

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Année 2023

Faculté des Sciences

Département de Physique

THÈSE

Intitulée

Étude des propriétés magnétiques à basse température de DyIG et de quelques substitués à l'Yttrium. Relation avec l'effet magnétoélectrique

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT

Spécialité : Physique des Matériaux

Par Melle Assia BOUTABA

Directeur de thèse : Professeur Mahieddine LAHOUBI, Directeur de Recherches

Devant le Jury

Président	Mr. Mohamed Tahar BOUAZZA	Professeur	Univ. Badji Mokhtar Annaba (UBMA)
Rapporteur	Mr. Mahieddine LAHOUBI	Professeur	Univ. Badji Mokhtar Annaba (UBMA)
Examineur	Mr. Sofiane LOUIDI	Professeur	Univ. 20 Août 1955 Skikda
Examinatrice	Mme Salima LABIDI	Professeur	Univ. Badji Mokhtar Annaba (UBMA)

Travail effectué au Laboratoire de physique des solides (L.P.S.), Faculté des Sciences, Département de Physique, Université Badji Mokhtar Annaba, B.P.12, Annaba, 23000, Algerie.

Dédicace

*Je remercie mille fois Allah, le tout puissant, de m'avoir donné la force d'y croire, le courage pour accomplir ce travail, la patience d'aller jusqu'au bout de mon rêve et surtout le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire « **Ya Qayyum** ».*

Je dédie ce mémoire de thèse,

- ***À** ma mère, à mon père, pour leurs sacrifices, l'attention et l'intérêt qu'ils n'ont jamais cessé de m'apporter, et pour tout leur amour qui ne m'a jamais fait défaut.*

- ***À** mes sœurs, les belles fleurs et à mes frères, les beaux arbres de notre maison.*

- ***À** toute la famille, grande et petite.*

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Laboratoire de Physique du Solide (L.P.S.), dirigé successivement par Messieurs Gasmi Ali et Cheloufi Tahar, respectivement Professeur et Maitres de Conférences à l'université Badji Mokhtar Annaba (UBMA). Je souhaite les remercier pour m'avoir accueilli avec générosité en qualité de doctorante.

Je souhaite également remercier Monsieur Gasmi Ali, Professeur à l'université Badji Mokhtar d'Annaba (UBMA), responsable de la formation doctorale, « Physique des Matériaux », de m'avoir prodigué ses enseignements en Master I et II, option « Physique des Solides Mal Ordonnés ».

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Bouazza Mohamed Tahar, Professeur à l'université Badji Mokhtar d'Annaba (UBMA), Chef de Département des Sciences de la Matière, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Je remercie très sincèrement Madame Labidi Salima, Professeur à l'université Badji Mokhtar d'Annaba (UBMA), et Monsieur Sofiane Louidi, Professeur à l'université du 20 août 1955 de Skikda, toute ma reconnaissance pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir bien voulu accepter de lire mon manuscrit en l'examinant et pour le temps qu'ils ont investi à évaluer cette étude à travers ce mémoire.

Monsieur Lahoubi Mahieddine, Professeur à l'université Badji Mokhtar d'Annaba (UBMA) m'a proposé ce sujet et l'a dirigé en sa qualité de Directeur de thèse, avec une très très grande attention. Si j'ai pu mener ce travail à son terme, je le dois sans aucun doute à mon Directeur de thèse qui, par sa compétence, la pertinence de ses conseils, de ses orientations précises et de sa rigueur scientifique, m'a apporté une aide inestimable tout au long de mes années d'inscription. Je tiens tout particulièrement à lui exprimer mes plus chaleureux remerciements pour n'avoir ménagé ni son temps, ni sa peine au cours des différentes étapes de mon travail d'investigation et de dépouillement. Qu'il soit également assuré de mon humble reconnaissance et de toute ma gratitude pour l'aide précieuse qu'il m'a apporté lors de la rédaction de ce mémoire. Honorable Professeur aux qualités hautement humaines, grâce à votre soutien constant et à vos encouragements permanents qui ont été des éléments moteurs d'apprendre à vos côtés et de découvrir le caractère exotique du magnétisme, permettez moi de vous rassurer que tout cela a été gravé dans mon ADN et ne sera pas vain lors de mes activités de recherches futures.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes que j'ai croisées à un moment ou bien un autre de ma vie d'étudiante qui, pour la plupart sans le savoir, ont contribué à me faire vivre les moments difficiles agréablement.

Résumé

Nous nous sommes proposé d'étudier dans cette thèse l'anomalie magnétique prédite par Belov dans le ferrite grenat de dysprosium DyIG près du point dit de 'basse température' T_B estimé à 42 K. Dans cette première partie de nos travaux de recherche, nous avons mesuré l'aimantation, la Rotation Faraday, l'effet Cotton Mouton et la chaleur spécifique de monocristaux de DyIG ayant une température de compensation estimée à $T_{comp} = 218.5-222.6$ K. Compte tenu de la complexité du sujet et des divers degrés d'approximation possible pour l'analyse des comportements, magnétique, magnéto-optique et thermodynamique de ce composé et devant la somme impressionnante de données expérimentales obtenues, le choix d'un petit nombre de paramètres phénoménologiques des grandeurs physiques correspondantes a été rendu nécessaire. Ceci n'a pu se faire que grâce à l'utilisation judicieuse des théories de champ moyen en prenant soin de rester dans leurs limites de validité. Des anomalies sont révélées dans la région du point $T_B = 42$ K dans la variation avec T de ces paramètres pertinents. La TPRS spontanée entre la phase coaxiale autour de l'axe de facile aimantation $\langle 111 \rangle$ à haute température et la phase angulaire de basse symétrie du type $\{<uuw>\}$ est de nouveau identifiée en dessous de $T_{SR} = 12-16$ K. Tous nos résultats confirment qu'en dessous de 130 K, la structure magnétique des moments Dy^{3+} s'écarte du modèle de Néel, et une structure en 'double parapluie' évolue jusqu'à 1.5 K.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à des mesures d'aimantation isothermes et iso-champs réalisées sur des substitués à l'yttrium $Dy_xY_{3-x}IGs$ monocristallins avec $x = 2.5, 2.0, 1.5,$ et 1.0 , laissés libres de s'orienter dans la direction du champ magnétique. Les courbes de l'aimantation spontanée ont la particularité de correspondre au type N prévu par Néel et de s'annuler pour $T_{comp}(x) \neq 0$ comme pour DyIG. Lorsque x diminue, les valeurs de $T_{comp}(x)$ atteignent respectivement les valeurs de 190, 134, 117, et 67 K. Une décroissance non linéaire se produit jusqu'à $T_{comp}(x_{cr}) = 0$, pour une concentration critique $x_{cr} = 0.60 \pm 0.02$, pour laquelle est associée une aimantation spontanée nulle. Le composé $x = 1$ a été exclu car $T_{comp} \sim 67$ K se trouve à proximité de la région de $T_B = 42$ K où l'effet de l'anisotropie ne peut être réduite à une simple perturbation du modèle d'interaction isotrope. De plus, les résultats des échantillons substitués avec $x = 2.0$ et 1.5 étant pratiquement similaires en raison de leurs points T_{comp} assez rapprochés, la comparaison avec $x = 3$ est faite seulement pour $x = 1.5,$ et 2.5 . Le caractère indépendant avec x de $T_B(x) \approx 42 \text{ K} \pm \Delta T$ (de l'ordre de quelques Kelvins) est mis en évidence à partir de la variation avec T de la courbe dérivée première du module du vecteur moment magnétique de l'ion Dy^{3+} . Des transitions de phase induites sous champs magnétiques intenses jusqu'à 160 kOe du type FIPT de la phase oblique vers la phase coaxiale $\langle 111 \rangle$ apparaissent dans le domaine de températures $T_{SR} + 30$ K. Elles nous permettent d'établir une ligne de transition de phase du **deuxième ordre** qui se superpose à celle déjà établie antérieurement pour $x = 3$ dans le diagramme de phase magnétique ($H_{SR}-T_{SR}$) du plan (H_c-T). La non variation avec x de cette ligne de transition se retrouve dans la TPRS spontanée qui conserve son caractère **premier ordre** à $T_{SR}(x, 0 \text{ kOe}) = 14.62 \pm 0.5$ K, et dans la valeur constante du champ moléculaire de l'interaction d'échange fers-Dy à 0 K (~ 158 kOe). De nouvelles interprétations ont été émises quant à l'existence de certaines corrélations entre la TPRS due aux moments fers à $T_{SR} = 14.5$ K et la manifestation des effets magnéto-diélectriques observés dans DyIG à la température d'ordre antiferroélectrique $T_{AFE} = 16-17$ K. De plus, nous suggérons l'hypothèse d'un lien probable avec la manifestation l'anomalie de Belov due aux spins Dy^{3+} et la disparition de l'ordre AFE au dessus de $T_B = 42$ K. Enfin, nous avons reformulé l'expression approchée de T_B en tenant compte à la fois des deux sources d'anisotropie, celle du champ cristallin et de l'échange fers-Dy. Les résultats obtenus nous permettent d'affirmer à l'échelle de l'ion Dy^{3+} que nous sommes en présence de deux types de contribution pour le moment magnétique : une forte contribution du spin S d'environ les 2/3 et le 1/3 restant pour la contribution orbitale L.

Mots clés : Ferrimagnétisme, Ferrites Grenat de Dysprosium et substitués à l'Yttrium, Aimantation, Champ magnétique intense, Effet Faraday, Effet Cotton Mouton, Chaleur spécifique, Effet magnéto-diélectrique.

Abstract

We proposed to study in this thesis the magnetic anomaly predicted by Belov for the dysprosium iron garnet (DyIG) near the so-called ‘low temperature’ point T_B estimated at 42 K. In this first part of our research works, measurements of magnetization, Faraday Rotation, Cotton Mouton effect and specific heat have been made on DyIG single crystals, having a magnetic compensation temperature estimated at $T_{\text{comp}} = 218.5\text{-}222.6$ K. Taking into account the complexity of the subject and the various degrees of approximation possible for the analysis of the magnetic, magneto-optic, and thermodynamics behaviors of this compound and in front of the impressive sum of the obtained experimental data, the choice of a few number of phenomenological parameters of the corresponding physical quantities has been made necessary. This is through the judicious use of the mean field theories, taking care to remain within their limits of validity. Anomalies were revealed in the temperature dependence of some appropriate physical quantities at temperatures in the region of the T_B point of DyIG which was estimated at 42 K. The spontaneous spin reorientation phase transition between the coaxial phase around the easy axis of magnetization $\langle 111 \rangle$ at high temperature and the low-symmetry angular phase of the $\{ \langle uuv \rangle \}$ -type is identified again below $T_{\text{SR}} = 12\text{-}16$ K. All our results confirm that below 130 K, the magnetic structure of the Dy^{3+} moments deviates from the Néel's model and a ‘double umbrella’ structure evolves up to 1.5 K.

The second part of this work is devoted to isothermal and isochamp magnetization measurements performed on $\text{Dy}_x\text{Y}_{3-x}\text{IGs}$ single crystal samples with $x = 2.5, 2.0, 1.5,$ and 1.0 , by leaving them to orient themselves freely in the direction of the external magnetic field. The curves of the spontaneous magnetization have the particularity to correspond to the N-type predicted by Néel and cancel each other out for $T_{\text{comp}}(x) \neq 0$ as for DyIG. When x decreases the values of $T_{\text{comp}}(x)$ reach the respective values, 190, 134, 117, and 67 K. A nonlinearly decreasing occurs up to $T_{\text{comp}}(x_{\text{cr}}) = 0$, for the critical concentration $x_{\text{cr}} = 0.60 \pm 0.02$, for which corresponds a spontaneous magnetization equal to zero. The sample with $x = 1$ was excluded due to the fact that $T_{\text{comp}} \sim 67$ K is near the region of $T_B = 42$ K where the effect of anisotropy cannot be reduced to a simple perturbation of the isotropic interaction model. Moreover, the results for the substituted samples with $x = 2.0$ and 1.5 are found practically similar due to their quite close T_{comp} points, hence, the comparison with $x = 3$ is made only for $x = 1.5,$ and 2.5 . From the variation with T of the first derivative curve of the modulus of the magnetic moment vector of the ion Dy^{3+} , the independent character with x of the $T_B(x) \approx 42$ K $\pm \Delta T$ (of the order of a few Kelvins) is well demonstrated. Induced phase transitions under high magnetic fields up to 160 kOe of FIPT-type from the oblique phase to the $\langle 111 \rangle$ coaxial phase appear in the temperature range $T_{\text{SR}} + 30$ K. They permit us to establish a phase transition line of the second order which coincides with that already found previously for $x = 3$ in the magnetic phase diagram ($H_{\text{SR}}\text{-}T_{\text{SR}}$) of the ($H_{\text{C}}\text{-}T$) plane. The independence with the concentration x of this transition line is found in the spontaneous TPRS which maintains its first order character at $T_{\text{SR}}(x, 0 \text{ kOe}) = 14.62 \pm 0.5$ K with the constant value (~ 158 kOe) at 0 K of the molecular field of the iron-Dy exchange interaction. New interpretations have been suggested regarding the existence of some correlations between the TPRS due to the iron moments at $T_{\text{SR}} = 14.5$ K, and the manifestation of the magnetodielectric effects observed in DyIG at the antiferroelectric order temperature $T_{\text{AFE}} = 16\text{-}17$ K. In addition, we suggest the hypothesis of a probable link with the manifestation of the Belov anomaly due to the Dy^{3+} spins and the disappearance of the AFE order above $T_B = 42$ K. Finally, we reformulate the approximate relation of T_B taking into account two types of anisotropy, both crystal field and iron-Dy exchange. The results obtained allow us to affirm at the Dy^{3+} ion scale that two contributions are present for the magnetic moment: a great contribution of the spin S of about $2/3$ and the remaining $1/3$ for the contribution of the orbital L .

Keywords : Ferrimagnetism, Dysprosium Iron Garnet substituted with the Yttrium, Magnetization, High magnetic field, Faraday effect, Cotton Mouton effect, Specific heat, Magnetodielectric effect.

الملخص

اقترحنا في هذه الأطروحة أن ندرس الشذوذ المغناطيسي الذي تتنبأ به Belov في الجارنيت من نوع الديسبروزيوم مع الحديد (DyIG) بالقرب من درجة الحرارة T_B المقدرة بـ 42K. قمنا في الجزء الأول من بحثنا بقياس المغنطة ودوران Faraday وتأثير Cotton Mouton والحرارة النوعية لعينات DyIG (أحادية البلورات) التي لها درجة حرارة تعويض مقدرة بـ $(T_{comp} = 218.5-222.6 \text{ K})$. أخذنا بعين الاعتبار مدى صعوبة الموضوع و مختلف التقريبات الممكنة من أجل القيام بتحليل سلوك المغناطيسية والمغناطيسية الضوئية والديناميكا الحرارية لهذا المركب ، فأمام المجموع الهائل للبيانات التجريبية التي تم الحصول عليها ، أصبح ضروريا اختيار عدد صغير من المعاملات الظاهرية للمقادير الفيزيائية المقابلة. لا يمكن القيام بذلك إلا من خلال الاستخدام الحكيم لنظريات المجال المتوسط ، مع الحرص على البقاء ضمن حدود صلاحيتها. تم الكشف عن الحالات الشاذة في منطقة النقطة $T_B = 42 \text{ K}$ من خلال تباين هذه المعاملات مع T . كما تم تحديد TPRS العفوي بين الطور المحوري حول محور المغنطة السهل $\langle 111 \rangle$ في درجة حرارة عالية والطور الزاوي من النوع $\{uuw\}$ مرة أخرى عند $T_{SR} = 12-16 \text{ K}$. تؤكد جميع نتائجنا أنه عند درجة حرارة أقل من 130 K ، تبتعد البنية المغناطيسية لعزوم Dy^{3+} عن نموذج Néel ، وتتطور بنية "المظلة المزدوجة" إلى 1.5K. في الجزء الثاني من هذا العمل تم إجراء قياسات مغناطيسية على العينات $Dy_x Y_{3-x} IGs$ - أحادية البلورات- المستبدلة بالإيتريوم مع 2.5 و 2.0 و 1.5 و 1.0 x عند ثبوت درجة الحرارة و مرة أخرى عند ثبوت الحقل المغناطيسي ، تُترك حرة لتوجه نفسها في اتجاه المجال المغناطيسي. تتميز منحنيات المغنطة العفوية بتوافقها مع النوع N الذي تتنبأ به Néel وإلغاء بعضها البعض عند $T_{comp}(x) \neq 0$ كما هو الحال في DyIG. مع انخفاض x ، تصل قيم $T_{comp}(x)$ إلى قيم 190، 134، 117 و 67 K على الترتيب. كما يحدث انخفاض غير خطي حتى $T_{comp}(x_{cr}) = 0$ ، لتركيز الحرج $x_{cr} = 0.60 \pm 0.02$ ، والذي يرتبط بصفر مغنطة تلقائية. تم استبعاد المركب $x = 1$ لأن $T_{comp} \sim 67 \text{ K}$ تقع بالقرب من $T_B = 42 \text{ K}$ حيث لا يمكن اختزال تأثير تباين الخواص إلى اضطراب بسيط في نمط التفاعل المتماثل. بالإضافة إلى ذلك ، فإن نتائج العينات المستبدلة بـ $x = 2.0$ و $x = 1.5$ متشابهة عمليا بسبب نقاط T_{comp} القريبة إلى حد ما ، مما أدى إلى مقارنة مع $x = 3$ فقط مع $x = 1.5$ و $x = 2.5$. تم توضيح أن $T_B(x) \approx 42 \text{ K} \pm \Delta T$ مستقل عن x (بفارق بضع Kelvins) من التباين مع T لمنحنى المشتق الأول لمعامل متجه العزم المغناطيسي للأيون Dy^{3+} . تظهر انتقالات الطور الناتجة تحت تأثير الحقول المغناطيسية الشديدة 160 kOe من النوع FIPT من الطور المائل إلى الطور المحوري $\langle 111 \rangle$ في نطاق درجة الحرارة $T_{SR} + 30 \text{ K}$. مما سمح لنا بإنشاء خط انتقال طور من الدرجة الثانية بالإضافة للذي تم إنشاؤه مسبقاً لـ $x = 3$ في مخطط الطور المغناطيسي $(H_{SR}-T_{SR})$ للمستوى (H_C-T) . لاحظنا عدم التغير مع x لخط الانتقال في TPRS التلقائي الذي يحتفظ بقيمته الأولى عند $T_{SR}(x, 0 \text{ kOe}) = 14.62 \pm 0.5 \text{ K}$ ، وفي القيمة الثابتة للحقل الجزئي (158 kOe) ~) للتفاعل المتبادل حديد-ديسبروسيوم عند 0 K. تم إجراء مناقشة جديدة فيما يتعلق بوجود ارتباط معين بين TPRS لعزوم الحديد عند $T_{SR} = 14.5 \text{ K}$ و $T_{AFE} = 16-17 \text{ K}$ (antiferroélectrique) لتأثيرات magnétodiélectriques التي لوحظت في DyIG. كما نقترح وجود صلة محتملة لشذوذ Belov بدوران Dy^{3+} واختفاء الترتيب AFE فوق $T_B = 42 \text{ K}$. أخيراً ، قمنا بصياغة وصف تقريبي لـ T_B مع الأخذ في الاعتبار كلا مصادر التباين ، أي المجال البلوري وتبادل الحديد - الديسبروزيوم. النتائج المتحصل عليها تؤكد أنه بالنسبة لـ Dy^{3+} يوجد نوعين من المساهمة للعزم المغناطيسي: مساهمة قوية للدوران S بحوالي 3/2 و 3/1 المتبقية للمساهمة المدارية L.

الكلمات المفتاحية: الفريمغناطيسية ، جارنيت الديسبروزيوم مع الحديد و المستبدلة بالإيتريوم ، المغنطة ، المجالات المغناطيسية الشديدة ، تأثير فاراداي ، تأثير كوتون موتون ، الحرارة النوعية ، تأثير magnétodiélectrique .

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Tableau des symboles

Tableau des abréviations

Introduction générale et état de l'art	1
Introduction générale.....	1
État de l'art.....	3
Chapitre I. Magnétisme de base, phénomènes coopératifs (ferro-antiferro-ferri)-magnétisme, effets magnéto-optiques, (ferro-antiferro)-électricité, introduction aux matériaux magnéto-(di)-électriques et multiferroïques	7
Avant-propos.....	7
I.1. Fondements de base du magnétisme	7
I.1.1. Introduction au diamagnétisme et au paramagnétisme	7
I.1.1.1. Diamagnétisme et paramagnétisme : susceptibilité magnétique	7
I.1.1.2. Paramagnétisme des atomes libres : paramagnétisme de Langevin.....	8
I.1.1.3. Paramagnétisme des atomes libres : paramagnétisme de Langevin-Brillouin .	9
I.1.2. Manifestation du champ cristallin : généralités.....	12
I.1.3. Magnétisme des systèmes à comportements collectifs: magnétisme des systèmes spontanément ordonnés.....	14
I.1.3.1. Ferromagnétisme	14
I.1.3.1.1. Énergies d'échange, d'anisotropie et d'agitation thermique	16
I.1.3.1.2. Étude de la transition ferromagnétique-paramagnétique	16
I.1.3.1.3. Définition de la structure en domaines magnétiques	16
I.1.3.2. Antiferromagnétisme	17
I.1.3.2.1. Cas d'un échantillon monocristallin et monodomaine.....	17
I.1.3.2.2. Cas d'un échantillon polycristallin	18
I.1.3.2.3. Structure en domaines dans le cas de composés antiferromagnétiques	19
I.1.3.2.4. Mécanisme de superéchange.....	19
I.1.3.3. Ferrimagnétisme	19
I.1.3.3.1. Exemple connue de composé ferrimagnétique: la magnétite de formule Fe_3O_4	20
I.1.3.3.2. Étude de la transition de phase ferrimagnétique-paramagnétique	21

I.1.4.	Le modèle du champ moléculaire de Weiss (ou du champ moyen) dans le cas d'ions localisés : introduction à la notion de champ effectif	22
I.2.	Description des effets magnéto-optiques des premier et second ordres	24
I.2.1.	Dipôles électriques et magnétiques induits par le rayonnement dans un cristal magnétique : application aux ferrites grenat de terre rares	24
I.2.2.	Propagation du rayonnement dans le cristal : modes propres	25
I.2.2.1.	Cas de la géométrie Faraday : la rotation Faraday	25
I.2.2.2.	Cas de la géométrie de l'effet Cotton Mouton	26
I.3.	Ferroélectricité et antiferroélectricité	26
I.3.1.	Introduction aux propriétés diélectriques de la matière et polarisation	26
I.3.2.	Ferroélectricité	27
I.3.2.1.	Étude de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique.....	27
I.3.2.2.	Modèle de Landau pour la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique	27
I.3.2.3.	Modèle de Curie-Weiss pour la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique	28
I.3.2.4.	Les matériaux dits ferroélectriques.....	28
I.3.3.	Antiferroélectricité	28
I.3.4.	Autre type de transitions de phase ordre-désordre ferroélectriques ou antiferroélectriques: la transition de phase displacive	29
I.4.	Matériaux magnétoélectriques, magnétodiélectriques et multiferroïques : rappels historiques.....	29
I.4.1.	Introduction	29
I.4.2.	Les matériaux magnétoélectriques	30
I.4.3.	Intérêts pour les matériaux multiferroïques	32
I.4.4.	Les effets ME et/ou MD dans les REIGs : historique des premières évidences	35
Chapitre II.	Propriétés magnétiques des ferrites grenat de terres rares	38
II.	Propriétés magnétiques des ferrites grenat de terres rares générales	38
II.1.	Structure cristallographique : rappels	38
II.2.	Propriétés magnétiques générales.....	39
II.2.1.	Les interactions magnétiques	39
II.2.2.	Les aimantations à saturation absolue : anomalie du moment magnétique	41
II.2.3.	Structures obliques induites par un champ magnétique	43
II.2.4.	Anisotropie du champ cristallin	44
II.2.5.	Interactions d'échange isotrope et anisotrope	47

II.2.6.	Structures magnétiques non colinéaires spontanées.....	48
II.2.6.1.	Structures magnétiques cubiques du groupe d'espace $Ia\bar{3}d - (O_h^{10})$	48
II.2.6.2.	Structures magnétiques rhomboédriques du groupe d'espace $R\bar{3}c - (D_{3d}^6)$	49
II.2.7.	Réorientations de spin spontanées.....	51
II.2.7.1.	Approche macroscopique.....	51
II.2.7.2.	Approche microscopique	52
II.3.	Le point de basse température de Belov T_B	54
Chapitre III. Méthodes expérimentales		60
III.....		60
III.1.	Échantillons monocristallins: méthode de préparation, caractéristiques principales	60
III.2.	Aimantations isotherme $M(H)$ et isochamp $M(T)$	62
III.2.1.	Description des magnétomètres : bobines de mesures et production de champs magnétiques et des basses températures	62
III.2.2.	Régulation de la température et mise en œuvre des mesures de $M(H)$ et $M(T)$ entre 1.5 et 300 K.....	64
III.3.	Biréfringence magnétique circulaire (BMC) ou effet Faraday et biréfringence magnétique linéaire (BML) ou effet Cotton Mouton	64
III.4.	Chaleur spécifique	66
III.4.1.	Principe de mesure et configurations des dispositifs expérimentaux.....	66
III.4.2.	Description de la mise en œuvre de la manipulation de C_p entre 1.3 et 300 K..	67
Chapitre IV. Étude de l'anomalie de Belov et de la réorientation de spin spontanée dans DyIG et dans le système substitué par l'yttrium Y, $Dy_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$. Recherche de corrélations avec l'effet magnéto-diélectrique		70
Première partie. Cas du ferrite grenat de dysprosium $Dy_3Fe_5O_{12}$ (DyIG)		70
IV. Cas du ferrite grenat de dysprosium $Dy_3Fe_5O_{12}$ (DyIG).....		70
IV.1.	Aimantation isothermes sous champs magnétiques intermédiaires et intenses.....	70
IV.1.1.	Aimantation spontanée $M_s(T)$ et dérivée première $dM_s(T)/dT$	74
IV.1.2.	Paramètres de susceptibilité paraproces $\chi_p(T)$ et du second ordre $ b (T)$	78
IV.2.	Propriétés magnéto-optiques. Rotation Faraday et effet Cotton Mouton	80
IV.2.1.	Rotation Faraday	81
IV.2.2.	Effet Cotton Mouton ou Biréfringence magnétique linéaire (BML)	82
IV.3.	Chaleur spécifique	85
Deuxième partie. Cas des composés substitués à l'yttrium $Dy_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ ($Dy_xY_{3-x}IGs$). Étude de la TPRS à $T_{SR}(x)$ et de l'anomalie de Belov $T_B(x)$. Recherche de corrélations avec l'effet MD observé dans DyIG.....		91

IV.4. Étude de la TPRS et de l'anomalie de Belov dans les substitués $Dy_xY_{3-x}IGs$	91
IV.4.1. Composés $Dy_{2.5}Y_{0.5}IG$ et $Dy_{1.5}Y_{1.5}IG$: aimantations isothermes $M(H_{ex})$	91
IV.4.2. Composés $Dy_{2.5}Y_{0.5}IG$ et $Dy_{1.5}Y_{1.5}IG$. : aimantation spontanée $M_s(T)$ et dérivée première $\{dM_s(T)/dT\}(T)$	93
IV.4.3. Composés $Dy_{2.5}Y_{0.5}IG$ et $Dy_{1.5}Y_{1.5}IG$: susceptibilité paramagnétique $\chi_p(T)$ et paramètre du second ordre $ b (T)$	94
IV.4.4. Variation avec T de la dérivée première du module du moment de Dy^{3+} $d m /dT$	95
IV.4.5. Diagramme de phase (H_C -T) de $Dy_xY_{3-x}IGs$: expérience dite de 'l'échantillon libre' de s'orienter dans la direction du champ appliqué	96
IV.5. Corrélations entre les effets magnéto-diélectriques observés dans DyIG et la TPRS à T_{SR} et la manifestation de l'anomalie au point de Belov T_B	98
IV.5.1. Effets MD observés par Song et al.	98
IV.5.1.1. Susceptibilité magnétique $\chi_{Hex}(T)$ et constante diélectrique $\epsilon_{Hex}(T)$	98
IV.5.1.2. Aimantation $M(H_{ex})$, constante diélectrique $\epsilon(H_{ex})$ et magnétostriction $\lambda(H_{ex})$	99
IV.5.2. Effets MD observés par Rogers et al. et Kang et al.	100
IV.5.2.1. Susceptibilité magnétique $\chi_{Hex}(T)$ et constante diélectrique $\epsilon_{Hex}(T)$	100
IV.5.3. Recherche de corrélations dans DyIG entre les effets magnéto-diélectriques et les anomalies de la TPRS à T_{SR} et au point T_B	102
IV.5.3.1. Expérience de la rotation de l'échantillon de DyIG dans le plan $(\mathbf{1}\bar{1}\mathbf{0})$ à 4.2 K et dans un champ constant H_{ex} de 35 kOe : anisotropie de l'aimantation forcée $M_{for}(\alpha)$	102
IV.5.3.2. Aimantation isotherme $M(H)$ entre 1.44 K et 15 K en fonction de H interne avec $H_{max} = 70$ kOe dans le cas de la sphère libre et orientée selon $\langle 111 \rangle$	103
IV.5.4. Discussions sur les interprétations faites sur les effets MD observés dans DyIG	105
IV.5.4.1. Concernant les interprétations de Song et al.....	105
IV.5.4.2. Concernant les interprétations de Rogers et al. et de Kang et al.....	105
IV.5.4.3. Reformulation de l'expression de T_B : choix d'un modèle mixte	106
Conclusion générale	108
Références	111
Annexe	a

Liste des figures

Figure I-1. a) Variations de l'aimantation M en fonction de H ; b) Variation thermique de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ pour une substance diamagnétique	7
Figure I-1. c) Réseau de moments magnétiques μ d'une substance paramagnétique ; d) variation thermique de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$	8
Figure I-1. e) Variation de $1/\chi(T)$; f) Variation de $M(H$ faible) à T élevée = Cte.	8
Figure I-2. Fonction de Brillouin pour J donné montrant $B_J(a) \rightarrow 1$ si a donc $J \rightarrow \infty$	10
Figure I-3. Les deux situations que l'on rencontre selon les valeurs relatives de la grandeur du champ cristallin V et de celles des 2 paramètres Δ et λ des ions libres de terres rares et ceux du groupe du fer. (a) Ions du groupe du fer. (b) Ions du groupe des terres rares.....	13
Figure I-4. Réseau de spins alignés ferromagnétiquement.	15
Figure I-5. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi(T)$: (a) d'un paramagnétique vrai et d'un composé ferromagnétique ; (b) Variation thermique de l'aimantation spontanée M_s d'un composé ferromagnétique.	15
Figure I-6. Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux A et B dans un domaine antiferromagnétique.	17
Figure I-7. Comparaison des variations thermiques de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ pour un paramagnétique, un ferromagnétique et un antiferromagnétique.....	18
Figure I-8. Variation thermique de $1/\chi$ d'un composé antiferromagnétique.....	19
Figure I-9. Réseau de spins alignés ferrimagnétiquement.	20
Figure I-10. Professeur Louis Néel, Nobel de Physique en 1948.	20
Figure I-11. Schéma des arrangements de spins ferriques et ferreux de la magnétite Fe_3O_4 répartis dans les différents sites (A) et (B).	21
Figure I-12. Transition de phase ferrimagnétique-paramagnétique.	21
Figure I-13. Les six principaux types de lois d'aimantations avec variations thermiques de l'aimantation spontanée I_s et de l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi$..	22
Figure I-14. Illustration du champ d'investigation des familles de matériaux pour sélectionner des multiferroïques magnétoélectriques d'après Eerenstein et al. Les matériaux magnétoélectriques (zone rouge) doivent être à la fois polarisables électriquement et magnétiquement (mais ça n'est pas une condition suffisante). Les multiferroïques (zone bleue) sont à l'intersection des (anti)ferromagnétiques et des ferroélectriques. A l'intersection de ces deux ensembles, les multiferroïques magnétoélectriques sont ceux situés dans la zone en violet foncé	29
Figure I-15. Représentations des quatre états ferroïques primaires et des symétries brisées associées	33
Figure I-16a. Nombre de publications soumises par an avec le mot-clé « magnétoélectrique », de 1985 à 2008	33
Figure I-16b. Nombre de publications contenant le mot-clé « multiferroïque »	33
Figure II-1. a) Structure cristalline des REIGs dans la maille cubique. b) Les polyèdres de coordination associés aux trois sites cristallographiques	38
Figure II-2. Alignements des trois espèces de moments magnétiques entre 4.2 K et T_N	40

Figure II-3. Aimantation spontanée $M_s(T)$ pour des REIGs polycristallins à base de terres rares dites ‘lourdes’ (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) et Y	40
Figure II-4. Comparaison entre les aimantations à saturation calculées à $T = 0$ K selon les 02 hypothèses théoriques puis celles obtenues par mesures d’aimantation sur des échantillons polycristallins	41
Figure II-5. Diagramme de phase dans le plan $(H_{c2}-T)$ de TbIG.....	44
Figure II-6. (a) Les polyèdres de coordination associés aux trois sites cristallographique; (b) Le complexe $\{RE-O\}^{13-}$ dans REIG ; (c) Les sous réseaux inéquivalents C_j et C_j' ($j = 1, 2, 3$) dans la symétrie D_2	45
Figure II-7. Quatre types de structure magnétique du modèle en « double parapluie II » dans $\Gamma_{4g}(T_{1g})$	48
Figure II-8. Quatre types de structures magnétiques non colinéaire des sites des ions terres rares ($6e$) et ($6e'$) de A_{2g} avec $\mathbf{k} = [000]$	50
Figure II-9. Phases angulaires du type $\langle uuw \rangle$ au cours de la réorientation de spin spontanée de la phase coaxiale $\langle 111 \rangle$ à $T_{SR} = 14.5$ K dans DyIG	53
Figure II-10. Phases angulaires du type $\langle uuw \rangle$ entre $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ au cours des réorientations de spin spontanées à $T_1 = 40$ K et $T_2 = 140$ K dans $Tb_{0.37}Y_{2.63}IG$	54
Figure II-11. Variation en température de H_{ex} induit par l’interaction d’échange J_{cd} pour REIG = 1, DyIG ; 2, TbIG, 3, HoIG ; 4, ErIG.....	55
Figure II-12a. $\chi_p(T)$ calculée en (2) comparée à celle mesurée par Pauthenet (1).....	56
Figure II-13 a. Courbe théorique de la susceptibilité de magnétostriction $(\partial V_{Gd} / \partial H)_p(T)$ de GdIG ($H = H_{ex}$).....	56
Figure II-14a. Variation des points T_B expérimentaux: (●) et théoriques (o) en fonction du spin S de l’ion terre rare sauf Yb dans REIGs	57
Figure II-15a. Courbes mesurées de la susceptibilité de la magnétostriction $(d\lambda_p / dH_{ex})(T)$ pour TbIG.....	58
Figure II-15b. Variation de l’excès de C_p , C_p^{ex} entre TbIG et YIG et LuIG et des contributions calculées magnétique C_p^{Tb} et de Schottky C_p^{sch}	58
Figure II-16a. Courbes de l’aimantation spontanée $M_s(T)$ et de sa dérivée première $dM_s(T)/dT$ de $Tb_{0.37}Y_{2.63}IG$. Apparition de transitions de phase du type TPRS à T_{SR} et de Belov à T_B	58
Figure II-16b. Courbes du paraprocess $\chi_p(T)$ et du paramètre du second ordre $ b (T)$ de $Tb_{0.37}Y_{2.63}IG$. Apparition de transitions de phase du type TPRS à T_{SR} et de Belov à T_B	58
Figure III-1. Échantillons de DyIG ($\#1$) _p (à gauche) et ($\#2$) _p (à droite).....	61
Figure III-2. Magnétomètre BS2	62
Figure III-3. Effets Faraday et Cotton Mouton.....	65
Figure III-4. Schéma synoptique du polarimètre de mesure de l’effet Faraday (BMC).....	65
Figure III-5. Schéma synoptique du montage expérimental pour obtenir une modulation linéaire de la lumière en utilisant l’anisotropie de l’effet Cotton Mouton (BML).....	66
Figure IV-1a. Courbes isothermes $M(H)$ en fonction d’un champ magnétique interne H avec $H_{max} = 70$ kOe dans le cas de la sphère libre de DyIG (1.5 K $\leq T \leq 30.27$ K)	70
Figure IV-1b. Courbes isothermes $M(H)$ en fonction du champ magnétique interne H avec $H_{max} = 70$ kOe dans le cas de la sphère libre de DyIG (30.27 K $< T < 300$ K).....	71

