STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNÉTISME

J. ROSSAT-MIGNOD

Laboratoire de Diffraction Neutronique,
Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
B. P. 85, 38041 Grenoble-Cedex, France

Résumé. — Le but de cet article est de montrer sur des exemples simples l'influence de la structure cristallographique sur les propriétés magnétiques : type d'ordre magnétique et anisotropie. Nous exposerons d'abord ce qui différencie les composés des métaux de transitions 3d des composés de terres rares. La structure cristallographique est importante à cause de la nature des ions qu'elle contient, mais elle l'est encore plus à cause de ses éléments de symétrie. En effet en ce qui concerne les propriétés magnétiques trois points sont importants : la nature du réseau de Bravais, les éléments de symétrie de la maille et les éléments de symétrie du site magnétique. Les deux premiers points ont des conséquences sur l'arrangement des moments magnétiques tandis que le troisième point concerne principalement l'anisotropie magnétique. La structure cristallographique a également des conséquences importantes en déterminant la dimensionalité de l'ordre magnétique. Nous discuterons ces divers points en prenant des exemples dans des composés de terres rares et de métaux de transition.

Abstract. — This paper wants to show the influence of the crystallographic structure on the magnetic properties : magnetic ordering and magnetic anisotropy. We first give a survey of the main differences between 3d-transition and rare earth compounds. The crystallographic structure plays an important role because of the nature of the ions in the cell, but more important are the symmetry elements. So three points are important for the magnetic properties : the Bravais lattice, the symmetry elements of the cell and the symmetry elements of the magnetic site. The first two points influence the magnetic moment arrangement whereas the third one determines the magnetic anisotropy. The crystallographic structure is also important by determining the magnetic ordering dimensionality. We shall discuss these different points by taking examples in rare earth and 3d-transition compounds.

Introduction. — Le but de cet exposé est de montrer de manière simple l'influence de la structure cristallographique sur les propriétés magnétiques : arrangement des moments magnétiques, température d'ordre, énergie d'anisotropie, aimantation. Les interactions entre porteurs de moment magnétique constituent un problème complexe. Il faut donc trouver une théorie qui rende compte de ces interactions, au moins de manière effective ; or, la forme adéquate de cet hamiltonien effectif dépend essentiellement de deux facteurs indépendants : la nature du système sans interaction magnétique et la nature physique des mécanismes responsables de ces interactions.

Le premier point concerne principalement la nature de l'ion magnétique (3d, 4f ou 5f) et l'environnement de cet ion dans le cristal, c'est-à-dire le champ cristallin. Le second facteur se rapporte aux types d'interactions (échange direct, indirect, superéchange, dipolaires), à la portée de celles-ci et à l'agencement des ions magnétiques dans l'édifice cristallin.

Avant de montrer l'influence de la structure cristallographique sur les propriétés magnétiques, nous rappellerons très succinctement les différences qui existent entre un ion de transition et un ion terre rare, et les différents types d'interactions.

Nous présenterons ensuite l'importance de la structure cristallographique sur l'ordre magnétique,

en particulier sur la dimensionnalité de cet ordre (magnétisme à une, deux ou trois dimensions) et sur l'arrangement des moments magnétiques (ferro-ferri-antiferromagnétiques).

En prenant l'exemple des perovskites de terres rares, nous montrerons l'importance de la symétrie sur l'arrangement des moments.

La structure cristallographique a un rôle important car elle détermine la symétrie locale du site où est placé l'ion magnétique. Cette symétrie ponctuelle va déterminer l'anisotropie magnétique et l'aimantation. Pour les composés de terre rare nous montrons que l'anisotropie magnétique, par exemple, dépend essentiellement de l'ordre de grandeur relative des interactions magnétiques et du champ cristallin. Lorsque les interactions magnétiques sont plus faibles que le champ cristallin, nous montrerons en prenant l'exemple des composés intermétalliques TNi et TNi_3 , que l'anisotropie magnétique peut être très grande (modèle Ising) engendrant alors des structures ferromagnétiques non colinéaires et des processus d'aimantation spécifiques dus à la formation de parois très étroites entre domaines magnétiques. Nous montrons combien l'anisotropie des ions Fe^{2+} et Co^{2+} peut être importante en prenant l'exemple des formates des métaux de transition. Par contre, dans les composés où les interactions sont très grandes, TCO_3

par exemple, nous pouvons traiter l'anisotropie magnétique de manière classique.

Dans de nombreux composés, l'énergie magnétique est du même ordre de grandeur que le champ cristallin ; l'anisotropie dépend alors de la température, ce qui peut engendrer une rotation de la direction des moments. Nous illustrerons ce comportement en analysant la structure magnétique des ferrites grenats. Les exemples ont été choisis parmi les études du Laboratoire de Diffraction Neutronique (CENG) et du Laboratoire de Magnétisme de Grenoble (CNRS).

1. Généralités. — Pour rendre compte des propriétés magnétiques d'une substance, il est nécessaire de connaître, d'une part la structure électronique que posséderait l'atome ou l'ion magnétique si on négligeait les interactions magnétiques, et d'autre part la nature des interactions mises en jeu. Nous allons examiner sommairement ces deux points car ils permettront de mieux comprendre l'importance de la structure cristallographique sur les propriétés magnétiques.

1.1 NATURE DU SYSTÈME SANS INTERACTION MAGNÉTIQUE [1, 2, 3]. — Les électrons responsables du magnétisme sont soumis à des interactions intra-atomiques qui définissent la nature de l'ion « libre » et à des interactions inter-atomiques qui traduisent l'influence du voisinage sur la structure de l'ion « libre » dont on rend compte par un modèle de champ cristallin. Pour résoudre ce problème complexe, il est nécessaire d'utiliser une méthode de perturbation où les différents termes doivent être considérés par ordre d'importance décroissante et où l'interaction avec le voisinage doit être introduite convenablement dans la séquence des interactions intra-atomiques.

1.1.1 L'ion « libre ». — Analysons d'abord les interactions intra-atomiques. La contribution prépondérante est due à l'interaction de l'électron avec le champ coulombien du noyau, modifiée par le champ répulsif des autres électrons. Pour obtenir les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde correspondantes, on résout le problème en deux temps. La partie de symétrie sphérique, qui est un potentiel de champ central, définit la configuration de l'ion. Pour les ions du groupe du fer, la configuration sera $3d^n(1s^2, 3p^6, 3d^n)$ la configuration excitée $3d^{n-1} 4s$ se situe à environ 10^5 K au-dessus.

Pour les ions terres rares qui sont généralement trivalents, la configuration fondamentale est $4f^n(1s^2, \dots, 5s^2, 5p, 6f^n)$, l'énergie de la première configuration excitée est également située à 10^5 K.

La répulsion électrostatique mutuelle entre les électrons qui ne peut pas être représentée par un champ central donne naissance, dans le modèle du couplage LS et pour une configuration donnée, à des niveaux d'énergie ou « termes » dont l'écart en énergie est de l'ordre de 10^4 K pour les ions 3d et 4f. Ce modèle suppose que les moments orbitaux l_i se couplent

entre eux pour donner le moment orbital total L et de même les moments de spin s_i donnent un moment total S . Le terme fondamental est déterminé par les règles de Hund. Exemple, l'ion Fe^{2+} est dans la configuration $3d^6$ le terme fondamental étant

$$^5D (S = 2, L = 2),$$

tandis que pour l'ion $Tb^{3+}(4f^8)$ le terme fondamental est $^7F (S = 3, L = 3)$. Chaque terme possède une dégénérescence d'ordre $(2S + 1)(2L + 1)$.

A ces interactions de type classique s'ajoutent les interactions d'origine relativiste dont le terme principal est le couplage spin-orbite qui couple le spin avec le moment orbital. Ce couplage est d'autant plus important que le nombre d'électrons est grand. Il sera donc plus important dans les composés 4f (de l'ordre de 10^3 K) que dans les composés 3d (environ 10^2 K), mais toutefois il est inférieur à l'interaction coulombienne et ne détruit donc pas le modèle du couplage $L.S$. Le moment orbital se couple donc au moment de spin S pour donner le moment cinétique total $J = L + S$. Chaque terme sera décomposé en un certain nombre de niveaux ou « multiplets », indicés par le nombre quantique J , qui sont dégénérés $(2J + 1)$ fois.

Pour les ions qui possèdent une couche moins que demi-pleine, le multiplet fondamental a la plus petite valeur de J possible ($J = L - S$), tandis que si la couche est plus que demi-pleine, il a la plus grande valeur de J possible ($J = L + S$) : Tb^{3+} sera caractérisé par $L = 3, S = 3$ et $J = 6(^7F_6)$.

Le moment magnétique, proportionnel à J ,

$$\mu = g_J \mu_B J$$

(μ_B est le magnéton de Bohr et g_J le facteur de Landé) sera beaucoup plus important pour les ions de la deuxième série que pour ceux de la première série.

1.1.2 Un ion dans un cristal. — L'importance de l'interaction cristalline (champ cristallin) par rapport aux interactions intra-atomiques varie pour chaque famille d'ions magnétiques. C'est ce qui est d'ailleurs à l'origine du comportement magnétique différent des ions terres rares et des ions du groupe du fer.

