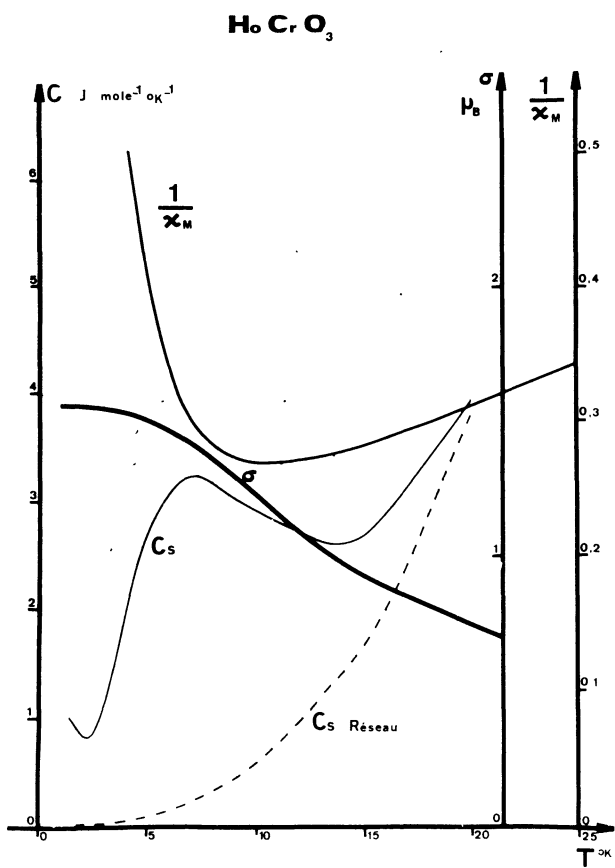


FIG. 2. — Chaleur spécifique, aimantation et susceptibilité magnétique [4] de HoCrO₃.

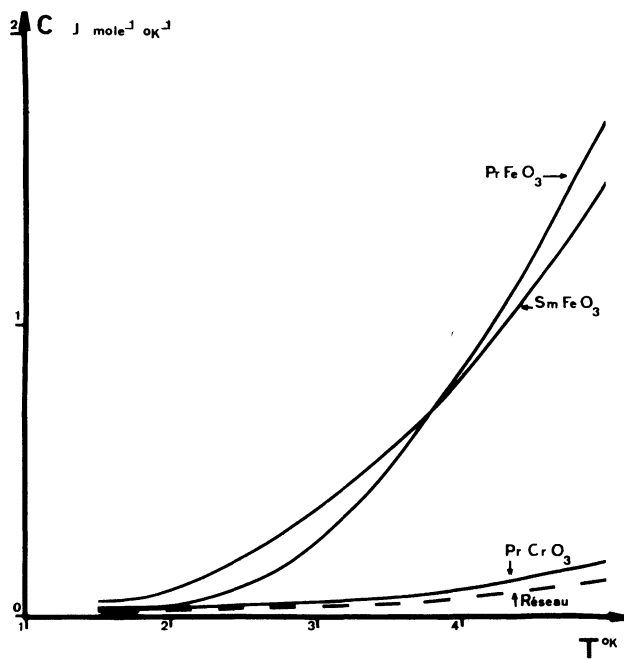


FIG. 3. — Chaleurs spécifiques de PrFeO₃, PrCrO₃ [11], SmFeO₃; en pointillé la chaleur spécifique du réseau : $C_R = \beta T^3$, $\beta \approx 1$.

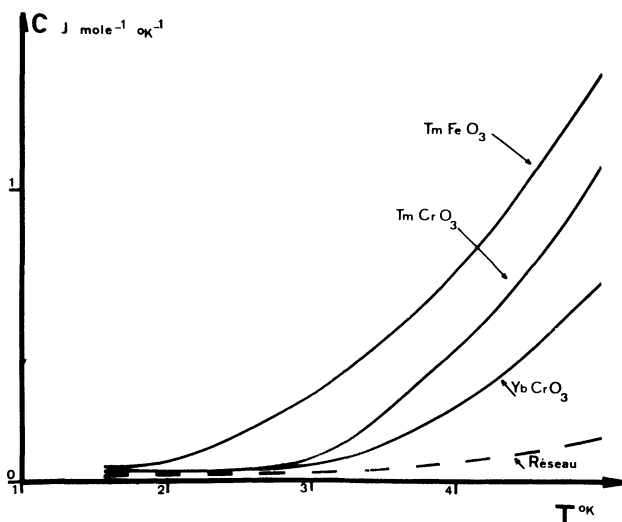


FIG. 4. — Chaleurs spécifiques de TmFeO₃, TmCrO₃ et YbCrO₃ [11].