Figure IV-2a. Courbes isothermes de M(H) en fonction du champ magnétique interne H avec $H_{\max} = 150$ kOe : cas de la sphère libre de DyIG ($4.2 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$)	71
Figure IV-2b. Courbes isothermes M(H) en fonction de H interne et $H_{\max} = 150$ kOe : cas de la sphère libre de DyIG à des températures $T > T_{\text{comp}} > T^* < 300 \text{ K}$	72
Figure IV-3a. Courbes isothermes M(H) en fonction du champ interne H avec $H_{\max} = 150$ kOe : cas de la sphère de DyIG orientée selon $\langle 111 \rangle$ ($1.44 \text{ K} < T < 25 \text{ K}$)	73
Figure IV-3b. Courbes isothermes M(H) en fonction du champ interne H avec $H_{\max} = 150$ kOe : cas de la sphère de DyIG orientée selon $\langle 111 \rangle$ ($30 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$).....	73
Figure IV-4. Courbes de $M_S(T)$ et de sa dérivée première $dM_S(T)/dT$ entre 1.5 K et 300 K déduites des mesures de la sphère libre de DyIG avec $H_{\max} = 70$ kOe	74
Figure IV-5. Courbes de $M_S(T)$ de DyIG, des sous-réseaux Dy et YIG, et de $\chi_p(T)$ et ce, jusqu' à $T > T_N$	75
Figure IV-6a. Courbes de $M_S(T)$ et de sa dérivée première $dM_S(T)/dT$ entre 4.2 K et 300 K déduites des mesures de la sphère libre de DyIG avec $H_{\max} = 160$ kOe	76
Figure IV-6b. Courbes de $M_S(T)$ et de sa dérivée première $dM_S(T)/dT$ entre 1.44 K et 300 K déduites des mesures de la sphère libre de DyIG avec $H_{\max} = 150$ kOe.....	76
Figure IV-7. Courbes de $M_S(T)$ à saturation $M_{\text{sat}}(T)$ et initiale $M_0(T)$ et des dérivées premières $dM_S(T)/dT$ entre 1.44 et 300 K avec $H // \langle 111 \rangle$ et $H_{\max} = 150$ kOe.	77
Figure IV- 8a. $\chi_p(T)$ et $ b (T)$: sphère libre de DyIG et $H_{\max} = 70$ kOe.....	78
Figure IV-8b. $\chi_p(T)$ et $ b (T)$: sphère libre de DyIG avec $H_{\max} = 150$ kOe.....	79
Figure IV-9. $\chi_p(T)$ et de $ b (T)$: cas de la sphère de DyIG avec $H // \langle 111 \rangle$ et $H_{\max} = 150$ kOe. Comparaison avec la susceptibilité initiale $\chi_0(T)$ mesurée sur un film mince avec $H_{\text{ex}} = 26$ kOe	79
Figure IV-10. Variations en température de la valeur absolue de la susceptibilité de la Rotation Faraday $ \{d\Phi^{\text{FR}}(H_{\text{ex}})/dH_{\text{ex}}\}(T) $ et de la dérivée première de la Rotation Faraday spontanée $d\Phi_S^{\text{FR}}(T)/dT$ pour le ferrite DyIG et pour l'ion Dy^{3+} . Les résultats obtenus en champs magnétiques pulsés et intenses (Valiev et al.) sont reportés à titre de comparaison..	81
Figure IV-11. Variations en température de la BML spontanée $\Theta_S^{\text{CM}}(H_{\text{ex}} = 0, T)$ et de sa dérivée première $d\Theta_S^{\text{CM}}(H_{\text{ex}}=0, T)/dT$	83
Figure IV-12. Variations en température de la susceptibilité ou paraproces de la BML $\{d\Theta^{\text{CM}}(H_{\text{ex}})/dH_{\text{ex}}\}(T)$ et du paramètre du second ordre $ b (T)$	83
Figure IV-13. Variations avec T de la BML spontanée $\Theta_S^{\text{CM}}(\text{DyIG})$ de DyIG en fonction du carré de son aimantation spontanée $[M_S(\text{DyIG})]^2$, soit $\{[M_0(\text{DyIG})]^2$ et $[M_{\text{sat}}(\text{DyIG})]^2\}$ et de la BML spontanée des ions Dy^{3+} $\Theta_S^{\text{CM}}(\text{Dy}^{3+})$ en fonction du carré de l'aimantation spontanée correspondante $[M_S(\text{Dy}^{3+})]^2$, soit $\{[M_0(\text{Dy}^{3+})]^2$ et $[M_{\text{sat}}(\text{Dy}^{3+})]^2\}$	84
Figure IV-14a. Courbe de $C_p(T)$ de DyIG monocristallin entre 1.3 et 300 K . Comparaison avec $C_p(T)$ DyIG polycristallins et monocristallins et YIG polycristallin.	85
Figure IV-14b. $C_p(T)$ de DyIG monocristallin mesurée entre 1.3 et 80 K et confirmation de l'anomalie à $T_{\text{SR}} = 15 \text{ K}$. Comparaison avec $C_p(T)$ DyIG polycristallins, et monocristallins et YIG polycristallin.....	85
Figure IV-15. Variation avec T de $C_p(\text{DyIG})/C_p(\text{YIG})$ et de sa courbe lissée. Mise en évidence des anomalies à proximité de $T_B = 42 \text{ K}$ et $T_{\text{SR}} = 15 \text{ K}$	86
Figure IV-16. Variations en température de la courbe de l'excès de chaleur spécifique C_p^{ex} et de sa courbe lissée déduites à partir des données expérimentales de $C_p(\text{DyIG})$ et $C_p(\text{YIG})$. ..	87

Figure IV-17.a. Variation avec T de l'effet ΔT_{ad} (donc de ΔT_{Dy}) de DyIG calculé pour une variation du champ magnétique extérieur de 0 à 1.6 Teslas. Les cercles vides représentent les données expérimentales (Belov et al.) et la courbe pleine, celle de la courbe théorique. La flèche indique l'emplacement de la température T_0 d'inversion de l'effet MCE (Rank et al.).	89
Figure IV-17.b. Dépendance en température de l'entropie $-\Delta S$ de DyIG calculée pour une variation du champ magnétique extérieure de 0 à 1.6 Teslas.....	89
Figure IV-18a, b. Évolution des maximums de $-\Delta S$ de DyIG pour différentes valeurs de H_{ex} entre 0.5 et 5.0 Teslas dans les domaines de températures 10-390 K et 200-390 K.....	89
Figure IV-18c. Comparaison de la variation des valeurs des maximums de $-\Delta S$ en fonction du champ extérieur H_{ex} (noté H) extérieur de 0.5 à 5.0 Teslas entre DyIG et GdIG.....	90
Figure IV-19. Courbes $M_S(x)$ et $T_{comp}(x)$ avec x entre $x_{cr} = 0.60$ et 3	91
Figure IV-20a. Dy _{2.5} Y _{0.5} IG. Aimantation isotherme $M(H_{ex})$ mesurée entre 2 et 300 K avec un échantillon libre de s'orienter dans la direction du champ magnétique H_{ex} de 160 kOe. ...	92
Figure IV-20b. Dy _{1.5} Y _{1.5} IG. Aimantation isotherme $M(H_{ex})$ mesurée entre 2 et 300 K avec un échantillon libre de s'orienter dans la direction du champ magnétique H_{ex} de 160 kOe.	92
Figure IV-21a. Dy _{2.5} Y _{0.5} IG. Dépendances avec T de $M_S(T)$ et de la dérivée première $dM_S(T)/dT$ déduites dans le cas de l'échantillon libre de s'orienter avec $H_{ex}^{max} = 160$ kOe. ...	93
Figure IV-21b. Dy _{1.5} Y _{1.5} IG. Dépendances avec T de $M_S(T)$ et de la dérivée première $dM_S(T)/dT$ déduites dans le cas de l'échantillon libre de s'orienter avec $H_{ex}^{max} = 160$ kOe. ...	94
Figure IV-22a. Dy _{2.5} Y _{0.5} IG. Dépendances avec T de $\chi_p(T)$ et $ b (T)$ déduites dans le cas de l'échantillon libre de s'orienter avec $H_{ex}^{max} = 160$ kOe.	94
Figure IV-22b. Dy _{1.5} Y _{1.5} IG. Dépendances avec T de $\chi_p(T)$ et $ b (T)$ déduites dans le cas de l'échantillon libre de s'orienter avec $H_{ex}^{max} = 160$ kOe.....	95
Figure IV-23. Variation avec T de la dérivée $d m /dT$ du module du vecteur moment magnétique m de Dy ³⁺ en μ_B / ion Dy ³⁺ K pour x = 3.0, 2.5, et 1.5 dans le cas « Ech. Libre ».	95
Figure IV-24a. Dy _{1.5} Y _{1.5} IG. M_T et dM_T/dH vs H appliqué dans le cas 'Ech. Libre' à 2.4, 22.5, et 25 K	96
Figure IV-24b. Dy _{2.0} Y _{1.0} IG. M_T et dM_T/dH vs H appliqué dans le cas 'Ech. Libre' à 2, 20, et 25 K	96
Figure IV-24c. Dy _{2.5} Y _{0.5} IG. M_T et dM_T/dH vs H appliqué dans le cas 'Ech. Libre' à 2, 20, et 25 K	96
Figure IV- 25a. Dy _{1.5} Y _{1.5} IG. M_H vs T dans le cas de 'Ech. Libre' à des valeurs de H appliqué entre 0.5 et 10 T.....	96
Figure IV-25b. Dy _{2.0} Y _{1.0} IG. M_H vs T dans le cas 'Ech. Libre' à des valeurs de H appliqué entre 0.5 et 9 T.....	97
Figure IV-25c. Dy _{2.5} Y _{0.5} IG. M_H et dM_H/dT vs T dans le cas 'Ech. Libre' à des valeurs de H appliqué de 0.5, 1, 2, et 4.5 T	97
Figure IV-26. Diagramme de phase ($H_{SR}-T_{SR}$) pour Dy _x Y _{3-x} IGs.....	97
Figure IV-27. a) Variations thermiques de la susceptibilité magnétique $\chi_{Hex}(T)$ dans la gamme de température (5-300 K) avec $H_{ex} = 1$ kOe appliqué selon la direction [111] 'supposée facile' lors d'un refroidissement sous champ FC (courbe en rouge) après un refroidissement en champ nul ZFC (courbe en noire) ; b) Variations thermiques de la constante diélectrique $\epsilon_{Hex}(T)$ mesurée avec $\mathbf{E}//[111]$ et $\mathbf{H}_{ex}//[111]$ à $H_{ex} = 0, 10, \text{ et } 30$ kOe ; c) $\epsilon_{Hex}(T)$ mesurée avec $\mathbf{E}//[1\bar{1}0]$ sous 10 kHz et $\mathbf{H}_{ex}//[111]$ en champ nul et 10 kOe. Le rapport $\Delta\epsilon/\epsilon = [\epsilon(H_{ex} = 10$	

kOe) – $\varepsilon(H_{\text{ex}} = 0 \text{ kOe})/\varepsilon(H_{\text{ex}} = 0 \text{ kOe})$ caractérise la dépendance en température de l'effet magnetodiélectrique de DyIG	98
Figure IV-28. Variations des grandeurs magnétique, diélectrique et de magnétostriction de DyIG en fonction de $\mathbf{H}_{\text{ex}}//[111]$ avec $H_{\text{ex}} = 30 \text{ kOe}$ entre 8 K et 100 K de : a) l'aimantation $M(H_{\text{ex}})$ en $\mu_B/1 \text{ f.u.}$; b) la constante diélectrique $\varepsilon_{[111]}$ vs H_{ex} mesurée avec $\mathbf{E}//[111]$ sous 100 kHz; c) la constante diélectrique $\varepsilon_{[1\bar{1}0]}$ vs H_{ex} mesurée avec $\mathbf{E}//[1\bar{1}0]$ sous 10 kHz ; d) la constante de magnétostriction $\lambda_{[111]}$ vs H_{ex} mesurée avec $\Delta\mathbf{l}//[111]$; e) la constante de magnétostriction $\lambda_{[1\bar{1}0]}$ vs H_{ex} mesurée avec $\Delta\mathbf{l}//[1\bar{1}0]$; f) la constante de magnétostriction $\lambda_{[11\bar{2}]}$ vs H_{ex} mesurée avec $\Delta\mathbf{l}$ parallèle à la direction hexagonale $[11\bar{2}]$	100
Figure IV-29. a) Susceptibilité magnétique $\chi_{H_{\text{ex}}}(T) = M(T)/H_{\text{ex}}$ ($H_{\text{ex}} = 1 \text{ kOe}$) (courbe en rouge) et de sa dérivée $d\chi_{H_{\text{ex}}}(T)/dT$ (courbe en bleu) de 5 à 300 K) avec $\mathbf{H}_{\text{ex}}//[011]$; b) Variation avec T de la constante diélectrique $\varepsilon_{H_{\text{ex}}=0 \text{ kOe}}(T)$ (courbe en rouge) et $\varepsilon_{H_{\text{ex}}=10 \text{ kOe}}(T)$ (courbe en bleu). Les points noirs reliés par des pointillés sont associés à des modes (phonons) optiques ($10^5/\Omega^2(T)$) et traduisent le pic due à l'effet magnetodiélectrique; c) Variation de $\varepsilon_{T=5\text{K}}(H_{\text{ex}})$ en fonction de H_{ex} ($H_{\text{ex}} = 10 \text{ kOe}$) à $T = 5 \text{ K}$. Toutes les mesures ont été faites avec un champ électrique $\mathbf{E}//[10 0]$ et $\mathbf{H}_{\text{ex}}//[011]$	101
Figure IV-30. Rotation à 4.2 K de l'aimantation forcée $M_{\text{for}}(\alpha)$ en fonction de l'angle α dans un champ magnétique externe appliqué $H_{\text{ex}} = 35 \text{ kOe}$ orienté selon $\langle 1\bar{1}0 \rangle$	102
Figure IV-31a. $M(H)$ vs $H // \langle 111 \rangle$ et selon la sphère libre de DyIG à 1.44 K	104
Figure IV-31b. $M(H)$ vs $H // \langle 111 \rangle$ et selon la sphère libre de DyIG à 4.99 K	104
Figure IV-31c. $M(H)$ vs $H // \langle 111 \rangle$ et selon la sphère libre de DyIG à 10 K	104
Figure IV-31d. $M(H)$ vs $H // \langle 111 \rangle$ et selon la sphère libre de DyIG à 15 K	104
Figure IV-32a. Variations de $\Delta M(T)$ deduits de la 'sphère libre' et $\langle 111 \rangle$ entre 1.44 à 60 K	104
Figure IV-32b. Variation de l'écart $\Delta\chi_p(T)$ déduit de la 'sphère libre' et $\langle 111 \rangle$ entre 1.44 à 60 K	104

Liste des tableaux

Tableau I-1. Quelques principales caractéristiques de quatre ions libres de terres rares..... 11

Tableau I-2. Quelques principales caractéristiques de six ions libres du groupe du fer. 11

Tableau II-1. Comparaison entre les aimantations à saturation calculées à $T = 0$ K selon les 02 hypothèses théoriques puis celles obtenues par mesures d'aimantation sur des échantillons polycristallins⁽¹⁾ [PAU-1958] et monocristallins⁽²⁾ [GEL-1965]. Les températures d'ordre T_N et de compensation T_{comp} , mesurées par Pauthenet sont aussi reportées [PAU-1958] ainsi que les valeurs de la température Θ_b , dite « température de blocage ». Les températures de Néel T_N mesurées par Belov et al.⁽³⁾ [BEL-1967] ont aussi été reportées avec celles du « point de basse température » T_B dont les valeurs ont été déduites par Belov et Sokolov⁽⁴⁾ [BEL-1966], Belov [BEL-1996]. Pour YbIG, $T_{comp} = 7.85$ K* [FILL-1974] et 7-8 K** [LAH-1998a], bien que les valeurs des points Θ_b et T_B n'ont pas fait l'objet de travaux de validation..... 41

Tableau II-2. Exemples de paramètres V_{lm} évalués dans DyGaG et dans des gallates et aluminates d'yttrium dilués à l'ion Dy^{3+} , (Dy)YGaG et (Dy)YAlG, respectivement. 46

Tableau II-3. Exemple de paramètres de champ cristallin $B_{k,q}$ dans le gallate DyGaG. 47

Tableau III-1. Caractéristiques principales des échantillons monocristallins. 61

Tableau III-2. Caractéristiques principales des quatre magnétomètres à extraction à bobines supraconductrices et de Bitter. 63

Tableau des symboles

T_B	température de Belov	T_{SR}	température de réorientation de spin
T_{comp}	température de compensation	T_N	température de Néel
x_{cr}	concentration critique	$\mathbf{M},$ M	vecteur aimantation macroscopique
H_C	champ critique	H_{ex}	champ magnétique extérieur
\mathbf{m}, μ	moment magnétique	T_N	température de Néel
M_s	aimantation spontanée	\mathbf{B}	induction magnétique
μ_0	permittivité du vide	\mathbf{H}	vecteur champ magnétique total
\mathbf{H}_D	vecteur champ démagnétisant	$\tilde{\mathbf{D}}$	tenseur du champ démagnétisant
χ_V	susceptibilité par unité de volume	M	moment magnétique de l'échantillon
\mathbf{H}_{mol}	champ moléculaire	q	charge élémentaire de l'électron
p^{exp}	nombre effectif de magnéton de Bohr expérimental	p^{cal}	magnéton de Bohr calculé
X_0, χ_p	susceptibilité magnétique initiale et du type paraproces	μ_a	perméabilité magnétique absolue
μ_r	perméabilité magnétique relative	M_0	aimantation à saturation absolue
k_B	constante de Boltzmann	\mathbf{L}	moment cinétique orbitale
μ_{eff}^{cal}	moment magnétique effectif	θ_a	point de Curie asymptotique (Néel)
I_s	aimantation spontanée (Néel)	q	charge élémentaire de l'électron
δ	distance entre les centres de charges	θ_b	température de blocage
G	groupe d'espace	Ω	système rotatif
C	Constante de Curie	\mathbf{S}	moment cinétique de spin
μ_B	magnéton de Bohr	g_0	rapport gyromagnétique de l'électron
H_{SO}	couplage spin-orbite	\mathbf{J}	moment cinétique total
g_J	facteur de Landé	g_0	rapport gyromagnétique de l'électron
$B_J(a)$	fonction de Brillouin	p_J	nombre effectif de magnétons de Bohr théorique
G	énergie libre	λ	constante de couplage spin-orbite.
V	potentiel cristallin	Δ	distance en énergie entre 2 termes consécutifs.
N	constante d'Avogadro	$H_{éch}$	champ d'échange
ω	coefficient du champ moléculaire	$J_{éch}$	intégrale d'échange
\mathbf{H}_{eff}	champ effectif	θ_p	températures de Curie paramagnétique
$\overline{\varepsilon}_{ij}$	tenseur de permittivité d'un cristal.	$\overline{\mu}_{ij}$	tenseur de perméabilité d'un cristal
\mathbf{q}	vecteur d'onde du rayonnement lumineux incident	$\mathbf{p}(\mathbf{q})$	vecteur dipôle électrique
$\mu(\mathbf{q})$	vecteur dipôle magnétique	Φ^{FR}	rotation Faraday
$A_e, D_e,$ C_e	coefficients MO « électriques »	Θ^{CM}	effet Couton Mouton

$A_m, D_m,$ C_m	coefficients MO « magnétiques »	H	hamiltonien
P	Vecteur polarisation	\overline{X}_{ij}	tenseur de susceptibilité électrique
ϵ_0	permittivité du vide	ϵ_r	permittivité diélectrique relative
E	champ électrique	P_{sp}	polarisation spontanée
p	moment dipolaire électrique	H_{co}	champ coercitif
K_1, K_2 et K_3	constantes d'anisotropie	ϵ	constante diélectrique
$ b (T)$	paramètre du terme quadratique bH^2 du développement en fonction de H	D	coefficient de champ démagnétisant
I_d	courant détecté	θ_D	températures de Debye
M_{Sat}	aimantation à saturation	λ	Magnétostriction
ΔS	Entropie	P	pression
O_h	groupe ponctuel cubique	E_a	densité d'énergie libre
k	vecteur d'onde des neutrons incidents	Γ	représentation irréductible
Γ_2	constante magnéto-optique du second ordre	T_C	Température de Curie

Tableau des abréviations

DyIG	Dysprosium iron garnet
YIG	Yttrium iron garnet
TbIG	Terbium iron garnet
YAG	Yttrium aluminium garnet
REIG	rare earth iron garnet
TbGaG	Terbium gadolinium garnet
DFT	densité fonctionnelle
PMA	anisotropie magnétique perpendiculaire
SOT	spin-orbite torque
CNRS	Centre nationale de recherche scientifique
RMN	résonance magnétique nucléaire
TPRS	transitions de phase de réorientation de spin
AFE	antiferroélectrique
CC	champ cristallin
BML	biréfringence magnétique linéaire
BMC	biréfringence magnétique circulaire
FR	rotation Faraday
CM	effet Cotton Mouton
PFM	Piezoresponse Force Microscopy
MFM	Magnetic Force Microscopy
MCE	effet magnéto-calorique
MD	Dzyaloshinskii-Moriya
FIPT	field induced phase transition

Introduction générale et état de l'art

Introduction générale

Depuis leurs découvertes à Grenoble par Bertaut et Forrat [BER-1956a,b] et indépendamment à Murray Hill par Geller et Gilleo [GEL-1957a,b], les ferrites grenat de terres rares, de formule $RE_3Fe_5O_{12}$ (ou REIGs, Rare earth iron garnets) avec RE un ion terre rare ou l'yttrium, ont constitué une série de matériaux de choix principalement pour l'étude d'un grand nombre de propriétés fondamentales magnétiques et magnéto-optiques généralement interprétées dans le cadre de la théorie du **ferrimagnétisme de Néel** [NÉE-1948], mais aussi en raison de leur fort potentiel dans de nombreux domaines d'applications. Il n'est pas exagéré de dire que, sans les grenats d'une manière générale, certaines applications en hyperfréquences n'auraient pas été possibles. Le développement des mémoires à bulles magnétiques à base de grenats magnétiques a constitué une autre application dans le domaine de l'informatique en mobilisant les énergies de la communauté scientifique durant la décennie 1970-1980. Pour répondre aux nouvelles exigences technologiques, les matériaux magnéto-optiques à structure grenat qui sont à la base des composants à cristaux magnéto-photoniques, se sont révélés très intéressants ces dernières années du point de vue de leurs applications dans le domaine des télécommunications. Ces recherches des propriétés magnéto-optiques sont menées aussi bien expérimentalement par l'élaboration de ces matériaux par des méthodes très avancées qu'au moyen de la simulation numériques de cristaux magnéto-photoniques à base de TbGaG, BIG, Bi:YIG et Ce:YIG, YIG, [OTM-2015], [DEG-2017], [SAK-2019, 2020]. Il en est de même des propriétés magnétiques de quelques REIGs qui font également l'objet récemment de calculs de simulation de la densité fonctionnelle (DFT) qui sont effectués via l'utilisation du package de simulation ab initio (VASP) [NAKAM-2017], [BAY-2020] qui reposent sur les méthodes des premiers principes.

Les REIGs en couches minces sont actuellement à la base de recherches sur l'anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA) car ils sont très avantageux pour l'étude des effets 'spin-orbite torque' (SOT), des textures magnétiques chirales telles que les 'skyrmions' et pour le stockage d'informations à haute densité basé sur les parois de domaines magnétiques. Un bel exemple d'investigation a été reporté par Bauer et al. [BAU-2019] qui ont étudié les propriétés structurales et magnétiques du DyIG polycristallin qui a nécessité une croissance sur Si en raison de l'exigence des appareils électroniques conventionnels avec celles du DyIG monocristallin sur des substrats à base de grenat. Ils conclurent que la PMA provient de l'anisotropie magnétoélastique et est obtenu en contrôlant l'état de déformation du film et DyIG peut constituer comme une plate-forme prometteuse pour les dispositifs spintroniques intégrés au Si, sous certaines conditions de températures de recuit. Ils ont même suggéré que les composés substitués à l'yttrium $Dy_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ (Dy_xY_{3-x} IGs) peuvent permettre une optimisation supplémentaire en tirant parti des avantages de la forte magnétostriction du composé pur DyIG et du faible facteur d'amortissement de Gilbert de YIG. Un autre aspect lié aux composés ferrimagnétiques du type N selon la notation de Néel [NÉE-1948], en général comme les REIGs, a fait l'objet de beaucoup d'attention tout récemment en raison de son orientation à la fois fondamentale et appliquée. C'est une caractéristique clé du domaine de la spintronique, où l'attention est focalisée sur la réponse magnétique à grande vitesse à la température de compensation T_J du moment cinétique résultant et où les moments cinétiques \mathbf{J}_A et \mathbf{J}_B dans l'hypothèse de 2 sous-réseaux (A) et (B) d'un ferrimagnétique s'annulent mutuellement. Au point T_J , ces composés ayant également une température de compensation magnétique T_{comp} , à laquelle aimantation disparaît même dans l'état ferrimagnétique ordonné, peuvent être considérés comme des

antiferromagnétiques, même s'ils ont une aimantation spontanée M_s . La dynamique magnétique à T_J est également antiferromagnétique et beaucoup plus rapide que dans les ferromagnétiques. Le système mixte $Dy_xHo_{3-x}Fe_5O_{12}$ avec $x = 1.5$ a été choisi pour des investigations à la fois théoriques et expérimentales par la détermination de $T_J \sim 293$ K qui ne peut pas se déduire par des mesures d'aimantation conventionnelles mais par la détection de l'effet Barnett [IMA-2019].

Cependant, il existe d'autre part pour les composés ferrimagnétiques en général et plus particulièrement les REIGs ou les substitués à l'yttrium Y de formule $RE_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ (ou $R_xY_{3-x}IGs$), une problématique fondamentale qui fut longtemps ignorée par la communauté scientifique. Il s'agit de la prédiction faite dès le début dès les années 60 par Belov [BEL-1962] puis par Belov et Nikitin [BEL-1965a], deux chercheurs de l'université d'état de Moscou, se rapportant à l'existence en dessous de la température de Néel T_N (≈ 560 K quelque soit la terre rare RE) d'un point nouveau dit '**de basse température**' notée T_B qui fait l'objet de cette thèse de doctorat. Les travaux de recherche contenus dans le mémoire ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration avec des chercheurs de différents laboratoires de recherche internationaux en Chine, (Département of Physics, College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, ; Department of Physics and Electronics, School of Mathematics and Physics, Beijing University of Chemical Technology et State Key Laboratory of Chemical Engineering, Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering Resource, Pékin); en Georgie (Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Tbilisi). De plus, nous avons bénéficié de la disponibilité des mesures magnétiques brutes non dépouillées obtenues sur différentes périodes dans le cadre d'un accord CNRS-DRS puis d'un accord programme CMEP avec l'Université Joseph Fourier, France, Grenoble. Elles ont été réalisées au sein de l'Institut Néel et du LNCMI-G de Grenoble par mon encadreur Professeur Lahoubi et elles m'ont été d'un atout considérable pour l'avancement de mes travaux de recherche qui ont été couronnés par ailleurs par au-moins quatre publications internationales et de quatre communications internationales et une nationale (voir annexe).

Outre la présentation de cette introduction générale dans laquelle la problématique qui s'est construite pour la conduite de sa thèse est posée, le plan du mémoire est structuré autour de quatre chapitres assez denses et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à une revue de rappels théoriques sur lequel est basé ce travail : fondements de base du magnétisme, phénomènes coopératifs (ferro-antiferro-ferri)-magnétisme, effets magnéto-optiques, (ferro-antiferro)-électricité, introduction aux matériaux magnéto-(di)-électriques et multiferroïques.

Le second chapitre du mémoire constitue une bibliographie approfondie des propriétés magnétiques des ferrites grenat de terres rares après un bref rappel sur le plan de la structure cristallographique.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des échantillons monocristallins et des dispositifs expérimentaux utilisés.

Le quatrième chapitre comporte l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par différentes méthodes et leur analyse ainsi que leurs comparaisons avec ceux obtenus antérieurement. Dans une première partie, elle élargit le champ des investigations au composé $DyIG$ d'abord, par la mise en œuvre de nouvelles mesures expérimentales (mesures magnétiques sous champs magnétiques intenses, des effets magnéto-optiques et de la chaleur spécifique. Elle tente d'apporter des preuves expérimentales nouvelles de l'existence du point de Belov T_B au environ de 42 K et la confirmation de la TPRS à $T_{SR} = 14.5$ K. La seconde partie de la thèse est consacrée à l'étude par mesures d'aimantations de quelques composés substitués $Dy_xY_{3-x}IGs$ en faisant varier la concentration x de 3 à 1.5 supérieure à la concentration critique $x_{cr} = 0.60$ pour laquelle M_s est nul à $T_{comp} = 0$ K. Il s'agit d'analyser

l'effet de la substitution de l'ion magnétique Dy^{3+} par l'ion non magnétique yttrium Y^{3+} et si un champ magnétique intense avait de l'influence sur la valeur du point de Belov $T_B(x)$ et sur la TPRS dont on savait que la température de transition associée (~ 13.5 K) était pratiquement indépendante de la concentration x . Compte tenu de la complexité du sujet et des divers degrés d'approximation possible pour l'étude de tels systèmes magnétiques, la somme impressionnante de résultats expérimentaux devait être résumée par un petit nombre de paramètres phénoménologiques, et ce, grâce à l'utilisation judicieuse des théories de champ moyen en prenant soin de rester dans leur limites de validité. Une telle démarche qui a consisté à camper dans un cadre général dans lequel s'inscrivent des études ultérieures plus orientées alors vers la détermination de paramètres microscopiques de ce système ferrimagnétique qui échappe encore aujourd'hui à une analyse quantitative, montre néanmoins son utilité.

Enfin, une conclusion générale est consacrée à la synthèse des résultats expérimentaux et de leurs analyses et à la présentation de quelques perspectives que suggère cette étude, en particulier la poursuite de ces travaux par des calculs théoriques dans le cadre de notre collaboration internationale.

État de l'art

C'est dans les variations avec la température de quelques grandeurs physiques de GdIG, (RE = Gd, une terre rare dans un état de spin) que fut découvert expérimentalement par Ped'ko [PED-1962] la possibilité de l'existence d'un point de 'basse température' vers 100 K, une température inférieure à la température de compensation magnétique pour laquelle l'aimantation spontanée $M_S(T)$ s'annule, $T_{comp} = 290$ K [PAU-1958], 286 K [GEL-1965], qui est elle même inférieure à la température de Néel $T_N = 564$ K [PAU-1958], 556 K [BEL-1967]. En effet, des maxima apparaissent vers 100 K dans les courbes de la perméabilité magnétique absolue dans un faible champ de 1.75 Oe et de la susceptibilité magnétique due au 'paraprocess' selon la terminologie russe, mesurée entre 1 et 3 kOe et dans le domaine de température 80-300 K, alors que des minima sont présents dans les courbes du champ coercitif et dans la résonance d'absorption. Il s'est avéré par la suite que le point T_B pouvait exister dans certains REIGs avec RE une terre rare lourde autre que Gd, avec RE = Gd, Dy, Tb, Ho, Er, à l'exception d'Yb. Les anomalies ont été observées expérimentalement [BEL-1966] dans les variations avec la température de la susceptibilité magnétique et de la magnetostriction due au 'paraprocess' et ont permis d'estimer les valeurs de T_B . Des observations similaires ont été rapportés pour quelques composés intermétalliques du type RE-Fe(Co), ou encore les ferrites spinelle diluées par des cations Li, Cr, V, et Al, et le composé Mn_5Ge_2 par exemple. Dans ces composés ferrimagnétiques, les courbes $M_S(T)$ sont du type N selon la notation de Néel [NÉE-1948] et leurs évolutions ont été considérées par Belov [BEL-1962] comme 'anormale' par rapport à celles des composés ferromagnétiques. Des calculs ont été effectués dans le cadre de l'approximation du champ moléculaire et de la thermodynamique statistique de Maxwell-Boltzmann par Belov et Nikitin [BEL-1965a]. Ces auteurs ont introduits les notions de 'sous réseau faible' pour les terres rares et de 'sous réseau fort' pour les ions fers. Ce n'est que dans un article de revue accessible en anglais et publié bien plus tard [BEL-1996], que Belov entrevoit la nécessité de republier les valeurs estimées de T_B qui seront comparées à celles calculées. Face à la nécessité grandissante de l'intérêt porté de nouveau aux matériaux ferrimagnétiques, il élargit sa prédiction à d'autres composés pour lesquels $M_S(T)$ serait du type M ou P (sans T_{comp}) avec des exemples expérimentaux précis comme les intermétalliques RE_2Co_{17} ou encore par exemple les REIGs à base de Tb substitués à l'ion non magnétique yttrium: $Tb_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ (ou $Tb_xY_{3-x}IGs$) pour lesquels il avait émis l'hypothèse que T_B devait exister. Enfin, il utilisera le concept d'anisotropie d'échange unidirectionnelle pour tenter d'interpréter certains effets inexplicés

observés dans certains ferrites disposant d'un 'sous réseau faible' [BEL-1999]. Cependant, très peu d'études expérimentales sont venues confirmer ou infirmer l'existence de phénomènes physiques spécifiques au point T_B . Selon Belov, le passage au point T_B serait équivalent à une **transition de phase 'incomplète'** du type '**ordre-désordre**'. L'approche expérimentale pour la mise en évidence de points T_B dans les ferrites grenats purs REIGs ou dans les substitués R_xY_{3-x} IGs mais aussi la tentative d'améliorer sa formulation théorique dont la mesure qu'elle a été émise d'une façon approchée par Belov et Nikitin [BEL-1965a], n'avaient pas reçu un réel enthousiasme au sein de la communauté scientifique. Seuls quelques articles ici et là ont été publiés par exemples par des chercheurs Russes et Géorgiens [TSA-1990], [MIR-1993], [VARA-1997], pour la plupart rédigés en russe et donc par nature non disponibles, ont pu nous parvenir qu'à travers des prises de contact entamées avec ces auteurs par Lahoubi dès 2012. C'est à partir de calculs de l'effet magnétocalorique dans DyIG ayant $T_{comp} = 217$ K que Rank et al. [RAN-2009] ont pu prédire théoriquement l'anomalie de l'effet ΔT représentée par un maximum à 35 K associé au point T_B , valeur légèrement inférieure à celle estimée et prédite (42 K) par Belov [BEL-1996]. Sur un échantillon monocristallin de GdIG avec $T_{comp} = 290$ K, Goulon et al. conclurent à partir spectres de résonance magnétique détectée aux rayons X [GOU-2012] que $T_B = 69$ K représente bien une « **température d'ordre des spins de Gd^{3+}** » proche de celle déduite par Belov $T_B \sim 67$ K [BEL-1996].

C'est l'expansion continue de la recherche sur les propriétés physiques des cristaux ordonnés magnétiquement qui a conduit à la nécessité d'explorer un large spectre de phénomènes liés plus particulièrement au ferrimagnétisme des REIGs. Ainsi l'intérêt grandissant qui est apparu ces quinze dernières années concernent plus généralement les matériaux dont les propriétés magnétiques et électriques sont couplées : le couplage existant entre ces deux propriétés étant le **couplage magnétoélectrique**. Un nouveau regain d'intérêt s'est rapidement manifesté par l'intensification des travaux de recherches sur les effets **magnétoélectriques**. Elle entre dans le cadre d'un grand nombre d'études menées actuellement sur des **matériaux dits 'multifonctionnels'** dans lesquels plusieurs propriétés peuvent être potentiellement exploitées. La recherche de **l'effet magnétoélectrique** dans les REIGs ayant été entreprise brièvement dès les années 60, est repartie dès la publication de Hur et al. [HUR-2005], et ce, grâce aux moyens d'investigations assez poussés dont les chercheurs disposent aujourd'hui. Il s'agit des effets intéressants de nature '**magnétodiélectrique**' observés sur des monocristaux de TbIG mais également sur d'autres REIGs et émanant de groupes de chercheurs de différents laboratoires: DyIG, Rogers et al. [ROG-2011], Song et al. [SON-2011], Kang et al. [KAN-2012] ; HoIG, Selvi et al. [SEL-2017] ; ErIG, Maignan et al. [MAI-2013].

Dans le cadre d'une collaboration internationale [VARA-2012], Lahoubi et ses collaborateurs ont poursuivi des investigations sur TbIG pur et sur quelques substitués à l'yttrium Tb_xY_{3-x} IGs, des composés qui avaient le mérite d'avoir fait l'objet de travaux antérieurs assez conséquents. Les premiers résultats obtenus à partir de techniques expérimentales autres que celles déjà mises en œuvre par Belov, ont été publiés récemment [LAH-2017, 2018, 2020a, b, 2021]. Elles ont confirmé l'existence de ce point T_B dont la valeur serait approximativement indépendante de la concentration x et égale à celle estimée pour le composé pur TbIG avec $T_B \approx 58$ K [BEL-1966, 1996]. Ce travail de recherche a aussi contribué à l'amélioration de la compréhension de la problématique des corrélations entre les propriétés diélectriques et magnétiques en relation aux effets '**magnétodiélectrique**' révélés sur le composé pur TbIG [HUR-2005] par la mise en évidence de manifestations de phénomènes liés point T_B^{TbIG} .

Le travail de thèse qui est présenté dans ce mémoire consiste dans une première partie en une contribution à l'étude de l'anomalie pouvant apparaître dans les variations en

température de quelques grandeurs physiques pertinentes de DyIG, comme la susceptibilité magnétique due au ‘paraprocess’, le paramètre dM_s/dT qui n’est rien d’autre que la grandeur thermodynamique $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)$ qui intervient dans l’expression par exemple de la contribution de l’effet magnétocalorique ΔT , etc...., au point T_B estimé à 42 K [BEL-1966, 1996].