En effet, les électrons 3d sont situés sur une couche externe (rayon environ $0,6 \text{ \AA}$), ils sont à ce titre des électrons de valence. L'interaction cristalline est alors importante et produit des décompositions qui sont de l'ordre de 10^4 K. Par contre, les électrons 4f ne sont pas des électrons de valence, mais des électrons « internes », de ce fait leur interaction avec le champ cristallin n'est que de l'ordre de quelque 10^2 K. Ce fait est clairement mis en évidence sur la figure 1 qui reproduit les calculs de Freeman et Watson [4] concernant la densité de charges pour les couches supérieures de l'ion Gd^{3+} . Pour les ions terres rares le rayon ionique est en moyenne de l'ordre de $0,95 \text{ \AA}$, alors que le rayon moyen de la couche 4f est d'environ $0,4 \text{ \AA}$. Les électrons 4f sont donc écrantés par les électrons des couches externes 5s et 5p.

FIG. 1. — Distribution radiale de la densité de charges correspondant aux couches supérieures pour l'ion Gd^{3+} [4].

Avant d'analyser plus en détail le cas des ions 4f et 3d, nous pouvons faire quelques remarques générales. Nous verrons plus loin que le fait que les électrons 4f soient des électrons « internes » implique également que les interactions magnétiques sont beaucoup plus faibles que dans les composés 3d. Une autre conséquence est le caractère ionique de la couche 4f même dans les composés métalliques, ce qui n'est pas le cas de la couche 3d. Suivant la nature de l'ion, les interactions magnétiques varient de 10 à 10^3 K ; ce sont donc des interactions du même ordre de grandeur qui vont modifier les propriétés magnétiques d'un ion lorsque celui-ci est situé dans différents composés.

Nous voyons dès à présent le rôle fondamental du champ cristallin sur les propriétés magnétiques des composés de terres rares. Pour les ions du groupe du fer, le champ cristallin est plus grand que le couplage spin-orbite, aussi pour un ion donné, la nature du fondamental dépendra moins du composé.

a) *Groupe de fer.* — Dans un solide, les ions 3d sont entourés d'anions qui forment un édifice plus ou moins régulier. A première vue, nous pouvons considérer qu'ils sont disposés aux sommets d'un octaèdre ou d'un tétraèdre, définissant ainsi des sites octaédriques ou tétraédriques ; nous envisagerons uniquement le cas octaédrique. En réalité, la symétrie réelle du site cristalllographique est plus basse (en particulier à cause du théorème de Jahn-Teller), aussi nous écrivons le potentiel cristallin sous la forme

$$H_c = H_{\text{cubique}} + H_{\text{déformation}}.$$

En fait, le terme dû à la déformation est beaucoup plus faible (de l'ordre de 10^2 K) que le terme de symétrie cubique ($\sim 10^4$ K) ; il peut donc être considéré comme une perturbation au même titre que l'interaction spin-orbite ($\sim 10^2$ K).

Nous allons étudier l'influence de H_{cubique} sur le terme fondamental LS dans l'approximation du champ

cristallin intermédiaire, c'est-à-dire $H_{\text{coulombien}} > H_{\text{cubique}} > H_{\text{spin-orbite}}$ H_{cub} va donc lever seulement la dégénérescence orbitale puisqu'il ne dépend pas du spin S , chaque niveau possédera alors une dégénérescence d'ordre $(2S + 1)$.

Nous illustrerons le calcul en prenant l'exemple de l'ion Cu^{2+} qui possède 9 électrons 3d (c'est-à-dire un trou 3d) ou de l'ion complémentaire Ti^{3+} qui a un électron 3d. Le terme fondamental est un état orbital $L = 2$ et un état de spin $S = \frac{1}{2}$, la fonction d'onde orbitale étant de la forme $f(r) Y_2^m(\theta, \varphi)$, $f(r)$ est la partie radiale et Y_2^m l'harmonique sphérique d'ordre deux ; m prenant les valeurs $\pm 2, \pm 1$ et 0 définit les cinq fonctions d'onde. Si l'ion est placé dans un site de symétrie octaédrique, les fonctions d'onde doivent être invariantes dans les éléments de symétrie du cube, c'est-à-dire elles sont de la forme xy, yz, zx et $x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2$.

FIG. 2. — Décomposition du niveau orbital de l'ion Cu^{2+} dans un environnement octaédrique.

Le niveau orbital $L = 2$ (5 fois dégénéré) se décompose en un triplet Γ_5 et un doublet Γ_3 (Fig. 2). Sur la figure 3, nous avons représenté dans le plan xoy , contenant quatre anions, la distribution de la densité de charges correspondant aux fonctions d'onde xy

FIG. 3. — Distribution de la densité de charges correspondant aux harmoniques cubiques xy et $x^2 - y^2$ dans le plan xoy .

et $x^2 - y^2$. Pour l'ion Cu^{2+} qui a un trou 3d les lobes ont une charge positive, la fonction d'onde d'énergie minimale correspond au cas où les lobes pointent vers l'anion, c'est-à-dire $x^2 - y^2$ ou

$$2z^2 - x^2 - y^2.$$

Par contre, pour l'ion Ti^{3+} les lobes ont une charge négative, la solution xy , yz , zx est plus favorable et l'état fondamental sera l'état triplet.

Nous pouvons continuer l'analyse en supposant que l'octaèdre est allongé par exemple selon Oz (déformation quadratique). Les deux états $x^2 - y^2$ (lobes dans le plan xoy) et $2z^2 - x^2 - y^2$ (lobes pointant selon l'axe Oz) ne sont plus équivalents, l'état $x^2 - y^2$ est énergétiquement favorisé. Le doublet se décompose alors en deux singulets. Si l'octaèdre était aplati la solution serait inverse. Dans ces conditions, le niveau orbital fondamental est un singulet qui implique un moment orbital nul ; il n'existe alors qu'un moment de spin donc pas d'anisotropie magnétocristalline. En réalité cette analyse est un peu sommaire car la décomposition due à la déformation quadratique est du même ordre de grandeur que le couplage spin-orbite. Les deux hamiltoniens doivent alors être diagonalisés en même temps. Le spin se trouve alors couplé au réseau et une anisotropie magnétique apparaît.

En appliquant le même raisonnement aux autres ions 3d, nous obtiendrions que le niveau orbital fondamental en coordination octaédrique est, soit un singulet (Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}), soit un doublet (Mn^{3+} , Cu^{2+}), soit un triplet (Ti^{3+} , V^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+}). Nous devons souligner ici le caractère exceptionnel du doublet en symétrie cubique car il est non magnétique.

Nous pouvons résumer la situation de la manière suivante : le fort champ cristallin de symétrie cubique « bloque » le moment orbital de manière très efficace lorsque le niveau orbital fondamental est un singulet ou un doublet, tandis qu'il y a une contribution orbitale beaucoup plus importante lorsque le fondamental est un triplet.

b) *Terres rares*. — Nous avons déjà signalé le caractère différent des ions terres rares dû au fait que les électrons 4f sont sur une couche « interne ». L'ion T^{3+} a alors toujours un caractère ionique et l'interaction cristalline (quelque 10^2 K) peut être considérée comme une perturbation par rapport au couplage spin-orbite (quelque 10^3 K), cette situation est opposée à celle correspondant aux ions du groupe du fer.

L'effet du champ cristallin sera de décomposer le multiplet fondamental J (dégénéré $(2J + 1)$ fois) en un certain nombre de niveaux qui dépendra de la symétrie du site. Nous donnerons seulement une esquisse de la théorie du champ cristallin car elle permettra de mieux comprendre l'interprétation de l'anisotropie magnétique.

Le potentiel de champ cristallin V_c agissant sur

l'ion est la somme des potentiels $V(r_i)$ vus par chaque électron 4f :

$$V_c = \sum_i V(r_i)$$

$V(r_i)$ satisfait à l'équation de Laplace, il peut donc être développé en harmoniques sphériques :

$$V_c = \sum_i \sum_l \sum_{m=-l}^{m=+l} A_l^m r_i^l Y_l^m(r_i).$$

A l'intérieur de la configuration $4f^n$ les seules valeurs permises sont $l = 2, 4, 6$.

En pratique, les paramètres A_l^m qui traduisent l'influence du voisinage ne peuvent pas être calculés avec précision, aussi on les considère comme des paramètres ajustables. Toutefois un ordre de grandeur peut être obtenu par la méthode des charges ponctuelles : chaque ion du cristal est remplacé par une charge ponctuelle équivalente et les paramètres A_l^m sont calculés en effectuant des sommes de réseau.