sont soit les deux doublets cristallins fondamentaux issus du multiplet fondamental de la terre rare, soit les deux niveaux du doublet fondamental séparés par effet Zeeman. L'anomalie observée dans le composé Tb_{0,6}Ho_{0,4}FeO₃ (Fig. 5) peut être interprétée comme la superposition de deux anomalies Schottky à deux niveaux dont les contributions respectives sont de 60 % et 40 % : l'une est due aux ions Ho³⁺ ($\Delta_{Ho} = 8 \text{ °K}$), l'autre aux ions Tb³⁺ ($\Delta_{Tb} \approx 3 \text{ °K}$) ; $\Delta S/R \approx \text{Log } 2$. L'anomalie observée dans le composé

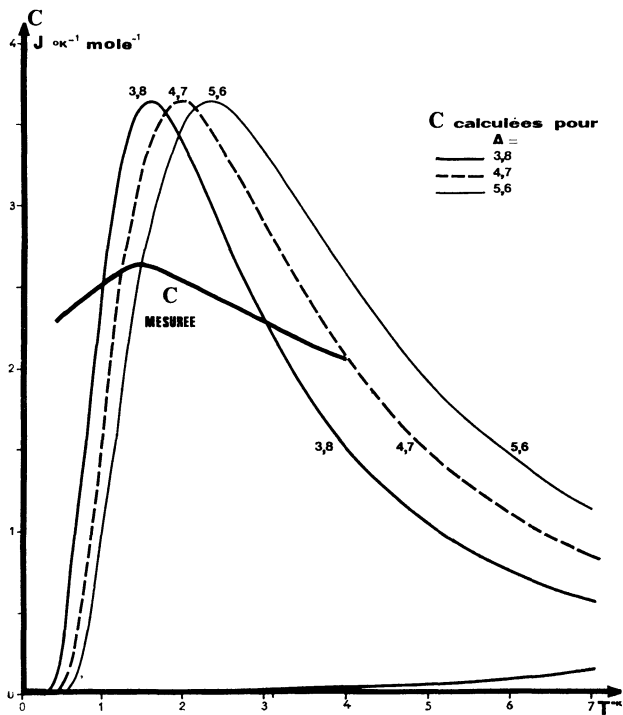
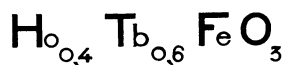


FIG. 5. — Chaleur spécifique de Tb_{0,6}Ho_{0,4}FeO₃ et anomalies Schottky calculées pour $\Delta = 3,8 \text{ °K}$; $4,7 \text{ °K}$ et $5,6 \text{ °K}$.

ErFeO₃ (Fig. 6) n'est ni du type λ ni du type Schottky ; nous verrons qu'elle est analogue à celle observée dans YbFeO₃ [9] et qu'il s'agit d'une anomalie Schottky modifiée par le phénomène de réorientation des moments du fer.

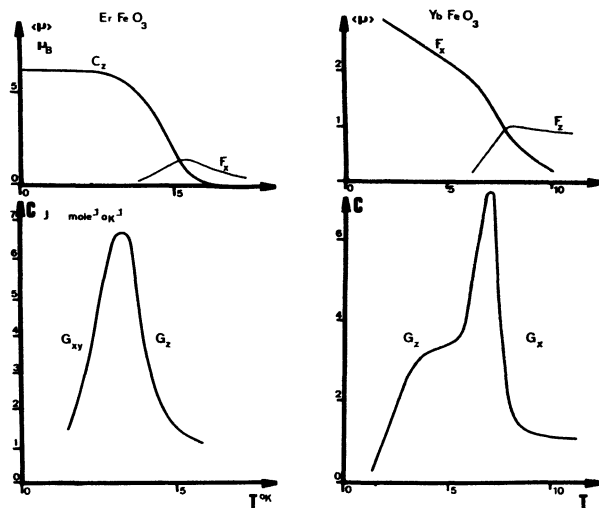


FIG. 6. — Chaleurs spécifiques de ErFeO₃ et YbFeO₃ [9] et polarisations correspondantes de la terre rare [18].

Enfin dans les composés HoFeO₃ et HoCrO₃; nous avons observé les parties haute température $C = A_{hf}/T^2$ d'anomalies Schottky dues au couplage hyperfin entre moments électronique et nucléaire de l'ion Ho³⁺ (tableau II).