L’orientation de ces travaux de recherches devait tenir compte des travaux effectués antérieurement concernant à la fois l’existence d’une structure magnétique non colinéaire des moments Dy à basse température mais également de la transition de phase de réorientation spin spontanée (TPRS) du premier ordre observée vers 15 K. C’est Tchéou du groupe de Bertaut, Tchéou et al. [TCH-1970, 1972] et Pickart et al. [PIC-1970] qui furent les premiers à mettre en évidence l’arrangement en ‘double parapluie’ des moments Dy par des expériences de diffraction des neutrons sur DyIG polycristallin, respectivement à 1.5 à 4 K, en se basant sur le modèle de Wolf [WOL-1962] avec l’hypothèse que $\langle 111 \rangle$ devait être l’axe de facile aimantation à ces températures. C’est également sur un échantillon polycristallin de $Dy_{0.25}Y_{2.75}IG$ qu’un ordre magnétique non colinéaire des moments Dy a été reporté par English et al. [ENG-1994] à partir de spectre RMN de ^{57}Fe à 46 et 77 K. Ces résultats furent confirmés lors d’une seconde étude de DyIG polycristallin par diffraction des neutrons de l’évolution en température entre 1.5 et 300 K de la structure magnétique spontanée des moments Dy dans DyIG [LAH-2010]. Quant à la TPRS, elle avait été bien étudiée sur des échantillons polycristallins et monocristallins à partir d’expériences à la fois de mesures d’aimantation, de susceptibilité magnétique, de couple, de diffraction des rayons X, de chaleur spécifique, de spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe avec des valeurs de la température de transition T_{SR} égales à : 14-16 K [AUB-1983], 12 K [BOR-1983], 15 K [LEVI-1984], 14.5 K [LAH-1986, 2000, 2009], entre 10 et 15 K [VAN-2001].

Ce travail de recherche qui revêt donc un aspect beaucoup plus fondamental, est basé plus sur la mise en œuvre de nouvelles mesures expérimentales en élargissant le champ des investigations sur le composé DyIG que sur une démarche théorique dont les fondements nous paraissaient assez suffisants pour les interprétations [WAN-2012a, b]. Il s’agissait d’apporter des éléments de preuves expérimentales sur l’existence ou non de ce point de Belov T_B [BEL-1966, 1996] et de confirmation de la TPRS à T_{SR} par l’étude des propriétés magnétiques, magnéto-optiques et de la chaleur spécifique.

La seconde partie est consacrée à l’étude par mesures d’aimantations de quelques substitués à l’yttrium $Dy_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ (ou encore $Dy_xY_{3-x}IGs$) en faisant varier la concentration x de 3 à 1 en étant supérieure à la concentration critique x_{cr} (0.60) pour laquelle $M_s(T) = 0$ à $T = T_{comp} = 0$ K [ZHU-2019]. Il s’agissait d’accéder expérimentalement à la manifestation du point T_B prédit par Belov dans $Dy_xY_{3-x}IGs$ sans en fournir l’estimation de sa valeur. Selon la littérature, seuls les travaux de Babushkin et al. [BAB-1984] ont été réalisés sur des échantillons à la fois polycristallins et monocristallins avec $x > x_{cr} = 0.9$ (1.0, 1.5, 2.0, 2.5, et 3) mais aussi $x < x_{cr} = 0.9$ (0.2, 0.4) pour étudier uniquement la TPRS $\langle 111 \rangle \leftrightarrow \langle uuu \rangle$ et la température de transition $T_i(x)$ (~ 13.5 K). À partir de différentes mesures expérimentales (diffraction des rayons X, aimantation, susceptibilité initiale, de couple et de RMN ^{57}Fe) en dessous de 30 K, la température de transition $T_i(x)$ (~ 13.5 K) fut trouvée indépendante de x . Cependant, c’est sur des échantillons monocristallins dits dilués ($x \leq 0.30$) avec $x = 0.015, 0.03, 0.15, 0.30$ [CLA-1968a] et ceux ayant de faibles concentrations $x < x_{cr} = 0.9$ (0.3, 0.62, 0.9) [LAG-1998a,b, 1999] que des travaux ont été menés respectivement en relation à la forte magnétostriction négative observé déjà dans DyIG [BEL-1965b], [CLA-1966, 1968a], [SAY-1974, 1986] et au caractère Ising des ions Dy^{3+} en présence d’une anisotropie magnétique extrêmement forte. L’étude de l’effet de la substitution de l’ion magnétique Dy^{3+} par l’ion non magnétique yttrium Y^{3+} sur la valeur du $T_B(x)$ et mais aussi celle de l’influence d’un champ magnétique intense constituées la suite logique de la première partie de notre thèse. Avec l’avènement de la réponse **magnétodiélectrique** dans DyIG en relation avec

l'apparition simultanée d'une **transition antiferroélectrique** à $T_{AFE} = 16-17 \text{ K}$ ou d'un **ordre ferromagnétique** au sein du sous-réseau Dy à $T_C = 16 \text{ K}$ ou à $T_{Dy} = 17 \text{ K}$ mise en évidence expérimentalement dès 2011 [ROG-2011], [SON-2011], [KAN-2012], il devenait nécessaire de rechercher d'éventuelles corrélations avec la TPRS spontanée à T_{SR} (ou T_I) à vue de la proximité de leurs valeurs respectives. Etant donné la controverse dans l'interprétation des données magnétodiélectriques obtenues sur ce composé, il devenait important de remettre à profit l'ampleur des connaissances théoriques dont nous disposions et des nouvelles données expérimentales magnétiques, magnéto-optiques et de chaleur spécifique concernant les mécanismes à l'échelle même des moments magnétiques des ions Dy^{3+} et Fe^{3+} mis en jeu au cours de la TPRS spontanée à T_{SR} et la possibilité de mettre en évidence des corrélations liés à la manifestation du point T_B avec notamment la transition magnétique à T_C ou à T_{Dy} qui accompagne la **transition antiferroélectrique** à T_{AFE} .

Chapitre I. Magnétisme de base, phénomènes coopératifs (ferro-antiferro-ferri)-magnétisme, effets magnéto-optiques, (ferro-antiferro)-électricité, introduction aux matériaux magnéto-(di)-électriques et multiferroïques

Avant-propos

Il s'agit d'aborder ce chapitre les fondements du magnétisme en rappelant les différents comportements magnétiques (ferromagnétique, antiferromagnétique, ferrimagnétique, ...). Ce cours élaboré par Professeur Lahoubi en 1989 [LAH-1989], a été distribué aux premiers étudiants inscrits au cours de l'année 1989 en Magister de Physique option « Matière et Rayonnement », filière qu'il avait inauguré et maintenu pendant dix années, jusqu'à ma promotion qui a suivi une formation de Master en 2013 option « Physique des Solides Mal Ordonnés » et au-delà. Il a été enrichi par la suite en s'appuyant sur le livre de magnétisme édité en 1999 par un groupe de chercheurs du Laboratoire Louis Néel du CNRS de Grenoble [TRÉ-1999]. Les notions de base essentielles, en relation avec les effets magnéto-optiques, la ferroélectricité, l'antiferroélectricité, que l'on a empruntées à des articles soigneusement choisis et bien référencés dans ce chapitre, ont été rendues nécessaires pour une bonne compréhension de la problématique développée à travers cette thèse concernant les matériaux magnétoélectriques, magnétodiélectriques et multiferroïques.

I.1. Fondements de base du magnétisme

I.1.1. Introduction au diamagnétisme et au paramagnétisme

Du point de vue de la magnétostatique des milieux matériels, on considère que les moments magnétiques sont des dipôles magnétiques avec des charges magnétiques « fictives (comparables aux charges électriques) » et des courants issus de ces charges. D'après les équations de Maxwell, on peut définir pour un matériau massif placé dans un champ magnétique extérieur \mathbf{H}_{ex} , une relation entre l'induction magnétique \mathbf{B} et l'aimantation macroscopique qui y règne \mathbf{M} . La description des propriétés magnétiques de ce matériau implique que les grandeurs, \mathbf{B} , \mathbf{M} et \mathbf{H} sont liées entre elles par la relation: $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ où μ_0 est la permittivité du vide, et \mathbf{H} , le champ magnétique total appliqué, qui est défini par la relation: $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{ex}} + \mathbf{H}_{\text{D}}$ avec $\mathbf{H}_{\text{D}} = -\tilde{\mathbf{D}}\mathbf{M}$ où $\tilde{\mathbf{D}}$ est le tenseur du champ démagnétisant qui dépend de la forme de l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon monocristallin sphérique, on a: $\mathbf{H}_{\text{D}} = -(1/3)\mathbf{M}$ et $\mathbf{B} = (2/3)\mu_0\mathbf{M}$.

I.1.1.1. Diamagnétisme et paramagnétisme : susceptibilité magnétique

La **figure I-1a** représente la variation sous champ magnétique H de l'aimantation $M(H)$ tandis que la **figure I-1b** la variation avec T de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ pour une substance diamagnétique. Le diamagnétisme existe dans tous les corps magnétiques ou non. On considère ce comportement comme un **effet quantique** analogue à la loi de Lenz.

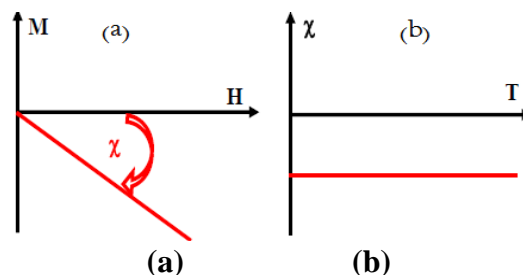


Figure I- 1. a) Variations de l'aimantation M en fonction de H ; b) Variation thermique de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ pour une substance diamagnétique [TRÉ-1999].

Dans un très grand nombre de cas, M est une fonction linéaire et homogène au champ magnétique H : $M = \chi_v H$ où χ_v est la susceptibilité par unité de volume. De manière générale, on définit la relation constitutive par $\mathcal{M} = VM = \chi H$, avec \mathcal{M} le 'moment magnétique de l'échantillon' et χ la 'susceptibilité magnétique' massique [m^3/kg] ou molaire [$m^3/mole$].

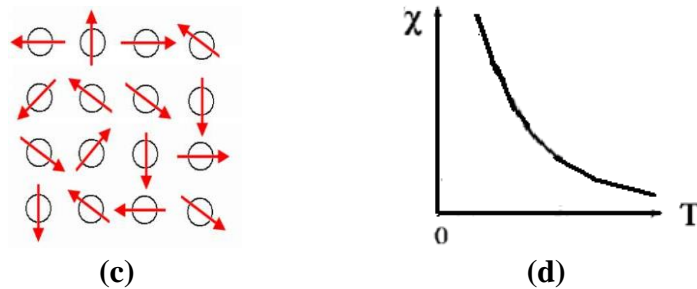


Figure I-1. c) Réseau de moments magnétiques μ d'une substance paramagnétique ; d) variation thermique de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$.

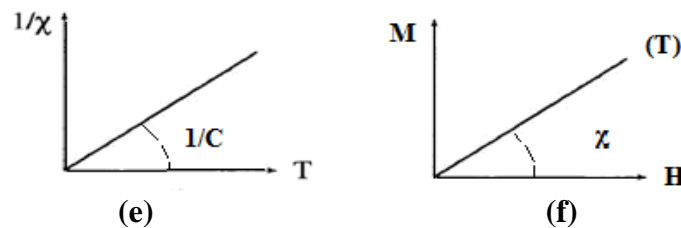


Figure I-1. e) Variation de $1/\chi(T)$; f) Variation de $M(H \text{ faible})$ à $T \text{ élevée} = Cte$.

En effet, la susceptibilité se divise en deux contributions : une **susceptibilité diamagnétique négative** (Figure I-1b) qui résulte de chaque électron et qui est présente dans tous les corps (faible et toujours du même ordre de grandeur) et une **susceptibilité paramagnétique positive** ($\chi > 0$ plus élevée) (Figure I-1d) qui traduit l'existence d'un réseau de moments magnétiques μ individuels **sans interactions** (Figure I-1c) et qui est présente seulement dans certains corps. On utilise aussi la **perméabilité magnétique absolue** μ_a pour définir la réaction du matériau à un champ magnétique appliqué. Cette perméabilité relie l'induction B au champ H par la relation: $B = \mu_0(1 + \chi_v)H = \mu_0\mu_r H$, avec μ_r , la perméabilité magnétique relative, et $\mu_a = \mu_0\mu_r = \mu_0(1 + \chi_v)$. Cet effet consiste en l'apparition de l'aimantation macroscopique M extrêmement faible s'opposant à H . Ce type de contribution diamagnétique existe aussi dans les substances possédant des atomes magnétiques (cas par exemples des substances ferromagnétiques) mais, elle est si faible qu'elle est alors totalement négligeable devant la forte contribution des atomes magnétiques au ferromagnétisme.

I.1.1.2. Paramagnétisme des atomes libres : paramagnétisme de Langevin

Sous l'action d'un champ magnétique H la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et, une aimantation induite M parallèle au champ apparaît qui est d'autant plus faible que la température T est élevée, c'est à dire que l'agitation thermique $k_B T$ (k_B étant la constante de Boltzmann $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} J/K$) demeure importante.

La susceptibilité magnétique des substances paramagnétiques $\chi(T)$ (Figure I-1d) a été calculée respectivement par **Langevin** selon l'approche classique qui considère le vecteur moment magnétique μ comme « un bon vecteur continue » capable de prendre toutes les orientations possibles dans l'espace. Son expression à haute température correspond à la **Loi de Curie** en C/T avec $\chi(T) = C/T = \mu_0 \frac{N|\mu|^2}{3k_B T}$ où N , représente le nombre d'atome N par unité de volume V , $|\mu|$ le module du moment magnétique μ de l'atome et C , la **Constante de**

Curie qui est égale à : $C = \mu_0 \frac{N |\mu|^2}{3k_B} = \frac{M_0^2}{3Nk_B}$, avec $M_0 = N |\mu|$, l'aimantation à saturation

absolue obtenue à H élevé et à T faible. De plus, on précise que cette Loi n'est valable que si la condition suivante du rapport H/T est vérifiée ($H/T \ll 1$). L'inverse de la susceptibilité initiale $1/\chi(T)$ varie proportionnellement à la température (**Figure I-1e**) et l'aimantation proportionnellement au champ magnétique (**Figure I-1f**).

I.1.1.3. Paramagnétisme des atomes libres : paramagnétisme de Langevin-Brillouin

L'hamiltonien d'un atome ou d'un ion libre s'écrit dans le cadre d'un traitement quantique :

$$H = H_0 + \mu_B (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{8m} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) B^2 \quad (I-1)$$

Selon les 2 premières règles de Hund un atome possédant un nombre d'électron $\{i\}$ est caractérisé par un moment cinétique orbitale $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i$ et un moment cinétique de spin $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$, (\mathbf{L} et \mathbf{S} sont en unité \hbar) qui sont considérés comme de **bons nombres quantiques**. Le **moment magnétique de cet atome** est $\mu = \mu_B (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S})$ où μ_B , est le **magnéton de Bohr**

($1\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 0,92741 \cdot 10^{-23} \text{J/T}$) et g_0 , le rapport gyromagnétique de l'électron avec $g_0 = 2(1 + \frac{\alpha}{\pi} - \frac{0,328\alpha^2}{\pi^2} + \dots) = 2,0023 \dots$, (α étant une constante de structure fine). On appelle **terme spectroscopique**, un état défini par L et S. Sa multiplicité est de $(2S + 1)(2L + 1)$ et il est très fortement dégénéré. Dans un champ de système sphérique, cette dégénérescence ne peut plus être levée que par des interactions de spin qui se traduisent par un terme de couplage spin-orbite $H_{SO} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. Soit $\{|n\rangle\}$, l'ensemble des états propres de H_0 de l'atome, et E_n les niveaux d'énergie. Pour cela, on utilise le résultat de la théorie des perturbations au 2^{ième} ordre, pour évaluer la susceptibilité magnétique χ , car on doit garder le terme du 2^{ième} ordre en

B sachant que $\mathbf{B} = B\mathbf{u}_z$ et $\chi = -\frac{N_V}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_n}{\partial H^2}$.

Le niveau E_n sera perturbé en $E_n + \Delta E_n$ de sorte que :

$$\Delta E_n = \langle n | H | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | H | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} \quad (I-2)$$

$$\Delta E_n = \mu_B \mathbf{B} \langle n | \mathbf{L} + g_0 \mathbf{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_B \mathbf{B} (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2 B^2}{8m} \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle + \mathcal{O}(B^4) \quad (I-3)$$

Le 3^{ième} terme est toujours présent : c'est un terme diamagnétique ($\chi_{\text{dia}} < 0$) ; le vecteur champ magnétique \mathbf{B} n'est pas un opérateur, seuls \mathbf{L} , \mathbf{S} , et \mathbf{J} sont de **bons nombre quantiques**. On se place à l'intérieur du multiplet fondamental, Soit $\{|L, S, J\rangle\}$. Le modèle d'atome ou d'ion de Russel-Saunders suppose suivant une très bonne approximation que l'hamiltonien de l'atome ou de l'ion commute avec le moment cinétique de spin \mathbf{S} et le moment cinétique orbitale \mathbf{L} et également avec le moment cinétique total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Par conséquent, les états propres de cet atome peuvent être décrits par les opérateurs $L^2, L_z, S^2, S_z, J^2, J_z$ avec les valeurs propres $L(L + 1), L_z, S(S + 1), S_z, J(J + 1)$, respectivement ; de sorte que les couches pleines auront : $L = 0, S = 0, J = 0$. Si $J \neq 0$, le premier terme est prépondérant du point de vue ordre de grandeur de sorte que l'on peut ignorer les 2 autres termes. Dans le cadre du **paramagnétisme de Langevin-Brillouin**, l'hamiltonien (I-1) d'un tel atome ayant ce comportement magnétique s'écrit:

$$H = H_0 + \mu_B (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} = H_0 + H_{SO} + H_z \quad (I-4)$$

On se place à l'intérieur du multiplet fondamental (L, S, J), la base contient $(2J+1)$ vecteur propres $|L S J J_z\rangle$ avec $-J \leq J_z \leq +J$. On applique le théorème de Wigner-Eckart pour évaluer les éléments de matrice: $\langle J L S J_z | (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | J L S J'_z \rangle$. Soit :

$$\langle J L S J_z | (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | J L S J'_z \rangle = g(LSJ) \langle J L S J_z | \mathbf{J} | J L S J'_z \rangle \quad (I-5)$$

La constante de proportionnalité $g(\text{LSJ})$ ne dépend pas de J_z et J'_z , et correspond au facteur de Landé, g_J , soit :

$$g(\text{J L S}) = \frac{(g_0+1)}{2} - \frac{(g_0-1)}{2} (L(L+1) - S(S+1)) = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{I-6})$$

avec $g_0 = 2$ et $g(\text{J L S}) = g_J \leq g_0$, soit $g_J = 1$ ($S = 0, L \neq 0$) ou 2 (état S, $L = 0$) selon que, seule, la contribution orbitale ou de spin est présente, respectivement. Mais, g_J n'est pas forcément compris entre 1 et 2 comme on peut le constater avec $g_J < 1$ lorsque $L > S$ pour les terres rares légères, Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} pour lesquelles $J = |L - S|$.

Avec $\mathbf{L} + g_0\mathbf{S} = g_J(\text{J L S})\mathbf{J}$, l'hamiltonien du système en (I-4) se transforme en :

$$H = H_0 + g_J\mu_B\mathbf{J} \cdot \mathbf{B} \quad (\text{I-7})$$

Si $H_{SO} \ll H_Z$ et si $\mathbf{B} = B\mathbf{u}_z$, alors on a $E(J_z) = E_J^0 + g_J\mu_B B J_z$ dans la base $\{|J L S J_z\rangle\}$ avec $J_z = -J, -J+1, \dots, J-1, +J$. Le multiplet fondamental étant $(2J+1)$ dégénéré, l'effet Zeeman ne mélange pas les niveaux, il y a seulement levée de la dégénérescence en présence du champ magnétique \mathbf{B} . Si le premier niveau excité est assez éloigné du niveau fondamental par rapport à $k_B T$, seuls les niveaux $(2J+1)$ du multiplet fondamental vont pouvoir contribuer de façon appréciable à l'énergie libre, l'hamiltonien s'écrit sous la forme finale:

$$H = H_0 - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \text{ avec } \boldsymbol{\mu} = -g_J\mu_B\mathbf{J} \quad (\text{I-8})$$

On peut calculer l'aimantation d'un ensemble de N ions ou atomes identiques de moment cinétique total \mathbf{J} localisés sur les nœuds d'un réseau de Bravais à interactions négligeables, en équilibre thermique à la température T et soumis à un champ magnétique \mathbf{B} . Si $\mathbf{B} = B\mathbf{u}_z$, alors $\mathbf{M} = M\mathbf{u}_z$, l'aimantation du système de sorte que ($M_x = M_y = 0$). Si l'énergie libre G est la fonction d'état caractéristique des variables physiques extérieures T et \mathbf{B} , alors on a d'après la thermodynamique du magnétisme $dG = -SdT - MdB$ et l'expression de M s'écrit :

$$M = -\left(\frac{\partial G}{\partial B}\right)_T = +(Ng_J\mu_B)B_J(a) = M_0 B_J(a) = M_0 \cdot \left\{ \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}a\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{a}{2J}\right) \right\} \quad (\text{I-9})$$

avec $a = \beta g_J\mu_B JB$, $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et $B_J(a)$ étant la **fonction de Brillouin**. C'est une fonction impaire qui dépend du rapport $\frac{B}{T}$. On examine le cas où le champ magnétique extérieur $\mathbf{B} = \mathbf{B}_{\text{ex}}$ est intense et la température T assez basse pour que des effets de saturation puissent se manifester. Pour cela, il faut que $a \rightarrow \infty$ (B intense et T faible ~ 0 K), pour que $B_J \rightarrow 1$ et obtenir ainsi l'aimantation dite à saturation $M_0 = Ng_J\mu_B J = N\mu^0$ avec $\mu^0 = \mu_{\text{max}}^{\text{th}} = g_J\mu_B J$ (**Figure I-2**).

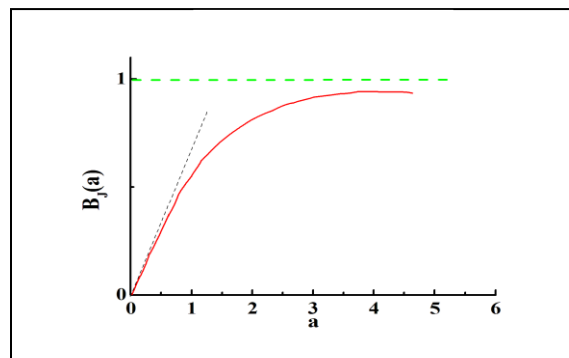


Figure I- 2. Fonction de Brillouin pour J donné montrant $B_J(a) \rightarrow 1$ si a (donc J) $\rightarrow \infty$.

Dans les températures ordinaires ($k_B T \sim 300$ K) et dans des champs magnétiques assez importants en intensité (150 kOe), on a ($g_J\mu_B JB \leq 100$ K) et le rapport $a = \frac{g_J\mu_B JB}{k_B T}$ devient $\ll 1$. Dans ce cas, on peut remplacer la fonction de Brillouin par son

développement en série au premier ordre: $B_J(a) \cong \frac{J+1}{3J} a + \mathcal{O}[a]^3$. On peut donc évaluer l'aimantation macroscopique M du système comportant N atomes ou ions:

$$M = M_0 \frac{J+1}{3J} a \approx N g_J \mu_B J \frac{(J+1)}{3J} \cdot \frac{g_J \mu_B J \mu_0 H}{k_B T} \quad (\text{I-10})$$

$$\text{soit } M \cong N \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} \mu_0 H \quad (\text{I-11})$$

La susceptibilité $\chi_N(T) = \frac{M}{H}(T)$, associée au nombre N d'atomes ou d'ions est donc définie:

$$\chi_N(T) = \frac{N \mu_0 \mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T}; C, \text{ la Cte de Curie} \quad (\text{I-12})$$

La susceptibilité magnétique possède donc un comportement linéaire à la seule condition que $a \ll 1$. Dans cette relation, nous pouvons introduire le nombre effectif de magnétons de Bohr que l'on définit par: $p_J = g_J [J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$ qui introduit une grandeur physique nouvelle, le **moment magnétique effectif** $\mu_{\text{eff}}^{\text{cal}} = \mu_B p_J$, qui n'est pas égale au moment théorique maximum $\mu_{\text{max}}^{\text{th}} = g_J \mu_B J$ mesuré selon le champ (comme c'est le cas dans la théorie de Langevin), mais un peu supérieur. Ceci résulte d'une propriété de la mécanique quantique que nous avons présentée auparavant. Ainsi, $\chi_N(T)$ se met sous la forme suivante:

$$\chi_N(T) = \mu_0 \frac{N p^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \text{ avec } C = \mu_0 \frac{N p^2 \mu_B^2}{3k_B}, \text{ ou } C = \mu_0 \frac{N \mu^2}{3k_B}, \text{ la Cte de Curie} \quad (\text{I-13})$$

On retrouve ainsi l'expression de C définie selon le modèle de Langevin. Nous avons insisté précédemment sur le fait que toute la discussion que nous avons développée concerne les ions ayant un état fondamental $(2J+1)$ dégénéré, cette dégénérescence, disparaissant sous l'effet d'un champ magnétique tout en négligeant l'influence des états plus élevées du système d'énergie. Ces conditions sont satisfaites par un certain nombre d'ions RE^{3+} (Tb^{3+} , Dy^{3+} , ...): $p^{\text{cal}} = p^{\text{exp}}$ comme on peut le constater sur le **tableau I-1** dont certaines principales caractéristiques à 300 K de quatre ions libres de RE^{3+} pris comme exemples sont reportées.

Ion	Configuration	Niveau de base	$\mu_{\text{eff}} = \mu_B p_J^{\text{cal}}$	$\mu_{\text{exp}}^{\text{appr}}$	$\mu_{\text{max}}^{\text{th}} = g_J \mu_B J$
Ce^{3+}	$4f^1 5s^2 5p^6$	$^2F_{5/2}$	2.54	2.4	2.14
Eu^{3+}	$4f^6 5s^2 5p^6$	7F_0	0	3.4	//
Tb^{3+}	$4f^8 5s^2 5p^6$	7F_6	9,72	9.5	9
Dy^{3+}	$4f^9 5s^2 5p^6$	$^6H_{15/2}$	10.63	10.6	10

Tableau I- 1. Quelques principales caractéristiques de quatre ions libres de terres rares.

L'écart entre les nombre de magnétons de Bohr expérimentaux p^{exp} et ceux calculés p^{cal} de cette façon est assez marqué pour l'ion Eu^{3+} ($p^{\text{cal}} = 0, p^{\text{exp}} = 3.4$). Pour cette ion de terre rare, il faut considérer l'influence des états supérieurs multiplet $J = |L - S| = 0$ (avec g non défini) car les états successifs du multiplet ne sont pas très grands comparés à 300 K.

Ion	$3d^n$	$^{2S+1}L_J$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{cal}} = \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)}$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{cal}} = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)}$	$\mu_{\text{exp}}^{\text{appr}}$
Ti^{3+}	$3d^1$	$^2D_{3/2}$	1,55	1.73	1.8
Cr^{3+}	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	0,77	3.87	3.8
$\text{Mn}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$	$3d^4$	5D_0	//	4.90	4.9
Fe^{3+}	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	5.916	5.916	5.9
Ni^{2+}	$3d^8$	3F_4	5.59	2.83	3.2

Tableau I- 2. Quelques principales caractéristiques de six ions libres du groupe du fer.

Les niveaux supérieurs à $k_B T$ au-dessus du fondamental peuvent introduire dans l'expression de la susceptibilité un terme supplémentaire (**paramagnétisme de Van Vleck**) indépendant de la température. Pour les ions du groupe du fer, la situation est assez différente si on la compare à celle des ions de terres rares (**tableau I-2**). On constate que les moments expérimentaux s'accordent peu avec $\mu_{\text{eff}}^{\text{cal}} = \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)}$, avec g_J et $\mu_{\text{eff}}^{\text{cal}}$ non définis pour Cr^{2+} et Mn^{3+} . Les valeurs sont en assez bon accord avec le moment effectif calculé en supposant extinction totale du moment orbital L soit, $\mu_{\text{eff}}^{\text{cal}} = 2\sqrt{S(S+1)}$. «**Tout se passe comme si le moment magnétique orbital était pratiquement nul, et donc insensible à l'application du champ magnétique. Seul, le moment magnétique de spin est donc en mesure de suivre le champ magnétique appliqué.**» On caractérise ce cas en disant que **les moments orbitaux sont bloqués** en raison des **effets du champ cristallin**.

I.1.2. Manifestation du champ cristallin : généralités

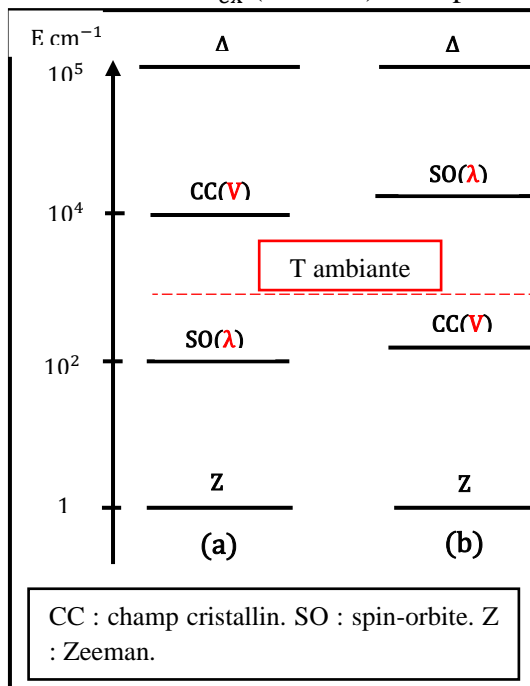
La théorie quantique du paramagnétisme des ions libres appliquée aux ions de terre rares d'une matrice cristalline telle que sels, oxydes etc ..., conduit à un bon accord avec l'expérience à des températures ordinaires (~ 300 K). Cependant, à basse températures, sauf dans le cas du gadolinium Gd^{3+} pour lequel il n'y a aucune contribution orbitale au magnétisme car il est dans un état de spin, les ions du groupe des terres rares ne suivent pas la loi de variation thermique de la susceptibilité prévue par la théorie. La situation des ions du groupe du fer est encore moins satisfaisante. Le couplage spin-orbite est dans ce cas beaucoup plus faible ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$). L'accord entre le nombre de magnétons de Bohr effectif théorique et expérimental est d'autant plus meilleur en admettant que seul le spin S contribue au moment magnétique, les moments magnétiques orbitaux étant considérés comme « **gelés** » (**quenched** en anglais) comme l'avait proposé Stoner ou « bloqués » selon les auteurs francophones, sachant que le terme de **blochage** est impropre. La raison principale de la différence de comportement entre les sels ou oxydes des terres rares et ceux du groupe du fer est le fait que la couche 4f responsable du paramagnétisme des ions de terres rares est une couche profonde, intérieure aux couches 5s et 5p. Au contraire, la couche 3d des ions du groupe du fer est une couche externe, et sera donc plus soumise au champ au champ cristallin. L'hypothèse du champ cristallin a été introduite vers 1930 par plusieurs physiciens, afin d'expliquer les propriétés magnétiques des éléments du groupe du fer placés dans des cristaux ioniques. **L'hypothèse du champ cristallin** consiste à remplacer l'environnement d'un ion dans un cristal par un potentiel électrostatique possédant lieu entendu la même symétrie que l'environnement de l'ion. Il existe **différentes possibilités pour le champ cristallin** :

-soit V : la grandeur qui caractérise le potentiel cristallin

-soit Δ : la distance en énergie entre 2 termes consécutifs. Les différents termes du multiplet issus d'une configuration sont déterminés en appliquant les règles d'addition des moments angulaires. Les deux premières **règles de Hund** vont nous donner le **terme fondamental** en déterminant le spin S_{max} et le moment L_{max} , soit $\Delta \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

-soit λ : la constante de couplage spin-orbite, un effet d'origine relativiste. Pour des atomes pas très lourds, on a $\lambda \ll \Delta$ et nous restons dans l'approximation dite du couplage de Russell-Saunders. La constante de couplage spin-orbite λ est liée au potentiel nucléaire ainsi qu'à la dimension des orbitales ; aussi, c'est une fonction rapidement croissante du numéro atomique Z . Le paramètre λ est de l'ordre de 100 cm^{-1} pour les ions du groupe du fer et 1000 cm^{-1} pour les ions du groupe des terres rares. Ce couplage conduit au moment cinétique total J défini par $J = L + S$ qui est un bon nombre quantique. Le terme fondamental se sépare en un groupe de niveaux J qui forment un multiplet. Nous discutons de manière qualitative les différentes situations que l'on rencontre selon les valeurs relatives de la grandeur du champ cristallin V et de celles des 2 paramètres Δ et λ de l'ion libre. On considère en premier le cas d'un **champ**

crystallin faible $V \ll \lambda$. Cette situation est réalisée par les ions du groupe des terres rares (essentiellement à cause de la forte valeur de λ , mais aussi de la faible valeur de V). Comme pour l'ion libre, J reste un **bon nombre quantique** et le champ cristallin va lever pratiquement la dégénérescence $(2J+1)$ à l'intérieur des multiplets. Dans ce cas, il n'est pas possible de séparer les contributions de l'orbite de celle du spin et l'on dit que **le magnétisme de l'orbitale n'est pas bloqué**. C'est ce qu'on observe expérimentalement si par exemple on mesure les susceptibilités magnétiques à hautes températures ($k_B T > V$). A plus basse température **le comportement s'écarte de celui de l'ion libre**. Dans l'hypothèse d'un **champ cristallin moyen** $\lambda \ll V \ll \Delta$, on ne peut plus parler de multiplets ; il faut étudier comment le champ cristallin V agit sur un **terme** (L,S), c'est-à-dire sur la partie orbitale. On ajoutera en suite le couplage spin-orbite. Si toute la dégénérescence orbitale est levée, il ne subsistera que magnétisme due au spin. Cette situation se présente dans la grande majorité des sels des ions du groupe du fer. Nous avons reporté sur la **figure I-3.a, b**, en échelle logarithmique, l'intensité des différents de couplage dans les deux premiers cas (champ cristallin faible [$V \ll \lambda$] et champ cristallin moyen [$\lambda \ll V \ll \Delta$]) précédents. La ligne en traits interrompus représente l'énergie d'agitation thermique à la température ambiante ($T \approx 300$ K). L'influence de B_{ex} (Zeeman) est représentée par une intensité égale à 1 dans les deux cas.



On constate que l'importance relative du couplage L-S et de l'interaction CC est inversée dans ces deux groupes d'ions. **(a) Cas des ions du groupe du fer :** il faut considérer l'influence du CC sur le terme le plus bas, c'est-à-dire sur sa partie orbitale L, le couplage L-S n'étant qu'une perturbation, de sorte que le spin soit pratiquement libre, et le magnétisme orbital n'intervenant que pour une faible part. De plus, c'est parce que la séparation des niveaux dans un CC (les $2L+1$ sous niveaux appartenant à un L donné qui sont dégénérés dans l'ion libre seront séparés sous l'effet de CC) est grande devant l'énergie d'agitation thermique que la structure de cette décomposition n'intervient pas. **(b) Cas des ions terres rares :** le couplage L-S \gg CC dont les effets sont négligeables à $T =$ ambiante. L'anisotropie due au CC ne pourra apparaître qu'aux BT et la variation de l'aimantation s'écartera de la loi de Curie-Weiss.

Figure I- 3. Les deux situations que l'on rencontre selon les valeurs relatives de la grandeur du champ cristallin V et de celles des 2 paramètres Δ et λ des ions libres de terres rares et ceux du groupe du fer. (a) Ions du groupe du fer. (b) Ions du groupe des terres rares.

Enfin, le **cas d'un champ cristallin fort** $V \gg \lambda$, se rencontre pour certains complexes d'ions du groupe du fer et assez fréquemment pour les ions des groupes du palladium (Pd) et du platine (Pt). Nous pouvons nous demander si la notion de champ cristallin garde un sens physique dans la mesure où les orbitales sont sérieusement modifiées. Expérimentalement, il apparaît que les situations où l'on doit supposer le champ cristallin fort sont celles où les liaisons sont plutôt covalentes. La situation de champ fort est donc à la limite de validité de l'approximation du champ cristallin. La notion de terme disparaît. Expérimentalement, on observe que l'état fondamental n'obéit plus aux règles de Hund : **L n'a plus de sens**, et tandis que le spin S , reste un bon nombre quantique, et les règles de Hund s'appliquent pour S de l'ion dans ce potentiel qui n'est plus celui de l'ion libre.

I.1.3. Magnétisme des systèmes à comportements collectifs: magnétisme des systèmes spontanément ordonnés [HER-1968], [LAH-1989]

Dans ces systèmes magnétiques, la présence de moments magnétiques conduit à des interactions non négligeables qui sont à l'origine des phénomènes de transitions de phase du type **ordre-désordre**. La tendance des interactions est donc de donner de l'ordre. Avec un grand nombre de moments magnétiques (de l'ordre de la constante d'Avogadro (\mathcal{N})), il en résulte une tendance au désordre dont on a une mesure par la physique statistique, c'est-à-dire $k_B T$. Par conséquent, nous pouvons avoir un ordre de grandeur des énergies d'interaction pour $k_B T_C$, où T_C , est la **température critique**: exemple pour le fer on a $T_C = 1043$ K. Quelle est l'origine de ces interactions ? On rappelle les deux principales interactions : **interactions dipolaires magnétiques (faibles)**, l'ordre de grandeur est égale à $\mu_0 \mu_B^2 / r^3$, ce gallates de terres rares $RE_3Ga_5O_{12}$, ou un ordre antiferromagnétique des ions terres rares a été observé à $T < T_C$; pour l'ion Dy^{3+} , on a $T_C \approx 1$ K. Cependant, ces interactions ne sont pas les plus importantes de part l'existence de température d'ordre d'environ 1000 K (exemple du fer cité précédemment) ; **interactions coulombiennes (fortes)**, l'ordre de grandeur étant égal à $e^2 / 4\pi\epsilon_0 r^2$, ce qui conduit à des valeurs de T_C comprises entre 100 et 1000 K. Elles sont donc nécessaires pour rendre compte de l'ordre. Comment une interaction d'origine électrostatique va-t-elle se traduire en termes magnétiques ? Quelles sont les variables magnétiques ? La mécanique quantique va donner la réponse : les interactions d'échange. En dehors du cas des métaux, l'**hamiltonien de spin** qui résulte de l'interaction entre deux ions $\{i\}$ et $\{j\}$ s'écrit selon **Heisenberg-Dirac**: $H_{ij} = -2J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ où \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j sont deux opérateurs de spins associés que l'on détermine par les règles de Hund, J_{ij} , est l'intégrale d'échange qui diminue rapidement avec la distance r . Le signe de J_{ij} n'est pas connu d'avance. Il dépend de variables non magnétiques telles que la situation cristallographique et la nature de l'ion considéré. De plus, J_{ij} est un paramètre ajustable expérimentalement : si $J_{ij} > 0$, l'énergie sera d'autant plus basse que $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ sera plus grand: on aura donc $\mathbf{S}_i // \mathbf{S}_j$ et l'état du système ordonné est **Ferromagnétique** ; avec $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j < 0$, l'énergie de la paire sera minimale si \mathbf{S}_i est antiparallèle à \mathbf{S}_j : l'état du système ordonné sera soit **Antiferromagnétique** soit **Ferrimagnétique**.