Pour le calcul on utilise la technique des opérateurs équivalents développée par Stevens [5] qui consiste à remplacer les harmoniques sphériques Y_l^m par des opérateurs O_l^m fonction uniquement des composantes du moment cinétique J

$$H_c = \sum_{l=2,4,6} \sum_{m=-l}^{m=+l} V_l^m \theta_l O_l^m$$

V_l^m sont les paramètres de champ cristallin et θ_l des nombres qui dépendent uniquement de la structure de l'ion « libre » ($\theta_2 = \alpha$, $\theta_4 = \beta$, $\theta_6 = \gamma$). Les valeurs de m permises sont définies par la symétrie du site. En symétrie uniaxiale, seules les valeurs $m = 0$ sont permises, il existe alors trois termes : H_2^0 , H_4^0 , H_6^0 ; le terme H_0^2 s'écrit par exemple

$$H_2^0 = \alpha V_2^0 [3 J_z^2 - J(J + 1)].$$

Les composés de terres rares présentent une grande variété de propriétés magnétiques, car pour un ion T^{3+} la nature du composé intervient par le coefficient V_l^m et pour un composé donné, la nature de l'ion T^{3+} intervient également par les coefficients α , β et γ .

La seule conclusion générale que l'on puisse formuler est qu'en général le « blocage » du moment orbital est faible surtout à la température ambiante car les niveaux de champ cristallin sont peuplés et l'ion se comporte alors pratiquement comme un ion « libre ». En conséquence, les moments magnétiques seront beaucoup plus importants dans les composés de terres rares (jusqu'à $10 \mu_B$) que dans les composés du groupe du fer (au maximum $5 \mu_B$) : ceci est illustré par les figures 4 et 5 qui représentent la variation du moment effectif des ions 4f et 3d.

1.2 INTERACTIONS MAGNÉTIQUES [6]. — Le terme interaction magnétique est un terme impropre car en réalité les interactions purement magnétiques sont très faibles, l'interaction dipolaire n'excédant pas

FIG. 4. — Moment magnétique (en μ_B) des ions terres rares. (J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Clarendon Press, Oxford, 1932).

FIG. 5. — Moment magnétique (en μ_B) des ions du groupe du fer. (B. I. Bleaney and B. Bleaney, *Electricity and Magnetism*, Oxford University Press, New York, 1959).

en effet quelques degrés Kelvin. Toutefois bien que cette interaction soit faible elle a des conséquences macroscopiques : domaines magnétiques, champ démagnétisant. En fait les interactions que l'on qualifie habituellement de magnétiques sont des interactions purement électrostatiques dont l'origine quantique est due au principe d'exclusion de Pauli imposant l'antisymétrie des fonctions d'onde.

1.2.1 Echange direct. — Le traitement quantique de l'interaction électrostatique e^2/r_{ij} entre deux électrons i et j conduit à deux types de termes. L'un d'eux représente l'interaction électrostatique classique tandis que le second résulte de l'antisymétrie des fonctions d'onde ; il est nommé échange direct.

Si les deux électrons appartiennent au même ion cette interaction, comme nous l'avons vu, donne naissance aux « termes » et l'échange direct reflète les règles de Hund.

Par contre, si les deux électrons appartiennent à deux

ions distincts, le premier terme n'est rien d'autre que le champ cristallin, tandis que le second correspond à l'interaction d'échange que l'on traduit d'une manière effective par l'hamiltonien de Dirac-Heisenberg

$$H_{ij} = 2 J_{(ij)} (s_i s_j + \frac{1}{4})$$

s_i et s_j sont les spins réels des deux électrons et $J_{(ij)}$ l'intégrale d'échange.

Cette expression peut être généralisée au cas de deux ions mais des interactions anisotropes peuvent alors intervenir : l'intégrale d'échange effective devient une quantité tensorielle. Nous ne rentrerons pas dans les détails et nous prendrons l'hamiltonien

$$H_{\text{échange}} = - \sum_{ij} J_{ij} s_i \cdot s_j .$$

1.2.2 Echange indirect. — L'interaction d'échange direct ne peut pas interpréter les températures d'ordre très élevées des composés métalliques ou des composés ioniques des métaux de transition. En réalité dans ces deux cas l'interaction est indirecte. Dans les composés isolants, cette interaction a lieu par l'intermédiaire des ions diamagnétiques (O, S, Se, P, ...) ; nous avons un mécanisme de superéchange [7]. Par contre, dans les composés métalliques, le support de l'interaction est la mer d'électrons de conduction : interaction RKKY (Ruderman Kittel, Kasuya, Yosida) [8]. Nous n'entrerons pas dans le détail de ces deux théories car cela dépasserait le cadre de cet exposé, nous pouvons cependant faire quelques remarques.

L'interaction RKKY est une interaction à longue portée de type oscillante qui engendre des structures magnétiques ferro ou antiferro suivant la structure cristallographique et la concentration en électrons de conduction. Dans certains cas (terres rares métalliques par exemple) elle conduit à des structures magnétiques beaucoup plus complexes (hélice, sinusoïde).

L'interaction de superéchange est due principalement à l'empiètement des orbitales et aux effets de covalence entre l'ion magnétique et l'anion. Cette interaction est prépondérante et généralement négative pour des liaisons à 180° M-X-M, tandis qu'elle est plus faible pour des liaisons à 90° [9]. La portée de ces interactions n'est pas très importante bien qu'il existe des liaisons de super-superéchange.

Quel que soit le processus mis en jeu, on peut toujours écrire l'hamiltonien d'échange à l'aide d'un hamiltonien effectif fonction des spins. Dans la majorité des cas un hamiltonien d'ordre deux est suffisant et de plus la partie isotrope est prépondérante. Toutefois un terme antisymétrique est nécessaire pour rendre compte par exemple du faible ferro-magnétisme.

Nous terminerons cette première partie en donnant un ordre de grandeur des interactions magnétiques afin de les comparer aux interactions agissant sur l'ion paramagnétique. Les composés de terres rares peuvent être classés en trois catégories :

— Interactions magnétiques plus importantes que la décomposition du champ cristallin (100-300 K) : cela concerne principalement les composés intermétalliques avec les métaux de transition (Fe, Co) qui ont des températures d'ordre supérieures à la température ambiante.

— Champ cristallin de l'ordre des interactions : c'est le cas de la plupart des composés intermétalliques dont les températures d'ordre variant de 50 K à 200 K.

— Les interactions sont faibles devant le champ cristallin (typiquement inférieures à 10 K) : ce sont la plupart des composés ioniques, mais également quelques composés intermétalliques.

Pour les composés ioniques du groupe du fer, les températures d'ordre varient dans une grande gamme et peuvent atteindre des valeurs importantes (jusqu'à 1 000 K). Dans ce cas, la déformation octaédrique et le couplage spin-orbite ne seront qu'une perturbation. Cependant lorsque la température d'ordre est faible (de l'ordre de 10 K) le couplage spin-orbite aura une importance fondamentale sur l'anisotropie magnétique.

2. Arrangement des moments magnétiques. —

2.1 DIMENSIONNALITÉ DE L'ORDRE MAGNÉTIQUE. —

Un cristal comprend un ensemble d'ions porteurs de moments magnétiques répartis dans une matrice diamagnétique. Le problème qui se pose alors est de savoir si un ordre coopératif des moments est possible pour une température non nulle. Pour répondre à cette question on conçoit très bien que l'agencement des ions magnétiques dans l'édifice cristallin et leur mode d'interaction vont être des facteurs déterminants.

FIG. 6. — Structure cristallographique des composés du type K_2NiF_4 .

Dans la plupart des structures cristallographiques, un ion magnétique a des ions magnétiques voisins dans les trois dimensions comme c'est par exemple

le cas dans la structure perovskite représentée sur la figure 6. L'ordre magnétique sera dans ce cas tridimensionnel. Par contre, dans les composés du type K_2NiF_4 , par exemple (Fig. 6) qui sont un empilement de blocs perovskites séparés par des couches d'ions non magnétiques, il apparaît des plans d'ions magnétiques très denses et très espacés les uns des autres. Récemment, il a été montré expérimentalement [10], [11] qu'il existe dans ce type de composé un ordre magnétique dans les plans mais aucun entre plans. L'ordre magnétique est alors bidimensionnel.

Certaines structures cristallines sont telles qu'il apparaît des chaînes denses en ions magnétiques éloignées les unes des autres engendrant ainsi un magnétisme unidimensionnel. C'est le cas par exemple du composé $CsNiF_3$ [12] dans lequel il a été mis en évidence de très fortes corrélations le long des chaînes, mais aucun ordre entre chaînes. D'ailleurs il a été montré théoriquement que si les interactions entre chaînes sont nulles il ne peut pas y avoir d'ordre coopératif.

La façon dont sont répartis les ions magnétiques dans la structure cristalline a une importance considérable sur la dimensionnalité de l'ordre magnétique qui engendre des comportements très différents.

La structure cristallographique est importante à cause de la nature des ions qu'elle contient, mais elle l'est encore plus à cause de ses éléments de symétrie.

2.2 IMPORTANCE DE LA SYMÉTRIE. — Un cristal est invariant dans un ensemble d'opérations de symétrie (translations et rotations) définissant le groupe d'espace. Ce groupe d'espace est en réalité le produit d'un groupe de translation (réseau de Bravais) et du groupe comprenant les éléments de symétrie de la maille élémentaire.

Pour les propriétés magnétiques trois éléments sont importants :

- la nature du réseau de Bravais (groupe de translation),
- les éléments de symétrie de la maille,
- les éléments de symétrie du site magnétique.