TABLEAU II

Anomalies de chaleur spécifique hyperfine

Composé	A_{hf}	$\Delta' \text{ °K}$	$H_{hf} \text{ Oe}$	$\langle \mu \rangle \mu_B$
HoFeO ₃	2 200	0,225	$6,7 \cdot 10^6$	7,4
HoCrO ₃	2 400	0,235	$7 \cdot 10^6$	7,7
Ho métal	3 900	0,302	$9,3 \cdot 10^6$	10

II. Etude quantitative du couplage fer ou chrome-terre rare. — Dans les orthoferrites, le fer est ordonné à haute température suivant le mode G_x ; à une température T_R assez basse, on observe en général la réorientation $G_x \rightarrow G_z$. Soit H_z le champ créé par le fer sur la terre rare dans la phase G_x , H_x le champ créé par le fer dans la phase G_z (ce champ a une orientation quelconque dans le plan xy, seule est envisagée sa projection sur la direction de facile aimantation de la terre rare), μ_z et μ_x les valeurs du moment magnétique de la terre rare suivant z et dans le plan xy lorsque le doublet fondamental est seul occupé ($\mu_z = g_z \mu_B S'_z$, $\mu_x = g_x \mu_B S'_x$, $S' = \frac{1}{2}$).

L'analyse d'une anomalie Schottky supposée due à un effet Zeeman fournit la séparation du doublet fondamental :

$\Delta_z = 2 \mu_z H_z$ ou en général : $\Delta_x = 2 \mu_x H_x$. L'analyse de la variation thermique de l'aimantation $\langle \mu \rangle$

de la terre rare permet d'évaluer H_z [1] et même H_x si T_R est assez élevée :

$$\frac{\langle \mu \rangle}{\mu} \sim \frac{\mu H}{kT}$$

à condition de connaître la contribution du sous-réseau de fer ; on peut en particulier exploiter les valeurs des températures de compensation si elles existent.

Les expériences de diffraction neutronique et les mesures d'aimantation indiquent les valeurs de μ_z et μ_x ; nous admettons que ces valeurs sont les mêmes dans les ferrites et les chromites [20]. Il est possible d'obtenir finalement un jeu de valeurs plausibles pour les quantités Δ_z , Δ_x , μ_z , μ_x , H_z et H_x (tableau IV).

PrFeO₃. — La phase G_x subsiste à basse température [8]. D'après Treves [1], $H_z = 3\,300$ Oe d'où la valeur maximale de $\Delta_z = 2$ °K ($\mu_z < 3,2 \mu_B$). L'anomalie Schottky observée ($\Delta = 21,6$ °K) correspond donc à la séparation entre les deux doublets fondamentaux de l'ion Pr³. Vu la faible valeur de l'aimantation à 1,5 °K (0,21 – 0,05 = 0,16 μ_B [2]), μ_z est certainement très inférieur à 3,2 μ_B :

$$\mu_z \sim 0,8 \mu_B$$

d'où : $\Delta_z \sim 0,5$ °K ; l'anomalie Schottky correspondante n'est pas observable ($T_{\max} \sim 0,2$ °K) bien que nos résultats suggèrent une remontée de la chaleur spécifique au-dessous de 1,5 °K.

PrCrO₃. — La phase G_x est stable quelle que soit la température [6], nous l'avons vérifié par diffraction neutronique à 1,5 °K en utilisant une longueur d'onde supérieure à 2 Å. La polarisation F_z du praséodyme est visible par diffraction neutronique [6], elle vaut au moins 0,1 μ_B à 1,5 °K. Si $\mu_z = 0,8 \mu_B$, on en déduit une valeur probable de H_z voisine de 2 000 Oe, d'où : $\Delta_z = 2 \mu_z H_z = 0,3$ °K. Effectivement la chaleur spécifique semble augmenter au-dessous de 1,5 °K suivant une loi A/T^2 , $A \sim 100$ soit $\Delta \sim 0,2$ °K.

Des mesures de chaleur spécifique entre 0,3 °K et 1,5 °K seront prochainement entreprises.

NdFeO₃. — A haute température [1],

$$H_z = -7\,600 \text{ Oe ;}$$

d'autre part $\mu_z < 1,5 \mu_B$ comme le suggère l'étude de la structure magnétique de NdCrO₃ [6], d'où : $\Delta_z < 2,3$ °K.

A basse température, la structure magnétique du fer est $G_z f_x$ [8], f désigne le faible ferromagnétisme du sous-réseau de fer. x est une direction de difficile aimantation du néodyme [5], ce qui explique la faible valeur de l'aimantation à 1,5 °K [2] ; d'ailleurs le néodyme est certainement proche de la saturation à cette température, et il existe vraisemblablement une température de compensation vers 4 °K. Finalement on a sans doute : $\mu_x \simeq 0,25 \mu_B$; $H_x \simeq 10^4$ Oe. Enfin

le couplage Fe-Nd est important dans la phase G_z et la saturation du néodyme suivant z est atteinte ; par conséquent l'ordre C_z du néodyme observé dans NdCrO₃ n'apparaîtra pas à plus basse température.