L'étude des métaux constitue un second système collectif d'électrons spontanément ordonné. Pour cela, il faut que la **structure de bande d'énergie et la fonction de Fermi-Dirac** interviennent. Si n_{\uparrow} représente le nombre de moments magnétiques μ_{up} parallèles au vecteur unitaire \mathbf{u}_z (axe Oz) de spin $s_z = -1/2$ pour chaque électron et si n_{\downarrow} représente le nombre de moments magnétiques μ_{down} antiparallèles à \mathbf{u}_z (axe Oz) de spin $s_z = +1/2$ pour chaque électron, alors les interactions entre électrons seront représentées par un **hamiltonien d'échange itinérant** du type $H = U n_{\uparrow} \cdot n_{\downarrow} > 0$. La grande contribution dans ce paramètre que reflète l'interaction coulombienne électron-électron provient de l'**échange intra-atomique à plus courte distance** par opposition au modèle de moments magnétiques localisés d'Heisenberg-Dirac qui nous intéresse plus particulièrement en raison du caractère localisé du magnétisme abordé dans ce mémoire. Dans la description des propriétés magnétiques des composés spontanément ordonnés, il faut distinguer deux cas: La réponse globale de l'échantillon à l'induction magnétique \mathbf{B}_{ex} . On s'intéressera dans ce cas aux propriétés magnétiques à l'échelle « macroscopique ou mégascopique » c'est-à-dire à l'échelle de l'échantillon ; la réponse de la structure en domaines à l'induction magnétique \mathbf{B}_{ex} . Ce cas concerne les propriétés à l'échelle Intermédiaire dite « macroscopique ou mésoscopique », c'est-à-dire l'échelle du paramètre d'ordre M_S , l'**aimantation spontanée** qui dépend de la température.

I.1.3.1. Ferromagnétisme

S'il existe un **couplage entre les moments magnétiques** alors on aura un alignement parallèle de tous ces derniers et on dira que le matériau est **ferromagnétique**. Il présentera

alors une très forte **aimantation macroscopique** alignée selon la direction et le sens du champ magnétique appliqué (**Figure I-4**).

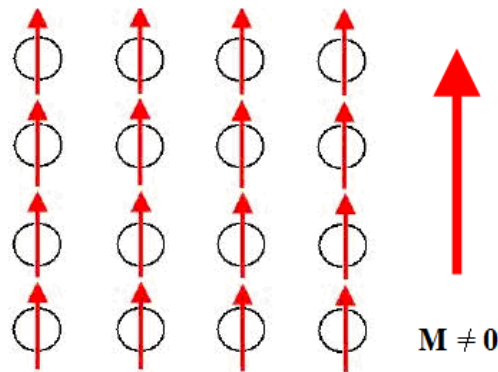


Figure I- 4. Réseau de spins alignés ferromagnétiquement.

Les éléments naturellement ferromagnétiques les plus employés, appartiennent à la période de transition (3d) du tableau périodique: le nickel (Ni), le fer (Fe) et le cobalt (Co). Quelques terres rares de la période (4f), sont également naturellement ferromagnétiques. Dans une substance ferromagnétique, les **moments magnétiques** d'atomes voisins sont parallèles entre eux (**Figure I-4**). Cet alignement des moments, est dû au fait qu'il existe une interaction interne, appelée **champ d'échange**. Ce champ d'échange, que l'on peut représenter par un **champ moléculaire ou champ moyen** ($H_{éch}$), peut être considéré comme l'équivalent d'une induction magnétique ($B_{éch}$). Son intensité peut atteindre 1000 Teslas.

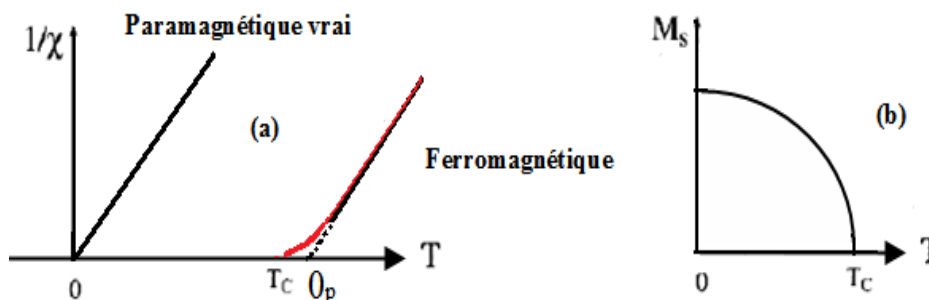


Figure I- 5. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi(T)$: (a) d'un paramagnétique vrai et d'un composé ferromagnétique ; (b) Variation thermique de l'aimantation spontanée M_s d'un composé ferromagnétique.

Lorsque la température est élevée, la **susceptibilité** χ paramagnétique est petite. Au-delà d'une certaine température critique dite de **Curie** (T_c), les composés ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques caractéristiques et se comportent comme des **paramagnétiques**. Ce dernier point peut s'expliquer par le fait que lorsqu'on augmente la température T , on augmente aussi l'agitation thermique des atomes : ils deviennent moins stables de part leur vibrations. Ainsi, dans les corps ferromagnétiques, les fluctuations des moments magnétiques atomiques sont telles, au-delà de T_c , que le corps perd toute organisation magnétique et devient aussi désordonné qu'un composé paramagnétique. Pour T supérieure à T_c , le comportement sera identique au comportement paramagnétique (**Figure I-5a**). En réalité, le phénomène mis en jeu est plus complexe que cela. En effet, le champ moléculaire est une approximation de l'interaction d'échange de la **mécanique quantique**. On montre que l'énergie d'interaction des atomes i, j portant les spins S_i , et S_j possède un terme qui s'écrit: $E_{éch} = -2J_{éch}S_i.S_j$ selon le modèle d'Heisenberg. Cette énergie d'échange, est due à l'interaction **spin/spin** des couches électroniques non saturées responsables du magnétisme des moments. Elle est positive dans le cas du ferromagnétisme. Enfin, il existe dans la nature

neuf éléments ferromagnétiques à l'état pur: les trois éléments de transitions Fe, Co et Ni, ainsi que six terre rares (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm).

I.1.3.1.1. Énergies d'échange, d'anisotropie et d'agitation thermique

Pour certains métaux de transition ou de terres rares, qui présentent une dissymétrie dans leur cortège électronique de sorte qu'une couche externe 'd'ou 'f' respectivement soit incomplète, apparaît un moment magnétique non nul. Dans un système collectif dans lequel existe ce type de moments magnétiques localisés, des interactions d'échange à courte distance entre ions vont apparaître. L'intégrale d'échange $J_{\text{éch}}$ positive dans le modèle d'électrons 'd'ou 'f' localisés, conduit à un alignement parallèle des moments magnétiques à l'échelle microscopique et à l'apparition d'une aimantation spontanée macroscopique M sans champ magnétique extérieur H_{ex} . L'ordre magnétique est donc issu de la compétition entre deux énergies: **l'énergie d'échange et l'énergie d'agitation thermique** ($k_B T$). Au dessus de la température de Curie T_C , la phase magnétique est désordonnée, et la réponse à un champ magnétique extérieur H_{ex} s'identifie à une phase paramagnétique du système: χH_{ex} avec $\chi > 0$. Au dessous de T_C , la phase est ordonnée et le paramètre d'ordre est M . Ce dernier est vectoriel, il existera donc plusieurs directions ou possibilités d'orientations équivalentes, c'est-à-dire l'existence d'une structure en domaines.

Dans un composé ordonné ferromagnétiquement, l'interaction d'échange entre ions plus proches voisins qui tend à aligner entre eux les moments magnétiques est en première **approximation isotrope**. Cependant, il arrive plus souvent que **l'interaction d'échange soit anisotrope**. Cette **anisotropie magnétique** est liée à des intégrales d'échange différentes suivant les directions de l'espace dont les deux principales origines sont le couplage dipolaire et le couplage spin-orbite. Il existe un autre type d'anisotropie: **l'anisotropie du champ cristallin électrique** lorsqu'il s'agit d'un échantillon monocristallin. C'est donc ces deux anisotropies qui contribuent à **l'énergie d'anisotropie** pour favoriser des directions cristallographiques pour M appelées « **directions de facile aimantation** » selon lesquelles la saturation technique sera rapidement atteinte.

I.1.3.1.2. Étude de la transition ferromagnétique-paramagnétique

En l'absence de l'induction magnétique B_{ex} , il existe une aimantation macroscopique spontanée absolue $M_S = M_0$ à $T = 0$ K (**Figure I-5b**). La transition ferromagnétique-paramagnétique à la température de Curie T_C est du second ordre au sens de Landau [**LAN-1990**]. Au dessus de T_C , on a $M_S = 0$. En présence de l'induction magnétique B_{ex} , il faut distinguer deux intervalles de température: $T < T_C$ et $T > T_C$. Dans le premier intervalle, l'effet du champ magnétique H_{ex} sur le système est très faible. La réponse du système est en première approximation proportionnelle au champ H_{ex} , et il apparaît une susceptibilité superposée. Pour $T \gg T_C$, le système « ressemble » à un paramagnétique, c'est-à-dire, à un système de moments magnétiques sans interactions avec $\chi(T) = C/T$ où C est la constante de Curie. Les interactions se traduisent par une loi de Curie décalée en température, la **loi de Curie-Weiss**: $\chi(T) = C/(T - \theta_p)$, avec $\theta_p > T_C$, **la température de Curie paramagnétique**. La transition à T_C devient continue et il n'y a plus de **transition de phase**. Le voisinage de T_C relève de la théorie des exposants critiques.

I.1.3.1.3. Définition de la structure en domaines magnétiques

En l'absence de l'induction magnétique extérieure B_{ex} , un échantillon ferromagnétique est dans un état mégascopique désaimanté c'est à dire un moment magnétique de l'échantillon par unité de volume $M' = M/V$ (appelé à tort « aimantation de l'échantillon ») voisin de zéro. Lorsqu'on applique B_{ex} à cet échantillon, on perturbe en premier la structure en domaines magnétiques car elle fait intervenir de faibles énergies. Landau et Lifshitz [**LAN-1990**], ont

montré que cette structure en domaines est une conséquence des diverses contributions d'un corps ferromagnétique : énergie d'échange, d'anisotropie et magnétique. La mise en évidence des domaines magnétiques s'effectue habituellement par des micrographies de poudres magnétiques (méthode de Bitter) et par des méthodes optiques basées sur la rotation de Faraday (que si le composé ferromagnétique est transparent). La structure en domaines trouve son origine dans la possibilité d'abaisser l'énergie d'un système magnétique en passant d'une configuration saturée d'énergie magnétique élevée à une configuration en domaines de plus faibles énergies. Elles sont donc souvent compliquées. Elles se forment dans le cas d'échantillons polycristallins. L'échantillon est divisé en plusieurs cristallites. La structure en domaines ne prendra pas la forme des divisions de ces cristallites. **Des structures en domaines se forment également dans des composés antiferromagnétiques, ferrimagnétiques,..., et même dans les ferroélectriques, antiferroélectriques, ferroélastiques,**

I.1.3.2. Antiferromagnétisme

La **figure I-6** montre un **couplage antiparallèle des moments magnétiques** de deux sous-réseaux A et B dans un domaine antiferromagnétique.

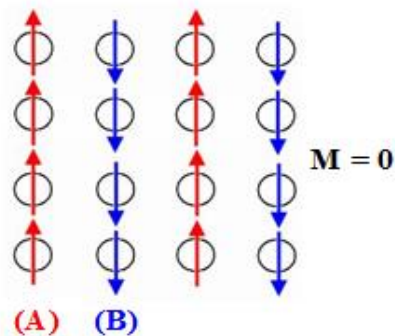


Figure I-6. Couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux A et B dans un domaine antiferromagnétique.

Dans un composé antiferromagnétique, l'intégrale d'échange négative ($J_{AB} < 0$) conduit à un couplage antiparallèle des moments magnétiques de deux sous-réseaux A et B qui s'ordonnent en dessous d'une température critique, la température de Néel T_N et le composé présentera une aimantation macroscopique spontanée M_s nulle. L'alternance du sens des moments des deux sous-réseaux engendre un moment magnétique résultant nul et il n'y a pas d'aimantation spontanée ($M_s = 0$) en l'absence de champ appliqué. Le concept de sous-réseaux magnétiques a été introduit par Néel en 1932 [NÉE-1932]. Il suppose que le réseau cristallographique peut se subdiviser en deux sous-réseaux A et B: **chaque sous-réseaux se comportant comme un ferromagnétique**. L'aimantation macroscopique spontanée de chaque sous-réseaux est prise comme paramètre d'ordre: $M_s^A(T, H_{ex} = 0)$ et $M_s^B(T, H_{ex} = 0)$ sachant que $|M_s^A(T, H_{ex} = 0)| = |M_s^B(T, H_{ex} = 0)|$. Selon les résultats expérimentaux, on a: pour $T > T_N$, la susceptibilité suit une loi du type Curie-Weiss: $\chi(T) = C/(T + \theta_p)$, avec $\theta_p < T_N$, la température paramagnétique de Néel dont les valeurs sont négatives. Le matériau se comporte comme un antiferromagnétique désordonné, c'est-à-dire comme un « paramagnétique » (abus de langage). A $T = T_N$, la susceptibilité d'un matériau antiferromagnétique n'est pas infinie comme dans le cas d'un matériau ferromagnétique à $T = T_c$, mais présente un maximum ; -pour $T < T_N$, la susceptibilité magnétique χ diffère avec la nature cristallographique du matériau antiferromagnétique: monocristallin ou polycristallin.

I.1.3.2.1. Cas d'un échantillon monocristallin et monodomaine

Deux situations peuvent se présenter. Soit Δ , la **direction d'antiferromagnétisme** :

- $B_{ex} // \Delta$, il y a apparition d'une susceptibilité magnétique parallèle: $\chi //$

- $\mathbf{B}_{\text{ex}} \perp \Delta$, il y a apparition d'une susceptibilité magnétique perpendiculaire: χ^\perp . À $T = T_N$, la susceptibilité magnétique est pratiquement indépendante de la direction de \mathbf{B}_{ex} , par rapport à la direction Δ . On peut dire que c'est l'anisotropie qui fixe le comportement de la susceptibilité χ au dessous de T_N pour ses matériaux monocristallins antiferromagnétiques :

- **Lorsque \mathbf{B}_{ex} est parallèle à Δ** , il ne modifie pas la direction des vecteurs moments magnétiques μ_A et μ_B . Il augmente seulement la longueur du moment d'un des deux sous-réseaux parallèles et diminue celle de l'autre sous-réseau antiparallèle. Cet effet tend à disparaître lorsque la température s'abaisse et que l'aimantation de chacun des deux sous-réseaux tend à la saturation. Dans l'hypothèse où c'est la longueur de μ_A est augmentée et que celle de μ_B qui lui est antiparallèle est diminuée, on peut poser: $T > 0 \text{ K}$, $|\mu_A| = |\mu_A|^0 + \Delta$; $|\mu_B| = |\mu_B|^0 - \Delta$; $T < T_N$, $|\mu_A|^0 = |\mu_B|^0$ à $T = 0 \text{ K}$. La susceptibilité parallèle (χ'') à $T = 0 \text{ K}$ est nulle: $\chi''(0) = 0$. Au fur et à mesure que la température augmente jusqu'à T_N , il apparaît une susceptibilité $\chi''(T)$ qui augment pratiquement linéairement avec T jusqu'à T_N . Ceci est valable dans des champs magnétiques $H_{\text{ex}} = B_{\text{ex}}/\mu_0$ faibles. Dans des champs très intenses, les deux moments magnétiques sautent de l'orientation parallèle à l'orientation perpendiculaire car le système devient plus stable avec une énergie plus faible.

- **Lorsque \mathbf{B}_{ex} est perpendiculaire à Δ** , il tend à incliner les moments magnétiques des deux sous-réseaux hors de la direction Δ , sans modifier la longueur de l'aimantation moyenne des deux sous-réseaux; \mathbf{B}_{ex} agissant de manière symétrique doit vaincre le couplage d'échange qui favorise l'alignement antiparallèle des moments μ_A et μ_B . Dans cette configuration oblique des vecteurs moments magnétiques μ_A et μ_B par rapport à \mathbf{B}_{ex} , l'aimantation $|\mathbf{m}| = m$ et donc sa susceptibilité χ^\perp apparaît indépendante de T : $\chi^\perp(T) = \text{Cte}$ (cf. χ de MnF_2 , le fluorure de manganèse, ($''$) et ($^\perp$) à l'axe trigonal [HER-1968]).

I.1.3.2.2. Cas d'un échantillon polycristallin

La susceptibilité $\chi_{\text{polycristal}}(T)$ est définie par: $\chi_{\text{polycristal}}(T) = \frac{1}{3}\chi''(T) + \frac{2}{3}\chi^\perp$. On obtient pour la susceptibilité à T_N : $\chi_{\text{polycristal}}(T_N) = \frac{1}{3}\chi''(T_N) + \frac{2}{3}\chi^\perp = \chi^\perp$; soit $\chi''(T_N) = \chi^\perp$. La susceptibilité à $T = 0 \text{ K}$ est égale à: $\chi_{\text{polycristal}}(T = 0 \text{ K}) = \frac{2}{3}\chi^\perp$. C'est la règle des « $\frac{2}{3}$ » qui se trouve assez vérifiée dans un certain nombre de cas.

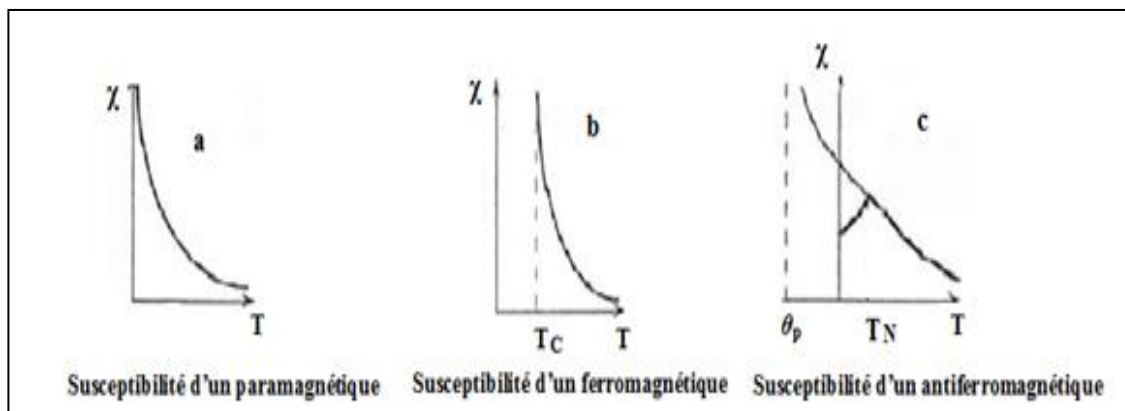


Figure I- 7. Comparaison des variations thermiques de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ pour un paramagnétique, un ferromagnétique et un antiferromagnétique.

Sur la **figure I-7**, on donne une comparaison des variations thermiques des susceptibilités d'un ferromagnétique et d'un antiferromagnétique à celle d'un paramagnétique et sur la **figure I-8**, la variation thermique de $1/\chi$ d'un composé antiferromagnétique.

I.1.3.2.3. Structure en domaines dans le cas de composés antiferromagnétiques

Nous avons déjà indiqué précédemment l'existence de domaines antiferromagnétiques dans les composés antiferromagnétiques. En champ magnétique nul, un cristal antiferromagnétique peut se trouver dans une situation magnétique identique à celle d'un monodomaine. C'est là une différence essentielle avec les domaines ferromagnétiques. Un domaine ferromagnétique a une grande énergie magnétostatique en l'absence de champ, aussi tend-il à se décomposer en domaines magnétiques dont l'aimantation globale est nulle afin de réduire les pôles magnétiques équivalents en surface. Un antiferromagnétique en l'absence de champ possède au contraire une énergie magnétostatique nulle.

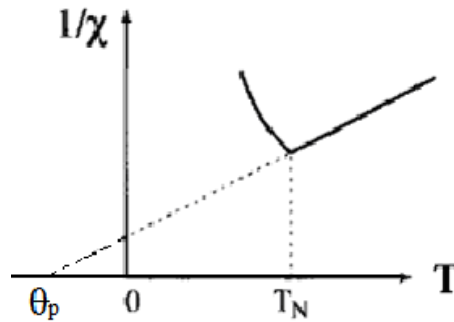


Figure I- 8. Variation thermique de $1/\chi$ d'un composé antiferromagnétique.

I.1.3.2.4. Mécanisme de superéchange

C'est le mécanisme de superéchange qui est responsable de l'antiferromagnétisme dans les oxydes. Pour favoriser ce mécanisme, il faut optimiser le recouvrement entre les orbitales de l'ion métallique I_m de configuration électronique d^n en environnement octaédrique et les orbitales $2p$ de grande extension spatiale de l'oxygène O. Pour un recouvrement maximal, il faut donc considérer deux paramètres: une distance I_m -O courte ; un angle I_m -O- I_m proche de 180° . Exemple : MnO est un composé ionique de structure cristalline cubique à faces centrées (cfc). Les températures d'ordre (T_N) et paramagnétique (θ_p) de Néel sont respectivement égales à: 116-122 K et -610 K avec $\chi_{\text{polycristal}}(T = 0 \text{ K}) / \chi_N = 0.69 = \frac{2}{3}$.

Cependant, au-delà d'une certaine température critique ou de transition appelée **température de Néel** (T_N), le comportement sera identique à un **comportement paramagnétique**. Cette courbe de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi(T)$ décalée en T (**Figure I-8**) va suivre encore une Loi inverse à la Loi dite de **Curie-Weiss** en $(T + \theta_p)/C$ avec θ_p , la température de Curie paramagnétique de signe négatif et de valeur inférieure à T_N .

I.1.3.3. Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme, peut être considéré comme un comportement intermédiaire, entre le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme. Les moments magnétiques se divisent en deux (ou à trois) sous-réseaux antiparallèles qui ne se compensent pas. Il en résulte une aimantation macroscopique spontanée M_s plus faible que dans le cas de matériaux ferromagnétiques (**Figure I-9**).

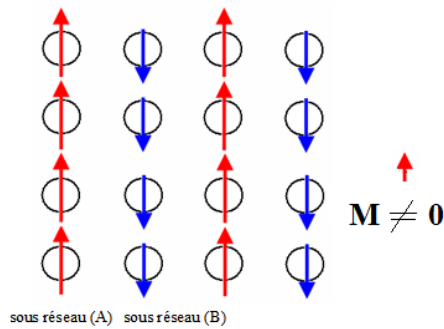


Figure I- 9. Réseau de spins alignés ferrimagnétiquement.

Les ferrites, qui sont des oxydes de fer ferrimagnétiques, sont utilisées dans de nombreux composants électroniques dans une très large gamme de fréquences allant de quelques Hz aux dizaines de GHz. Ici également, on obtiendra un comportement paramagnétique au-delà de la température de Néel T_N .

I.1.3.3.1. Exemple connue de composé ferrimagnétique: la magnétite de formule Fe_3O_4

Dans de nombreux cristaux supposés 'ferromagnétiques', l'aimantation spontanée M_s à $T = 0$ K ne correspond pas à l'alignement parallèle des moments magnétiques.



Figure I- 10. Professeur Louis Néel Nobel de Physique en 1948 [NÉE-1948]

L'exemple le plus familier est celui de la magnétite Fe_3O_4 ou $FeO-Fe_2O_3$ dont l'arrangement ferrimagnétique fut expliqué par le prix Nobel de Physique Louis Néel en 1948 [NÉE-1948]. On doit d'abord considérer l'état de valence du fer, comme solution du problème telle qu'on pouvait l'envisager avant les hypothèses de Néel :

i- cas d'ions ferriques Fe^{3+} : la configuration électronique $3d^5$ est dans l'état fondamental ${}^6S_{5/2}$. Les ions sont dans un état de spin $S = 5/2$ de moment orbital L nul: le nombre de magnétons de Bohr effectifs $p_{cal} = g_J \sqrt{J(J+1)} = 5.92 = 2 \sqrt{S(S+1)}$; $p_{obs} = 5.90$; $g_J = g_0 = 2$; $|J| = |S|$; $L = 0$. Le vecteur moment magnétique μ (ou m) d'un ion ferrique est égal à $-g_J \mu_B S$, soit $|\mu| = 2 \mu_B |S| = 2 \times \mu_B \times 5/2 = 5 \mu_B$. Chaque **ion ferrique** apporte une contribution de **$5 \mu_B$** à l'aimantation à saturation.

j- cas d'ions ferreux Fe^{2+} : la configuration électronique $3d^6$ est dans l'état fondamental 5D_4 . Le nombre de magnétons de Bohr effectifs (en μ_B /ion) $p_{cal} = g_J \sqrt{J(J+1)} = 6.708$; $p_{cal} = 2 \sqrt{S(S+1)} = 4.899$ par comparaison à la valeur de $p^{exp} = 5.40$. Si le moment magnétique μ d'un ion ferreux est dans un état de spin $S = 2$, on a alors: $-g_J \mu_B S$, soit $|\mu|^0 = 2 \mu_B |S| = 2 \mu_B \times 2 = 4 \mu_B$. C'est-à-dire que la **contribution de spin d'un ion ferreux à la saturation** est égale à $4 \mu_B$, à part toute autre contribution résiduelle due au moment orbital. Par conséquent, le nombre de magnétons de Bohr effectifs par molécule Fe_3O_4 devrait être de l'ordre de $FeO-Fe_2O_3$, soit $(Fe^{2+}-O^{2-}) \leftrightarrow (Fe_2^{3+}-O_3^{2-})$ soit $(4 + 2 \times 5) \mu_B = 14 \mu_B$, si tous les spins étaient parallèles. La valeur expérimentale étant de $4.10 \mu_B$ par molécule. Ce désaccord fut

expliqué par Néel, qui supposa que les spins des ions Fe^{3+} sont antiparallèles entre eux en s'annulant mutuellement, ne laissant ainsi que les moments des ions Fe^{2+} . Dans ces conditions, le moment observé ne peut provenir que de l'ion Fe^{2+} (**Figure I-11**).

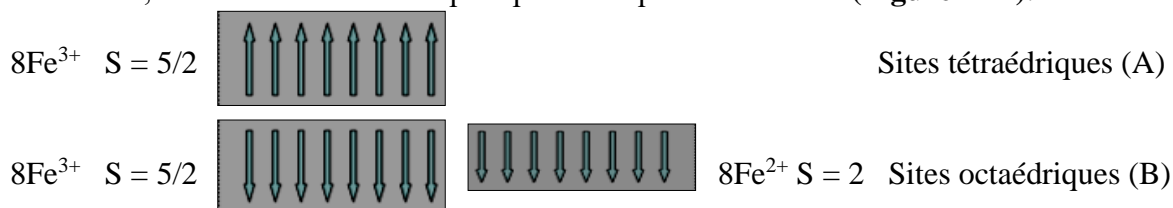


Figure I- 11. Schéma des arrangements de spins ferriques et ferreux de la magnétite Fe_3O_4 répartis dans les différents sites (A) et (B).

La magnétite est une ferrite cubique. La structure cristallographique est du type spinelle, le paramètre de maille est de l'ordre de 8 Å. Il y a 8 sites tétraédriques (A) et 16 sites octaédriques (B) occupés par les cations. La spinelle de la magnétite est dite « inverse ». Le moment résultant par maille est égale à 8 Fe^{2+} , chaque ion ferreux contribuant pour 4 μ_B soit 8 \times 4 μ_B par maille. Expérimentalement on obtient 8 \times 4.10 μ_B par maille. Les ferrites spinelles sont le fait d'interactions d'échange (AA, AB, BB) telles que: J_{AA} , J_{AB} , J_{BB} , négatives qui favorisent un alignement antiparallèle des spins des deux sous-réseaux. Cependant, l'interaction d'échange J_{AB} est la plus forte, de sorte que les spins du sous-réseau (A) sont parallèles entre eux, les spins du sous-réseau (B) sont parallèles entre eux alors que les spins du sous-réseau (A) sont antiparallèles à ceux du sous-réseau (B). Cela signifie que les trois interactions antiferromagnétiques peuvent donner naissance à un comportement magnétique nouveau, un 'antiferromagnétique imparfait'. Le terme « **ferrimagnétique** » a été créé par Néel pour différencier les ferrites des ferromagnétiques ordinaires. Par extension, ce terme couvre presque tous les composés pour lesquels certains ions ont un moment antiparallèle aux autres ions.

I.1.3.3.2. Étude de la transition de phase ferrimagnétique-paramagnétique

Il existe une **température d'ordre ferrimagnétique** dite « **point de Curie paramagnétique ou point de Curie d'ordre** » selon Néel notée $T_N > 0$ qui caractérise la transition d'un état ferrimagnétiquement désordonné (« paramagnétique ») à un état ferrimagnétiquement ordonné colinéaire de Néel qui ne subsiste pas en général aux très basses températures (**Figure I-12**).

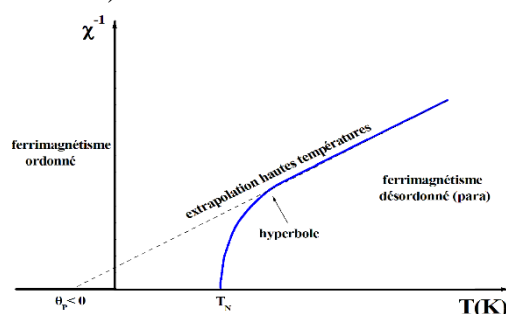


Figure I- 12. Transition de phase ferrimagnétique-paramagnétique.

En effet, les fortes anisotropies des interactions dues couplage spin-orbite, au champ cristallin et aux couplages d'échange induisent des écarts au modèle de Néel (**ordres non colinéaires des moments de terres rares dans les ferrites grenat** qui feront l'objet du prochain chapitre.

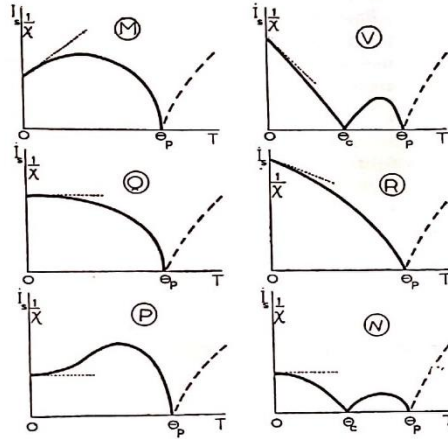


Figure I- 13. Les six principaux types de lois d'aimantations avec variations thermiques de l'aimantation spontanée I_s et de l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi$. [NÉE-1948].

La courbe $1/\chi(T)$ a une allure **hyperbolique** au dessus de T_N . L'extrapolation à partir des hautes températures coupe l'axe T en un point d'abscisse noté θ_p ($< 0 < T_N$) nommé initialement par Néel comme étant le « **point de Curie asymptotique θ_a** ». Il est souvent appelé **température paramagnétique** et caractérise l'interaction d'échange J_{AB} négative ($J_{AB} < 0$). Les composés ferrimagnétiques sont caractérisés comme les ferromagnétiques par une aimantation spontanée $M_s(T)$ ($I_s(T)$) en notation de Néel) en champs nuls. Les six principaux types schématiques possibles de lois d'aimantations (variations thermiques de l'aimantation spontanée Les différentes variations de $M_s(T)$ (**Figure I-13**) laissent apparaitre un cas bien particulier où l'aimantation globale de la ferrite s'annule $M_s = 0$ pour une température dite de compensation magnétique (T_{comp}) (θ_c **en notation de Néel**) que l'on pourra rencontrer lors de notre rappel sur les REIGs pour lesquels les courbe d'aimantations correspondent aux schémas du type Q pour YIG qui ne présente pas de point de compensation alors qu'il s'agit du type N pour les terres rares lourdes Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb où un point de compensation a été identifié par plusieurs auteurs sur des composés polycristallins et monocristallins.

I.1.4. Le modèle du champ moléculaire de Weiss (ou du champ moyen) dans le cas d'ions localisés : introduction à la notion de champ effectif

Considérons un ensemble d'ions identiques localisés aux nœuds d'un réseau de de vecteurs moments magnétiques μ_i obéissant aux règles de Hund. Nous disposons donc d'un multiplet fondamental dont la notation est: $2S+L_{LJ}$. On considère l'interaction d'échange isotrope qui conduit au **ferromagnétisme** ($J > 0$). Cette interaction d'échange est une perturbation de sorte que l'**hamiltonien** $H_{éch}$ du système soit du type **Heisenberg-Dirac** et ne s'écrit qu'en fonctions des spins S_i et S_j :

$$H_{éch} = - \sum_i \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i \cdot S_j = -2 \sum_i \sum_{j > i} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (I-14)$$

Cet ensemble d'ions localisés sera soumis aux effets du champ cristallin électrique qui dépend de la symétrie locale du site dans lequel se trouvent ces ions, soit :

$$H_{crist} = \sum_i H_C^{(i)} \quad (I-15)$$

Les moments magnétiques μ_i de moments J_i sont soumis aux effets du champ extérieur $B_{ex} = \mu_0 H_{ex}$ plus le champ dipolaire $B' = \mu_0 B'$, de sorte que l'hamiltonien Zeeman s'écrit :

$$H_{Zeeman} = \sum_i g(L_i, S_i, J_i) \mu_B J_i \cdot B \quad \text{avec } B = \mu_0 (H_{ex} + H') \quad (I-16)$$

L'hamiltonien magnétique total H_{magn} issue de $H_{éch}$, H_{crist} et de H_{Zeeman} est défini par :

$$H_{magn} = H_{éch} + H_{crist} + H_Z \quad (I-17)$$

L'hypothèse de Weiss en 1907 est basée sur le fait que chaque spin \mathbf{S}_j n'interagit qu'avec la valeur moyenne de chacun des autres spins afin d'aboutir à une expression de $H_{\text{éch}}$ du même type que celle de H_Z : un moment magnétique sera donc soumis à un champ qui est la somme du champ extérieur appliqué \mathbf{H}_{ex} et d'un champ moléculaire $\mathbf{H}_{\text{mol}} = \omega \mathbf{M}$. Elle fut inventée pour traduire les fortes interactions qui devaient exister entre les moments magnétiques pour produire la saturation de l'aimantation dans les **ferromagnétiques**. Weiss avait fait beaucoup plus que de donner une théorie cohérente du ferromagnétisme, il avait inventé le premier modèle expliquant les **phénomènes coopératifs**. Il allait permettre de découvrir, **l'antiferromagnétisme, le ferrimagnétisme, l'hélimagnétisme**. Il a fallu adapter le champ moléculaire aux différents cas, la modification essentielle étant l'introduction par Néel du **champ moléculaire local**. Dans le cadre de cette approximation du champ moléculaire ou moyen, on considère que l'hamiltonien d'échange $H_{\text{éch}}$ peut se mettre sous la forme suivante :

$$H_{\text{éch}} = - \sum_i \sum_{j \neq i} \mathbf{S}_i \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle \quad (\text{I-18})$$

En écrivant que $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle = \mathbf{S}_i \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle$ on admet désormais que la portée de l'échange est infinie : $J_{ij} = J$, avec $J > 0$ étant la même pour tous les spins ; il est aussi indépendant de la distance. On a donc une interaction avec tous les moments en valeur moyenne, qui suppose que les **corrélations sont négligeables**, alors que l'on sait que dans les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques, J_{ij} diminue avec la distance et que cet échange même provient des corrélations entre les spins. De plus, en faisant abstraction de H_{crist} , on a : $H_{\text{magn}} = H_{\text{éch}} + H_{\text{Zeeman}} = -2 \sum_i \sum_{j>i} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \sum_i g_J \mu_B \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{B}$ (I-19)
En écrivant $\mathbf{J}_i = \mathbf{L}_i + \mathbf{S}_i$, et $g_J \mathbf{J}_i = \mathbf{L}_i + g_0 \mathbf{S}_i \cong \mathbf{L}_i + 2 \mathbf{S}_i$ on obtient $\mathbf{S}_i = (g_J - 1) \mathbf{J}_i$, avec $(g_J - 1)$ le **facteur de de Gennes**. En tenant compte de l'expression du moment magnétique $\boldsymbol{\mu}_i = -g_J \mu_B \mathbf{J}_i = -\mu_B \frac{g_J}{(g_J - 1)} \mathbf{S}_i = +g_{\text{Jeff}} \mu_B \mathbf{S}_i$ avec $g_{\text{Jeff}} < 0$ pour les RE^{3+} lourdes, et $g_{\text{Jeff}} > 0$ pour les RE^{3+} légères (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}).