Les deux premiers points ont des conséquences sur l'arrangement des moments comme nous allons le voir ci-dessous, tandis que le troisième point concerne principalement l'anisotropie magnétique mais il peut également avoir des répercussions sur l'ordre magnétique.

En ce qui concerne les ions magnétiques, une translation t aura pour effet de faire passer l'ion du point r_i au point r_j mais elle établit également une corrélation entre la direction et la valeur du moment m_j par rapport au moment m_i . Le groupe de translation magnétique sera un sous-groupe du groupe des translations cristallographiques.

Si dans la maille cristallographique il existe p ions magnétiques (nombre de réseau de Bravais) et que l'on note m_{ni} le moment de l'ion i situé dans la n -ième

maille, cela signifie que dans décomposition en série de Fourier du moment $\mathbf{m}_{ni}$:

$$\mathbf{m}_{ni} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{m}_{ki} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n}$$

il existe un nombre limité de composantes $\mathbf{k}$ (les composantes $\mathbf{k}$ et $-\mathbf{k}$ sont toujours associées). Le problème qui se pose maintenant est de déterminer les composantes $\mathbf{k}$ qui minimisent l'énergie d'échange. Dans l'hypothèse d'interactions isotropes, l'énergie d'échange s'écrit :

$$E = - \sum_{mj} \sum_{ni} J_{(mj,ni)} \mathbf{m}_{ni} \cdot \mathbf{m}_{mj}.$$

Soit dans l'espace de Fourier

$$\frac{E}{N} = - \sum_{\mathbf{k}} \sum_{ij} J_{ij}(\mathbf{k}) \mathbf{m}_{ki} \cdot \mathbf{m}_{-kj}$$

$$J_{ij}(\mathbf{k}) = \sum_n e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} J_{(mj,ni)}.$$

N est le nombre de maille dans le cristal. Examinons le cas où il existe une seule valeur $\mathbf{k}$ dans la décomposition, c'est-à-dire $\mathbf{k}$ et $-\mathbf{k}$. Une valeur de $\mathbf{k}$ détermine un point de la première zone de Brillouin, deux cas peuvent alors se présenter : $\mathbf{k}$ et $-\mathbf{k}$ sont équivalents ou $\mathbf{k}$ et $-\mathbf{k}$ sont inéquivalents.

2.2.1 $\mathbf{k}$ est équivalent à $-\mathbf{k}$. — Cela signifie que $\mathbf{k} = 0$ ou que $\mathbf{k}$ est un point de symétrie sur la surface de la première zone de Brillouin. Pour cette valeur de $\mathbf{k}$ l'énergie doit être minimale soit, par exemple s'il existe deux ions dans la maille :

$$E/N = - (J_{11}(\mathbf{k}) \mathbf{m}_{k1} \cdot \mathbf{m}_{-k1} + J_{22}(\mathbf{k}) \mathbf{m}_{k2} \cdot \mathbf{m}_{-k2} + 2 J_{12}(\mathbf{k}) \mathbf{m}_{k1} \cdot \mathbf{m}_{-k2}) = \min$$

$\mathbf{m}_{k1}$ et $\mathbf{m}_{k2}$ doivent donc être soit parallèles soit anti-parallèles selon que le signe de $J_{12}(\mathbf{k})$ est positif ou négatif.

Si $\mathbf{k} = 0$, $\mathbf{m}_{n1} = \mathbf{m}_1$ et $\mathbf{m}_{n2} = \mathbf{m}_2$, l'arrangement est ferromagnétique si $J_{12}(\mathbf{k})$ est positif et ferrimagnétique si $J_{12}(\mathbf{k})$ est négatif (il sera antiferromagnétique si $\mathbf{m}_1 = \mathbf{m}_2$).

Par contre si $\mathbf{k} = \mathbf{H}/2$ ($\mathbf{H}$ vecteur du réseau réciproque) l'arrangement sera antiferromagnétique.

2.2.2 $\mathbf{k}$ et $-\mathbf{k}$ sont inéquivalents. — L'énergie s'écrit alors :

$$\frac{E}{N} = - \sum_{ij} J_{ij}(\mathbf{k}) (\mathbf{m}_{ki} \cdot \mathbf{m}_{-kj} + \mathbf{m}_{-ki} \cdot \mathbf{m}_{kj})$$

$\mathbf{m}_{kj}$ est alors un vecteur complexe qui peut s'écrire en fonction de deux vecteurs réels $\mathbf{u}_{ki}$ et $\mathbf{v}_{ki}$

$$\mathbf{m}_{ki} = \frac{m_i}{2} (\mathbf{u}_{ki} - i\mathbf{v}_{ki}).$$

Si on suppose que les moments d'un même réseau de Bravais ont le module : $\mathbf{m}_{ni}^2 = \mathbf{m}_i^2$ la condition ci-dessous doit être satisfaite

$$\frac{1}{2} \mathbf{u}_{ki}^2 (1 + \cos 2 \mathbf{k}\mathbf{R}_n) + \frac{1}{2} \mathbf{v}_{ki}^2 (1 - \cos 2 \mathbf{k}\mathbf{R}_n) + \mathbf{u}_{ki} \cdot \mathbf{v}_{ki} \sin 2 \mathbf{k}\mathbf{R}_n = 1.$$

La discussion complète de cette équation a été effectuée par Nagamiya [13]. Dans le cas général

pour satisfaire à cette équation $\mathbf{m}_{ki}$ doit être orthogonal à $\mathbf{v}_{ki}$, le moment $\mathbf{m}_{ni}$ s'écrit alors :

$$\mathbf{m}_{ni} = m_i (\mathbf{u}_{ki} \cos \mathbf{k}\mathbf{R}_n + \mathbf{v}_{ki} \sin \mathbf{k}\mathbf{R}_n).$$

L'ordre magnétique est dans ce cas hélimagnétique, la valeur de $\mathbf{k}$ détermine le pas de l'hélice et doit minimiser l'énergie d'échange.

Nous ne pousserons pas plus loin cette analyse qui permet de décrire n'importe quel arrangement magnétique, par exemple, une structure en cône peut être décrite avec deux vecteurs $\mathbf{k}$: une hélice ($\mathbf{k}$ et $-\mathbf{k}$) et une composante ferromagnétique ($\mathbf{k} = 0$).

2.3 PEROVSKITES DE TERRES RARES. — L'exemple des perovskites de terres rares permettra de concrétiser ce que nous venons de développer et de montrer comment les éléments de symétrie limitent les arrangements possibles des moments magnétiques.

Les composés TMO_3 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \dots$) possèdent une structure perovskite déformée. La maille cristalline est orthorhombique et contient quatre formules ; elle est portée sur la figure 7 où nous avons représenté uniquement les ions oxygènes et M . Il existe quatre réseaux de Bravais (numéroté de 1 à 4 sur la Fig. 7) qui sont couplés par les intégrales d'échange J_{11a} , J_{11b} , J_{12} , J_{13} et J_{14} [14]. Ces intégrales d'échange étant données, quel est l'ordre magnétique qui en résulte (couplage des 4 sous-réseaux et vecteur $\mathbf{k}$).

Pour répondre à cette question, nous allons donner le principe d'une méthode développée par Bertaut [15]. Cette méthode utilise la théorie des groupes qui per-

Fig. 7. — Structure cristalline des perovskites de terres rares (seuls les ions oxygènes et métaux de transition ont été représentés).

met, pour une structure donnée, de dénombrer tous les arrangements magnétiques possibles.

Une maille cristalline possède un certain nombre d'éléments de symétrie qui forme un groupe. En examinant comment les moments magnétiques se transforment sous ces opérations, on engendre une représentation de ce groupe qui est réductible selon les représentations irréductibles du groupe. La connaissance de cette réduction et des fonctions de base des représentations irréductibles permet de dénombrer les modes magnétiques possibles. Dans les perovskites, ces modes sont les modes nommés **F**, **G**, **C**, **A** [15] qui correspondent respectivement à l'arrangement $++++$, $+-+-$, $++--$, $+- - +$ des moments des ions 1, 2, 3 et 4.

Cela signifie de plus que ces modes diagonalisent la matrice d'interaction $J_{ij}(\mathbf{k})$, les valeurs propres sont proportionnelles à l'énergie d'échange associée à chaque mode. Ainsi pour un vecteur de propagation général $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ nous obtenons [15]

$$\begin{aligned}\lambda(F_k) &= A + B + C + D \\ \lambda(G_k) &= A - B + C - D \\ \lambda(C_k) &= A + B - C - D \\ \lambda(A_k) &= A - B - C + D\end{aligned}$$

(λ est de signe opposé à l'énergie)

où

$$A = 2(J_{11a} \cos k_x a + 2 J_{11b} \cos k_y b)$$

$$B = 2 J_{12} \cos \frac{k_z c}{2}$$

$$C = 8 J_{13} \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y b}{2} \cos \frac{k_z c}{2}$$

$$D = 4 J_{14} \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y b}{2}.$$

Nous supposons que J_{12} est fortement négatif, c'est-à-dire que seuls les modes **A** et **G** sont possibles et que le vecteur $\mathbf{k}$ n'est pas dirigé selon l'axe **c**. Cette situation correspond effectivement aux structures magnétiques des ferrites [16] et des manganites [17, 18].