SmFeO₃ et SmCrO₃. — Dans SmFeO₃, nous avons mesuré $\Delta_x = 2 \mu_x H_x = 22,5$ °K or : $\mu_x < 0,71 \mu_B$ d'où une valeur très élevée de H_x : $H_x > 180\,000$ Oe. Le couplage Sm-Fe est ferrimagnétique [1], on prévoit donc l'existence d'une température de compensation inférieure à 100 °K.

Dans SmCrO₃ [10], $\Delta_x = 8$ °K d'où $H_x > 56\,000$ Oe (une réorientation $G_x \rightarrow G_z$ des moments du chrome a lieu vers 40 °K [19], le couplage Sm-Cr est ferrimagnétique). D'après les mesures d'aimantation [1, 19], il semble que : $\mu_x \simeq \mu_z$.

HoFeO₃ et HoCrO₃. — Les structures magnétiques de ces deux composés sont identiques à basse température, cependant le couplage Fe-Ho est plus faible que le couplage Cr-Ho puisque dans HoFeO₃ [9] $\Delta_x = 8$ °K alors que dans HoCrO₃, $\Delta_x = 16$ °K soit : $H_x = 5\,000$ Oe et 10 000 Oe respectivement en adoptant la valeur $\mu_x = 8 \mu_B$ [20] (dans les deux composés, μ_z est très faible d'où $\Delta_z \simeq 0$). Effectivement : $\mu_x = 7,5 \mu_B$ dans HoFeO₃, et 7,7 μ_B , dans HoCrO₃. L'existence d'une anomalie Schottky dans HoCrO₃ comme dans HoFeO₃ prouve que l'ordre $F_x C_y$ de l'holmium observé par diffraction neutronique n'est pas coopératif mais induit, le couplage Fe-Ho ou Cr-Ho est trop fort pour que l'ordre coopératif $G_x A_y$ puisse s'établir comme dans HoCoO₃ [20] ; un tel découplage des deux sous-réseaux est possible au contraire dans les chromites et ferrites de Gd, Tb et Dy.

On peut montrer théoriquement que le maximum de chaleur spécifique et le maximum de susceptibilité doivent coïncider ; cette propriété est bien vérifiée expérimentalement [9] [21].

Les études de chaleur spécifique hyperfine confirment les résultats précédents. Le noyau d'holmium est caractérisé par : $I = \frac{7}{2}$, $\mu_I = 3,31 \mu_N$. Du coefficient A_{hf} on déduit la valeur de $\Delta' = \mu_I \cdot H_{hf}$ par la relation :

$$\frac{C}{R} = \frac{I(I+1)}{3} \left(\frac{\Delta'}{T} \right)^2 = \frac{A_{hf}}{RT^2}$$

d'où l'on déduit la valeur du champ hyperfin (tableau II). On peut également obtenir la valeur du moment électronique de l'ion Ho³⁺ en comparant les valeurs des coefficients A_{hf} dans les sels et dans le métal holmium [15] :

$$\frac{A(\text{sel})}{A(\text{métal})} = \frac{g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2}{4g^2 J^2} = \frac{\langle \mu \rangle^2}{\mu^2}$$

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les mesures de diffraction neutronique.

Tb_{0,6}Ho_{0,4}FeO₃. — Dans ce composé la réorientation $G_x \rightarrow G_z$ a lieu vers 30 °K. A basse température, le sous-réseau de terre rare est ordonné suivant les modes $F_x C_y$ (*); par diffraction neutronique, on peut obtenir l'angle $\langle \theta \rangle$ moyen entre les moments et l'axe x : $\langle \theta \rangle = 58^\circ$ et le module moyen $\langle \mu \rangle$ des moments: $\langle \mu \rangle = 4,7 \mu_B$ et $7,2 \mu_B$ respectivement à 4,2 °K et 1,5 °K (dans HoFeO₃ à 4,2 °K: $\theta = 63^\circ$ et $\mu = 7,5 \mu_B$; dans TbFeO₃, $\theta = 35^\circ$ et $\mu = 3 \mu_B$).