L'hamiltonien d'échange s'écrit :

$$H_{\text{éch}} = -2 \frac{(g_J - 1)(g_J - 1)}{g_J^2 \mu_B^2} \sum_{ij>i} J_{ij} \boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j \quad (\text{I-20})$$

$$H_{\text{éch}} = -2 \frac{(g_J - 1)(g_J - 1)}{g_J^2 \mu_B^2} \cdot \sum_{ij>i} J_{ij} \boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j \quad (\text{I-21})$$

$$H_{\text{éch}} = -2 \frac{(g_J - 1)(g_J - 1)}{g_J^2 \mu_B^2} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \cdot \sum_{j>i} J_{ij} \boldsymbol{\mu}_j \quad (\text{I-22})$$

$$H_{\text{éch}} = - \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mu_0 \mathbf{H}_i \text{ avec } \mu_0 \mathbf{H}_i = \sum_{j>i} 2 \frac{(g_J - 1)(g_J - 1)}{g_J^2 \mu_B^2} J_{ij} \boldsymbol{\mu}_j \quad (\text{I-23})$$

L'approximation du champ moyen consiste à remplacer le champ \mathbf{H}_i par sa valeur moyenne $\langle \mathbf{H}_i \rangle$ et le moment magnétique $\boldsymbol{\mu}_j$ par $\langle \boldsymbol{\mu}_j \rangle = \frac{\mathbf{M}}{N}$ ou \mathbf{M} , est l'aimantation du système et N , le nombre d'atomes par unité de volume.

$$\mu_0 \langle \mathbf{H}_i \rangle = 2 \frac{(g_J - 1)(g_J - 1)}{g_J^2 \mu_B^2} \mathfrak{J} \frac{\mathbf{M}}{N} = \mu_0 \mathbf{H}_{\text{mol}} = \mu_0 \omega \mathbf{M} \text{ avec } \mathbf{H}_{\text{mol}} = \omega \mathbf{M}, \quad (\text{I-24})$$

Sachant que $\omega = 2 \left(\frac{g_J - 1}{g_J} \right) \left(\frac{g_J - 1}{g_J} \right) \cdot \frac{\mathfrak{J}}{\mu_B^2 N \mu_0}$ est le coefficient du champ moléculaire qui est proportionnel à l'intégrale d'échange $J = J_{ij}$ (il dépend donc du signe de J) et au nombre de premiers voisins \mathfrak{J} . L'hamiltonien d'échange $H_{\text{éch}}$ s'écrit finalement ainsi :

$$H_{\text{éch}} = - \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mu_0 \langle \mathbf{H}_i \rangle = - \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \mu_0 \mathbf{H}_{\text{mol}} = - \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \mu_0 \omega \mathbf{M} = - \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{B}_{\text{mol}} \quad (\text{I-25})$$

On peut retrouver pour $H_{\text{éch}}$ une expression identique à celle de H_{Zeeman} dans laquelle apparaît \mathbf{J}_i (moment cinétique du fondamental) et le champ moyen $\mathbf{B}_{\text{mol}} = \mu_0 \mathbf{H}_{\text{mol}}$.

Avec $\boldsymbol{\mu}_i = -g_J \mu_B \mathbf{J}_i$; $H_{\text{éch}} = - \sum_i g_J \mu_B \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{B}_{\text{mol}}$; $H_Z = \sum_i g_J \mu_B \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{B}$, et H_{magn} devient :

$$H_{\text{magn}} = \sum_i \mu_B g_J \mathbf{J}_i \cdot (\mathbf{B}_{\text{mol}} + \mathbf{B}) = \sum_i \mu_0 \mu_B g_J \mathbf{J}_i \cdot (\mathbf{H}_{\text{mol}} + \mathbf{H}) \quad (\text{I-26})$$

On constate donc que le problème est donc identique à celui rencontré dans le cas du paramagnétisme des ions libres soumis à un champ magnétique extérieur \mathbf{B}_{ex} (paramagnétisme de Langevin-Brillouin). A présent, le système magnétique est soumis à un **champ effectif** \mathbf{H}_{eff} défini par :

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H}_{\text{mol}} + \mathbf{H} = \omega \mathbf{M} + \mathbf{H} \quad (\text{I-27})$$

Dans ce cas, l'aimantation \mathbf{M} suit une loi du type fonction de Brillouin $B_J(a)$ avec $\mathbf{M} = M_0 \cdot B_J(a)$, $a = \beta g_J \mu_B J \mu_0 (H + \omega M)$ et M_0 , l'aimantation à saturation.

Nous n'avons considéré jusqu'à maintenant que des substances dans lesquelles tous les atomes étaient équivalents, aussi bien lorsqu'elles étaient magnétiquement ordonnées que paramagnétiques. La notion de champ moléculaire a été étendue par Néel au cas de substances contenant plusieurs types d'atomes magnétiques en introduisant le concept de **champ moléculaire local**. Supposons qu'il existe deux types d'atomes distincts dans deux sous réseaux (A) et (B) dont les spins sont \mathbf{S}_A et \mathbf{S}_B . Le champ effectif local $\mathbf{H}_{\text{eff}_A}$ agissant sur les atomes du sous réseau (A) est défini par $\mathbf{H}_{\text{eff}_A} = \mathbf{H} + \omega_{AA} \mathbf{M}_A + \omega_{AB} \mathbf{M}_B$; $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{ex}} + \mathbf{H}'$, $\mathbf{H}' \simeq 0$ avec $\mathbf{M}_A = M_A^0 B_{JA}(\mathbf{H}_{\text{eff}_A})$. Le champ effectif local $\mathbf{H}_{\text{eff}_B}$ agissant sur les atomes du sous réseau (B) est égal à $\mathbf{H}_{\text{eff}_B} = \mathbf{H} + \omega_{BB} \mathbf{M}_B + \omega_{BA} \mathbf{M}_A$ avec $\mathbf{M}_B = M_B^0 B_{JB}(\mathbf{H}_{\text{eff}_B})$. La thermodynamique nous donne : $\omega_{AB} = \omega_{BA} < 0$ et $\omega_{AA} > 0$ mais faible devant ω_{AB} et la substance est dite **antiferromagnétique**. C'est dans la **théorie du ferrimagnétisme** que l'on trouve l'utilisation de la notion de champ moléculaire local qui fut appliquée avec succès par Pauthenet [PAU-1958] dans les ferrites grenat de terres rares qui possèdent trois **sous réseaux magnétiques** dont chacun est défini par une aimantation \mathbf{M}_i .

I.2. Description des effets magnéto-optiques des premier et second ordres [ZVE-1997]

Les effets magnéto-optiques que nous décrivons ici sont les effets du type dispersifs :

i- du **premier ordre** soit la **biréfringence magnétique circulaire (BMC)** ou **effet Faraday**, mis en évidence par des différences entre indices optiques d'un cristal magnétique ou se propage une **onde électromagnétique polarisée circulairement**.

j- du **second ordre** soit la **biréfringence magnétique linéaire (BML)** ou **effet Cotton Mouton** ou se propage une **onde électromagnétique polarisée**.

I.2.1. Dipôles électriques et magnétiques induits par le rayonnement dans un cristal magnétique : application aux ferrites grenat de terre rares

L'influence de la perturbation magnétique due aux spins électromagnétiques sur les tenseurs de permittivité $\underline{\underline{\epsilon}}_{ij}$ et de perméabilité $\underline{\underline{\mu}}_{ij}$ d'un cristal produit des effets magnéto-optiques divers. Dans ce qui suit nous nous intéressons aux deux effets bien connus correspondants à la **biréfringence magnétique circulaire (BMC)** ou **effet Faraday** et à la **biréfringence magnétique linéaire (BML)** ou **effet Cotton Mouton** pour lesquelles le vecteur d'onde \mathbf{q} du rayonnement est parallèle ($\mathbf{q} // \mathbf{M}$ ou \mathbf{H}_{ex}) ou perpendiculaire ($\mathbf{q} \perp \mathbf{M}$ ou \mathbf{H}_{ex}) respectivement à l'aimantation \mathbf{M} du matériau. Dans les milieux dia-ou paramagnétiques, l'état magnétique, et par là les tenseurs $\underline{\underline{\epsilon}}_{ij}$ et $\underline{\underline{\mu}}_{ij}$ dépendent du champ magnétique appliqué H_{ex} . Dans les matériaux ferromagnétiques ayant un caractère isolant (électrons isolés) ces tenseurs dépendent des spins des couches incomplètes couplées à l'interaction d'échange, et donc de l'aimantation \mathbf{M} de sorte que $\underline{\underline{\epsilon}}_{ij}(\mathbf{M})$ et $\underline{\underline{\mu}}_{ij}(\mathbf{M})$. Néanmoins, en régime harmonique le tenseur de conductivité peut s'appliquer aux électrons itinérants. La description phénoménologique des propriétés magnéto-optiques a été développée en prenant pour point de départ les vecteurs dipôles électriques $\mathbf{p}(\mathbf{q})$ et magnétiques $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q})$ induits par le rayonnement incident de vecteur d'onde \mathbf{q} et de fréquence $\omega_{\mathbf{q}}$

dans le cristal magnétique. Ces dipôles sont créés par l'interaction entre le rayonnement incident et les ions magnétiques du cristal qui se traduit par une transition réelle (absorption du rayonnement) soit par une virtuelle (dispersion) affectant les électrons de l'ion considéré sous l'action soit de la partie « dipolaire électrique » $W_e(\mathbf{q}) = -\mathbf{p}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{q})$, soit de la partie « dipolaire magnétique » $W_m(\mathbf{q}) = -\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{h}(\mathbf{q})$ de l'hamiltonien d'interaction entre l'onde incidente et l'ion magnétique. Ces deux termes d'énergie sont reliés à l'aimantation \mathbf{M} dans le cas d'un cristal ferromagnétique.

La contribution des **interactions dipolaires électriques** se traduit par un tenseur de permittivité du cristal $\overline{\varepsilon}_{ij}(\mathbf{M})$ hermitique qui est lié aux phénomènes dispersifs dans l'hypothèse d'un cristal quasi transparent à la longueur d'onde du rayonnement. Les propriétés de symétrie de ce tenseur qui est généralement complexe permettent de montrer que ses composantes réelle et imaginaire traduisent respectivement les effets magnéto-optiques du **premier** et **second ordre**, linéaire et quadratique en composantes de \mathbf{M} . Le dipôle **linéaire** en composantes de \mathbf{M} est à l'origine de la contribution « **électrique** » de la BMC et ne dépend que d'une seule constante notée ici f_1^e . Le dipôle **quadratique** en composante de \mathbf{M} caractérise la BML qui ne dépend que de trois constantes indépendantes f_{11}^e , f_{12}^e , et f_{44}^e .

Le calcul du dipôle électrique du premier ordre effectué pour un sous réseau magnétique est aussi valable lorsque trois sous-réseaux sont occupés par des ions magnétiques comme c'est le cas des ferrites grenat de terre rares REIGs. Dans le cas d'une description basée sur le **modèle à un ion**, on additionnera les dipôles induits sur les différents sous réseaux octaédrique [a] contenant les ions Fe^{3+} , tétraédrique (d) contenant les ions Fe^{3+} , et dodécaédrique {c} contenant les ions RE^{3+} , de constantes magnéto-optiques, f_{1a}^e , f_{1d}^e , et f_{1c}^e et d'aimantation M_a , M_d , et M_c , respectivement.

La contribution des **interactions dipolaires magnétiques** dépend de dipôles induits ayant un caractère purement dispersif où une seule constante intervient f_1^m proportionnelle au facteur gyromagnétique γ de l'ion considéré avec $\gamma = -eg_j/2m_e c$, avec e , la charge négative de l'électron, et m_e sa masse, c et g_j étant la vitesse de la lumière et le facteur de Landé, respectivement. Dans le cas des sous-réseaux [a], (d), et {c} de facteurs gyromagnétiques γ_a , γ_d , et γ_c le calcul montre que dans le domaine optique, l'expression du dipôle magnétique résultant fait intervenir la combinaison linéaire de contributions dipolaires magnétiques séparées, $\gamma_a M_a + \gamma_d M_d + \gamma_c M_c$.

I.2.2. Propagation du rayonnement dans le cristal : modes propres

La propagation du rayonnement dans le cristal magnétique est décrite par les équations de Maxwell qui s'écrivent en explicitant les dipôles électriques et magnétiques induits. La résolution de ces équations est difficile si les directions respectives de \mathbf{q} et \mathbf{M} ou \mathbf{H}_{ex} sont quelconques mais se simplifie dans les deux géométries expérimentales: $\mathbf{q} // \mathbf{M}$, géométrie de l'effet Faraday et $\mathbf{q} \perp \mathbf{M}$, géométrie de l'effet Cotton Mouton.

I.2.2.1. Cas de la géométrie Faraday : la rotation Faraday

La résolution des équations de Maxwell en géométrie Faraday $\mathbf{q} // (\mathbf{M} \text{ ou } \mathbf{H}_{ex})$ fait apparaître parallèlement deux modes propres de propagation du rayonnement dans le cristal de vecteurs d'onde q_d et q_g associés à des ondes propres **polarisées circulairement droit et gauche** respectivement. Ces modes ne dépendent que des constantes magnéto-optiques du premier ordre f_1^e et f_1^m et pas des effets magnéto-optiques du second ordre. La différence entre les deux vecteurs d'onde q_d et q_g fait apparaître un déphasage progressif proportionnel à l'épaisseur l du cristal traversé. La rotation Faraday (FR) spécifique Φ^{FR} est définie comme la rotation du plan de polarisation par unité de longueur (cm) dans le cristal avec : $\Phi^{FR}[\text{deg/cm}] = \frac{1}{2}(q_g - q_d) = \text{Cte}(f_1^{(e)} - f_1^{(m)})M = \Phi^{FR(e)} + \Phi^{FR(m)}$. Dans le cas d'un ferrimagnétique à trois

sous-réseaux tels que les REIGs, le calcul du dipôle électrique du premier ordre effectué pour un sous-réseau magnétique est valable lorsqu'il s'agit des trois sous-réseaux [a], (d), et {c} occupés par des ions magnétiques dont les aimantations sont respectivement M_a , M_d , et M_c [GUI-1980]. Pour les REIGs on a :

$\Phi^{FR}(\text{REIG}) = \Phi^{FR(e)} + \Phi^{FR(m)} = -(A_e + A_m) |M_a| + (D_e + D_m) |M_d| - (C_e + C_m) |M_c|$ pour $T > T_{comp}$ et $\Phi^{FR}(\text{REIG}) = \Phi^{FR(e)} + \Phi^{FR(m)} = + (A_e + A_m) |M_a| - (D_e + D_m) |M_d| + (C_e + C_m) |M_c|$ pour $T < T_{comp}$, où A_e , D_e , C_e , et A_m , D_m , C_m , sont respectivement les coefficients MO « électriques » et « magnétiques » des ions Fe^{3+} en [a] et (d), et des ions RE^{3+} en {c}. Par exemple pour une mole = 2DyIG, les coefficients MO électriques ont été évalués par Berdennikova et Pisarev [BERD-1976] : $-(42.0 \pm 4)$, $-(30.0 \pm 3)$, et $-(54.2 \pm 0.6)$ deg $\text{cm}^{-1}\mu_B^{-1}$, puis par Guillot et al. [GUI-1980] : $+15.72$, $+4.33$, et -40.00 deg $\text{cm}^{-1}\mu_B^{-1}$, qui donnent aussi les coefficients MO magnétiques : $A_m = D_m = 19.5$ deg $\text{cm}^{-1}\mu_B^{-1}$, et $C_m = 6.1$ deg $\text{cm}^{-1}\mu_B^{-1}$. Enfin, on a $\Phi^{FR}(\text{REIG}) = \Phi^{FR}(\text{Fe}) + \Phi^{FR}(\text{RE})$ ou encore $\Phi^{FR}(\text{REIG}) \approx \Phi^{FR}(\text{YIG}) + \Phi^{FR}(\text{RE})$ dans le cadre d'approximations qui seront précisées lorsque les résultats des effets magnéto-optiques seront présentés.

I.2.2.2. Cas de la géométrie de l'effet Cotton Mouton

Si les effets magnéto-optiques du premier ordre ont fait l'objet d'études nombreuses dans les matériaux ferro- et ferrimagnétiques, les effets magnéto-optiques du second ordre n'en reste pas moins intéressant car les effets associés à la BML ont des amplitudes anormalement élevées dans ce types de composés. La résolution des équations de Maxwell en géométrie de l'effet Cotton Mouton $\mathbf{q} \perp \mathbf{M}$ (ou \mathbf{H}_{ex}), fait apparaître un déphasage Cotton Mouton (CM), Θ^{CM} (deg/cm) proportionnel au carré de l'aimantation M , la constante f_1^m due aux transitions dipolaires magnétiques ne contribuant pas à la BML. Pour des cristaux cubiques, l'anisotropie de Θ_s^{CM} fait intervenir les trois constantes indépendantes notées f_{11}^e , f_{12}^e , et f_{44}^e selon la notation de Voigt. Si $\mathbf{q} // \langle 110 \rangle$ et \mathbf{M} ou $\mathbf{H}_{ex} // \langle 111 \rangle$, alors on a $\Theta_s^{CM} = \text{Cte } f_{44}M^2$, ou f_{44} notée sans la référence 'e' se rapportant à la contribution « électrique » représente le coefficient magnéto-optique du second ordre.

Pour un cristal REIG, on aura trois types de contribution à la BML par rapport aux trois sous réseaux octaédrique [a] contenant les ions Fe^{3+} , tétraédrique (d) contenant les ions Fe^{3+} , et dodécaédrique {c} contenant les ions RE^{3+} qui seront respectivement proportionnelles à M_a^2 , M_d^2 , et M_c^2 . En admettant l'hypothèse que la contribution des ions Fe^{3+} est bien représentée par celle du YIG, on pourra donc écrire $\Theta_s^{CM}(\text{REIG}) = \Theta_s^{CM}(\text{YIG}) + \Gamma_2 M_c^2$, où Γ_2 est la constante magnéto-optique du second ordre, soit une contribution $\Theta_s^{CM}(\text{RE})$ des ions RE^{3+} à la BML qui est une fonction quadratique de l'aimantation spontanée M_c du sous-réseau terre rare, [VIE-1975a], [GUI-1983].

I.3. Ferroélectricité et antiferroélectricité

I.3.1. Introduction aux propriétés diélectriques de la matière et polarisation

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. On compte parmi ces milieux le verre et de nombreux polymères. Malgré l'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, des déplacements de charge à l'échelle locale augmentent leur polarisabilité. L'application d'un champ électrique se traduit par l'apparition d'une polarisation \mathbf{P} et par l'augmentation de la susceptibilité électrique. Dans le domaine linéaire la polarisation \mathbf{P} est proportionnelle au champ appliqué \mathbf{E} (s'il n'est pas trop important): $\mathbf{P} = \overline{X}_{ij} \epsilon_0 \mathbf{E}$ où \overline{X}_{ij} est le tenseur de susceptibilité électrique et ϵ_0 la permittivité du vide ($\epsilon_0 \approx 8.854 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹). Ce tenseur se réduit à un scalaire X pour des matériaux isotropes et homogènes (cas d'une céramique non orientée) et l'équation devient: $\mathbf{P} = \epsilon_r \mathbf{E}$ avec $(1+X)\epsilon_0 = \epsilon_r \epsilon_0$ et ϵ_r , la permittivité diélectrique

relative qui décrit la réponse du matériau donné au champ électrique E . Elle traduit la sensibilité de ce matériau soumis à un champ électrique E . Elle est liée aux mécanismes de polarisabilité des entités chimiques qui constituent le milieu diélectrique.

I.3.2. Ferroélectricité

La ferroélectricité est définie sur un certain intervalle de températures dont la borne supérieure est appelée aussi « température de Curie » (T_C) comme pour le ferromagnétisme. Au-dessus de cette température le cristal est dit **paraélectrique**, en dessous, il est **ferroélectrique**. Cette caractéristique des matériaux ferroélectriques caractérise **la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique au sens de Landau [LAN-1937]**.

I.3.2.1. Étude de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique

Un composé ferroélectrique est caractérisé par une température de transition structurale (appelée Température de Curie, notée T_C entre une phase haute température présentant un comportement paraélectrique (l'application du champ électrique induit une polarisation électrique qui s'annule en même temps que le champ) et une phase basse température présentant une **polarisation spontanée P_{sp}** (la polarisation existe même en l'absence de champ électrique appliqué). Dans la plupart des matériaux ferroélectriques, la ferroélectricité apparaît pour $T = T_C$. Pour $T > T_C$, on passe de la phase ferroélectrique à une **phase paraélectrique** dans laquelle le matériau devient **diélectrique linéaire**. La polarisation macroscopique dans la phase paraélectrique est nulle car les moments dipolaires sont orientés de manière aléatoire. C'est le passage dans une phase ordonnée qui fait apparaître une polarisation non nulle dans le cristal. Cette transition est souvent du **second ordre**, c'est-à-dire que la polarisation $|P_{sp}|$ tend continûment vers zéro à la température de transition. On trouve ce type de transition dans certains composés à liaison hydrogène (du type sels de Rochelle $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$). Il peut y avoir des cas particuliers où la température de transition est plus élevée que la température de fusion ou de décomposition du ferroélectrique.

De manière générale, un cristal possède une polarisation spontanée P_s est composé d'ions positifs et négatifs. Dans un certain intervalle de température ces ions sont à leur position d'équilibre, c'est à dire celle pour laquelle l'énergie libre du cristal est minimale, et le centre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Les matériaux ferroélectriques comme le titanate (Ti) de baryum (Ba) de formule $(BiFeO_3)$ possèdent P_s dont la valeur peut être définie comme étant celle du moment dipolaire par unité de volume ou encore la valeur de la charge par unité de surface calculée sur la surface perpendiculaire à l'axe de polarisation spontanée. La mise en équation de cette définition est : $\mathbf{p} = q\delta \cdot \mathbf{u}$; avec \mathbf{p} = moment dipolaire, q : la charge élémentaire de l'électron et δ , la distance entre les centres de charges, \mathbf{u} : le vecteur unitaire dirigé du centre des charges négatives vers le centre des charges positives. La polarisation P étant directement proportionnelle au moment dipolaire, on a $P = N |\mathbf{p}|$, avec N : nombre de molécules par unité de volume. Les propriétés diélectriques dépendent fortement de la structure cristalline du matériau, l'axe de P_s est en général l'un des axe cristallographiques du matériau.

I.3.2.2. Modèle de Landau pour la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique

Les transitions de phase solide-solide peuvent s'accompagner de l'établissement des propriétés physiques particulières (propriétés électriques, mécaniques, optiques, etc...) susceptibles d'applications. Dans les transitions de phase structurales le mécanisme est lié à un changement de la structure cristalline, c'est à dire à un changement des positions atomiques dans le cristal. L'étude de ces phénomènes est en général abordée à l'aide de différentes techniques complémentaires comme la diffraction des rayons X ou des neutrons, les spectroscopies, les mesures calorimétriques, les mesures optiques, etc...

Le modèle de Landau de 1937 [LAN-1937] constitue **une approche phénoménologique** très intéressante permettant de rassembler les différentes données expérimentales et d'en donner une interprétation unifiée. Landau observe qu'une transition de phase structurale s'accompagne d'un abaissement de symétrie entre la phase haute température et la phase basse température. De plus, tous les éléments de symétrie de la phase de basse symétrie sont contenus dans ceux de la phase de haute symétrie. Ceci requiert l'existence d'une variable thermodynamique que l'on appelle le **paramètre d'ordre**, qui spécifie l'état de la phase de basse symétrie. Dans un matériau ferroélectrique, la polarisation spontanée P_{sp} disparaît dans la phase paraélectrique parce qu'elle n'est pas compatible avec la symétrie de cette phase. Ainsi, la polarisation spontanée P_{sp} constitue le **paramètre d'ordre**: elle est nulle dans la phase la plus symétrique, et devient non nulle dans la phase la moins symétrique.

I.3.2.3. Modèle de Curie-Weiss pour la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique

Le point de Curie ferroélectrique T_C est la température pour laquelle le matériau subit sa transition de phase. A cette température, la permittivité diélectrique relative atteint une valeur maximale (diverge) en suivant la loi de Curie, $\epsilon_r = C/T - T_0$ où C est la constante de Curie, et T_0 la température de Curie : cette température est inférieure à T_C si la transition de phase est du premier ordre, et $T_0 = T_C$ si **la transition de phase est du second ordre**. La constante de Curie est aussi liée au mécanisme de transition de phase : si celle-ci est du type '**displacive**', la valeur de C sera plutôt élevée (de l'ordre de 10^4 à 10^5 K) traduisant une forte non linéarité du matériau, si elle est de type **ordre-désordre**, alors la valeur de C sera plus modérée (autour de 10^3 K).

I.3.2.4. Les matériaux dits ferroélectriques

Les matériaux dits ferroélectriques ont la particularité de présenter des dépendances très fortes de leurs propriétés électriques, mécaniques et optiques avec le champ électrique E . Ils offrent des permittivités diélectriques relatives très élevées. Leurs propriétés sont aussi étroitement dépendantes de la température; la ferroélectricité est en général définie sur un certain intervalle de température. Les matériaux ferroélectriques sont des cristaux qui ont la particularité d'avoir une polarisation interne variant en fonction de leur structure avec la tension appliquée et suivant le cycle d'hystérésis. Les deux avantages majeurs des matériaux ferroélectriques sont donc d'avoir leur polarisation qui varie en fonction de la tension appliquée et en général leur grande constante diélectrique. Parmi les grandeurs physiques qui interviennent dans l'étude du comportement ferroélectrique des matériaux on peut citer, la polarisation spontanée P_{sp} , la température de Curie (T_C), etc... Dans un matériau ferroélectrique, il a été montré que la densité de charges sur les surfaces perpendiculaires à l'axe de polarisation varie avec la température T et par conséquent, P_{sp} varie aussi avec T . La ferroélectricité, en tant que propriété de réseau, est extrêmement sensible à la substitution chimique, à la microstructure. De nombreuses études ont montré comment ces paramètres peuvent améliorer ou altérer la réponse ferroélectrique. Dans cette optique, l'introduction d'espèces magnétogènes au sein d'un ferroélectrique représente un vrai défi.

I.3.3. Antiferroélectricité

L'antiferroélectricité est une propriété que présentent certains matériaux au plan de l'ordre des dipôles électriques. Elle entretient avec la ferroélectricité le même type de relation que l'antiferromagnétisme avec le ferromagnétisme. Les **matériaux antiferroélectriques** sont caractérisés à l'échelle microscopique par la présence de dipôles électriques alignés en sens opposés, et macroscopiquement par une double courbe d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique. L'oxyde antiferroélectrique fréquemment cité est $PbZrO_3$. Des

Dans la plupart des matériaux, le barycentre des charges positives est confondu avec celui des charges négatives conduisant à une polarisation électrique nulle. Lorsqu'on peut séparer les charges positives et négatives en appliquant un champ électrique, on dit que le matériau est **polarisable électriquement**. Généralement, lorsqu'on supprime le champ, les charges retournent à leur position initiale et la polarisation électrique s'annule. Il existe néanmoins un sous-ensemble de ces matériaux dont la polarisation subsiste même en l'absence de champ, on dit qu'ils sont **ferroélectriques** (la polarisation doit également pouvoir être inversée par application d'un champ électrique). Ce phénomène similaire se produit avec les moments magnétiques, en l'absence de champ, ils sont orientés aléatoirement par l'agitation thermique conduisant à un moment magnétique résultant globalement nul. Un champ magnétique appliqué aura tendance à les orienter préférentiellement dans sa direction, conduisant à une aimantation macroscopique du milieu: ces matériaux sont dits **polarisables magnétiquement**. Parmi ces matériaux, certains conservent leur aimantation spontanée lorsque le champ magnétique est supprimé: ce sont les composés ferromagnétiques, antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques dont les comportements ont été présentés.

I.4.2. Les matériaux magnétoélectriques

Les grandeurs électriques et magnétiques diffèrent par leur caractère de **symétrie**. Les grandeurs électriques sont des grandeurs '**polaires**' et sont '**paires**' par le '**renversement du temps**' ($t \rightarrow -t$) puisqu'elles décrivent des propriétés statiques. Toutes les grandeurs magnétiques sont '**impaires**' par le '**renversement du temps**', puisque le moment magnétique d'une orbite électronique est proportionnel au moment cinétique de l'électron qui décrit cette orbite. Le champ magnétique et le moment magnétique sont donc des grandeurs dites '**axiales**'. Comme les grandeurs magnétiques et électriques sont associées à **des symétries différentes**, elles sont naturellement indépendantes. La première évocation d'un possible couplage entre magnétisme et électricité dans la matière remonte à un article de 1894 dans lequel Pierre Curie [**CUR-1894**] montre que du point de vue des symétries, rien n'empêche qu'un corps puisse se polariser magnétiquement lorsqu'on lui applique un champ électrique (ou vice versa): « Les conditions de symétrie nous montrent qu'il pourrait se faire qu'un corps à molécules dissymétriques se polarisât diélectriquement lorsqu'on le place dans un champ magnétique et peut être magnétiquement lorsqu'on le place dans un champ électrique ». Cette première prédiction d'un possible effet **magnétoélectrique intrinsèque** énoncée par Pierre Curie à partir de considérations de symétrie est restée en l'état jusqu'à ce que Landau et Lifshitz [**LAN-1990**] posent les fondements thermodynamiques de cette prédiction.

Alors que Dzyaloshinskii en 1959 [**DZY-1959**] montre par des considérations phénoménologiques et sur la base de considérations de symétrie l'existence dans Cr_2O_3 d'un **couplage magnétoélectrique linéaire**, c'est-à-dire l'apparition d'une aimantation \mathbf{M} proportionnelle au champ électrique appliqué \mathbf{E} , ce couplage étant confirmé expérimentalement par Asrov [**ASR-1960**] pour la première fois dans ce matériau antiferromagnétique. Rado and Folen [**RAD-1961**] ont observé pour la première fois l'apparition d'une polarisation électrique \mathbf{P} lors de l'application d'un champ magnétique appliqué H_{ex} c'est-à-dire un **effet magnétoélectrique induit** $(\text{ME})_{\text{Hex}}$. Le **couplage magnétoélectrique** traduit un couplage entre la réponse magnétique et le champ électrique (et inversement entre la réponse électrique et le champ magnétique). On a alors imaginé que ce couplage pourrait exister entre l'aimantation \mathbf{M} et la polarisation électrique \mathbf{P} d'un matériau qui présente simultanément un ordre magnétique et électrique. C'est toujours pendant les années 60 que des études de l'effet **magnétoélectrique** ont été effectuées à Grenoble au sein du groupe de Néel sous la conduite de Bertaut à Grenoble (France). Elles ont portées sur des travaux à la fois théoriques et expérimentaux dont GaFeO_3 en sont parmi les premiers matériaux dits **magnétoélectriques** représentatifs.

En plus de posséder au moins deux de ces propriétés, sachant qu'il existe un couplage liant ces propriétés entre elles, il est ainsi possible de contrôler l'une des propriétés en appliquant le champ extérieur caractéristique de l'autre propriété et inversement. Ainsi, on retiendra la définition la plus simple d'un **magnétoélectrique** comme étant un milieu dans lequel la symétrie implique l'existence d'un effet '**magnétoélectrique linéaire**', c'est-à-dire l'émergence d'une **polarisation électrique** P proportionnelle lors de l'application d'un champ magnétique extérieur H_{ex} et nous noterons cet effet par $(M.E.)_{H_{\text{ex}}}$ et d'une aimantation proportionnelle M au champ électrique E appliqué (effet ME inverse), et cet effet sera noté $(M.E.)_E$. Les matériaux qui autorisent l'effet magnétoélectrique linéaire (cercle rouge de la **Figure I-14**) peuvent être reconnus par la symétrie de leurs groupes ponctuels magnétiques. Si l'on considère les invariants dans l'expansion du potentiel thermodynamique Φ de Landau et Lifshitz en champ magnétique H jusqu'aux termes linéaires, c'est-à-dire dans l'hypothèse d'une **contribution du premier ordre** alors on a: $\Phi = \Phi_0 - \alpha_{ij}E_iH_j$. Si, en l'absence d'un champ magnétique H , un champ électrique E est appliqué à un cristal avec cette forme de potentiel, une aimantation M sera produite et sa composante M_i s'écrit $M_i = -\partial \Phi / \partial H_i = \alpha_{ij}E_j$. De même, une polarisation électrique P apparaît en champ électrique nul quand un champ magnétique H est appliqué: $P_i = -\partial \Phi / \partial E_i = \alpha_{ij}H_j$, où α_{ij} est la composante du tenseur de l'**effet magnétoélectrique linéaire** α . Les formules précédentes relient des vecteurs qui présentent des propriétés différentes vis-à-vis des **opérations de renversement de l'espace** l'**inversion spatiale** (rS) et du **temps** (rT). Les vecteurs polaires \mathbf{P} et \mathbf{E} changent de signe sous l'**inversion spatiale** $rS \bar{1}$ mais ne sont pas altérés par l'inversion du temps rT (rS -**impair**, rT -**pair**), tandis que les **vecteurs axiaux** \mathbf{M} et \mathbf{H} brisent la symétrie d'inversion du temps rT mais gardent la **symétrie d'inversion spatiale** rS (rS -**pair**, rT -**impair**). Pour avoir la manifestation de l'**effet magnétoélectrique linéaire**, il faut à la fois casser les symétries de rS et de rT **tout en conservant la parité de $rSrT$** . Parmi les 122 groupes ponctuels magnétiques de Shubnikov [SHU-1951], il y a 58 groupes qui satisfont ces conditions. Les matériaux présentant un **couplage magnétoélectrique** qui sont usuellement séparés en deux catégories : la première regroupe les matériaux où les transitions de phases des deux ordres sont indépendantes et la seconde catégorie regroupe les matériaux où la transition de phase **ferroélectrique** est liée à la mise en **ordre magnétique**. La compréhension des mécanismes mis en jeu et la nature du **couplage magnétoélectrique** apparaissent d'un intérêt majeur. En effet, les applications potentielles de ce couplage sont nombreuses, allant du stockage de données à la microélectronique. Bien que l'existence de ce couplage ait été prédite dès la fin des années 50 et qu'il fut observé quelques années plus tard, les mécanismes microscopiques à l'origine du couplage restent méconnus. Malgré l'existence de nombreux modèles (principalement basés sur des constatations expérimentales), il n'existe à l'heure actuelle aucun modèle théorique général permettant d'expliquer le fonctionnement de ce **couplage magnétoélectrique**. En plus du mécanisme **magnétoélectrique classique** causé par l'interaction directe des paramètres d'ordre ferroélectrique et magnétique, le mécanisme des **interactions magnétoélectriques inhomogènes**, fait également l'objet d'une discussion très active ces dix dernières années. L'interaction entraîne de nouveaux effets physiques: l'apparition l'effet de surface '**flexomagnétoélectrique**' dans les matériaux multiferroïques d'après Popov et al. [POP- 2014]. La polarisation induite par un champ magnétique externe et/ou un ordre magnétique dans des matériaux **magnétoélectriques** conventionnels et ceux dits **multiferroïques**, est généralement attribuée à des changements, par exemple déplacements de sous-réseaux.

Un survol rapide de la littérature concernant les **propriétés diélectriques** des matériaux fait apparaître que les mesures de la **constante diélectrique** ϵ sont couramment utilisées dans l'étude de matériaux ferroélectriques. Une grande anomalie apparaît toujours dans la variation en fonction de la température T de la constante diélectrique $\epsilon(T)$ à la

transition ferroélectrique (T_C). Ces anomalies ont également été observées aux températures de Néel (T_N) de divers matériaux antiferromagnétiques, tels que le magnétoélectrique linéaire Cr_2O_3 , les multiferroïques BaNiF_4 et BaMnF_4 , mais aussi des matériaux magnétiques (antiferromagnétique) qui ne sont ni magnétoélectriques linéaires ni multiferroïques tels que le MnO , et MnF_2 . Ce dernier matériau est dit '**magnétodiélectrique**'. Ce terme a été suggéré pour la première fois par Lawes et al. [LAW-2003] au cours de l'étude du **couplage entre la constante diélectrique et l'aimantation** du composé ferromagnétique SeCuO_3 et antiferromagnétique TeCuO_3 . Ces deux composés présentent une anomalie diélectrique au niveau de la transition magnétique et présentent un **effet dit 'magnétodiélectrique'**, c'est-à-dire un changement de la constante diélectrique $\epsilon(T, H_{\text{ex}})$ lors de l'application d'un champ magnétique (**magnetocapacitance effect**). Aucun de ces composés ne possède de polarisation spontanée et l'effet **magnétoélectrique linéaire** n'est pas autorisé par la symétrie du cristal.

I.4.3. Intérêts pour les matériaux multiferroïques

De plus, il existe une littérature assez abondante sur les composés dans lesquels les ordres spontanés des **moments magnétiques** (ferromagnétisme ou antiferromagnétisme) et des **dipôles électriques** (ferroélectricité ou antiferroélectricité) existent simultanément dits '**ferroelectromagnets**' selon la terminologie russe [SMO-1982]. De tels phénomènes de corrélations croisées ont attiré une attention considérable en raison de l'apparition de nouvelles physiques et du grand potentiel d'applications pratiques. C'est ainsi qu'un grand nombre de recherches se concentrent actuellement sur l'étude de **matériaux dits 'multifonctionnels'** dans lesquels plusieurs propriétés peuvent être potentiellement exploitées. Une des questions clés pour le futur développement et la compréhension des matériaux multifonctionnels concerne le couplage mutuel entre les différentes propriétés physiques. Les '**multiferroïques**' en sont une classe de matériaux **multifonctionnels** particulièrement intéressants. Ils présentent des propriétés remarquables et sont considérés comme des matériaux multifonctionnels par excellence. Même si l'avenir sera probablement basé sur des composés magnétoélectriques ou/et multiferroïques composites, il est dit dans la littérature qu'il est nécessaire d'étudier des composés massifs polycristallin ou monocristallin de manière à comprendre les fondements microscopiques déterminant la physique des composés magnétoélectriques ou/et multiferroïques et/ou magnétodiélectrique pour pouvoir orienter intelligemment les recherches futures dans ce domaine.