Ainsi pour $\mathbf{k} = (0, k_y, 0)$ nous avons :

$$\lambda(A_k) = 2(J_{11a} - J_{12}) + 2 J_{11b} \cos k_y b - 4(2 J_{13} - J_{14}) \cos \frac{k_y b}{2}$$

$$\lambda(G_k) = 2(J_{11a} - J_{12}) + 2 J_{11b} \cos k_y b + 4(2 J_{13} - J_{14}) \cos \frac{k_y b}{2}.$$

Si $(2 J_{13} - J_{14}) < 0$ le mode **A** est plus stable que le mode **G** et inversement. $\lambda(A_k)$, par exemple, possède des extremums pour $k_y = 0$ et

$$\cos \frac{k_y b}{2} = 2 \frac{J_{13} - J_{14}}{2 J_{11b}}.$$

La première solution correspond à une structure antiferromagnétique colinéaire qui a été effectivement observée dans les manganites des terres rares légères

(La, Pr, Nd) (Fig. 8) [17, 18]. La seconde solution qui existe seulement si

$$0 < 2 \frac{J_{13} - J_{14}}{2 J_{11b}} < 1 \quad \text{et} \quad J_{11b} < 0$$

FIG. 8. — Ordre du manganèse dans PrMnO_3 et NdMnO_3 .

FIG. 9. — Structure hélimagnétique dans YMnO_3 .

correspond à la structure hélicoïdale observée dans YMnO_3 [19] (Fig. 9). Nous avons représenté sur la figure 10 le diagramme de phase correspondant aux différentes structures possibles. Pour le mode G , $\mathbf{k} = 0$ représente la structure magnétique des fer-rites [16], par contre, il n'a pas encore été observé d'ordre correspondant à un vecteur $\mathbf{k} \neq 0$.

FIG. 10. — Diagramme de stabilité correspondant aux modes A et G .

Ce raisonnement simple peut être étendu à n'importe quelle structure cristallographique, par exemple, Kaplan et ses collaborateurs ont effectué une étude détaillée dans le cas des spinels [20].

3. Anisotropie magnétique. 3.1 CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES. — D'après ce que nous avons vu dans la partie 1, nous pouvons écrire pour un composé magnétique (3d ou 4f) l'hamiltonien du système sous la forme :

$$H = H_{\text{an}} + H_{\text{ech}}$$

H_{ech} représente l'interaction d'échange et H_{an} la contribution à l'anisotropie magnétique. H_{an} sera l'hamiltonien de champ cristallin dans le cas des terres rares, par contre, pour les composés 3d H_{an} représentera l'hamiltonien de couplage spin-orbite et le terme de champ cristallin traduisant la déformation de l'environnement octaédrique (ou tétraédrique).

Pour les ions comprenant une couche à demi-pleine (Fe^{3+} , Mn^{2+} ou Gd^{3+} , Eu^{2+}) le terme H_{an} est nul, l'anisotropie est alors très faible : elle est due uniquement à une contribution au second ordre et à l'énergie dipolaire. Nous avons dans ce cas un modèle d'Heisenberg (isotrope).

Par contre, pour les autres ions, l'anisotropie est en général importante et peut conduire à un mode Ising, c'est-à-dire que le moment est figé dans une seule direction. Les propriétés magnétiques et en particulier l'anisotropie magnétique dépendront de la balance

entre ces deux termes. Nous pouvons classer les composés en trois catégories :

a) $H_{\text{ech}} > H_{\text{an}}$:

H_{an} est alors traité comme une perturbation devant H_{ech} , l'énergie d'anisotropie peut alors être traitée de manière classique :

$$E_{\text{an}} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots$$

De plus, il n'y aura pratiquement pas d'anisotropie de l'aimantation, la valeur du moment sera maximum. Nous pouvons en effet montrer que le traitement classique est correct dans cette limite. Si $\mathbf{u}$ désigne la direction des moments, l'énergie d'anisotropie à OK s'écrit en prenant l'exemple d'un ion terre rare :

$$E_a = \langle J_z = J | H_c^u | J_z = J \rangle$$

H_c^u est l'hamiltonien de champ cristallin écrit avec l'axe de quantification selon l'axe $\mathbf{u}$. Si Oz est l'axe principal du champ cristallin, nous avons vu que :

$$H_c^{oz} = \sum_{l,m} V_l^m Y_l^m(\theta, \varphi).$$

Alors

$$H_c^u = \sum_{l,m} V_l^m \sum_m Y_l^{m'} \langle m' | \mathcal{D}_l(\theta, \varphi) | m \rangle.$$

$\mathcal{D}_l(\theta, \varphi)$ est la représentation du groupe des rotations. D'où

$$E_{\text{an}} = \sum_l V_l^m \langle J_z = J | Y_l | J_z = J \rangle \times \langle 0 | \mathcal{D}_l(\theta, \varphi) | m \rangle$$

avec

$$\langle 0 | \mathcal{D}_l(\theta, \varphi) | m \rangle = P_l^m(\theta) e^{im\varphi}$$

P_l^m est le polynôme de Legendre.

Pour le terme d'ordre deux, nous avons :

$$\begin{aligned} \langle J_z = J | Y_2^0 | J_z = J \rangle \\ = \alpha \langle J | 3 J_z^2 - J(J+1) | J \rangle = 2\alpha J(J+1). \end{aligned}$$

Ainsi :

$$E_{\text{an}} = 2\alpha V_2^0 J(J+1) (3 \cos^2 \theta - 1)$$

expression qui peut être ramenée à la forme classique

$$E_{\text{an}} = K_1 \sin^2 \theta.$$

Pour $T \neq 0$ la variation thermique des coefficients d'anisotropie est alors donnée par la théorie de Callen et Callen [21]

$$K_n(T) = K_n(0) \left(\frac{M(T)}{M(0)} \right)^{\frac{l(l+1)}{2}}.$$

Ces expressions ne sont exactes en toute rigueur que lorsque le champ d'échange est grand devant H_{an} .

Ce raisonnement peut également s'adapter au cas

des ions 3d, car on peut toujours ramener l'hamiltonien réel à un hamiltonien de spin effectif.

b) $H_{\text{ech}} \simeq H_{\text{an}}$.

Le traitement correct de ce cas est un problème complexe car il est nécessaire de traiter les deux termes simultanément. Cependant dans le cas où J est grand, un traitement classique permet d'obtenir des résultats qualitatifs.

Nous illustrerons ces deux cas en prenant l'exemple des composés intermétalliques de terres rares TNi_3 et TCO_3 .

c) $H_{\text{ech}} < H_{\text{an}}$.

Nous avons la situation inverse, H_{ech} est considéré comme une perturbation devant l'énergie d'échange. Pour comprendre l'anisotropie magnétique, nous devons alors résoudre le problème quantiquement ; nous verrons quel rôle important joue la symétrie ponctuelle.

En prenant l'exemple des formiates des métaux de transition nous montrerons combien les ions Fe^{2+} et Co^{2+} peuvent être anisotropes. Dans le cas des composés de terres rares, le champ cristallin peut conduire à un comportement Ising et engendrer des processus d'aimantation particuliers comme nous le verrons en étudiant les composés TNi .

Nous terminerons enfin par l'analyse de l'évolution thermique de la structure magnétique des ferrites grenats.

3.2 COMPOSÉS TNi_3 ET TCO_3 [21]. — Les composés intermétalliques TNi_3 et TCO_3 (T = terre rare) sont isomorphes et possèdent une structure rhomboédrique du type PuNi_3 [22]. La maille complexe, représentée sur la figure 11, se déduit de la structure simple de TNi_5 par des substitutions ordonnées d'atomes. Il existe alors deux sites inéquivalents de terres rares : un site de symétrie ponctuelle D_{3d} que l'on notera I et un site de symétrie C_{3v} , noté site II.

L'étude des propriétés magnétiques montre que pour les composés TNi_3 , seule la terre rare est magnétique et s'ordonne ferromagnétiquement à des températures comprises entre 20 et 116 K ($T_c = 20$ K pour Pr et 116 K pour Gd) [23]. La détermination des structures magnétiques [24] met en évidence que les moments appartenant à un même site sont colinéaires et ferromagnétiques tandis que les moments des deux sous-réseaux sont soit colinéaires (Pr, Ho, Tm) soit non colinéaires avec une résultante ferromagnétique (Nd, Tb, Dy, Er).

Quand on passe des composés TNi_3 aux composés TCO_3 , le cobalt possède un moment magnétique et les interactions magnétiques en sont fortement accrues ; les températures de Curie sont comprises entre 349 K (Pr) et 506 K (Tb) [25]. Les structures magnétiques sont alors ferro- ou ferrimagnétiques colinéaires soit selon l'axe c (Pr, Er) soit dans le plan de base (Nd, Tb, Ho) à 4,2 K [26].

Nous avons montré [27, 28, 29] que cette diversité

FIG. 11. — Structure cristallographique des composés TNi_3 et TCO_3 .

de comportement est due au champ cristallin et à son importance par rapport à l'interaction d'échange.