Les valeurs de $\langle \theta \rangle$ et $\langle \mu \rangle$ ci-dessus ne sont que des valeurs moyennes car, en raison de l'importance du champ cristallin et de la faiblesse des interactions terre rare-terre rare, les ions Ho³⁺ et Tb³⁺ conservent leur individualité. Le couplage fer-terre rare doit alors donner lieu à deux anomalies Schottky distinctes. Effectivement l'anomalie thermique observée ne peut être interprétée comme une anomalie Schottky unique; on obtient un bon accord avec l'expérience en envisageant les séparations

$$\Delta_{xHo} = 8 \text{ °K}$$

(a priori Δ_{Ho} dépend peu des paramètres de la maille) et $\Delta_{xTb} \simeq 3 \text{ °K}$, soit $H_{xTb} \simeq 2000 \text{ Oe}$ (l'anomalie Schottky associée à Δ_x dans TbFeO₃ n'est pas observable car un ordre coopératif du terbium s'établit et on observe une anomalie λ). Cette dernière valeur est compatible avec la valeur de $\langle \mu_{xTb} \rangle = 3 \mu_B$ à 4,2 °K et avec l'existence d'un ordre $A_x G_y$ du terbium à plus basse température; elle montre aussi que le couplage Fe-T n'est pas seulement dipolaire, sinon les valeurs de H_{xHo} et H_{xTb} seraient égales.

ErFeO₃. — L'anomalie observée n'étant pas de type λ , l'ordre C_z de l'erbium n'est pas coopératif. Cependant les parties haute et basse températures de l'anomalie sont analogues à celles d'anomalies Schottky:

$$\frac{C_{BT}}{R} \propto \frac{\Delta_{BT}^2}{T^2} \exp - \frac{\Delta_{BT}}{T^2}$$

$$\frac{C_{HT}}{R} \propto \frac{A}{T^2} \propto \frac{\Delta_{HT}^2}{T^2}$$

$$\Delta_{BT} = 12,5 \text{ °K}; A = 32 \text{ d'où: } \Delta_{HT} = 4 \text{ °K}.$$

Or nous avons montré par diffraction neutronique [8] que l'apparition de l'ordre C_z de l'erbium s'accompagne de la réorientation $G_z \rightarrow G_{xy}$ des moments du fer, les composantes C_z et G_y étant couplées. Par conséquent $\Delta_{BT} = \Delta_y$ est la séparation du doublet fondamental de l'erbium dans la phase G_{xy} , $\Delta_{HT} = \Delta_x$ la séparation dans la phase G_z ; l'anomalie thermique est donc une anomalie Schottky modifiée, comme celle de YbFeO₃ [9] par une réorientation des moments du

fer, l'entropie totale libérée entre 0 °K et 6 °K est voisine de $R \log 2$.

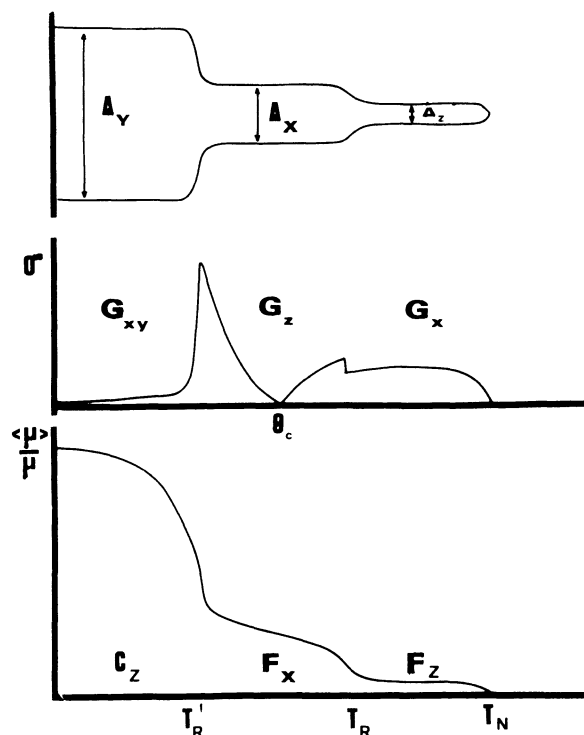


FIG. 7. — Variation thermique du couplage fer-erbium dans ErFeO₃ [13, 17].

Puisque $\Delta_y = 13,5 \text{ °K}$ et $\mu_z \simeq 6 \mu_B$, le champ H_y créé par le fer dans la phase G_{xy} vaut environ 10 000 Oe; dans la phase G_z , les valeurs de l'aimantation, de la température de compensation [17] et de Δ_x permettent d'évaluer: $\mu_x \sim 1 \mu_B$, $H_x \sim 20000 \text{ Oe}$; enfin dans la phase G_x , $H_z = 1200 \text{ Oe}$ [1] d'où $\Delta_z \simeq 1,5 \text{ °K}$. Les valeurs de Δ_x , Δ_z et Δ_y ci-dessus sont en bon accord avec les mesures d'absorption optique [22] et d'effet Mössbauer [25] (tableau III).