Les **multiferroïques** (zone bleue) sont à l'intersection des (anti)ferromagnétiques et des ferroélectriques. A l'intersection de ces deux ensembles, les matériaux sont considérés comme étant multiferroïques magnétoélectriques. La notion de composé multiferroïque a été introduite pour la première fois par K. Aizu en 1970 [AIZ-1970] : « A crystal is provisionally referred to as being ferroic when it has two or more orientation states in the absence of magnetic field, electric field, and mechanical stress and can shift from one to another of these states by means of a magnetic field, electric field, a mechanical stress, or a combination of these » Par les termes « orientation states », K. Aizu fait référence aux états ferromagnétique, ferroélectrique et ferroélastique. En 1994, H. Schmid [SCH-1994] introduit le terme multiferroïque pour désigner les matériaux qui possèdent simultanément plusieurs ordres **ferroïques**. Schmid a proposé une classification des états ferroïques basé sur la brisure, ou non, des symétries suivantes: l'inversion spatiale et le renversement du temps. Cette classification a poussé Schmid à ajouter la **ferrotoroidicité** aux trois ordres ferroïques précédents comme étant l'ordre qui brise simultanément ces deux symétries. Ces quatre états ferroïques sont qualifiés de « primary ferroics » et sont représentés dans la **figure I-15**.


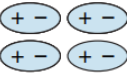
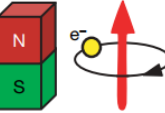
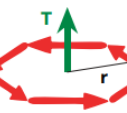
	Space	Invariant	Change
Time			
Invariant		Ferroelastic 	Ferroelectric 
Change		Ferromagnetic 	Ferrotoroidic 

Figure I- 15. Représentations des quatre états ferroïques primaires et des symétries brisées associées. Extrait de [VARI-2009].

Un matériau qui présente un ordre **ferroïque** possède une polarisation non nulle spontanée en l'absence de champ associé à cette polarisation. La polarisation doit également pouvoir être inversé par application d'un champ extérieur. A cette époque, les ordres ferroïques considérés étaient les ordres **ferromagnétiques** (polarisation magnétique ou aimantation), **ferroélectrique** (polarisation électrique) et **ferroélastique** (déformation). Le nombre de publications concernant le **couplage magnétoélectrique** et les corrélations existant entre les propriétés magnétiques et diélectriques a considérablement augmenté depuis 1985 (**Figure I-16a**). L'intérêt pour les **multiferroïques** a été ravivé au début des années 2000 par des avancées expérimentales majeures sur le plan technologique et notamment dans le domaine des couches minces. La perspective de miniaturiser les matériaux et de les rendre « **multifonctionnels** » a relancé la recherche de **matériaux multiferroïques** possédant un **couplage magnétoélectrique** si l'on considère les publications jusqu'en 2015(**Figure I-16b**).

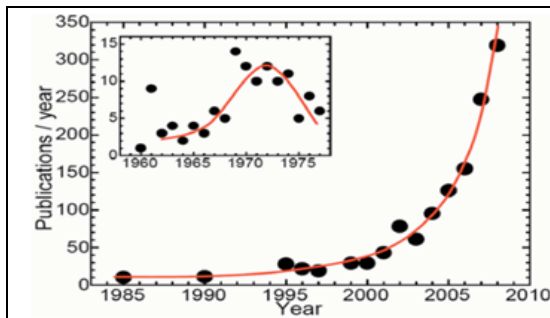


Figure I-16a. Nombre de publications soumises par an avec le mot-clé « magnétoélectrique », de 1985 à 2008, d'après Web of sciences (2012).

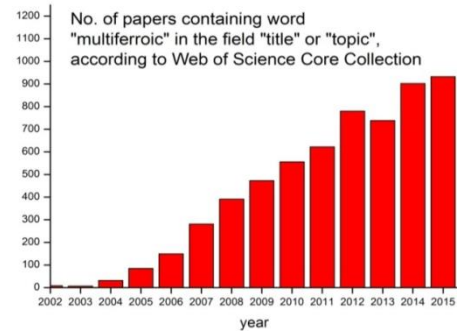


Figure I-16b. Nombre de publications contenant le mot-clé « multiferroïque », d'après Web of sciences (2015).

Les **multiferroïques** qui suscitent le plus grand intérêt sont les **multiferroïques** qui sont simultanément ferroélectriques et ferromagnétiques et sont nécessairement **magnétoélectriques** en se basant sur leur symétrie. Par contre, tous les matériaux magnétoélectriques linéaires contiennent le terme linéaire $\alpha_{ij}E_iH_j$, mais cela ne signifie pas signifient nécessairement qu'ils sont multiferroïques. Par exemple, Cr_2O_3 est magnétoélectrique linéaire mais pas ferroélectrique. Le contraire est également vrai: tous les systèmes multiferroïques ne sont pas nécessairement magnétoélectriques. Par exemple,

YMnO_3 est un composé multiferroïque antiferromagnétique et ferroélectrique, mais l'effet magnétoélectrique n'est pas autorisé par symétrie dans ce composé. La notion de composés multiferroïques a même été étendue aux composés anti-ferroïques : antiferromagnétiques et antiferroélectriques. Cependant, l'usage a voulu d'étendre la définition de **matériaux multiferroïques** à tous les systèmes présentant un couplage entre un ordre **ferroélectrique** et un **ordre magnétique**, autre que **ferromagnétique ou antiferromagnétique mais ferrimagnétique, et hélimagnétique**, ou encore **ferrotoroïdique** dont lequel le paramètre d'ordre correspond à une boucle de moments magnétiques. Les composés **multiferroïques** ont également été classés en deux catégories vis à vis de la hiérarchisation des transitions de phase : les composés **multiferroïques propres** ou **de type I**. Il s'agit des composés pour lesquels les **transitions de phases** des différents ordres **ferroïques** se font de manière **indépendante**. Cela concerne les composés pour lesquels les **paramètres d'ordres primaires** associés aux transitions sont faiblement couplés et ceci conduit à des températures de transition généralement très différentes. Dans ce cas l'étude de ces composés revient à étudier les différentes **transitions de phases de manière indépendante**. On peut citer comme exemples des matériaux emblématiques du type oxyde de structure pérovskite, $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ et BiFeO_3 . Dans BiFeO_3 , la polarisation électrique coexiste avec une aimantation notable à température ambiante. Les ordres magnétique et électrique sont essentiellement indépendants l'un de l'autre, ils s'instaurent à des températures différentes – généralement relativement hautes – et ils présentent un **faible couplage magnétoélectrique**. **Ferroélectricité et antiferromagnétisme** sont combinés dans cet orthoferrite de bismuth qui suscite un engouement très grand de par le potentiel d'applications technologiques. Il est très en vue actuellement car il est capable de changer l'orientation du couplage d'échange antiferromagnétique avec une couche ferromagnétique par le biais d'une tension, ce qui a présente un fort intérêt pour les mémoires hybrides entre FRAM (**Ferroelectric Random Access Memory**) et MRAM (**Magnetic Random Access Memory**). Les composés **multiferroïques impropres** ou de **type II** sont des composés pour lesquels les transitions de phase des différents **ordres ferroïques** sont **liées**. Dans ce cas l'étude de la transition de phase est plus compliquée puisqu'elle fait intervenir **deux paramètres d'ordre primaire et secondaire fortement couplés** entre eux. Ceci conduit à des **températures de transition très proches** voire identiques. Les recherches actuelles dans le domaine des multiferroïques de type II portent principalement sur l'origine microscopique de leur polarisation électrique, et sur le rôle joué par le réseau cristallin dans l'apparition de cette polarisation. Il semblerait en effet que la polarisation électrique de ces matériaux n'est pas reliée à une distorsion du réseau cristallin comme c'est le cas pour les ferroélectriques conventionnels. Les récentes découvertes de couplage **magnétoélectrique géant** ont été obtenues dans des matériaux monophasés possédant un **magnétisme frustré** du type manganite orthorhombique REMnO_3 et REMn_2O_5 où RE est un ion de terre rare (Tb, Dy, Ho). Dans TbMnO_3 par exemple, les températures d'ordre restent très faibles mais **la ferroélectricité est induite par l'ordre ferromagnétique** du type **hélicoïdal** [CHE-2007]. Le **couplage magnétoélectrique** est si fort que l'on peut renverser (réorienter) la polarisation électrique P avec des champs magnétiques H_{ex} important de 5 T. Alors qu'il faut plus de 2 T pour H_{ex} pour pouvoir induire le retournement (en inversant) de polarisation électrique P dans TbMn_2O_5 . Cet effet a été mesuré par dans TbMnO_3 et dans TbMn_2O_5 . Dans ces deux matériaux, l'ordre ferroélectrique apparait à la même température que l'ordre antiferromagnétique qui brise la symétrie d'inversion spatiale. Des études fondamentales impliquant principalement la symétrie relative des différents paramètres d'ordre sont nécessaires pour mieux comprendre un couplage éventuel tandis que l'expérience accumulée dans le domaine des systèmes à électrons fortement corrélés (en particulier manganites à magnétorésistance géante) devrait permettre d'orienter la recherche de nouvelles compositions multiferroïques. Par ailleurs, le

ferromagnétisme peut être induit dans HoMnO_3 uniquement en présence d'un champ électrique E élevé de 105 V cm^{-1} .

Les recherches dans le domaine des applications sont également motivées par leurs potentiels technologiques **Les multiferroïques pourraient permettre de créer des mémoires magnétiques modifiables par un champ électrique et non par un champ magnétique plus difficile à réaliser en raison des forts courants nécessaires.** On peut également imaginer des mémoires magnétiques et électriques constituées de bits à 4 états (2 magnétiques \times 2 électriques). Un autre axe de recherche dans ce domaine porte sur les **électromagnons** détectés dans les matériaux multiferroïques. Ce sont des **excitations magnétiques (ondes de spin) qui possèdent un caractère dipolaire électrique.** Le mécanisme microscopique à l'origine de l'existence des électromagnons est encore mal connu. La vaste majorité des études sur les composés multiferroïques magnéto-électriques portent soit sur leurs propriétés thermodynamiques macroscopiques (polarisation électrique et aimantation) soit sur leurs structures magnétiques que l'on peut observer par diffraction des neutrons. En l'absence de matériaux **magnétoélectriques monophasés appropriés** et la relative rareté des multiferroïques massifs, les recherches se sont orientées vers des matériaux stratifiés ou composites en couches minces. On peut utiliser un multiferroïque antiferromagnétique et un matériau ferromagnétique ordinaire pour créer un assemblage multiferroïque ferromagnétique composite. La communauté des sciences des matériaux est entrain de tout mettre en œuvre pour concevoir de nouvelles matrices multiferroïques. Celles-ci sont susceptibles de fournir les éléments expérimentaux décisifs qui permettront une compréhension fondamentale de la multiferroïcité.

Les **méthodes de caractérisations** avancées de matériaux multiferroïques passent par des mesures plus ou moins complexes selon que l'on s'intéresse aux films minces ou aux matériaux artificiels qu'aux matériaux massifs. Dans tous les cas une caractérisation complète des échantillons nécessite un grand nombre de techniques de mesures du fait de leur multifonctionnalité et le développement de nouvelles techniques ou la combinaison de plusieurs techniques afin d'étudier les phénomènes de couplage. Outre les techniques habituelles de mesures magnétiques telles que l'aimantation et la susceptibilité, on peut citer parmi les techniques les plus utilisées : des mesures magnétiques sous champ électrique. Le PFM (**Piezoresponse Force Microscopy**) qui est une technique pour réaliser une cartographie des domaines ferroélectriques et étudier la ferroélectricité des couches ultraminces pour lesquels des mesures capacitives traditionnelles ne sont plus possibles. Des mesures combinées de PFM et de MFM (**Magnetic Force Microscopy**) permettent aussi d'étudier les domaines ferroélectriques et ferromagnétiques.

I.4.4. Les effets ME et/ou MD dans les REIGs : historique des premières évidences

C'est à partir des années 1960-1970 que des expériences sur de nouveaux oxydes ont été réalisés à Grenoble par Bertaut et Mercier [**BER-1971b**] et les références qui y sont incluses]. Une classification précise par la théorie des groupes de symétrie a été aussitôt établie sur des composés magnétiques par Bertaut [**BER-1968**] avant que les recherches sur les matériaux magnétoélectriques ne déclinent peu à peu probablement à cause de l'apparition des supraconducteurs à haute température critique qui ont concentré beaucoup d'efforts de recherche dans les années 1980-1990. En effet, la première observation à la température ambiante de l'effet **magnétoélectrique** sur le ferrite grenat d'yttrium $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) a été révélée par O'Dell en 1967 [**ODE-1967**]. D'autres expériences sur YIG [**LEE-1969**], [**CAR-1971**], [**VEL-1983, 1984**], ont permis de mesurer une susceptibilité **magnétoélectrique** à basse température. Elle fut interprétée comme étant une **contribution du second ordre** qui provient du terme $M_i = \gamma_{ijk} E_j E_k$ de sorte que l'expansion du potentiel thermodynamique Φ possède un terme en $-1/2 \gamma_{ijk} H_i E_j E_k$. En plus de ce terme, ces effets **magnétoélectriques**

bilinéaires ne sont permis que si le potentiel thermodynamique contient aussi un second terme $- 1/2\beta_{ijk} E_i H_j H_k$.

Des expériences poursuivies au sein du groupe de Bertaut et Mercier par Lee et al. [LEE-1969] ont effectués des mesures sur des monocristaux de GdIG et DyIG dont les résultats ont été présentés en 1969 lors du « Colloque Internationale sur les Éléments des Terres Rares à Grenoble » [LEE-1969]. Leurs résultats ont été interprétés comme une **contribution du second ordre à l'effet magnétoélectrique**, alors qu'une susceptibilité **magnétoélectrique linéaire** n'est pas observée. Ils semblaient donc être en accord avec la symétrie du groupe ponctuelle cubique ($m\bar{3}m$) du groupe d'espace $I a \bar{3} d$ (O_h^{10}) No. 230 qui n'est pas celle qui permet l'effet magnétoélectrique puisque la **symétrie d'inversion spatiale** $\bar{1}$ est toujours présente jusqu'aux basses températures. Selon Popov et al. [POP-2014], cet effet **magnétoélectrique** n'est pas réalisé dans la plupart des REIGs, bien que la condition nécessaire de l'antisymétrie de la structure cristalline magnétique soit maintenue à basse température. Néanmoins, l'effet peut être observé dans certains grenats ainsi que d'autres effets à savoir, l'effet piézomagnétique, etc... Il a été également découvert que les champs magnétiques peuvent induire des **structures antiferroélectriques** spécifiques dans les cristaux de grenat et produire une **polarisation électrique** dans les **films** épitaxiaux. Cette polarisation peut également être provoquée dans un **cristal massif par un champ magnétique** inhomogène. C'est dans les **matériaux multiferroïques** où la **ferroélectricité** et le **magnétisme** coexistent que les **phénomènes de couplage** ont été spectaculaires. En particulier, la découverte de l'effet ferroélectrique induit par des structures magnétiques particulières a donné lieu à de vastes études théoriques et expérimentales. La principale force motrice de ces **ferroélectriques magnétiques** semble résider dans l'interaction inverse **Dzyaloshinskii-Moriya** dans les composés magnétiques dans lesquels progressent des **configurations de spin non colinéaires** à grande longueur d'onde.

Cependant, ce n'est que depuis l'année 2005 qu'un regain d'intérêt s'est rapidement manifesté depuis pour étudier davantage ces REIGs et des recherches intensives sur les effets **magnétoélectriques** ont été menées. L'intérêt pratique de comprendre les **couplages magnétodiélectriques** dans les REIGs provenait aussi des domaines possibilités dans les applications. Le groupe de chercheurs autour de Hur du Département de Physique, Inha University, Incheon Korea, avait publié cette année là les premières évidences expérimentales que TbIG avait des propriétés **magnétodiélectriques à basse température et dans des champs magnétiques extérieurs faibles** dont l'interprétation suggère qu'ils sont étroitement liés à la **rotation des domaines magnétiques** [HUR-2005]. Un important effet **magnétodiélectrique** a été observé qui se traduit par un changement induit sous l'action d'un faible champ magnétique extérieur appliqué $H_{ex} < 2$ kOe de la constante diélectrique de l'ordre de $\Delta\epsilon/\epsilon = 3\%$. De plus, comme la dépendance avec H_{ex} semble étroitement liée à la rotation du domaine magnétique, ils font remarquer « qu'il existe une similitude remarquable entre la dépendance à la température de l'effet **magnétodiélectrique** avec celle de la magnétostriction. Ils conclurent que l'origine la plus probable du grand effet **magnétodiélectrique** dans TbIG pourrait être due à la grande magnétostriction associée à la distorsion rhomboédrique inférieure qui apparaît en dessous de 150 K ». La comparaison avec de nombreux matériaux parmi les perovskites sont connus pour posséder cet effet **magnétodiélectrique**, mais $\Delta\epsilon/\epsilon$ ne dépassant pas 1% même quand H_{ex} atteint les 100 kOe. Kang et al. [KAN-2010] ont étudié également les propriétés ferrimagnétiques, **magnétoélectriques** et **magnétodiélectriques** de TbIG. La mesure des excitations au niveau de l'infrarouge lointain dans ce composé leur a permis d'observer « un **couplage entre les magnons et les excitations électroniques du champ ligand de l'ion Tb³⁺** autour de 60 K c'est-à-dire à proximité de $T_B = 58$ K [LAH-2018] ». Ils ont suggéré que l'accord obtenu de la

variation de ε avec T et H_{ex} peut être lié à l'apparition de « **modes magnétoélectriques hybrides** ». Les résultats obtenus pour DyIG concernant **les effets magnétodiélectriques** observés par Song et al. [**SON-2011**], Rogers et al. [**ROG-2011**] et Kang et al. [**KAN-2012**] en relation avec l'apparition d'une **transition antiferroélectrique** à $T_{\text{AFE}} = 16$ ou 17 K seront exposés dans le chapitre IV pour lors de la discussion de la possibilité de certaines corrélations avec la **TPRS** à $T_{\text{SR}} = 14.50$ K et la manifestation de T_{B} au voisinage de 42 K.

Chapitre II. Propriétés magnétiques des ferrites grenat de terres rares

II. Propriétés magnétiques des ferrites grenat de terres rares générales

II.1. Structure cristallographique : rappels

Les grenats constituent l'ensemble des composés de formule $\{C_3\}[A_2](D_3)O_{12}$ dont la structure cristallographique est identique à celle du minéral naturel grossulaire¹ celle du groupe d'espace cubique centrée $Ia\bar{3}d\{O_h^{10}\}N^{\circ}230$ [HAH-2002 édition]. Les atomes métalliques (cations) C, A et D sont répartis sur trois sites cristallographiques ayant des coordinations différentes, appelés dodécaédrique (24c), octaédrique (16a) et tétraédrique (24d). Ces trois sites (**Figure II-1.a, b**) sont bien définis en étant entourés respectivement de huit, six et quatre anions oxygènes. Il existe de nombreuses combinaisons possibles des cations C, A, et D; les seuls facteurs imposant une limite semblent être le rayon ionique et l'équilibre des charges dans la formule moléculaire. Les ferrites grenat de terres rares de formule générale $\{RE^{3+}\}[Fe_2^+](Fe_3^+)O_{12}$ où RE^{3+} est un des ions de la série de terres rares ou l'yttrium Y, ont été découverts à Grenoble (France) par Bertaut et al. [BER-1956a, b] puis à Murray Hill (USA) par Geller et Gilleo [GEL-1957a, b]. Ces oxydes forment un important groupe de matériaux isolants ferrimagnétiques et sont répertoriés dans la littérature par le sigle REIG (Rare Earth Iron Garnet).

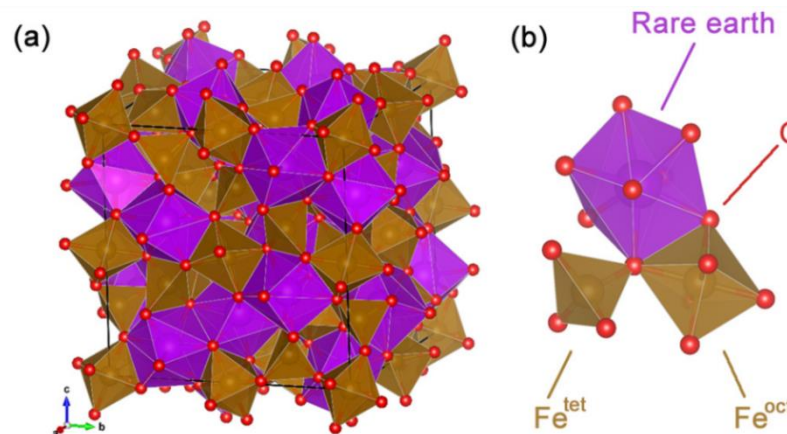


Figure II- 1. a) Structure cristalline des REIGs dans la maille cubique. **b)** Les polyèdres de coordination associés aux trois sites cristallographiques [NAKAM-2017].

Ils ont fait l'objet d'études intensives dans le monde entier tant du point de vue de la physique fondamentale du solide que pour leurs propriétés magnétiques et magnéto-optiques recherchées pour diverses applications et continuent de susciter à l'heure actuelle un intérêt particulier par exemple à la vue de la récente étude de simulation appliquant la méthode de premier principe [NAKAM-2017]. Dans YIG, pour distinguer les deux sites des ions Fe^{3+} , C est constitué par les ions non magnétique yttrium Y^{3+} , et A et D par les ions Fe^{3+} . L'ion Y^{3+} peut se substituer entièrement par les ions de terres rares allant du samarium Sm^{3+} au lutécium Lu^{3+} , et partiellement par les ions praséodyme Pr^{3+} , et néodyme Nd^{3+} à cause de leur taille. Les ions non magnétiques aluminium Al^{3+} et gallium Ga^{3+} peuvent remplacer tous les ions Fe^{3+} aux deux sites [16a] et (24d), donnant ainsi les grenats YAG et YGaG, excellentes

¹ Les grenats désignent une famille de minéraux du groupe des silicates comme celui de l'orthosilicate (ou néosilicate) de formule $\{Ca_3\}[Al_2](Si_3)O_{12}$.

matrices pour obtenir des matériaux pour laser (YAG dopé au Nd par exemple). Cette possibilité de pouvoir introduire divers cations dans la structure nous permet de modifier les propriétés magnétiques des grenats à volonté et ainsi de répondre aux exigences technologiques. C'est ainsi que les composants à cristaux photoniques mais aussi ceux à base de cristaux magnéto-photonique constitués de matériaux à structure grenat se sont révélés très intéressants ces dernières années, [OTM-2015, 2016], [DEG-2017], [SAK-2019, 2020]. L'énorme littérature qui leur est consacrée apparaît dans de nombreuses synthèses importantes publiées par plusieurs auteurs parmi lesquels nous citons, Paoletti [PAO-1978], Gileo [GIL-1980], Kazei et al. [KAZ-1991] et Guillot [GUI-1994]. Dans la structure grenat, le paramètre de cette maille élémentaire qui contient huit unités formulaires REIG soit 160 ions est de l'ordre de 12Å et décroît quand se remplit la couche 4f selon le phénomène classique de la contraction des lanthanides. Les anions O^{2-} qui sont en positions générales x, y, z en site 96h(1) et forment un empilement dont les interstices sont occupés par les cations dont les symétries ponctuelles sont: 24 ions $\{RE_3^{3+}\}$ en site dodécaédrique 24c 222(D₂), 16 ions $[Fe_2^{3+}]$ en site octaédrique $16a\bar{3}(C_{3i})$ et 24 ions (Fe_3^{3+}) en site tétraédrique $24d\bar{4}(S_4)$ (**Figure II-1.b**). Quoique la structure globale d'un grenat ait une symétrie cubique, tous ces polyèdres d'oxygène sont déformés, par conséquent la symétrie locale d'un site est plus basse et devient soit trigonale, soit tétragonale et soit monoclinique. Les déformations cristallographiques provoquent l'abaissement de la symétrie locale qui intervient dans les interactions magnétiques et affecte les propriétés magnétique en générales telles que l'aimantation, l'anisotropie magnétocristalline, la magnétostriction et les effets magnéto-optiques, etc.... Ces déformations cristallographiques peuvent exister et être suffisamment faibles pour ne pas être observées aux neutrons ni même aux rayons X à basse température. Par contre, lorsque des mesures magnétiques sont réalisées sur des échantillons monocristallins et mettent en évidence les directions de « facile » ou de « difficile » aimantation, le groupe d'espace dans lequel se trouve la nouvelle structure magnétique doit être un sous-groupe d'espace compatible au groupe $Ia\bar{3}d$ [HAH-2002 édition]. Les précisions concernant les changements de structures cristallographiques seront incérées au paragraphe « propriétés magnétiques ».

II.2. Propriétés magnétiques générales

Les propriétés magnétiques des REIGs sous la forme polycristalline ont été étudiées en premier par Pauthenet [PAU-1958], par Geller et al. [GEL-1965] et Harrison et al. [HARRISO-1965] sur des monocristaux puis par Belov et al. [BEL-1967] à la fois sur des polycristaux et des monocristaux. En raison de leur caractère isolant, elles sont décrites dans un modèle d'électrons d ou f localisés sur les ions des trois sous réseaux [a], [d] et {c}.

II.2.1. Les interactions magnétiques

Les interactions magnétiques entre les différents ions sont essentiellement du type superéchange [NÉE-1964]. L'étude comparée des divers grenats [PAU-1958], [ALÉ-1962], [AND-1964] a montré que les intégrales des interactions d'échange entre les différents ions magnétiques sont **toutes négatives** et qu'elles se répartissent en trois groupes bien distincts :

- J_{ad} : les interactions $Fe_2^{3+}[a] \leftrightarrow Fe_3^{3+}(d)$ sont très fortes et pratiquement isotropes et correspondent à des **énergies** de l'ordre de 350 cm^{-1} soit $\sim 500\text{ K}$. Elles sont donc responsables de l'ordre ferrimagnétique des fers sur les sites [a] et (d) et de la température de Néel très élevée, avec $T_N \approx 560 \pm 10\text{ K}$, quelle que soit la nature de la terre rare. Ils constituent la meilleure illustration du ferrimagnétisme de Néel [NÉE-1948] avec le YIG. Le champ d'échange $H_{éch}$ induit par ces interactions est donc extrêmement intense de l'ordre $\sim 1700\text{ kOe}$ et la contribution des sous-réseaux [a] et (d) au paraprocess est négligeable.

- J_{cd} : les interactions $RE_3^{3+}\{c\} \leftrightarrow Fe_3^{3+}(d)$ ne sont pas en générale isotropes. Les **énergies** correspondantes sont d'un ordre de grandeur plus faible, 10 à 35 cm^{-1} soit ~ 50 K. Le champ d'échange H_{ech} induit par les sous-réseaux fers (principalement les ions Fe^{3+} du sous-réseau (d) par le biais de l'interaction d'échange J_{cd} sur les ions du sous-réseau terre rare.
- J_{cc} : les interactions $RE_3^{3+}\{c\} \leftrightarrow RE_3^{3+}\{c\}$ très faibles ; elles sont souvent négligées en du fait que leur énergie ait été trouvée inférieure à 1 cm^{-1} (~ 2 K) pour la plupart des REIGs. En conséquence, l'aimantation résultante des sous-réseaux fers n'est que peut affectée par l'aimantation du sous-réseau terre rare. Ceci conduit à considérer l'aimantation des deux sous réseaux fers comme constituant un seul sous réseau dont l'aimantation est très peu différente de celle du YIG : $|M_{Fe}| = |M_d| - |M_a| \approx |M_{YIG}|$, avec $|M_a|$ et $|M_d|$, les aimantations absolues des deux sous réseaux [a] et (d), respectivement. En notant $|M_{RE}|$, l'aimantation absolue du sous réseau {c} d'une terre rare lourde est $|M_{REIG}|$. La variation thermique de $|M_{REIG}| = M_{REIG}(T)$ dont l'allure générale possède les caractéristiques d'une courbe du type N selon la notation de Néel, peut conduire à l'existence d'une température de compensation T_{comp} [NÉE-1948] pour laquelle $M_S = 0$ à $T = T_{comp}$: l'aimantation de terre rare est égale et opposée à la résultante des fers avec une domination du sous-réseau de terres rares pour $T < T_{comp}$ avec $M_{REIG}(T) = |M_{RE}| - |M_{YIG}|$, et une domination des sous-réseaux fers pour $T > T_{comp}$ avec $M_{REIG}(T) = |M_{YIG}| - |M_{RE}|$. Pour les terres rares légères (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , voir Chapitre I), le vecteur aimantation M_a reste opposé à M_d alors que M_{RE} se retrouve dans le sens de M_d et $M_{REIG}(T)$ n'a pas de point T_{comp} avec $M_{REIG}(T) = |M_{RE}| + |M_{YIG}|$.

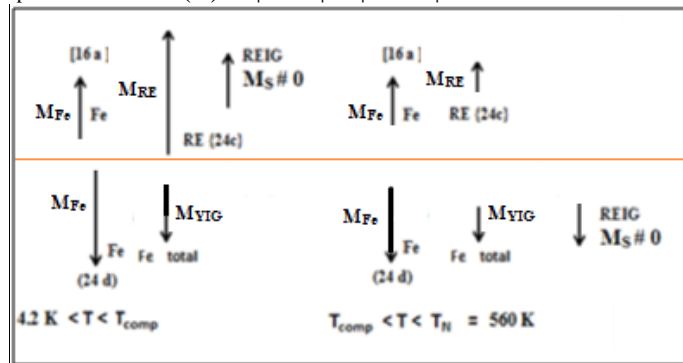


Figure II- 2. Alignements des trois espèces de moments magnétiques entre 4.2 K et T_N .

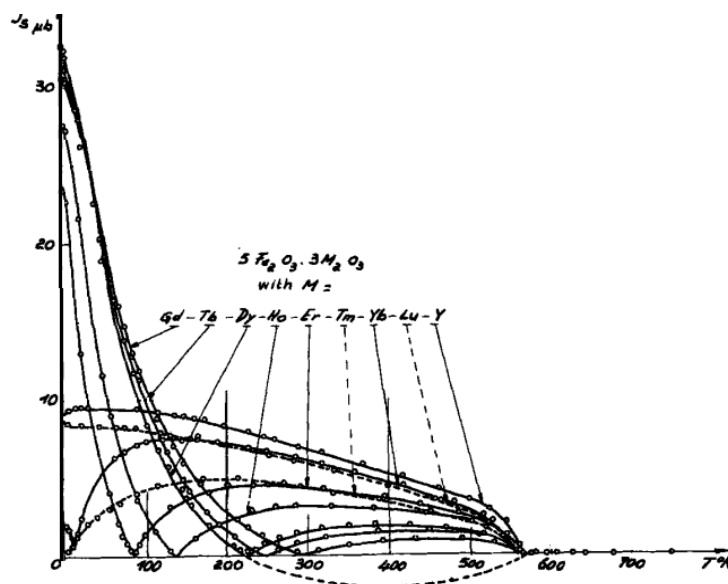


Figure II- 3. Aimantation spontanée $M_S(T)$ pour des REIGs polycristallins à base de terres rares dites 'lourdes' (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) et Y [PAU-1958].

II.2.2. Les aimantations à saturation absolue : anomalie du moment magnétique

Ion RE ³⁺	L	S	J	M _S th 6(L+2S)- 10 (μ _B /mole)	M _S th 12S-10 (μ _B /mole)	M _S ^{exp(1)} (μ _B /mole)	M _S ^{exp(2)} (μ _B /mole)	T _{N(1)} (K)	T _{N(3)} (K)	T _{comp(1)} (K)	T _{comp(2)} (K)	Θ _{b(1)} (K) ± 5 K	T _{B(4)} (K)
Y*	0	0	0	10	10	9.44	-	560	551	-	-	-	-
Gd	0	$\frac{7}{2}$	$\frac{7}{2}$	32	32	30.3	32	564	556	290	286	110	50- 130
Tb	3	$\frac{6}{2}$	6	44	26	31.4	36.4	568	553	246	246	70	58
Dy	5	$\frac{5}{2}$	$\frac{15}{2}$	50	20	32.5	33.8	563	552	220	226	80	42
Ho	6	$\frac{4}{2}$	8	50	14	27.5	30.4	567	548	136	137	65	32
Er	6	$\frac{3}{2}$	$\frac{15}{2}$	44	8	23.1	20.4	556	542	84	83	62	20
Tm	5	$\frac{2}{2}$	6	32	2	2.0	2.4	549	-	4-20	n.d.	n.d.	n.d.
Yb	3	$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{2}$	14	4	0	0	548	-	n.d. 7.85* 7-8**	n.d.	n.d.	n.d.
Lu	0	0	0	10	10	8.32	10.14	549	-	-	-	-	-

Tableau II- 1. Comparaison entre les aimantations à saturation calculées à T = 0 K selon les 02 hypothèses théoriques puis celles obtenues par mesures d'aimantation sur des échantillons polycristallins⁽¹⁾ [PAU-1958] et monocristallins⁽²⁾ [GEL-1965]. Les températures d'ordre T_N et de compensation T_{comp}, mesurées par Pauthenet sont aussi reportées [PAU-1958] ainsi que les valeurs de la température Θ_b, dite « température de blocage ». Les températures de Néel T_N mesurées par Belov et al.⁽³⁾ [BEL-1967] ont aussi été reportées avec celles du « point de basse température » T_B dont les valeurs ont été déduites par Belov et Sokolov⁽⁴⁾ [BEL-1966], Belov [BEL-1996]. Pour YbIG, T_{comp} = 7.85 K* [FILL-1974] et 7-8 K** [LAH-1998a], bien que les valeurs des points Θ_b et T_B n'ont pas fait l'objet de travaux de validation.

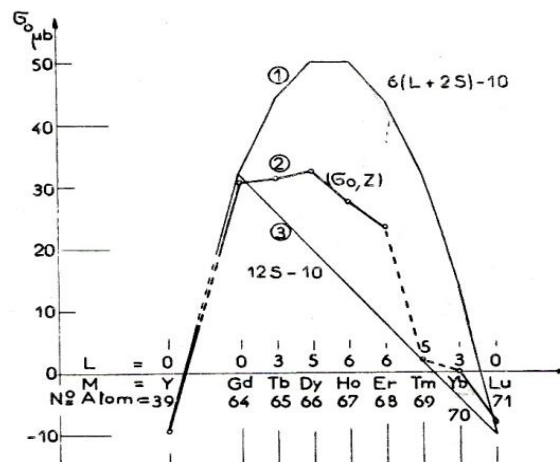


Figure II- 4. Comparaison entre les aimantations à saturation calculées à T = 0 K selon les 02 hypothèses théoriques puis celles obtenues par mesures d'aimantation sur des échantillons polycristallins [PAU-1958].

D'après les configurations électroniques extérieures des ions terre rares lourdes de Tb^{3+} à Yb^{3+} , la valeur de leur moment magnétique n'est pas obtenue à partir du spin S seul comme c'est le cas pour l'ion Fe^{3+} qui se trouve dans un état S et possède un moment à saturation de $5 \mu_B$. La couche incomplète $4f$ est partiellement écrantée par la présence des électrons $5s$ et $5p$ de l'influence du champ cristallin. Il faut donc ajouter au moment magnétique une contribution partielle due au moment orbital L . Pour calculer celui d'un ion RE^{3+} placé dans un faible champ magnétique, il faut le moment magnétique de cet atome soit $\mu = -\mu_B(L + g_0S) = -\mu_B g_J(J L S)J$ avec $J = J_{max} = L + S$ (couche incomplète $4f$ plus qu'à moitié remplie) et $g_J > 1$, et son moment à saturation absolue $|\mu_0|(0 K)$ égale à $\mu_B(L + 2S)$. Dans ces conditions, l'aimantation à saturation calculée au zéro absolue pour deux formules REIG est égale à $M_S^{th}(0 K) = \mu_B(|6(L + 2S) - 10|)$. Si nous admettons que la contribution orbital au moment magnétique est nulle ($L = 0$), on a $M_S^{th}(0 K) = \mu_B(|12S) - 10|)$. Nous avons reporté au **tableau II-1** la comparaison de quelques paramètres obtenus par mesure de l'aimantation de polycristaux par Pauthenet [PAU-1958] et nous avons reproduit sur la **figure II-4** les valeurs expérimentales et calculées pour les REIGs avec RE autre qu'une terre rare légère (Ce, Pr, Nd, Sm). Pauthenet fait remarquer « qu'il existe un accord satisfaisant entre les valeurs expérimentales et calculées pour les REIGs avec Lu, et Y et particulièrement Gd pour lesquels $L = 0$ et que des désaccords sont observés sur les autres REIGs avec l'une ou l'autre des valeurs calculées, le moment magnétique mesuré étant compris entre les deux valeurs théoriques ». Pour pouvoir interpréter cette « **anomalie du moment magnétique** », il se base sur une suggestion de Néel de l'existence d'un possible « **blocage partiel du moment magnétique résultant de l'ion terre rare** pour des températures inférieures à **60 K** ». Il conclut que cet effet semble être une conséquence d'un « **fort couplage spin-orbite** de l'ion magnétique considéré placé dans un **fort champ cristallin** produit par l'entourage de ces ions de **faible symétrie** et présentant une grande **dissymétrie**. De ce fait, cela induira une **grande anisotropie magnétique locale** de ces ions qui se répercutera sur les moments magnétiques qui deviennent **anisotropes**. Il peut alors en résulter de cette anisotropie un écart entre la structure magnétique réelle et la structure ferrimagnétique de Néel sans pour autant se baser sur le modèle **triangulaire de Yafet-Kittel** [YAF-1952]. Pour expliquer les valeurs des saturations absolues et les écarts des pentes de la courbes $1/\chi_i(T)$ à celle de la droite de Curie-Weiss pris par les REIGs, Pauthenet introduit dans sa thèse l'idée de l'existence d'une température Θ_b , dite « **température de blocage** » sans en préciser ni sa formulation théorique et ni la méthode de détermination des valeurs que nous avons reportées au **tableau II-1**. On peut supposer qu'elles ont donc été déduites par Pauthenet (y compris pour l'ion Gd *qui est dans un état S* !) à partir des courbes mesurées de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi_i(T)$ de sorte que pour $T \gg \Theta_b$, le moment à saturation absolue correspond à $\mu_B(L + 2S)$ alors que pour $T \ll \Theta_b$, ce sont les $M_S(T)$ expérimentales qui s'éloignent vers **30 K** des courbes théoriques établies à partir de la fonction de Brillouin [PAU-1958, 1959a,b]. La discussion sur le point Θ_b et plus généralement les phénomènes liés à cette **grande anisotropie magnétique locale** de ces ions qui semble responsable de cette **anomalie du moment magnétique** se fera dans un paragraphe approprié.