Les deux sites de terre rare ont une symétrie ternaire, l'hamiltonien de champ cristallin dépend alors de six paramètres. Il est possible d'obtenir un ordre de grandeur de ces paramètres par un modèle de charges

ponctuelles. Des résultats des calculs, il ressort que le terme d'ordre deux est prépondérant, c'est-à-dire que l'hamiltonien de champ cristallin se réduit à l'expression :

$$H_c = \alpha V_2^0 (3 J_z^2 - J(J+1))$$

l'axe de quantification est pris selon l'axe c , α dépend de l'ion terre rare [5] et V_2^0 est le paramètre de champ cristallin.

Ainsi si αV_2^0 est négatif, le niveau fondamental sera un état $|J_z = \pm J\rangle$ qui correspond à une direction de moment selon l'axe c ; au contraire, si αV_2^0 est positif, l'état fondamental sera $|J_z = 0\rangle$ (ion non Kramers) ou $|J_z = \pm \frac{1}{2}\rangle$ (ion Kramers) correspondant à une direction des moments perpendiculaires à l'axe c .

Les calculs indiquent que le paramètre V_2^0 correspondant au site I est négatif, tandis que celui du site II est positif et environ deux fois plus faible en valeur absolue. Les directions de facile aimantation du site I et II seront donc perpendiculaires. Pour le site I, par exemple, les moments devraient être alignés selon l'axe c pour Er et Tm car α est positif, et dans le plan de base pour Pr, Nd, Tb, Dy et Ho puisque α est négatif. Pour le site II nous avons la situation inverse.

En réalité, la direction relative des moments des deux sites va être dictée par un compromis entre l'énergie d'interaction des deux sous-réseaux et la décomposition du champ cristallin.

Prenons l'exemple du composé ErNi_3 . Nous avons reporté sur la figure 12 la décomposition calculée du multiplet $J = 15/2$ pour les deux sites. La température d'ordre de ce composé est $T_c = 62$ K, mais pour un raisonnement simple de champ moléculaire

FIG. 12. — Niveaux d'énergie calculés des ions erbium du site I et II dans ErNi_3 .

on peut estimer que l'énergie d'échange agissant sur un ion du site I est plus faible (de l'ordre de 20 K) que celle agissant sur le site II (environ 60 K).

Ainsi pour le site I l'énergie d'échange est plus faible que l'écart entre le doublet fondamental et le premier état excité (~ 100 K), l'anisotropie est alors imposée par le doublet fondamental $|J_z = \pm 15/2\rangle$ qui implique une très forte anisotropie et une valeur du moment égale à celle de l'ion libre ($9 \mu_B$). C'est effectivement ce qui a été observé : le moment fait seulement un angle de 10° avec l'axe c et sa valeur est de $(8,5 \pm 0,5) \mu_B$. Par contre, pour le site II l'interaction d'échange (~ 60 K) est du même ordre de grandeur que le champ cristallin (~ 130 K). L'anisotropie de ce site est donc moindre et les moments, au lieu de rester dans le plan de base, vont tendre à se rapprocher de la direction des moments du site I.

Afin d'obtenir une interprétation qualitative, nous avons reporté sur la figure 13 la variation de l'énergie

FIG. 13. — Variation de l'énergie d'anisotropie calculée correspondant aux ions erbium du site II.

de champ cristallin calculée classiquement en fonction de l'angle φ avec l'axe c pour un plan (ac) et (bc) (b est l'axe orthohexagonal). Nous voyons que les moments du site II doivent se situer dans un plan (b, c) ce qui est conforme à l'expérience ; un champ moléculaire entre les deux sous-réseaux d'environ 45 kOe (énergie ~ 30 K) permet d'interpréter l'angle observé de $30^\circ \pm 5^\circ$ que font les moments avec le plan de base. Cet exemple met en évidence le rôle fondamental de la symétrie locale du site de la terre rare pour interpréter cette structure ferromagnétique non colinéaire.

Pour les composés avec le cobalt, le champ cristallin est sensiblement du même ordre de grandeur que pour les composés avec le nickel [29], mais les interactions magnétiques beaucoup plus importantes imposent une structure colinéaire. La direction des moments est imposée par les ions du site I qui possèdent une anisotropie plus importante.

Pour ErCo_3 la structure est ferrimagnétique selon l'axe c (les moments du cobalt sont opposés à ceux de la terre rare).

3.3 LES IONS Fe^{2+} ET Co^{2+} DANS LE FORMIATE DIHYDRATÉ [30]. — Les formiates dihydratés des métaux de transition M $(\text{HCOO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

($M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \dots$)

ont une structure monoclinique (Fig. 14) ; il existe deux sites magnétiques A et B. Les propriétés magnétiques s'interprètent par une mise en ordre coopérative des ions A ($T_N = 3,75 \text{ K}$ pour Fe et $5,1 \text{ K}$ pour Co) qui induit ensuite à très basse température un moment sur les ions B [30, 31]. Nous discuterons seulement de l'anisotropie des ions A [32].

FIG. 14. — Structure cristallographique des formiates dihydratés.

L'environnement des ions A est constitué d'un octaèdre d'oxygène légèrement déformé.

L'état fondamental de l'ion Fe^{2+} ($3d^6$, $L = S = 2$), dans un environnement octaédrique, est décomposé par un champ cristallin cubique en un doublet Γ_3 et un triplet Γ_5 qui est l'état fondamental. Les propriétés magnétiques de cet état fondamental ($S = 2$, Γ_5) dépendront de l'influence du couplage spin-orbite et de la déformation de l'octaèdre que nous supposons axiale (axe 4 ou axe 3). Nous pouvons écrire en prenant l'axe de quantification Oz parallèle à la direction de la déformation.

$$H_{\text{an}} = \Delta(l_z^2 - \frac{2}{3}) + \lambda \mathbf{l} \cdot \mathbf{S}.$$

Pour un triplet, nous pouvons remplacer le moment

orbital $\mathbf{L}$ par un moment fictif $\mathbf{l} = \alpha \mathbf{L}$ tel que $l = 1$ (pour Γ_5 $\alpha = -1$) [3].

Le premier terme représente la déformation axiale qui décompose le triplet en un singulet et un doublet séparés d'une énergie Δ , le second terme est le couplage spin-orbite dont la constante est λ .

Pour l'ion cobalt Co^{2+} ($3d^7$, $L = 3$, $S = \frac{3}{2}$) nous aurons le même hamiltonien car l'état orbital fondamental, en symétrie cubique, est également un triplet mais appartenant à la représentation Γ_4 , seule changera la valeur de α ($\alpha = -\frac{3}{2}$ pour Γ_4 [3]).

Les deux termes étant du même ordre de grandeur nous devons les traiter simultanément. Sur les figures 15 et 16, nous avons reporté les niveaux d'énergie, calculés des ions Fe^{2+} et Co^{2+} [32]. Compte tenu que les interactions magnétiques ne sont que de quelques degrés Kelvin, l'anisotropie dans le domaine d'ordre

FIG. 15. — Décomposition du triplet orbital Γ_5 de l'ion Fe^{2+} sous l'influence du couplage spin-orbite et d'une déformation axiale ($\Delta/\alpha\lambda = 3$).

FIG. 16. — Décomposition du triplet orbital Γ_4 de l'ion Co^{2+} sous l'influence du couplage spin-orbite et d'une déformation axiale ($\Delta/\alpha\lambda = \frac{1}{3}$).

ne dépendra que du niveau fondamental. Dans les deux cas, le fondamental est un doublet ; cependant il existe une différence primordiale entre les deux ions Fe^{2+} et Co^{2+} due au célèbre théorème de Kramers. Ce théorème précise que lorsque l'atome possède un nombre impair d'électrons (Co^{2+} $n = 7$) les niveaux d'énergie sont toujours doublement dégénérés, tandis que dans le cas contraire la dégénérescence peut être totalement levée (pour l'ion Fe^{2+} nous avons obtenu des doublets et des singulets). Une des conséquences importantes est que pour un ion non-Kramers (Fe^{2+}) un état doublet est très anisotrope car le moment est non nul uniquement selon l'axe de quantification Oz . Cela signifie que nous avons un modèle Ising, les moments sont figés selon l'axe de la déformation qui correspond dans ce cas à un axe ternaire. C'est effectivement la direction observée des moments magnétiques [32].

Pour l'ion Co^{2+} il n'existe pas de telles restrictions,

l'anisotropie ne peut être obtenue qu'en effectuant le calcul. En fait, l'anisotropie est importante car le rapport des composantes du tenseur g est $g_{\parallel}/g_{\perp} \approx 1,6$. Les moments sont donc également selon l'axe de la déformation qui est dans ce cas un axe quatre de l'octaèdre. Effectivement, c'est ce qui a été observé [33]. A titre d'exemple, nous reportons l'ordre de grandeur des moments calculés selon l'axe de la déformation et perpendiculairement, ainsi que les valeurs expérimentales.