TABLEAU III

Couplage fer-erbium dans ErFeO₃

Fe	G_z	G_z	G_{xz}
Er	F_z	F_x	C_z
Δ	$\Delta = 1,5 \text{ °K}$	$\Delta_x = 4 \text{ °K}$	$\Delta_y = 12,5 \text{ °K}$
absorption optique	$\sim 1 \text{ °K}$	4,5 °K	9 °K

TmFeO₃ et TmCrO₃. — A basse température, les structures magnétiques ne sont pas les mêmes: $G_z f_x$ dans TmFeO₃, $G_x f_z$ dans TmCrO₃; z étant la direction de facile aimantation de l'ion Tm³⁺, l'aimantation à 1,5 °K n'est importante que dans TmCrO₃.

Dans TmFeO₃, $H_z = 5,900 \text{ Oe}$ [1] et $\mu_z \simeq 4 \mu_B$ car $\langle \mu_z \rangle_{100 \text{ °K}} = 1/10 \mu_B$ d'où $\Delta_z \simeq 5 \text{ °K}$; $\Delta_x = 22 \text{ °K}$, $\theta_c \simeq 20 \text{ °K}$, $f_x \simeq 0,1 \mu_B$, d'où $\mu_x \simeq 0,3 \mu_B$ et $H_x \simeq 300000 \text{ Oe}$. Cette valeur est manifestement surestimée, mais les résultats expérimentaux utilisés (θ_c , f_x) sont eux-mêmes imprécis.

(*) Nous remercions A. Kappatsch d'avoir bien voulu nous communiquer ses résultats.

Dans TmCrO_3 , $\Delta_z = 26$ °K d'où $H_z \simeq 30\,000$ Oe. Or $\theta_c \simeq 30$ °K, la température de réorientation T_R est donc certainement inférieure à 30 °K.

YbFeO₃ et YbCrO₃. — Dans YbCrO_3 , le couplage Cr-Yb est nul [4], effectivement aucune anomalie Schottky n'est observée et l'aimantation reste pratiquement nulle à basse température.

Nous avons réexaminé l'anomalie thermique trouvée dans YbFeO_3 [9] et déterminé $\Delta_{BT} = \Delta_x = 10$ °K et : $\Delta_{HT} = \Delta_z = 6$ °K. Cette dernière valeur est compatible avec les résultats de Beaulieu [18], mais non avec ceux de Treves [1] : $H_z = 1\,600$ Oe car μ_z est certainement inférieur à $1 \mu_B$ (mais les mesures de Treves sont effectuées à haute température et alors $\mu_z \simeq 4 \mu_B$). Dans la phase G_z , les valeurs les plus vraisemblables de μ_x et H_x sont $1 \mu_B$ et 50 000 Oe.

III. Origine du phénomène de réorientation dans les orthoferrites. — Dans une note récente [12] nous avons développé un modèle simple permettant d'interpréter la réorientation des moments du fer dans les orthoferrites TbFeO_3 , HoFeO_3 et YbFeO_3 : à basse température le couplage fer-terre rare favorise le mode G_z , l'augmentation ΔE_a de l'énergie d'anisotropie du fer étant compensée par la mise en ordre partielle de la terre rare suivant sa direction de facile aimantation située dans le plan xy [23].

Ce modèle interprète l'absence de réorientation dans les orthoferrites où la terre rare est diamagnétique ou isotrope (La, Y, Lu, Eu, Gd) mais non son existence quand z est la direction de facile aimantation de la terre rare (Nd, Er, Tm). Cependant Wood et ses collaborateurs [13, 14] ont montré par des expériences d'absorption optique dans ErFeO_3 que l'énergie de couplage Er-Fe augmente quand on passe de la phase G_x à la phase G_z ($\Delta_z > \Delta_x$) et que cette augmentation stabilise la phase G_z bien que x soit une direction de difficile aimantation de l'erbium.

Cette possibilité était écartée à tort par notre modèle puisque nous avons fait l'hypothèse $H_x = H_z$, négligeant ainsi l'anisotropie de l'échange fer-terre rare : en fait même si $\mu_x < \mu_z$, la réorientation est possible car H_x est toujours bien plus grand que H_z (tableau IV).

Nos résultats expérimentaux confirment le point de vue de Wood et Coll. et en montrent la généralité puisqu'il s'applique à NdFeO_3 , SmFeO_3 , ErFeO_3 , TmFeO_3 , aux chromites de Sm et Tm. D'autre part les réorientations $G_z \rightarrow G_{xy}$ (ErFeO_3) peuvent s'interpréter comme la réorientation $G_x \rightarrow G_z$.