C'est aussi le cas d'un autre « **point de basse température** » T_B qui a été introduit dès le début des années 60 par Belov [BEL-1962] sur la base d'observation d'anomalies dans les variations en température de certaines grandeurs physiques magnétiques liées au *paramagnétisme induit* de la terre rare (**paraprocess**) [PED-1962]. En le rattachant aux interactions d'échange J_{cd} , Belov and Nikitin [BEL-1965a] ont proposé sa formulation théorique en supposant que les ions RE^{3+} sont dans un état S seulement. Le formalisme qui lui est associé sera présenté en détail dans un prochain paragraphe sachant que les valeurs mesurées de Belov et Sokolov [BEL-1966] que nous avons reportées au **tableau II-1** n'ont pu être disponibles que dans l'article de Belov [BEL-1996].

II.2.3. Structures obliques induites par un champ magnétique

Nous avons indiqué que les REIGs avec RE une terre rare lourde, la variation thermique de la courbe de l'aimantation spontanée $M_s(T)$ était du type N selon la notation de Néel et qu'elle conduisait à l'existence d'une température de compensation T_{comp} [NÉE-1948] pour laquelle $M_s(\text{REIG})_{T = T_{\text{comp}}} = 0$; l'aimantation de terre rare est égale et opposée à la résultante des fers. La situation est analogue à celles entre moments magnétiques dans un arrangement antiparallèle de type antiferromagnétique qui s'établit spontanément en dessous de T_N de part l'existence d'interactions d'échange négatives. Le passage de la structure magnétique spontanée à la structure ferromagnétique en champs intenses est bien connu dans ce cas [HER-1968] : il y a rotation de la **direction d'antiferromagnétisme** Δ qui tend à s'orienter perpendiculairement à la direction du champ appliqué car cette situation correspond à une susceptibilité perpendiculaire χ_{\perp} plus grande. La saturation s'opère alors par rotation progressive des moments des sous réseaux qui se trouvent en position « **oblique** » de part et d'autre du champ appliqué. Dans les REIGs, l'existence d'une aimantation résultante spontanée M_s dirigée selon Δ , fait que dans des champs pas assez élevés, Δ s'oriente parallèlement au champ sous l'effet du terme $-M_s H$ de l'énergie. Dans des champs plus élevés, le terme $-1/2\chi_{\perp} H^2$ l'emporte et une **configuration oblique** des moments est plus stable par rapport à une **configuration colinéaire**. En l'absence d'anisotropie, une seule configuration existe, et que dans le cadre d'un **modèle isotrope** à deux sous-réseaux $\chi_{\perp} = -\frac{1}{\lambda}$ [ZVE-1995], où λ est un paramètre qui est directement lié au coefficient de champ moléculaire (n) qui correspond à l'interaction d'échange entre les sous-réseaux comme dans un antiferromagnétique. Ceci conduit à des champs critiques de l'ordre de $-\lambda M_s$ du même ordre de grandeur que les champs d'échange à la transition de phase pour atteindre des intensités d'environ 500 kOe et deviennent accessibles dans la plupart des cas si M_s prend des valeurs faibles proches de zéro si l'on se rapproche de T_{comp} ou bien dans certains REIGs où RE est substitué à l'yttrium Y. On parle dans ce cas de ferrimagnétiques **faiblement anisotropes** car l'interaction d'échange entre sous-réseaux est plus grande que l'**anisotropie magnétique** et les transitions **colinéaire-oblique** sont du **second ordre** dans un **modèle isotrope**. En présence d'anisotropie, et pour les champs de transition colinéaire↔oblique qui peuvent devenir du **premier ordre**, la phase colinéaire est stabilisée dans les **directions de facile aimantation** et défavorisée pour les **directions d'aimantation difficiles** ou **intermédiaires**. Il s'en suit qu'à une température donnée, un champ critique H_{C2} d'apparition de la zone oblique en champ intense sera donc plus élevé selon une direction facile. La différence avec le diagramme de phase isotrope étant de $2K/M_s$, où K est la constante qui caractérise l'énergie d'anisotropie. Selon une direction « **difficile** » ou « **intermédiaire** », une branche inférieure peut être mise en évidence à des champs critiques faibles H_{C1} . Elle correspond à l'établissement de la **phase coaxiale** à partir d'une **phase oblique initiale**. Ce champ critique H_{C1} qui est de l'ordre de $2K/M_s$, est caractéristique de l'anisotropie effective appelée **constante d'anisotropie** qui dépend en principe de la température et du champ magnétique. Près de T_{comp} , les effets de l'anisotropie sont amplifiés et diverge à T_{comp} et la branche H_{C1} légèrement parallèle à l'axe des températures peut rejoindre au niveau de la « gorge étroite » [ZVE-1995] du diagramme de phase celle de H_{C2} qui est légèrement parallèle à l'axe des champs magnétiques. Si l'anisotropie est suffisamment grande, il peut y avoir autant de phases obliques stables que de directions « faciles » équivalentes en champ nul. A la limite des anisotropies très grandes devant l'échange et le champ extérieur, les seules situations d'équilibre stables sont celles qui sont très proches d'un axe facile [ZVE-1995]. Les transitions aux champs H_{C2} se traduisent aussi par des anomalies dans les variations de grandeurs physiques telles que l'aimantation, l'effet Faraday, l'effet magnétocalorique et la magnétostriction. Leurs observations permettent de construire expérimentalement le plus souvent au voisinage de T_{comp} le diagramme de phase dans le plan (H_{C2} - T). De telles

structures obliques induites sous champ et les diagrammes de phase correspondants particulièrement complexes aux basses températures ont fait l'objet de plusieurs travaux aussi bien théorique qu'expérimentaux à différentes périodes entre autre, les années 60 et 70 [CLA-1968a, b], [ALB-1970], [LEVI-1971], [HUG-1972], [FILL-1974], [BEL-1979] suivirent les années 80 et 90, [YAN-1980], [TAN-1983], [NAKAO-1986], [LAH-1986,1998a,b]. Plus récemment, Lahoubi et Wang [LAH-2015c], ont affiné le diagramme de phase expérimental obtenu de TbIG [LAH-2015c] près de $T_{comp} = 243.5$ K en le comparant à ceux obtenus en champs pulsés sur des échantillons aussi bien polycristallins que monocristallins [LEVI-1971], [YAN-1980]. (Figure II-5).

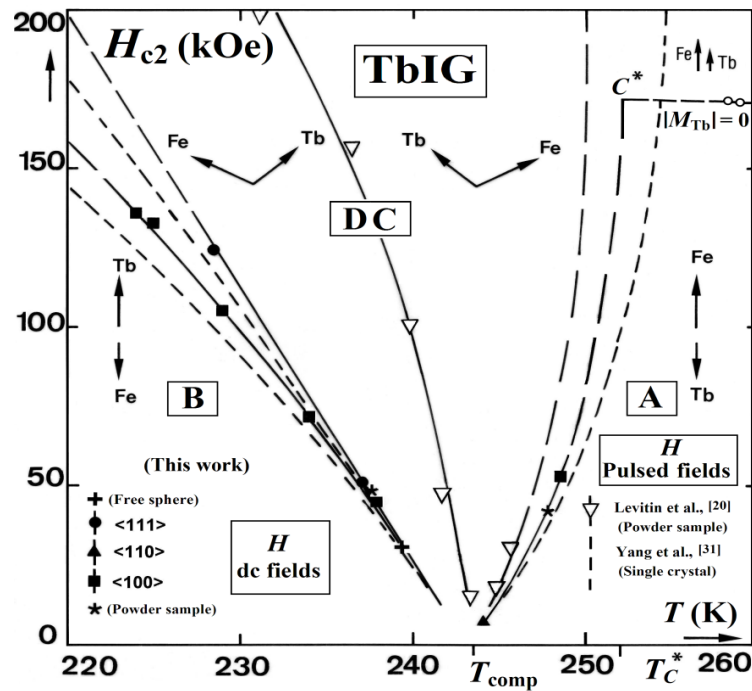


Figure II- 5. Diagramme de phase dans le plan (H_{c2} - T) de TbIG [LAH-2015c].

Nous avons également indiqué que certains $RE_xY_{3-x}IGs$ où la terre rare lourde $RE = Tb, Dy, Ho, Er$, se trouve substituée par l'yttrium Y pour des concentrations $x < x_{cr}$, x_{cr} étant la concentration critique pour laquelle T_{comp} s'annule, ont fait l'objet de travaux aussi bien expérimentaux que théoriques, avec entre autres de nombreuses références de la littérature soviétique que l'on peut retrouver dans l'article de revue de Zvezdin [ZVE-1995], celles de Lahoubi et al. [LAH-1997a] ($RE = Tb$) ou de Lagutin et al. [LAG-1998a, b, 1999] ($RE = Tb, Dy$). La variation thermique de la courbe de l'aimantation spontanée $M_s(T)$ étant soit type M soit du type P selon la notation de Néel, la température de compensation T_{comp} [NÉE-1948] est donc inexistante. Ils seront considérés comme des ferrimagnétiques **fortement anisotropes** car les interactions d'échange entre sous-réseaux sont inférieures à celles **dues au champ cristallin et la forte anisotropie** est du type 'quasi-Ising'. La caractéristique essentielle par exemple pour les $Ho_xY_{3-x}IGs$ est que le passage de la structure ferrimagnétique de départ vers la structure ferromagnétique en présence d'un champ magnétique intense se traduit par une série de sauts brusques sur les courbes d'aimantations sans l'obligation d'une phase oblique intermédiaire.

II.2.4. Anisotropie du champ cristallin

Dans la structure grenat, les ions RE^{3+} en site dodécaédrique {24c} $222(D_2)$, (Figure II-6a), se répartissent sur 24 sites cristallographiquement équivalents et reliés par les opérateurs du groupe d'espace $Ia\bar{3}d$. Dans la symétrie orthorhombique du groupe ponctuel D_2

(222) chaque ion RE^{3+} est entouré par 8 ions O^{2-} localisés approximativement aux 8 sommets d'un cube tordu ou « pseudo-cube ». Il existera deux types de ligands, R_1 et R_2 , qui caractérisent les distances $RE^{3+} \leftrightarrow O^{2-}$ (**Figure II-6b**). Le problème du choix du système de coordonnées n'est pas simple car il en existe trois différents. Le premier (x, y, z) est celui de la maille cubique cristallographique dans lequel sont définies toutes les propriétés macroscopiques. Le deuxième est celui de l'ion RE^{3+} sur le site {c} de symétrie $222(D_2)$ celle des trois axes binaires. Enfin, il y a un troisième système de coordonnées (U, V, W) qui peut se déduire simplement à partir du pseudo-cube ayant U, V comme axes binaires et W comme axe quaternaire orthogonal [PAO-1978], [GIL-1980].

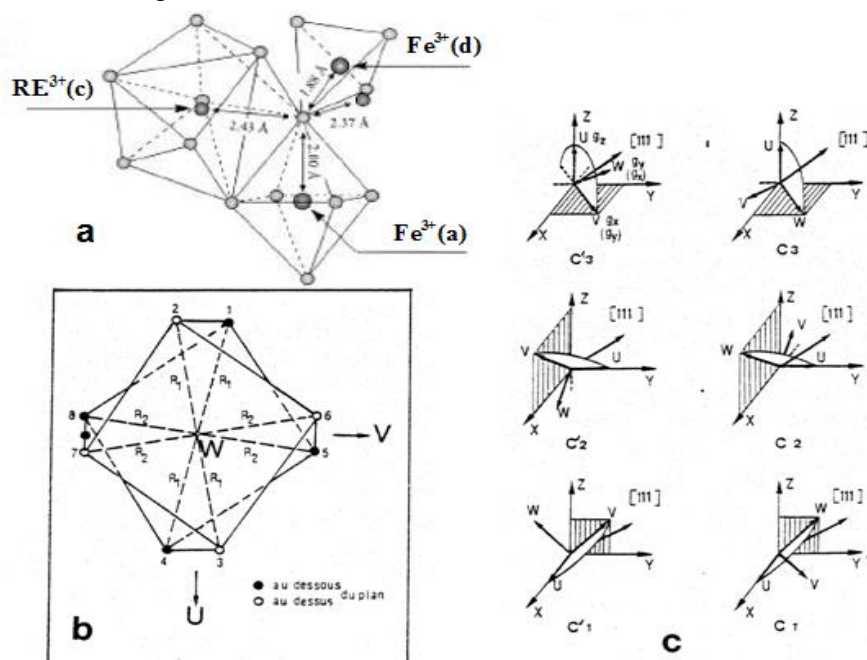


Figure II- 6. (a) Les polyèdres de coordination associés aux trois sites cristallographique; (b) Le complexe $\{RE-O\}^{13-}$ dans REIG ; (c) Les sous réseaux inéquivalents C_j et C'_j ($j = 1, 2, 3$) dans la symétrie D_2 [LAH-1986].

L'orientation des trois axes **U, V, W** du repère locale est différentes par rapport au repère fixe ; elle conduit à six systèmes d'orientation différentes (**Figure II-6c**) dans lesquels les 24 ions RE^{3+} se répartissent en six sous-réseaux cristallographiques distincts notés C_j et C'_j ($j = 1, 2, 3$). On peut remarquer que les axes d'ordre deux des sous-réseaux C_1 et C_2 d'une part, C'_2 et C'_3 part se déduisent respectivement des axes locaux C_1 et C'_1 par des rotations de $2\pi/3$ et $4\pi/3$ autour de l'axe $[111]$ dans le sens trigonométrique. De plus, les axes locaux C'_1 , C'_2 , C'_3 se déduisent respectivement de ceux C_1, C_2, C_3 par une rotation de $\pi/2$ autour de **U** porté par un des axes quaternaires du cristal. Le multiplet fondamentale de l'ion Dy^{3+} est ${}^6H_{15/2}$ d'après la couche d'électrons la plus externe de l'atome Dy : $4d^{10}4f^95s^25p^6$. Le champ cristallin lève partiellement (ou totalement) sa dégénérescence et le décompose en $(2J+1)/2$ **doublets de Kramers**. La séparation des niveaux due au champ cristallin étant de quelques 100 cm^{-1} . L'opérateur énergie de champ cristallin s'écrit :

$$H_{\text{crist}} = \sum_{l,m} V_l^m \theta_l O_l^m, \quad (\text{II-1})$$

où V_l^m sont définis par $V_l^m = A_l^m \langle r^l \rangle$, avec $\langle r^l \rangle = \int [R(r)]^2 r^l r^2 dr$, et $R(r)$ étant la partie radiale de la fonction d'onde à un seul électron $4f$. Ces quantités sont caractéristiques de la distribution des charges environnantes. Ils sont qui sont considérées, le plus souvent, comme les paramètres empiriques du champ cristallin. Les paramètres θ_l représentent les différentes constantes de proportionnalité, α_j ($l = 2$), β_j ($l = 4$), et γ_j ($l =$

6) qui correspondent aux polynômes de degré 2, 4, et 6. Dans le cadre du couplage de Russell-Saunders, les valeurs de ces facteurs multiplicatifs de champ cristallin, fonction des nombres quantiques (L, S, J) caractérisant le multiplet fondamental de l'ion libre ${}^6\text{H}_{15/2}$, ont été déterminées pour la plupart des terres rares. Les O_1^m soit les opérateurs équivalents de Stevens, dont les éléments de matrice de tous les états $|J, M_J\rangle$ à J constant tabulés par Hutchings sont disponibles dans le livre de synthèse de Danielsen et Lindgård [DAN-1972]. Ainsi, dans le repère des axes locaux (U, V, W) de l'ion RE^{3+} et en prenant l'axe de quantification selon U, l'hamiltonien (II-1), se réduit selon Wolf [WOL-1964] à :

$$H_{\text{crist}} = \alpha_J[V_2^0 O_2^0 + V_2^2 O_2^2] + \beta_J[V_4^0 O_4^0 + V_4^2 O_4^2 + V_4^4 O_4^4] + \gamma_J[V_6^0 O_6^0 + V_6^2 O_6^2 + V_6^4 O_6^4 + V_6^6 O_6^6] \quad (\text{II-2})$$

La connaissance de H_{crist} implique donc la recherche de 9 paramètres V_1^m . L'hamiltonien H_{crist} s'exprime souvent en fonction des paramètres réels $B_{k,q}$ et des opérateurs tensoriel orbital associé à un électron 4f, $C_q^k(i)$ [NEK-1990] :

$$H_{\text{crist}} = \sum_i \sum_{k,q} B_{k,q} (C_q^k(i) + C_{-q}^k(i)), \quad k = 2, 4, 6; \quad q = 0, 2, 4, 6; \quad q \leq k \quad (\text{II-3})$$

Les paramètres V_1^m et $B_{k,q}$ sont reporté aux **tableaux (II-2, II-3)**.

$V_1^m(\text{cm}^{-1})$	V_2^0	V_2^2	V_4^0	V_4^2	V_4^4	V_6^0	V_6^2	V_6^4	V_6^6
DyGaG [VEY-1967]	87	162	-235	215	945	67	-10	902	-200
[WAD-1971]	-34	192	-274	195	985	37	-104	681	-93
Jeu « F » [WAD-1971]	71	175	-264	138	1032	35	-113	688	-164
Jeu « H » [FIL-1981]	35	80	-263	218	1056	29	-147	718	-216
(Dy)YGaG [GRÜ-1969a]	-22	141	-282	181	1040	36	-108	725	-57
(Dy)YAIG [GRÜ-1969b]	-170	334	240	240	1046	41	-142	747	-77
[WAD-1971]	-170	332	251	251	1056	42	-138	735	-85

Tableau II- 2. Exemples de paramètres V_1^m évalués dans DyGaG et dans des gallates et aluminates d'yttrium dilués à l'ion Dy^{3+} , (Dy)YGaG et (Dy)YAIG, respectivement.

On constate que le paramètre V_2^0 varie considérablement en changeant même de signe. Les paramètres d'ordre 2 sont très sensibles et sont, aussi, influencés par la distorsion du site local de l'ion terre rare. En effet, une légère déformation à la symétrie locale D_2 augmente le nombre de paramètres de champ cristallin [SAY-1974]. C'est pourquoi, il est difficile de prendre comme valeurs de champ cristallin dans les ferrites celles mesurées dans les REGaGs ou les REAIGs) purs ou contenant de l'yttrium. Enfin, la diffusion inélastique des neutrons est déjà utilisée pour l'obtention de niveaux du champ cristallin plus précis.

La grandeur relative des paramètres $B_{k,q}$ introduits par Wybourne [WYB-1965], reflète leurs contributions relatives aux « splitting » due au champ cristallin. On peut tenir compte parfois du mélange entre les multiplets J et du couplage intermédiaire des fonctions d'onde. La détermination des états du champ cristallin des ions RE^{3+} se ramène donc à la diagonalisation de la matrice de l'**hamiltonien (II-3)**, qui fait intervenir elle aussi uniquement que neuf paramètres $B_{k,q}$. Comme les spectres d'absorption optiques dans l'infrarouge obtenus généralement sur des YIG dopés aux terres rares, sont très difficiles à interpréter (il est difficile de séparer la perturbation de champ cristallin de celle du champ d'échange), les neuf paramètres de champ cristallin sont presque toujours déterminés à partir de l'absorption

optique et de l'effet Raman sur les grenats paramagnétiques, gallates (REGaGs) ou aluminates (REAlGs) dont les paramètres de maille sont proches de ceux du ferrite correspondant. L'ordre colinéaire du modèle de Néel des moments des ions RE^{3+} dans REIGs se trouve perturbé et des structures **non colinéaires et des réorientations de spin spontanées peuvent apparaître** à cause des effets dues au champ cristallin qui vont induire une **grande anisotropie magnétique locale** de ces ions.

$B_{k,q}(cm^{-1})$	B_{20}	B_{22}	B_{40}	B_{42}	B_{44}	B_{60}	B_{62}	B_{64}	B_{66}
[WOR-1977]	-83	147	-2105	270	942	580	-139	949	-103

Tableau II- 3. Exemple de paramètres de champ cristallin $B_{k,q}$ dans le gallate DyGaG.

II.2.5. Interactions d'échange isotrope et anisotrope

L'hamiltonien d'interaction d'échange entre les ions terres rares et les ions fers s'écrit de manière générale :

$$H_{éch} = -2J \mathbf{S}(RE^{3+}) \cdot \mathbf{S}(Fe^{3+}) \quad (II-4)$$

L'intégrale d'échange J n'est un scalaire que si tous les ions sont dans un état de spin S , sauf pour GdIG où l'échange est isotrope et peut être considéré comme résultant de l'action sur les ions Gd^{3+} d'un champ moléculaire produit par les ions Fe^{3+} comme dans le modèle colinéaire de Néel [NÉE-1948]. Par contre, pour les ions terres rares qui ne sont pas dans un état S comme Dy^{3+} , l'intégrale d'échange dépend de l'état orbital des électrons $4f$, d'où :

$$H_{éch} = -2J(L, L_z) \mathbf{S}(RE^{3+}) \cdot \mathbf{S}(Fe^{3+}) \quad (II-5)$$

L'intégrale d'échange peut se développer en harmoniques sphériques [LEVY-1964, 1966] :

$$J(L, L_z) = J_0 [1 + \sum_{l,m} T_l^m Y_l^m(L, L_z)] \quad (II-6)$$

Le scalaire J_0 représente la partie isotrope. Les paramètres T_l^m dépendent de la symétrie locale. Pour une symétrie D_2 ; leur nombre se réduisant à neuf de la même façon que les paramètres du champ cristallin. Par conséquent, la présence de dix-huit paramètres (neuf paramètres de champ cristallin plus neuf paramètres de potentiel d'échange) rend difficiles la détermination de leurs valeurs. Car il est difficile de les faire varier tous pour ajuster les résultats expérimentaux. Devant cette grande difficulté, il est souvent nécessaire d'introduire des modèles plus simples qui permettent de faire intervenir un nombre réduit de paramètres. Parmi les paramètres de potentiel d'échange anisotrope qui ont été déterminés par ajustement des niveaux d'états d'énergie des ions RE^{3+} , on peut citer par exemple ceux publiés par Streever [STR-2002, 2003, 2004] pour le cas des ions Yb^{3+} et Er^{3+} . Ainsi, les **interactions d'échange** peuvent être **extrêmement anisotropes** et conduire à des **structures non colinéaires mais aussi à des réorientations de spin spontanées**. A présent, en raison des effets importants des deux types d'anisotropie, celle du **champ cristallin** et celle des **interactions d'échange**, le modèle colinéaire de Néel cède **spontanément** la place à basse température à un nouveau modèle de « **structures magnétiques non colinéaires** » au niveau du sous réseau RE dont les directions des moments sont plus parallèles à la direction de l'aimantation des fers M_{Fe} [HER-1960], [GUI-1994], [TCH-1972], [LAH-1984, 1986, 1997b, 2012a,b 2015a,b]. De plus, les variations rapides avec la température des constantes d'anisotropie peuvent conduire à des changements d'axe de facile aimantation qui se produisent spontanément dans le cadre d'une transition de phase dit de « **réorientation de spin** » entre directions de haute symétrie $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, et $\langle 100 \rangle$ mais y compris **celle du type angulaires** ayant entraînée la rotation de l'aimantation des fers M_{Fe} en dehors des directions de haute symétrie vers des directions de basse symétrie du type $\langle uuv \rangle$ et $\langle uv0 \rangle$ [BEL-1976, 1979], [BOR-1983], [LAH-2000].

II.2.6. Structures magnétiques non colinéaires spontanées

L'analyse de représentation élaborée par Bertaut [BER-1968, 1971a] permet de rendre compte de l'apparition de structures magnétiques non colinéaires. En effet, l'ordre magnétique des différents ions peut être déterminé à partir de cette méthode appelée également théorie des groupes dite « macroscopique » de Bertaut. La méthode est basée sur la transformation des vecteurs spin (**vecteurs axiaux**) situés dans une position cristallographique donnée, sous les opérations de symétrie du groupe d'espace G ou sous-groupe $G(\mathbf{k})$ du cristal dans lequel se trouve la structure magnétique. Le vecteur \mathbf{k} est le vecteur d'onde qui caractérise le groupe des translations magnétiques. Il est déduit à partir des **expériences de diffraction neutronique**. Les équations de transformation linéaires induisent une représentation Γ de G ou de $G(\mathbf{k})$ réductible, que l'on réduit en représentations irréductibles du groupe d'espace. On détermine ainsi les vecteurs de base puis les configurations de spin associées à ces représentations irréductibles.

II.2.6.1. Structures magnétiques cubiques du groupe d'espace $Ia\bar{3}d - (O_h^{10})$

L'analyse de représentation a été utilisée en premier par Bertaut et al. [BER-1970] et Tchéou [TCH-1972] puis poursuivie par Lahoubi [LAH-1984, 1986, 2012a,b, 2015a].

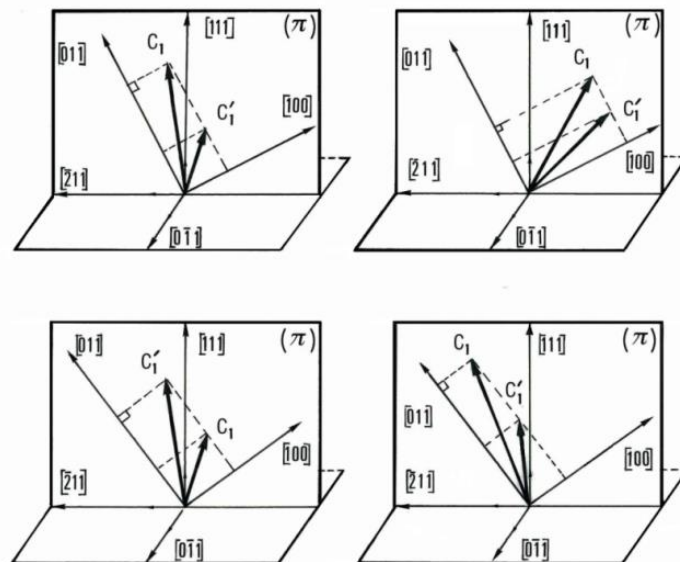


Figure II- 7. Quatre types de structure magnétique du modèle en « double parapluie II » dans $\Gamma_{4g}(\Gamma_{1g})$ [TCH-1972], [LAH-1986, 2012a].

Elle a permis d'énumérer toutes les configurations de spin possibles associées aux trois sites magnétiques de TbIG pour Tb^{3+} en {24c}, Fe^{3+} (24d) et Fe^{3+} [16a] au sein du groupe d'espace paramagnétique $Ia\bar{3}d - (O_h^{10})N^{\circ}. 230$ avec le vecteur $\mathbf{k} = [000]$. Seul quatre types de structure magnétique du modèle en « **double parapluie II** » ont été représentés sur la **figure II-7**. Dans le cadre de l'hamiltonien de spin d'ordre deux, les seuls couplages autorisés entre les trois sites magnétiques sont ceux qui se font entre configurations de spin qui appartiennent à une même représentation irréductible. Dans le groupe ponctuel O_h dix représentations irréductibles possibles Γ_{ig} et Γ_{iu} ($i = 1-5$) sont présentes et répertoriées habituellement dans les manuels de mécanique quantique. La représentation irréductible à trois dimensions $\Gamma_{4g}(\Gamma_{1g})$ sera celle qui sera choisie parmi les cinq représentations irréductibles paires Γ_{jg} ($j = 1-5$) qui interviennent dans la représentation réductible $\Gamma(24c)$. Sachant que pour les ions fers en site tétraédrique (24d) et en site octaédrique [16a], leurs moments s'identifient avec le mode

colinéaire de Néel suivant [111] de sorte que l'aimantation résultante soit dirigée suivant cet axe ternaire, $\Gamma_{4g}(T_{1g})$ apparaît comme privilégiée par rapport aux autres représentations irréductibles pour permettre l'existence de la structure ferrimagnétique colinéaire mais également d'une structure non colinéaire spontanée pour les moments des ions Tb^{3+} {24c}.

Dans ces configurations de spin du modèle en « **double parapluie II** », les moments des sites C_1 et C'_1 sont situés dans le plan principal (π) contenant [111] (et les axes principaux du tenseur d'anisotropie \tilde{g} , [011] et [100] d'un pseudo-doublet de spin effectif $S' = 1/2$ utilisé par Wolf [WOL-1962, 1964] dans l'expression de la contribution à l'énergie Zeeman) (**Figure II-6**); ceux des sites C_2, C'_2 et C_3, C'_3 se trouvent dans les plans principaux équivalents. Pour cela, le repère local orthonormé a été choisi pour définir les moments magnétiques associés aux sites C_1 et C'_1 : $\mathbf{p}_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(-2\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k})$; $\mathbf{q}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\mathbf{j} + \mathbf{k})$; $\mathbf{n} = \frac{1}{\sqrt{3}}(+\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k})$; \mathbf{p}_1 représente la direction hexagonale $[\bar{2}11]$, \mathbf{q}_1 la direction $[0\bar{1}1]$, et \mathbf{n} la direction [111]. Les 4 modèles de la **figure II-7** ont été testés lors de l'analyse du diagramme de diffraction des neutrons de TbIG à 4.2 K par Lahoubi et al. [LAH-1984] mais un seul (en bas et à gauche) a conduit à un facteur de confiance qui semble plus ou moins assez satisfaisant (11%) par rapport à ceux trouvés lors des affinements avec les 3 autres modèles. Cependant, il interprète mal sur l'ensemble des intensités observées, avec l'obtention d'une valeur affinée ($10\mu_B$) du module du moment m'_1 du site C'_1 supérieur à celle du moment absolu de l'ion libre ($9\mu_B$). Lorsque les moments des sous réseaux font un même angle avec l'axe quaternaire $\langle 100 \rangle$ et ont un même module, un des 4 modèles (en haut à droite de la **figure II-7**) se simplifie en un modèle plus simple dit en « **double parapluie I** » [LAH-1986]. C'est cette structure magnétique qui a permis la description en première approximation de la configuration de spin de HoIG trouvée par Herpin et al. [HER-1960].

II.2.6.2. Structures magnétiques rhomboédriques du groupe d'espace $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$

Des déformations cristallographiques ont été observées aux rayons X à basse température sur des échantillons polycristallins [SAY-1974] et monocristallins [LEV-1983] en dessous de 200 et 100 K, respectivement. Elles ont été analysées au sein du sous-groupe d'espace rhomboédrique $R\bar{3}c-(D_{3d}^6)$ du groupe $Ia\bar{3}d$ compatible avec la direction de « facile » aimantation $\langle 111 \rangle$ sur tout le domaine de température mise en évidence par des mesures magnétiques sur des échantillons cristallins. Le choix de ce sous-groupe d'espace parmi les sous-groupes compatibles avec $G = Ia\bar{3}d-(O_h^{10})$ par ordre de symétrie décroissante a été validé Lahoubi [LAH-2015a,b] qui a appliqué la méthode dite de la « **réduction de symétrie** » développé par Bertaut [BER-1981]. L'analyse de représentation a été de nouveau développé complément par Lahoubi [LAH-1984, 1986, 2012a,b, 2015a,b] et toutes les configurations de spin compatibles avec tous les couplages possibles entre les différents sites de Tb^{3+} {24c} en sites en (6e) et (6e') et de Fe^{3+} (12f) et Fe^{3+} en (2b) et (6d) ont été explicités au sein de la représentation irréductible A_{2g} de $R\bar{3}c$ avec $\mathbf{k} = [000]$. L'analyse des vecteurs de base de la représentation A_{2g} pour les ions Tb^{3+} en sites (6e) et (6e') a conduit à la détermination de quatre possibles types de modèle de structures magnétiques non colinéaires en « **double parapluie** » autour de l'axe ternaire $\langle 111 \rangle$ (**Figure II-8**).

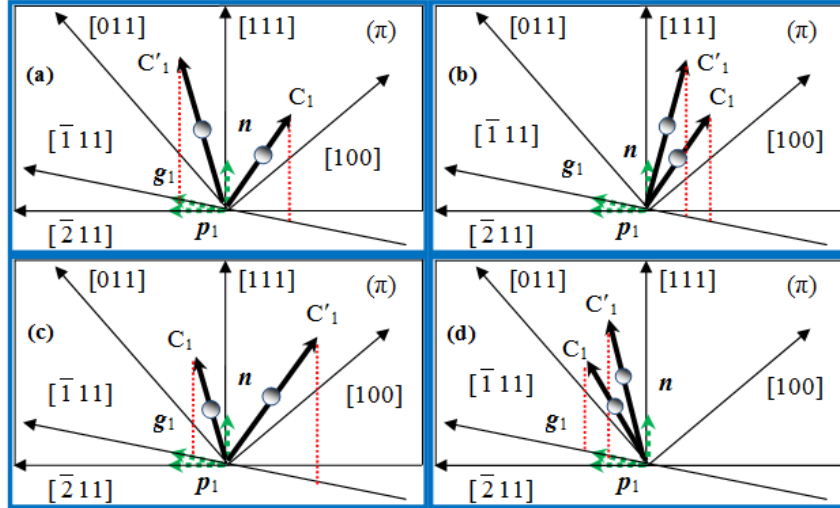


Figure II- 8. Quatre types de structures magnétiques non colinéaire des sites des ions terres rares (6e) et (6e') de A_{2g} avec $\mathbf{k} = [000]$, [LAH-1984, 2012a,b, 2015a,b].

C'est le modèle situé sur la **figure II-8a** qui a été en mesure de rendre compte des intensités observées par diffraction neutronique à 4.2 et 5 K de la structure magnétique de TbIG :

T = 4.2 K	(6e) : C_1 (6e') : C'_1	$m_1 = (8.18 \pm 0.02) \mu_B$ $m'_1 = (8.90 \pm 0.02) \mu_B$	$\theta_1 = (30.79 \pm 0.02)^\circ$ $\theta'_1 = (28.07 \pm 0.05)^\circ$	$\phi_1 = 180^\circ$ $\phi'_1 = 0^\circ$
T = 5 K	(6e) : C_1 (6e') : C'_1	$m_1 = 8.07 \mu_B$ $m'_1 = 8.99 \mu_B$	$\theta_1 = 32^\circ$ $\theta'_1 = 27^\circ$	$\phi_1 = 180^\circ$ $\phi'_1 = 0^\circ$

Les aimantations spontanées calculées suivant les trois directions cristallographiques $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ ont conduit aux valeurs respectives suivantes : 34.64, 28.28, 20.00 μ_B /mole. Elles ont été trouvées en excellent accord avec celles obtenues par mesures d'aimantation en champs intenses sur un monocristal de TbIG [LAH-1985, 2012a] : 34.53 ; 28.35 ; 20.17 μ_B /mole. Le plan (π) demeure un plan principal du tenseur d'anisotropie \tilde{g} ; par contre les axes cubiques [100] et [011] ne sont plus des axes principaux. Le couplage antiferromagnétique $Fe^{3+}(12f) \leftrightarrow \{Fe^{3+}(2b)-(6d)\}$ selon $\langle 111 \rangle$ étant toujours de sorte que $\mathbf{m}_a = -\mathbf{m}_a$ c'est-à-dire la situation du YIG dont la structure magnétique selon le modèle ferrimagnétique colinéaire prédit par Néel [NÉE-1948] a été mise en évidence pour la première fois par Bertaut et al. [BER-1956b] par des expériences de diffraction des neutrons sur poudre. Des études similaires de diffraction neutronique ont été réalisées à basse température sur des REIGs par : Herpin et al. [HER-1960] (RE = Ho); Bertaut et al. [BER-1970] (RE = Tb); Tchéou et al. [TCH-1970] (RE = Dy, Er, Yb, Tm); Pickart, et al. [PIC-1970] (RE = Dy, Er, Yb); Guillot et al. [GUI-1982, 1984] (RE = Ho, Er); Lahoubi et al. [LAH-2010] (RE = Dy). Par contre, l'utilisation à 4.2 K des techniques RMN sur des échantillons de HoIG pur et substitués Prakash et al. [PRA-1982, 1983], English et al. [ENG-1985] et de Mössbauer sur DyIG [VAN-2001] ont permis de soulever des controverses avec certaines interprétations concernant aussi bien la structure cristallographique que la structure magnétique qui ont été déduites à partir des spectres de diffraction des neutrons.