Ions	Fe^{2+}	Co^{2+}
$\frac{\Delta}{\alpha\lambda}$	3	$\frac{3}{2}$
$\mu_{\parallel} (\mu_B)$	4,1 $\left\{ \begin{array}{l} \text{orb } \mu_{\parallel} = 0,7 \\ \text{spin } \mu_{\parallel} = 3,4 \end{array} \right.$	2,9 $\left\{ \begin{array}{l} \text{orb } \mu_{\parallel} = 0,8 \\ \mu_{\parallel} = 2,1 \end{array} \right.$
$\mu_{\perp} (\mu_B)$	0	1,7 $\left\{ \begin{array}{l} \text{orb } \mu_{\perp} = 0,35 \\ \text{spin } \mu_{\perp} = 1,35 \end{array} \right.$
$\mu_{\text{exp}} (\mu_B)$	$3,7 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,3$

Pour l'ion Co^{2+} on observe un moment d'environ $3 \mu_B$, on serait donc tenté de dire que le moment orbital est totalement « bloqué » et qu'il n'y a qu'un moment de spin ($\mu_s = 3 \mu_B$) ; or, le calcul montre qu'en réalité le moment de spin n'est que d'environ $2 \mu_B$ alors que la contribution orbitale est de l'ordre de $1 \mu_B$. Le terme « blocage » du moment orbital est impropre, il vaut mieux employer le terme réduction du moment. La notion de « blocage » du moment orbital a une signification plus physique lorsque le niveau fondamental est un singulet orbital (Ni^{2+}) car dans ce cas il n'y a, au premier ordre, qu'un moment de spin ; le moment orbital n'est qu'une contribution du second ordre.

D'autre part, la symétrie de la maille a une importance considérable sur le type d'ordre magnétique. Les deux ions du site A se déduisent l'un de l'autre par un axe deux dirigé selon l'axe b ; les directions de facile aimantation se correspondent alors par cet axe deux. Dans le formiate de fer, la déformation trigonale correspond à une direction proche du plan (ac) ; la structure sera alors antiferromagnétique avec une très faible composante ferromagnétique selon l'axe b . Nous avons un exemple d'un faible ferromagnétisme dû à l'anisotropie locale ; dans d'autres cas ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) le faible ferromagnétisme est dû à un couplage d'échange antisymétrique. Pour le formiate de cobalt, par contre, la déformation quadratique correspond à une direction qui fait un angle important avec le plan de base, imposant ainsi une structure magnétique avec une forte composante ferromagnétique selon l'axe b [32].

3.4 COMPOSÉS T-Ni [33, 34]. — Les composés terre rare-nickel cristallisent dans une structure orthorhombique isotype de FeB , dans laquelle les quatre ions T^{3+} occupent un même site de très basse

symétrie [35]. Ces composés présentent un comportement ferromagnétique, les températures de Curie étant comprises entre 66 K ($\text{Tb}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{Ni}$) et 7 K (TmNi) [35]. L'énergie d'échange étant plus faible que le champ cristallin, l'anisotropie dépendra essentiellement des niveaux proches du fondamental.

Dans un site de symétrie si basse, le champ cristallin lève complètement la dégénérescence pour les ions non-Kramers.

En général, l'état fondamental est composé de deux singulets $|a\rangle$ et $|b\rangle$ séparés d'une énergie δ . Un ordre coopératif ne peut avoir lieu que si l'énergie d'échange est supérieure $\delta/2$ [36]. Le moment magnétique est proportionnel à l'élément de matrice $\langle a | \mathbf{J} | b \rangle$. Cette valeur sera différente de zéro si les fonctions d'onde $|a\rangle$ et $|b\rangle$ respectent certaines conditions de symétrie, c'est-à-dire en langage de théorie des groupes si le produit $\Gamma(a) \times \Gamma(b)$ contient la représentation $\Gamma(J)$. Or, dans le groupe de symétrie (m) il n'existe que deux représentations unidimensionnelles $\Gamma_1(J_z)$ et $\Gamma_2(J_x \text{ ou } J_y)$. Dans ces conditions, le produit $\Gamma(a) + \Gamma(b)$ sera unidimensionnel, donc $\Gamma(J)$ le sera également.

Cela signifie que le moment magnétique aura une valeur non nulle dans une seule direction ; nous avons

ainsi un comportement Ising, c'est-à-dire une anisotropie considérable.

Le système d'axe utilisé pour le calcul [37] est défini sur la figure 17a où l'axe de quantification Oz est perpendiculaire au plan miroir (m). La théorie des groupes nous indique que si les deux représentations $\Gamma(a)$ et $\Gamma(b)$ sont de même nature, le moment est dirigé selon Oz , tandis que si $\Gamma(a) \neq \Gamma(b)$ le moment est figé dans une direction du plan de base, mais elle ne précise pas laquelle. Nous avons montré [38] qu'il était possible de déterminer cette direction en effectuant une rotation d'angle Φ autour de Oz telle $\tan 2\Phi = V_2^{-2}/V_2^2$ (V_2^2 et V_2^{-2} sont les paramètres d'ordre deux du champ cristallin). Dans ces conditions, les moments seront obligatoirement selon les nouveaux axes OX , OY , Oz (Fig. 17b)). Les calculs indiquent, pour l'atome 1 par exemple, que le moment est dirigé selon OX pour Tb, Dy, Ho et selon OY pour Er et Tm ; c'est effectivement ce qui a été observé. Un accord quantitatif a également été obtenu pour la valeur de l'angle par exemple pour Tb on a obtenu par le calcul 38° alors que la valeur expérimentale est de 33° par diffraction neutronique et de 36° par mesure d'aimantation sur un monocristal [39].

La direction d'anisotropie étant déterminée pour l'atome 1, elle l'est également pour les autres atomes car ils se déduisent par les éléments de symétrie : un centre d'inversion (1) $\rightarrow$ (2) et (3) $\rightarrow$ (4) et un

FIG. 17. — Symétrie locale des ions terres rares dans les composés TNi.

FIG. 18. — Structures magnétiques des composés TNi.

axe deux selon Ox (1) $\rightarrow$ (3), (2) $\rightarrow$ (4). Il en résulte alors les deux types de structures représentées sur la figure 18. Cette très forte anisotropie conduit à des structures ferromagnétiques non colinéaires bien que tous les atomes magnétiques appartiennent au même site cristallographique.

Pour les composés ferromagnétiques, cette situation conduit à des processus d'aimantation tout à fait particuliers. L'anisotropie étant considérable, les moments ne peuvent pas tourner comme dans une paroi de Bloch, la dimension des parois entre domaines est alors très étroite et peut même se réduire à une seule distance interatomique [40]. Ce comportement est illustré par la figure 19 qui représente l'aimantation d'un monocristal de $Tb_{0,5}Y_{0,5}Ni$ selon les trois axes cristallographiques [41]. Il ressort clairement que les moments sont orientés dans le plan (a, c) ou (Oxy). Quand le champ est appliqué selon l'axe a (direction du ferromagnétisme) un cycle d'hystérésis très net est observé, pour $H = H_p$ il y a retournement des moments des domaines orientés en sens inverse du champ appliqué. Par contre, pour un champ appliqué parallèlement à l'axe c il y a retournement dans chaque domaine des moments dont l'orientation est la plus éloignée du champ. Nous avons un processus de métamagnétisme avec un cycle d'hystérésis important.

FIG. 19. — Courbes d'aimantation d'un monocristal $Tb_{0,5}Y_{0,5}Ni$

3.5 FERRITES GRENATS [42]. — L'arrangement des moments magnétiques des ions de terres rares dans les ferrites grenats est également un très bon exemple de l'influence de la symétrie locale et de la symétrie de la maille.

Dans les ferrites grenats, les interactions terre rare-terre rare sont très faibles, le moment magnétique observé sur les ions terres rares est alors un moment induit par le champ moléculaire créé par les ions fer. Ils se comportent donc comme une assemblée d'ions paramagnétiques soumis à un champ H_e dirigé selon un axe ternaire. Pour comprendre l'anisotropie magnétique, nous devons comparer la décomposition du champ cristallin (de 300

à 500 K) à l'énergie Zeeman produite par le champ moléculaire H_e ($1 \mu_B$ dans un champ de 100 kOe équivalent à une énergie de l'ordre de 6 K).

Prenons par exemple le ferrite d'ytterbium. L'ion Yb^{3+} est un ion de Kramers avec $J = 7/2$, le champ cristallin décompose le multiplet en quatre doublets (la décomposition étant de l'ordre de 700 K) tandis que l'énergie Zeeman est de l'ordre de 30 à 50 K. Nous pouvons donc considérer que le champ moléculaire agit sur chaque doublet ; l'anisotropie de chaque doublet peut alors être représentée par un tenseur g . L'anisotropie à la température T sera une moyenne statistique de l'anisotropie de chaque doublet.

Ainsi à la température ambiante cette anisotropie sera faible et les moments des ions terres rares sont colinéaires au moment des ions fer ; nous avons ainsi le modèle ferrimagnétique de Néel. Par contre, lorsque la température décroît, les doublets excités se dépeuplent et l'anisotropie due au doublet fondamental peut devenir suffisamment importante pour écarter les moments de l'axe [111]. C'est effectivement ce qui a été observé expérimentalement et dénommé structure en « parapluie ».