Posons [12] : $\Delta E_a = K_1 \sin^2 \theta$, θ étant l'angle du mode G avec l'axe x .

$$\langle \mu_x \rangle = \frac{\mu_x^2 H_x \sin \theta}{kT} \text{ et } \langle \mu_z \rangle = \frac{\mu_z^2 H_z \cos \theta}{kT}.$$

L'énergie libre F a pour expression :

$$F = K_1 \sin^2 \theta - \frac{\Delta_x^2}{8kT} \times \sin^2 \theta - \frac{\Delta_z^2}{8kT} \cos^2 \theta - kT \text{Log } 2.$$

La température T_R d'équilibre entre les phases G_x et G_z est obtenue par la condition $\left. \frac{dF}{d\theta} \right|_T = 0$ d'où :

$$kT_R = \frac{\Delta_x^2 - \Delta_z^2}{8K_1} \quad (1)$$

donc on doit avoir : $\Delta_x > \Delta_z$ (et non $\mu_x > \mu_z$).

La variation d'entropie entre les phases G_x et G_z est :

$$S = \frac{1}{2} \left[\frac{\langle \mu_x \rangle}{\mu_x} \right]^2 - \frac{1}{2} \left[\frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu_z} \right]^2$$

soit :

$$\Delta S = \frac{\Delta_x - \Delta_z}{kT_R},$$

cette variation est bien toujours positive.

TABLEAU IV

Couplage Fe-T et Cr-T dans les orthoferrites et les orthochromites

	PrFeO ₃	PrCrO ₃	NdFeO ₃	SmFeO ₃	SmCrO ₃	TbFeO ₃	HoFeO ₃	HoCrO ₃	ErCrO ₃	TmFeO ₃	TmCrO ₃	YbFeO ₃
μ_z (μ_B)	0,8	0,8	< 1,5			~ 0	~ 0	~ 0	~ 6	~ 4	~ 4	$\sim 0,5$
H_z (Oe)	3 300	2 000	— 7 600			4 200	900	~ 0	— 1 200	5 900	30 000	60 000
Δ_z (°K)	< 0,5	< 0,3	< 2,3			~ 0	~ 0	~ 0	$\sim 1,5$	~ 5	26,4	6
μ_x (μ_B)			0,25	< 0,71	< 0,71	8	8	8	1	0,3		1
H_x (Oe)			$\sim 100\,000$	> — 180 000	> — 56 000	2 000	5 000	10 000	— 20 000	— 300 000		50 000
Δ_x (°K)			5,4	22,5	8	3	8	16	4	22		10
T_R^{exp} (°K)			> 80	480	40	6-8	40-50		80-100	80-100	$4 < T_R < 30$	8
θ_c (°K)			~ 4	< 100	< 40					20	30	
σ (4,2 °K) (μ_B)						3	7,5	7,7				
σ (1,5 °K) (μ_B)	0,2	0,1	0,05	0,42	~ 0					0,05	0,5	0,9
$T_R^{\text{calc.}}$ (°K)			> 30	< 625	40	11	80		25	575	430	70

Il est difficile de vérifier la relation (1) ci-dessus, car K_1 est mal connu et dépend *a priori* de la température et de la terre rare, et la contribution des niveaux excités de la terre rare est négligée ; elle donne cependant un ordre de grandeur de T_R si on connaît Δ_x et Δ_z . Nous adopterons [24]. $K_1 = 0,5$ ergs/mole soit : $K_1 \simeq 0,1$ °K (YbFeO₃) et $0,2$ °K (YbCrO₃).

Dans PrFeO₃, le couplage Pr-Fe est trop faible pour provoquer une réorientation. Les valeurs calculées de T_R sont indiquées dans le tableau IV. Les valeurs obtenues pour TmFeO₃ et TmCrO₃ sont aberrantes ; la valeur obtenue pour YbFeO₃ peut être abaissée si on admet que Δ_x et Δ_z sont peu différents ; de même dans TbFeO₃, Δ_z doit être de l'ordre de 2 °K ($\mu_z \simeq 2 \mu_B$, $H_z = 5\,000$ Oe [1]), valeur compatible avec la partie haute température $C = A/T^2 + \beta T^3$ de l'anomalie de rotation.

Dans ErFeO₃ on a :

$$\frac{\Delta_x^2 - \Delta_z^2}{8 K_1} = k T_{R(x \rightarrow z)}$$

et

$$\frac{\Delta_y^2 - \Delta_x^2}{8 K'_1} = k T_{R(z \rightarrow xy)}$$

K' étant la différence d'énergie d'anisotropie des modes G_x et G_{xy} ; on trouve : $K'_1 \sim 3$ °K.

Dans NdFeO₃, $\Delta_x = 5,4$ °K et Δ_y est *a priori*

faible ($\mu_{Nd} < 1,5 \mu_B$) donc l'ordre C_z n'apparaît pas.

Considérons pour terminer le cas de HoCrO₃ ; on calcule : $T_R = 160$ °K qui est du même ordre de grandeur que la température de Néel, par conséquent la phase G_x , stable à haute température dans la plupart des orthochromites n'apparaît sans doute pas.

Conclusion. — Les mesures de chaleurs spécifiques que nous avons effectuées ont permis d'atteindre la valeur du couplage entre les deux sous-réseaux magnétiques dans les orthoferrites et orthochromites de terres rares et montré que les ordres $F_x C_y$ de l'holmium et C_z de l'erbium ne sont pas coopératifs. L'utilisation simultanée des résultats précédents et des résultats de diverses mesures d'aimantation a permis d'évaluer les valeurs du moment de la terre rare suivant x et z et du champ effectif créé par le fer ou le chrome dans les configurations G_x ou G_z , donc l'anisotropie de la terre rare et l'anisotropie de l'échange entre les deux sous-réseaux. Finalement nous avons pu vérifier que le phénomène de réorientation des moments du fer observé dans les orthoferrites est, quelle que soit la terre rare, sauf le dysprosium, une conséquence du couplage fer-terre rare.

Nous remercions A. de Combarieu du Service Physico-Chimie des Basses Températures du C. E. N. G. pour l'aide qu'il nous a apportée au cours des mesures de chaleurs spécifiques.

Bibliographie

- [1] TREVES (D.), *J. Appl. Phys.*, 1965, **36**, 1033.
- [2] BOZORTH (R. M.), WILLIAMS (H. J.), WALSH (D. E.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 572.
- [3] BOZORTH (R. M.), KRAMER (V.), REMEIK (J. P.), *Phys. Rev. Letters*, 1958, **1**, 1.
- [4] REBOILLAT (J. P.), Thèse 3^e Cycle, Grenoble, 1965.
- [5] APOSTOLOV (A.), SIVARDIÈRE (J.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1969, **268B**, 208.
- [6] MARESCHAL (J.), Thèse d'Etat, Grenoble, 1968.
- [7] MARESCHAL (J.), SIVARDIÈRE (J.), *J. Physique*, 1969, **30**, 967.
- [8] PATAUD (P.), SIVARDIÈRE (J.), *J. Physique* (sous presse).
- [9] PEYRARD (J.), SIVARDIÈRE (J.), *Solid State Comm.*, 1969, **7**, 605.
- [10] De COMBARIEU (A.), MARESCHAL (J.), MICHEL (J. C.), PEYRARD (J.), SIVARDIÈRE (J.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1968, **267B**, 1169.
- [11] De COMBARIEU (A.), MARESCHAL (J.), MICHEL (J. C.), SIVARDIÈRE (J.), *Solid State Comm.*, 1968, **6**, 257.
- [12] SIVARDIÈRE (J.), *Solid State Comm.*, 1969, **7**, 1555.
- [13] WOOD (D. L.), REMEIK (J. P.), HOLMES (L. M.), GYORGY (E. M.), *J. Appl. Phys.*, 1969, **40**, 1245.
- [14] WOOD (D. L.), HOLMES (L. M.), REMEIK (J. P.), *Phys. Rev.*, 1969, **185**, 689.
- [15] DREYFUS (B.), GOODMAN (B. B.), LACAZE (A.), TROLLIET (G.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1961, **253**, 1764.
- [16] BERTAUT (E. F.), *Magnetism III*, chap. IV, Rado et suhl ed. Academic Press, 1964.
- [17] GORODETSKY (G.), Communication au colloque de Magnétisme, Chania, Crète, 1969.
- [18] BEAULIEU (T.), Thèse, Stanford, 1967.
- [19] TSUSHIMA (K.), AOYAGI (A.), SUGANO (S.), *J. Appl. Phys.* (sous presse).
- [20] KAPPATSCH (A.), QUEZEL-AMBRUNAZ (S.), SIVARDIÈRE (J.), *J. Physique*, 1970, **31**, 369.
- [21] GRAMBOW (I.), *Z. Naturf.*, 1967, **22a**, 828.
- [22] FAULHABER (R.), HÜFNER (S.), ORLICH (E.), SCHUCHERT (H.), *Z. Phys.*, 1967, **204**, 101.
- [23] BERTAUT (E. F.), CHAPPERT (J.), MARESCHAL (J.), REBOILLAT (J. P.), SIVARDIÈRE (J.), *Solid State Comm.*, 1967, **5**, 293.
- [24] WHITE (R. L.), *J. Appl. Phys.*, 1969, **40**, 1061.
- [25] WIEDEMANN (W.), ZINN (W.), *Z. Angew. Phys.*, 1966, **20**, 327.