La symétrie locale du site de terre rare est D_2 (222), c'est-à-dire composée de trois axes deux, l'un deux étant parallèle à un axe quaternaire et les deux autres parallèles à deux axes binaires. Dans la symétrie D_2 les axes deux sont les axes de symétrie du tenseur g , la direction g_z est prise par convention selon l'axe 4. Dans ces conditions, il existe six sites inéquivalents qui sont représentés sur la figure 20. Les sites C_1 , C_2 et C_3 ainsi que C'_1 , C'_2 et C'_3 se déduisent par rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe [111].

Si à u , v et w correspondent les composantes g_z , g_x et g_y , le site C_1 se différencie seulement du site C'_1 par une permutation de g_x et g_y .

Les moments, soumis à un champ moléculaire dirigé dans la direction [111], doivent se situer dans le plan principal contenant cet axe : c'est-à-dire le plan (u, v) ou (g_z, g_x) pour le site C_1 et le plan (u, w) ou (g_z, g_y) pour le site C'_1 .

Connaissant la direction du moment du site C_3 dans le plan (u, v), par exemple, par une rotation de $2\pi/3$ et $4\pi/3$, on peut déduire la direction des moments des sites C_1 et C_2 . On obtient ainsi une structure conique avec trois branches. Il en est de même des sites C'_1 ; le problème est de savoir comment se situent les trois branches des deux sites les unes par rapport aux autres. Dans le cas du ferrite d'ytterbium, Wolf [43] a montré que l'angle φ que fait le moment avec la direction u est défini par la rotation :

$$\tan \varphi = - \frac{g_\alpha G_\alpha}{g_u G_u} \tan \theta$$

où θ est l'angle entre u et l'axe [111], $\alpha = v$ ou w (C_1 ou C'_1) et les G_α sont les composantes du tenseur d'interaction T-Fe supposé anisotrope. Avec les valeurs expérimentales obtenues pour g et G [44]

FIG. 20. — Axes de symétrie du tenseur g correspondant aux ions terres rares dans la structure grenat.

FIG. 21. — Structure magnétique schématisée correspondant aux ions Yb^{3+} dans le ferrite grenat.

on trouve comme valeur des angles entre l'axe $[111]$ et la direction des moments 23° pour C_i et 21° pour C'_i . Les deux cônes sont donc pratiquement confondus et les moments des sites C_i et C'_i sont du même côté par rapport à l'axe $[111]$ (Fig. 21). Cette structure a effectivement été confirmée par des expériences de diffraction neutronique qui indiquent que pratiquement les deux angles sont égaux à 22° environ [45].

Suivant l'ordre de grandeur des valeurs des composantes g_x , g_y et g_z il existe trois solutions :

1) Si $g_x > g_y > g_z$ les moments sont du même côté de l'axe $[111]$ mais près de l'axe v (plan XOY), c'est le cas du ferrite d'ytterbium.

2) Si $g_z > g_x > g_y$ les moments sont encore du même côté de l'axe $[111]$ mais près de l'axe u (Oz).

3) Si $g_x > g_z > g_y$ les moments sont de part et d'autre de l'axe $[111]$.

Ce cas a effectivement été mis en évidence par Tchéou [46] et correspond à la structure magnétique du ferrite de terbium (Fig. 22). Les moments C_i et C'_i se situent sur un même cône, mais de manière symétrique par rapport à l'axe $[111]$, la structure possède ainsi six branches.

Bibliographie

- [1] WYBOURNE, B. G., *Spectroscopic properties of rare earths* (New York : Interscience Publishers Inc.) 1965.
- [2] DIEKE, G. H., *Spectre and Energy Levels of Rare Earths Ions in Crystal* (Intersciences, New York) 1968.
- [3] ABRAGAM, A., BLEANEY, B., Résonance paramagnétique électronique des ions de transition. Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, 1971.
- [4] FREEMAN, A. J., WATSON, R. E., *Phys. Rev.* **127** (1962) 2058.
- [5] STEVENS, K. W. H., *Proc. Phys. Soc.* **65A** (1952) 209.
- [6] HERPIN, A., Théorie du magnétisme. Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, 1968.
- [7] ANDERSON, P. W., *Magnetism* (VI) Edité par T. Rado et H. Suhl (Academic Press), 1963.
- [8] FREEMAN, A. J., *Magnetic properties of rare earth metals*. Edited by R. J. Elliott (Plenum Press) 1972.
- [9] GOODENOUGH, J. B., *Magnetism and the chemical bond* (Wiley and Sons), 1963.
- [10] BIRGENEAU, R. J., GUGGENHEIM, H. J., SHIRANE, G., *Phys. Rev. Lett.* **22** (1969) 720.
- [11] OLLIVIER, G., BUISSON, G., *Solid State Commun.* **9** (1971) 235.
- [12] STEINER, M., KRÜGER, W., BABEL, B., *Solid State Commun.* **9** (1971) 227.
- [13] NAGAMIYA, T., *Solid State Physics*, **20** (1967) 305.
- [14] BERTAUT, E. F., *Treatise magnetism*, Suhl and Rado (Academic Press) 1963, Vol. III.
- [15] BERTAUT, E. F., CHAPPERT, J., MARESCAL, J., REBOUILLAT, J. P., SIVARDIERE, J., *Solid State Commun.* **5** (1967) 293.
- [16] KOEHLER, W. C., YOKEL, H. L., WOLLAN, E. O., CABLE, J. W., *Phys. Lett.* **9** (1964) 63.
- [17] QUEZEL (S.), *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.* **91** (1968) 339.
- [18] QUEZEL, S., ROSSAT-MIGNOD, J., BERTAUT, E. F., *Solid. State Commun.* **14** (1974) 941.
- [19] KAPLAN, J. A., DWIGHT, K., LYONS, D. H., MENYUK, N., *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 135.
- [20] CALLEN, H. B., CALLEN, E., *J. Phys. & Chem. Solids* **27** (1966) 1271.
- [21] YAKINTHOS, J., Thèse n° AO 6155, Université de Grenoble, 1971.
- [22] CROMER, T., OLSEN, O. E., *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 689.
- [23] PACCARD, D., PAUTHENET, R., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **26A** (1957) 1056.
- [24] YAKINTHOS, J., PACCARD, D., *Solid. State Commun.* **10** (1972) 989.
- [25] LEMAIRE, R., PAUTHENET, R., SCHWEIZER, J., SILVERAI, J., *Phys. & Chem. Solids* **28** (1967) 2472.
- [26] SCHWEIZER, J., YAKINTHOS, J., Colloque des terres rares, Paris/Grenoble n° 180, 239, 1969.
- [27] ROSSAT-MIGNOD, J., YAKINTHOS, J., *Phys. Stat. Sol. (b)* **47** (1971) 239.
- [28] YAKINTHOS, J., ROSSAT-MIGNOD, J., BELAKHOVSKY, M., *Phys. Stat. Sol. (b)* **47** (1971) 247.
- [29] YAKINTHOS, J., ROSSAT-MIGNOD, J., *Phys. Stat. Sol. (b)* **50** (1972) 747.
- [30] BURLET, P., Thèse n° AO 6913, Université de Grenoble, 1973.
- [31] BERTAUT, E. F., BURLET, P., BURLET, P., *Solid State Commun.* **7** (1969) 343.
- [32] BURLET, P., BURLET, P., ROSSAT-MIGNOD, J., DE COMBORIEU, *Phys. Stat. Sol. (b)*, à paraître.
- [33] GIGNOUX, D., Thèse n° AO 8244, Université de Grenoble, 1973.
- [34] PACCARD, D., Thèse n° AO 1478, Université de Grenoble, 1969.
- [35] LEMAIRE, R., PACCARD, D., *J. Less Common Metals* **21** (1970) 403.
- [36] BLEANEY, B., *Proc. R. Soc. (London)* **276A** (1963) 19.

FIG. 22. — Structure magnétique du ferrite grenat de terbium.

- [37] GIGNOUX, D., ROSSAT-MIGNOD, J., TCHEOU, F., *Phys. Stat. Sol (b)* **14** (1972) 1085.
- [38] ROSSAT-MIGNOD, J., TCHEOU, F., *J. Physique* **33** (1972) 423.
- [39] GIGNOUX, D., LEMAIRE, R., PACCARD, D., ROSSAT-MIGNOD, J., TCHEOU, F., 10th Rare earth Research Conference 1973, Carefree, Arizona.
- [40] BARBARA, B., Thèse n° AO 7162, Université de Grenoble, 1972.
- [41] BARBARA, B., GIGNOUX, D., GIVORD, D., GIVORD, F., LEMAIRE, R., *Intern. Journal of magnetism* **4** (1973) 77.
- [42] TCHEOU, F., Thèse n° AO 7632, Université de Grenoble, 1972.
- [43] WOLF, W. P., *Proc. Phys. Soc.* **74** (1959) 665.
- [44] WICKERSHEIM, K. A., *Phys. Rev.* **122** (1961) 418.
- [45] TCHEOU, F., BERTAUT, E. F., FUESS, H., *Solid Stat. Commun.* **8** (1970) 751.
- [46] TCHEOU, F., BERTAUT, E. F., DELAPALME, A., SAYETAT, F., FUESS, H., Colloque des terres rares, Paris/Grenoble, Tome II, 1969.