II.2.7. Réorientations de spin spontanées

II.2.7.1. Approche macroscopique

Il est rapporté dans l'ouvrage collectif sur le magnétisme édité par du Trémolet de lacheisserie [TRÉ-1999] qu'il a pu être démontré pour la première fois dans un article de Bozorth paru en 1936 que la direction du vecteur d'aimantation \mathbf{M} d'un **sous-réseau** dans un cristal ferromagnétique cubique à $H = 0$ dépend des signes et des grandeurs des première K_1 et seconde K_2 constantes d'anisotropie magnétique. Par conséquent, un changement des constantes d'anisotropie avec la température pouvait conduire à une réorientation du vecteur d'aimantation \mathbf{M} . Bozorth est parti de l'hypothèse que dans un cristal cubique, seuls les axes à haute symétrie, du type $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ peuvent être des directions les plus faciles dans le cadre de cette approche dite *macroscopique*. En champ nul, pour un cristal cubique monodomaine, l'énergie libre ne contient que de l'énergie d'anisotropie magnétique E_a . Si l'on ne retient que deux termes dans le développement de l'énergie magnétique anisotropie par rapport cosinus directeurs, cette densité d'énergie libre se met sous la forme suivante [KRA-1964], [BEL-1976a,b] :

$$E_a(\mathbf{n}, T) = K_0(T) + K_1(T) \cdot (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2(T) \cdot (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2); \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1 \quad (\text{II-7})$$

où, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ sont les cosinus directeur dans le repère du vecteur unitaire \mathbf{n} de l'aimantation du \mathbf{M} du ferrite REIG, et K_1 et K_2 les constantes d'anisotropie. La minimisation de E_a permet de trouver un minimum de l'énergie libre se produit uniquement lorsque \mathbf{M} s'oriente selon les trois principales directions cristallographiques $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, et $\langle 100 \rangle$. Pour chacune de ces directions, les minima de E_a n'apparaîtront que pour des relations précises entre K_1 et K_2 : $\langle 111 \rangle$ avec $K_1 \leq 1/3K_2$; $\langle 110 \rangle$ avec $0 \geq K_1 \geq -1/2K_2$; $\langle 100 \rangle$ avec $K_1 \geq 0$. La direction de facile aimantation dépend elle-même à basse température de la nature de la terre rare [HARRISO-1965], [SIV-1971].

Des changements dans l'orientation de l'axe de facile aimantation de \mathbf{M} se produisent par :

- 1) Rotation de \mathbf{M} de $\langle 100 \rangle$ vers $\langle 110 \rangle$ le long de la ligne de transition $K_1 = 0$ et $K_2 \geq 0$.
- 2) Rotation de \mathbf{M} de $\langle 110 \rangle$ vers $\langle 111 \rangle$ le long de la ligne de transition $9K_1 + 4K_2 = 0$ et $K_1 \leq 0$.
- 3) Rotation de \mathbf{M} de $\langle 111 \rangle$ vers $\langle 100 \rangle$ le long de la ligne de transition $K_1 + 9K_2 = 0$ et $K_1 \geq 0$.

Nous avons déjà vu que les interactions d'échange modifient peu les propriétés des sous-réseaux fer que l'on peut considérer comme se comportant comme dans YIG. Dès lors, il est justifié d'utiliser l'hypothèse d'un **modèle d'anisotropie à un ion** qui permet de distinguer la contribution à l'anisotropie magnétocristalline des ions fer de celle des terres rares. La première est valablement estimée d'après les résultats expérimentaux sur YIG. Etant donné que les ions Fe^{3+} sont dans un état S, leur contribution sera généralement d'un ou deux ordres de grandeur plus faible que celle des terres rares. Par conséquent, l'anisotropie du ferrite REIG se réduit en première approximation à celle des ions de terres rares qui inclut les effets de champ cristallin et ceux de l'anisotropie de l'échange fers-terres rares et le vecteur d'aimantation \mathbf{M} s'identifiera au vecteur aimantation résultant \mathbf{M}_{Fe} des sous-réseaux fers avec $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{M}_{\text{Fe}}}{|\mathbf{M}_{\text{Fe}}|}$. Lorsque se produit un changement dans l'orientation de l'axe de facile

aimantation, les « **transitions de phase du type réorientation de spin** » (TPRS) spontanée sont toujours du 1^{ier} ordre. Hock et al. [HOC-1992] ont montré au moyen de la technique de topographie des neutrons et des rayons X que Le ferrite ErIG subissait ce type de transitions de phase : l'axe de facile aimantation passe de $\langle 111 \rangle$ à $\langle 100 \rangle$ entre 79 K et 73 K sachant que pour $T > 79$ K $\langle 111 \rangle$ est l'axe facile jusqu'à 300 K et au delà et que pour $T < 73$ K $\langle 100 \rangle$ devient l'axe facile jusqu'à 5 K sachant que la structure magnétique correspondante dans le domaine $5 \text{ K} < T < 65 \text{ K}$ appartient au groupe d'espace $I4_1/acd - (D_{4h}^{20})$ [HAH-2002] en raison de la validation effectuée par diffraction des neutrons [HOC-1991]. SmIG a constitué un autre cas de transition de phase du type TPRS spontanée du 1^{ier} ordre entre $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$

qui apparaît vers 65 K et qui s'explique parfaitement avec K_1 et K_2 . Des travaux importants ont étudiés dans SmIG un autre type de « réorientation de spin » spontanée dont la nature n'était plus du 1^{ier} ordre mais du 2^{ième} ordre entre $\langle 110 \rangle$ et $\langle 210 \rangle$ et qui apparaissait à plus basses températures [BOR-1976], [GEL-1980], [BAB-1982], [BOR-1984], [GUI-1984], [BAL-1985], [NEK-1985]. Il est à remarquer que cette direction appartient à une phase de basse symétrie et que l'aimantation du ferrite M_{REIG} n'est plus rigoureusement alignée avec M_{Fe} . Dans ce type de transition les phases initiales autour de $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, et $\langle 100 \rangle$ sont des phases coaxiales du fait que les terres rares ne soient plus forcément colinéaires mais en simple ou en double parapluie alors que les phases de basse symétrie autour des directions $\langle uv0 \rangle$ mais aussi $\langle uuw \rangle$ avec pour exemple DyIG [AUB-1983], et ses composés substitués à l'yttrium $Dy_xY_{3-x}IGs$ [BOR-1983] seront dites « angulaires » selon Belov et al. [BEL-1979]. Le cas de ces derniers composés sera présenté plus en détail lors de présentation du chapitre bibliographique qui sera consacré à des rappels des études antérieures à nos jours de leurs propriétés. Cette mise en évidence de phases de basse symétrie dans lesquelles les directions d'aimantation spontanées sont suivant des directions arbitraires $\langle uuw \rangle$ et $\langle uv0 \rangle$ dans les plans respectifs $\{110\}$ et $\{100\}$, a conduit à l'introduction d'un terme du huitième ordre dans le développement de la densité de l'énergie (II-7), $K_3(T) \cdot (\alpha_1^4 \alpha_2^4 + \alpha_2^4 \alpha_3^4 + \alpha_3^4 \alpha_1^4)$ [AUB-1968]. En effet, le diagramme de phase déterminé à partir des trois constantes d'anisotropie K_1 , K_2 et K_3 [BOR-1983] a prévu ces nouvelles phases « angulaires » à la seule condition que la constante d'anisotropie K_3 soit positive. Dans ce cas, les TPRSs spontanées entre les différentes phases peuvent être du 2^{ième} ordre et se produire sur un domaine étendu de température. Dans SmIG, la transition $\langle 110 \rangle \leftrightarrow \langle uv0 \rangle$ se produit entre 18 et 20 K. A 4.2 K, les valeurs des constantes d'anisotropie proposées pour rendre compte de cette transition sont : $K_1 = -0.1 \times 10^8$; $K_2 = 10^8$; $K_3 = 0.25 \times 10^8$ (erg/cm³). Rappelons un résultat important. Il s'agit de la première détermination de la constante d'anisotropie $K_3(T)$ de YIG en fonction de T en plus de $K_1(T)$, $K_2(T)$ [ESC-1973] avec à 4.2 K: $K_1 = -26.895 \times 10^3$; $K_2 = -1175$; $K_3 = +1015$ (erg /cm³). Ces valeurs sont précises et la constante d'anisotropie K_3 dont le signe est positif, devient quasiment nulle au-dessous de 100 K. Le cas de la TPRS spontanée dans DyIG et de ses composés substitués $Dy_xY_{3-x}IGs$ sera évoqué en détail lors de la présentation des résultats expérimentaux correspondants au chapitre IV.

II.2.7.2. Approche microscopique

En raison de l'anisotropie de l'échange fers-terres rares, une seconde approche dite « microscopique » a été introduite par Sivardière et Tchéou, [SIV-1971], [TCH-1972] qui se base sur un modèle analogue qui a permis de décrire les réorientations de spin dans les orthoferrites de terres rares. Soient α_1 , α_2 , α_3 les cosinus directeur dans le repère du vecteur unitaire \mathbf{n} de l'aimantation des fers M_{Fe} et la contribution des ions de terres rares à l'énergie libre dans l'hypothèse de l'hamiltonien de spin effectif $S' = 1/2$ de Wolf [WOL-1964], [FILL-1974] valable à haute température, s'écrit :

$$F_{RE}(\mathbf{n}, T, \mathbf{H}) = -k_B T \sum_{i=1}^6 N_i \log \left[2 \text{Ch} \left(\frac{\Delta_i}{2k_B T} \right) \right], \quad (\text{II-8})$$

avec $\Delta = (\Delta_x^2 + \Delta_y^2 + \Delta_z^2)^{1/2}$, $\Delta_\alpha = \mu_B \cdot H_\alpha g_\alpha + n_\alpha G_\alpha$, $\alpha = x, y, z$ (en omettent l'indice i) et $E = E_0 \pm \Delta/2$ l'énergie du doublet de spin effectif $S = 1/2$ (doublet de Kramers s'il s'agit de l'ion Dy^{3+}). Les tenseurs \tilde{G} (ayant les dimensions d'une énergie) qui traduit l'anisotropie de l'échange et \tilde{g} (sans dimension) traduisant l'anisotropie du champ cristallin, sont diagonaux dans le système des axes locaux ($\mathbf{U}, \mathbf{V}, \mathbf{W}$) (symétrie locale D_2). Il y a donc six paramètres à considérer (g_α , G_α avec $\alpha = x, y, z$), et qui peuvent être déterminés par résonance paramagnétique. Avec $H = 0$, les Δ_i sont des fonctions homogènes de degré un aussi bien des cosinus directeurs de \mathbf{n} que des valeurs principales du tenseur \tilde{G} . Ainsi, en poussant le développement de cette énergie libre (II-8) valable à haute température à un ordre identique

ou supérieure à celui effectué par Sivardière et Tchéou (6^{ième} ordre) [SIV-1971], [TCH-1972], Fillion [FILL-1974] et Lahoubi [LAH-1986] ont pu faire apparaître une expression de F_{RE} plus générale contenant les polynômes symétriques qui sont la base du développement habituel de l'anisotropie magnétocristalline:

$$F_{RE}(\mathbf{n}, T) = -6k_B T \log 2 + \sum_{l=0}^3 K_l(T) P_{2l+2}(\mathbf{n}), \quad (\text{II-9})$$

$$K_l(T) = \sum_{m>l} (k_B T)^{-2m+1} Q_{m,l+1}, \quad (\text{II-10})$$

représentant les coefficients d'anisotropie sous la forme d'un développement en polynômes homogènes en G_x, G_y, G_z et les P_{2l+2} sont les polynômes symétriques habituels tels que :

$$P_2 = \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1; P_4 = \alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2$$

$$P_6 = \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2; P_8 = \alpha_1^4 \alpha_2^4 + \alpha_2^4 \alpha_3^4 + \alpha_3^4 \alpha_1^4 \quad (\text{II-11})$$

$$K_0(T) = \frac{Q_{1,1}}{(k_B T)} + \frac{Q_{2,1}}{(k_B T)^3} + \frac{Q_{3,1}}{(k_B T)^5} + \left(\frac{Q_{4,1}}{(k_B T)^7} \right) + \dots$$

$$K_1(T) = \frac{Q_{2,2}}{(k_B T)^3} + \frac{Q_{3,2}}{(k_B T)^5} + \left(\frac{Q_{4,2}}{(k_B T)^7} \right) + \dots$$

$$K_2(T) = \frac{Q_{3,3}}{(k_B T)^5} + \left(\frac{Q_{4,3}}{(k_B T)^7} \right) + \dots \quad (\text{II-12})$$

$$K_3(T) = \left(\frac{Q_{4,4}}{(k_B T)^7} \right) + \dots$$

Les $Q_{m,l}$ s'expriment en fonction des G_x, G_y, G_z dont les valeurs relatives permettent la discussion des signes des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 en considérant que le terme $Q_{2,2}$, leur ont permis de rendre compte des réorientations de spin dans ErIG et dans SmIG. La discussion des signes des constantes d'anisotropie de K_1 et K_2 contenant les termes en $1/T^5$ se poursuit par Fillion [FILL-1974] qui indique que pour $T > 100$ K, les termes $Q_{2,2}$ et $Q_{3,3}$ doivent intervenir et que les résultats de sa discussion sont sensiblement différents de ceux de Sivardière et Tchéou [SIV-1971], [TCH-1972]. C'est Lahoubi [LAH-1986, 2000, 2012b] qui a montré qu'en poussant le développement limité au huitième ordre, on pouvait rendre compte de l'existence des nouvelles phases « **angulaires** » au cours des réorientations de spin en fonction de la température, déjà prévues selon l'approche macroscopique par Borodin et al. [BOR-1983]. Cela l'a conduit à faire apparaître la constante d'anisotropie K_3 (relation (II-12)) de signe forcément positif ou nul. Dans les travaux antérieurs qu'il a effectué sur ce type de transition de phase dans DyIG (possédant T_{comp}) à $T_{SR} = 14.5$ K [LAH-2000] (Figure II-9) ou dans le composé à base de terbium substitué à l'yttrium $Tb_{0.37}Y_{2.63}IG$ (ne possédant pas de point T_{comp}) à $T_1 = 40$ K et à $T_2 = 140$ K [LAH-2012b] (Figure II-10).

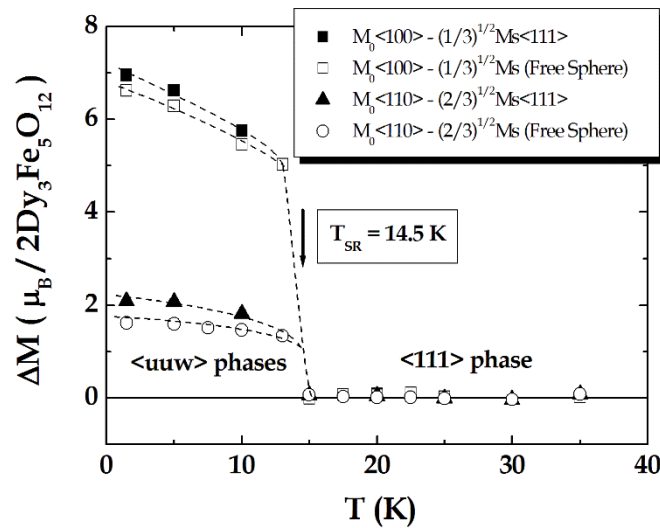


Figure II- 9. Phases angulaires du type $\langle uuw \rangle$ au cours de la réorientation de spin spontanée de la phase coaxiale $\langle 111 \rangle$ à $T_{SR} = 14.5$ K dans DyIG [LAH-2000b].

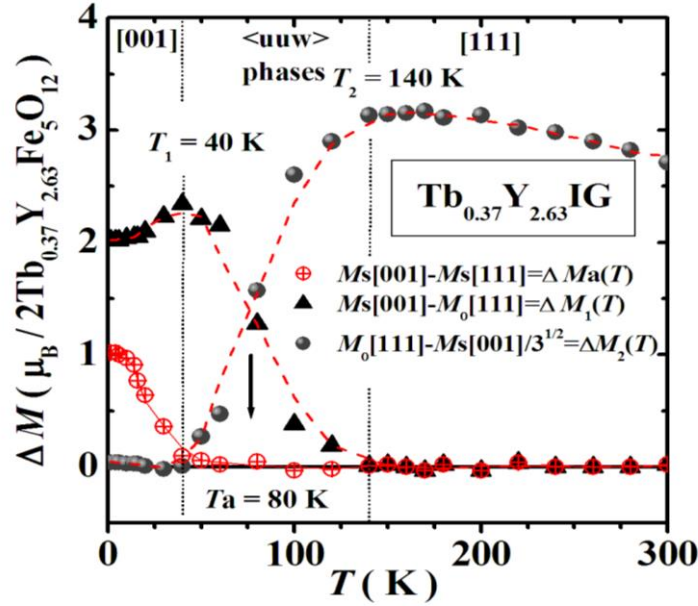


Figure II- 10. Phases angulaires du type $\langle uuw \rangle$ entre $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ au cours des réorientations de spin spontanées à $T_1 = 40$ K et $T_2 = 140$ K dans $\text{Tb}_{0.37}\text{Y}_{2.63}\text{IG}$ [LAH-2012b].

II.3. Le point de basse température de Belov T_B

Ce point T_B de basse température a fait l'objet d'une attention particulière dès le début des années 60 par Belov [BEL-1962] sur la base d'observations expérimentales effectuées par Ped'ko sur GdIG [PED-1962]. Les variations en température de l'aimantation spontanée présentent un comportement anormal, et des anomalies (maximum) sont présentes vers 100 K dans celles de la susceptibilité paramagnétique magnétique induite (dite « **paraprocess** » dans la littérature russe) $\chi_p(T) = (\partial M / \partial H)(T)$, de la susceptibilité de la magnétostriction $(\partial \lambda_p / \partial H)(T)$. D'autres anomalies sont observées dans l'évolution avec T de grandeurs physiques telles que la perméabilité magnétique absolue μ_a ou le champ coercitif H_{co} avec l'apparition de maximum et minimum vers 100 K, respectivement. Elles sont également présentes dans divers matériaux ferrimagnétiques autre que les REIGs mais disposant d'un point de compensation T_{comp} comme les spinelles chromite de lithium avec l'exemple $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{O}_4$ avec $T_N = 500$ K et $T_{comp} = 320$ K, qui possède le point $T_B = 102$ K [BEL-1996]. Ce n'est qu'en 1965 que Belov et Nikitin [BEL-1965a] formalisent théoriquement l'expression de ce point T_B pour tous les REIGs avec RE = Gd, Tb, Dy, Ho, et Er sauf pour YbIG sur la base de calculs effectués dans le cadre de l'approximation du champ moléculaire et de la thermodynamique statistique de Maxwell-Boltzmann. Ils ont supposé que l'énergie d'interaction entre le spin S des ions terres rares et la résultante des ions fers par l'intermédiaire d'un champ d'échange effectif propre $(\mathbf{H}_{éch})_{eff}$, pouvait se mettre simplement:

$$E_{éch}^{c-(a-d)} = -\mu_B g_S S (\mathbf{H}_{éch})_{eff}, \quad (\text{II-13})$$

Le champ d'échange effectif propre $(\mathbf{H}_{éch})_{eff}$ est défini en général de la façon suivante :

$$(\mathbf{H}_{éch})_{eff} = \frac{2(g_J - 1)}{g_J} \mathbf{H}_{éch} + \mathbf{H}_{ex}, \quad \text{avec } g_J \text{ le facteur de Landé du moment } J \text{ de l'ion libre.} \quad (\text{II-14})$$

D'où la formule suivante du point T_B (à une constante numérique près) :

$$T_B \propto \frac{\mu_B g_S S (\mathbf{H}_{éch})_{eff}}{k_B}, \quad (\text{II-15})$$

où $g_s = 2$, est le facteur Landé du spin S de l'ion RE^{3+} . Le champ d'échange effectif $(\mathbf{H}_{\text{éch}})_{\text{eff}}$ induit par les sous-réseaux fers, principalement les ions Fe^{3+} du sous-réseau (d) par le biais de l'interaction d'échange J_{cd} principalement est égal au champ d'échange $\mathbf{H}_{\text{éch}}$ si $\mathbf{H}_{\text{ex}} = 0$. Pour GdIG avec Gd dans un état S, la valeur de ce champ est environ égale à 288 kOe de 0 K jusqu'à 200 K. La détermination du point T_B ne doit dépendre en principe que du spin S des ions RE^{3+} du sous-réseau {c} qui a été étiqueté par Belov de sous-réseau « faible » en raison des faibles interactions d'échange J_{cc} et de sous-réseau « fort » pour les interactions d'échange J_{cd} fers Fe^{3+} (d) terres rares RE^{3+} {c}.

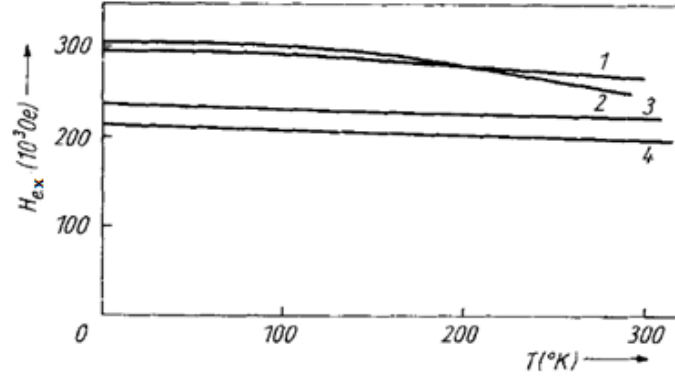


Figure II- 11. Variation en température de H_{ex} induit par l'interaction d'échange J_{cd} pour REIG = 1, DyIG ; 2, TbIG, 3, HoIG ; 4, ErIG, [BEL-1965a].

Belov et Nikitin remarquent que la variation du champ d'échange effectif H_{ex} avec la température pour les REIGs dont la terre rare a une contribution orbitale au moment magnétique non nulle ($L \neq 0$) (Figure II-11), évolue pour Tb et Dy pratiquement de la même manière en gardant le même ordre de grandeur que celle de GdIG qui est dans état S, alors qu'elles sont légèrement inférieures pour HoIG et ErIG [BEL-1965a]. Ils précisent que la raison permettant d'expliquer cette différence n'avait pas encore trouvée. La comparaison avec la valeur de $|\mathbf{H}_{\text{éch}}| \sim 1700$ kOe que produit l'interaction d'échange J_{ad} montre qu'elle est environ d'un ordre de grandeur inférieure. Avec la valeur de $|\mathbf{H}_{\text{éch}}| \sim 258-300$ kOe pour GdIG (258 kOe étant une valeur issue des mesures de l'effet magnétocalorique [BEL-1972]), il aboutit à une valeur théorique pour T_B d'environ 130 K. Sachant que J_{cd} vaut environ 12% de moins que J_{ad} , et que T_N vaut 556-564 K, ces auteurs donnent une estimation de T_B proche de 67 K. Les prédictions théoriques de Belov et Nikitin [BEL-1965a] concernent également les expressions de quelques grandeurs magnétiques : a) la susceptibilité magnétique du type paraproces, $\chi_p(T)$:

$$\chi_p(T) = \chi_{RE}(T) = \frac{N \mu_{RE0}^2}{v k_B T} \frac{\partial B_S(a)}{\partial a}, \quad (\text{II-16})$$

avec, v , le nombre d'ions de terres rares dans l'unité formulaire égale à $RE_6Fe_{10}O_{24}$, μ_{RE0} , le moment magnétique spontané de l'ion RE^{3+} , $B_S(a)$, la fonction de Brillouin adaptée au spin S , où $a = \frac{\mu_B g_S}{k_B T} S(\mathbf{H}_{\text{éch}})_{\text{eff}}$, étant son argument ; b) la susceptibilité de la magnétostriction,

$(\partial V / \partial H)_P$ qui s'écrit en fonction de χ_p :

$$(\partial V / \partial H)_P \approx (\partial \lambda_p / \partial H) = -Cte \chi_p \cdot \left(\frac{\partial (\mathbf{H}_{\text{éch}})_{\text{eff}}}{\partial P} \right)_{H,T} \quad (\text{II-17})$$

où V , est le volume et P , est la pression ; c) la contribution magnétique des ions terres rares à la chaleur spécifique, ΔC_{RE} est définie par: $\Delta C_V = C_{V,H} - C_{V,M} = -T \left(\frac{\partial M_{RE}}{\partial T} \right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M$, (II-18a)

où $C_{V,M}$, représente C_V à $M_s = 0$ et $C_{V,H}$, la partie additionnelle due à l'aimantation acquise à $H \neq 0$, soit à $H = 0$ on a $\Delta C_{RE}/R = va^2 \frac{\partial B_S(a)}{\partial a}$; $R = \mathcal{N}k_B = Cte$ (II-18b)

d) la contribution de l'effet magnétocalorique (MCE), ΔT s'écrit en générale [TIS-2003]:

$$\Delta T = -\frac{T}{C_{v,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) \cdot H. \quad (\text{II-19a})$$

Celle ΔT_{RE} , due aux ions RE^{3+} d'un REIG s'écrit, selon Belov et Nikitin [BEL-1965a] :

$$\Delta T_{RE} = \frac{\nu \mu_B 2S}{\mu_{RE0} C_{v,M}} (H_{\text{éch}})_{\text{eff}} \chi_p \cdot H, \text{ où } C_{v,M}, \text{ est la chaleur spécifique totale du ferrite} \quad (\text{II-19b})$$

Les courbes calculées pour GdIG sont présentées sur les figures II-12a, b, et II-13a.

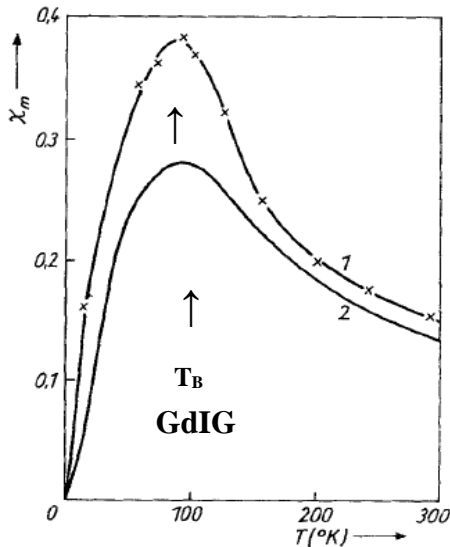


Figure II- 12a. $\chi_p(T)$ calculée en (2) comparée à celle mesurée par Pauthenet (1), [BEL-1965a].

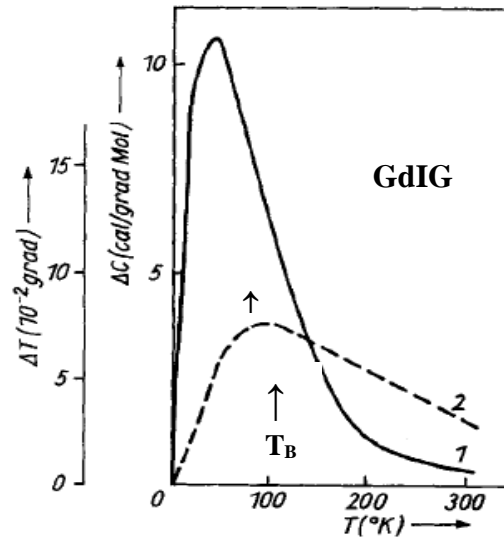


Figure II-12b. $\Delta C_{Gd}(T)$ et effet $\Delta T_{RE}(T)$ à $H = 10$ kOe calculées en (1) et en (2) respectivement [BEL-1965a].

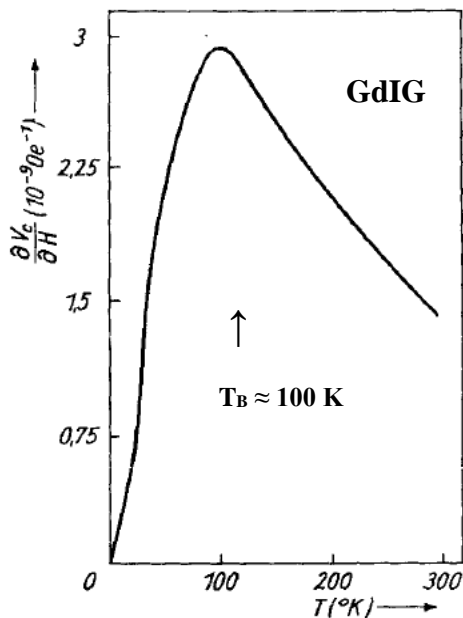


Figure II- 13 a. Courbe théorique de la susceptibilité de magnétostriction $(\partial V_{Gd} / \partial H)_p(T)$ de GdIG [BEL-1965a] ($H = H_{\text{ex}}$).

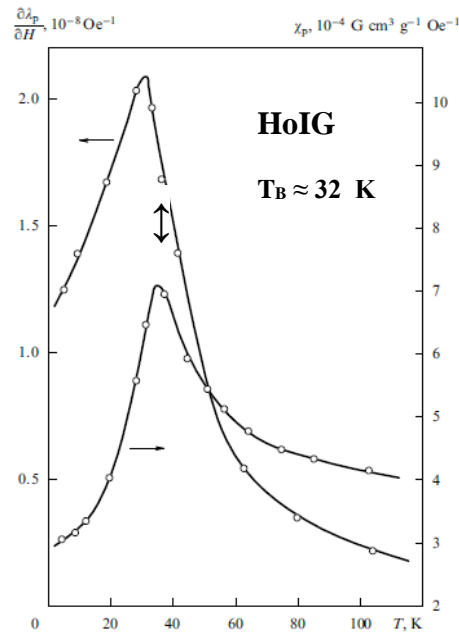


Figure II-13b. Courbes mesurées des deux paraprocess, $\chi_p(T)$ et $(\partial \lambda_p / \partial H)(T)$ pour HoIG [BEL-1966, 1996] ($H = H_{\text{ex}}$).

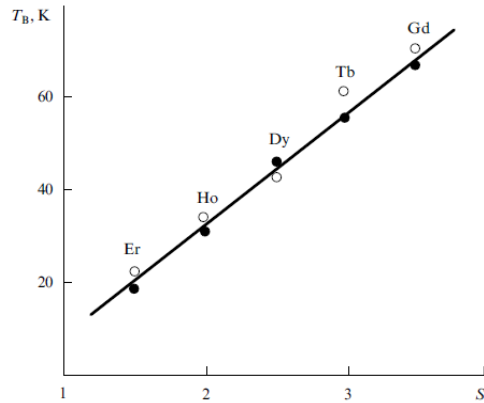


Figure II- 14a. Variation des points T_B expérimentaux : (●) et théoriques (○) en fonction du spin S de l'ion terre rare sauf Yb dans REIGs [BEL-1996].

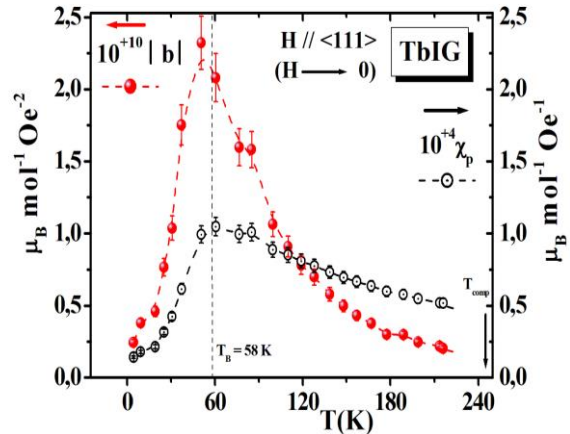


Figure II-14b. Courbes mesurées de $\chi_p(T)$ et du paramètre $|b|(T)$ du terme quadratique bH^2 du développement en fonction de H interne de $M_T(H)$ pour TbIG [LAH-2018].

Le point de Belov T_B de GdIG se place bien aux environs de 100 K sur les courbes calculées de χ_p et de $(\partial V_{Gd} / \partial H)_p$. On le retrouve vers 100 K sur la courbe calculée de la contribution des ions Gd^{3+} à l'effet magnétocalorique ΔT_{RE} dans un champ extérieur $H = 10$ kOe. À partir de la chaleur spécifique calculée $\Delta C_{Gd}(T)$, on a $T_B \sim 50$ K. Cette valeur s'avère assez proche de celle déduite de 12% de T_N , soit $T_B \sim 67$ K, mais assez éloigné du maximum observé à 92 K sur la courbe $\chi_i(T)$ de Pauthenet (et non la valeur 110 K du **tableau II-1**).

Les premières valeurs expérimentales de T_B pour les REIGs qui ont été tabulées dans l'article de revue de Belov [BEL-1996] ont été rassemblées au **tableau II-1**. Elles ont été obtenues à partir de mesures de $\chi_p(T)$ et de $(\partial \lambda_p / \partial H)(T)$ réalisées sur des échantillons REIGs polycristallins autre que GdIG dans la gamme de température 4-100 K et dans un champ magnétique de 28 kOe Belov et Sokolov [BEL-1965b,1966]. Ces auteurs avaient observés l'apparition d'un maximum à basse température, le maximum étant atteint par les deux caractéristiques à un certain point T_B donné, comme par exemple pour HoIG (**Figure II-13b**). Les valeurs calculées du point T_B en fonction du spin S de l'ion terre rare lourde, à l'exception de Yb, sont comparées à celles estimées expérimentalement (**figure II-14a**) [BEL-1996]. Le comportement linéaire identique observé, traduit en principe de la validité de la théorie par rapport aux valeurs obtenues expérimentalement. La comparaison de ces deux groupes de valeurs de T_B avec celles du groupe relatif à la température de blocage Θ_b déduites par Pauthenet (**Tableau II-1**), montre qu'elles sont inférieures pour TbIG et valent environ la moitié et le tiers, respectivement pour DyIG (ou HoIG) et ErIG. Les travaux réalisés par Varazashvili et al. [VARA-1997] par mesure de chaleur spécifique en champ $H_{ex} = 0$ ont fait révéler pour la première fois un excès de chaleur spécifique associé aux contributions magnétique et de Schottky (purement magnétique dans GdIG vers 45 K car Gd est dans un état S), et vers 45, 50, et 35 K dans TbIG, DyIG et ErIG, respectivement. Ceux qui ont été réalisés sur TbIG par Lahoubi ont été basés sur la diffraction des neutrons sur poudre, la susceptibilité du type paraprocess déduite de mesures de l'aimantation en champs intenses, de la magnétostriction et de la chaleur spécifique [LAH-2018]. Ils ont permis de constater que la valeur du point T_B était située dans un environnement proche de celle estimée $T_B \approx 58$ K dont quelques courbes ont été reportées sur les **figures II-14b et II-15a, b**. Pour le cas de DyIG, on verra que la valeur de T_B se rapproche plus de celle estimée par Belov et Sokolov (42 K) lors

de la mesure de certaines caractéristiques magnétiques ou de celle déduite du minimum observé sur la courbe $1/\chi_i(T)$ par Pauthenet à 40.5 K. Par contre, elle sera bien plus éloignée du point de blocage $\Theta_b = 80$ K (**Tableau I-1**). Dans ce même article de revue, [BEL-1996], Belov généralise sa prédiction selon laquelle le paraprocess à basse température ainsi que les points T_B qui leurs ont associés devraient apparaître également d'autres matériaux ferrimagnétiques possédant un point de compensation T_{comp} tels le composé intermétallique $HoFe_3$ avec $T_B = 170$ K ($T_{comp} = 395$ K ; $T_N = 570$ K) et Mn_5Ge_2 avec $T_B = 113$ K ($T_{comp} = 400$ K ; $T_N = 670$ K) mais aussi dans des composés substitués à l'yttrium $RE_xY_{3-x}IG$ possédant avec ou sans T_{comp} . Cependant, aucune expérience n'est venue confirmer ou infirmer l'existence d'un point T_B dans ces composés mixtes $RE_xY_{3-x}IGs$ obtenus par substitution de l'ion magnétique de terre rare par l'ion non magnétique yttrium Y.

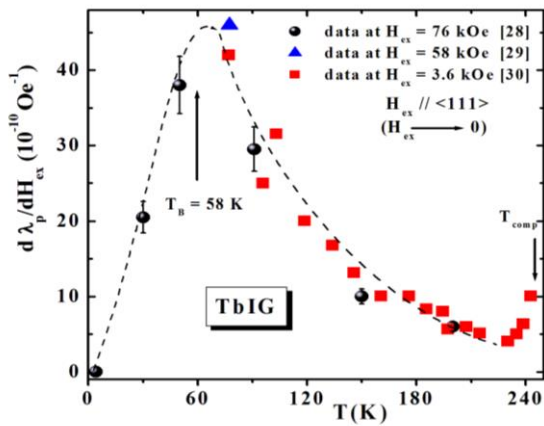


Figure II- 15a. Courbes mesurées de la susceptibilité de la magnétostriction ($d\lambda_p / dH_{ex}$)(T) pour TbIG [LAH-2018].

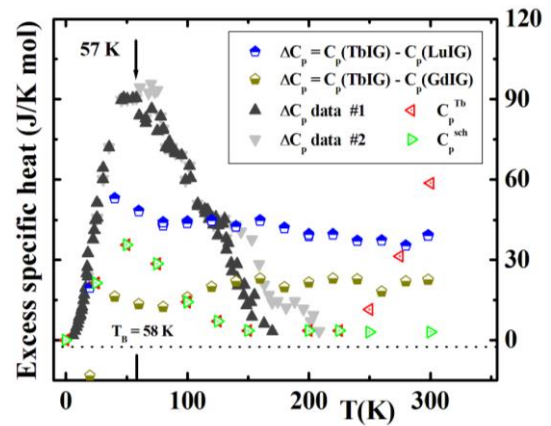


Figure II-15b. Variation de l'excès de C_p , C_p^{ex} entre TbIG et YIG et LuIG et des contributions calculées magnétique C_p^{Tb} et de Schottky C_p^{sch} [LAH-2018].

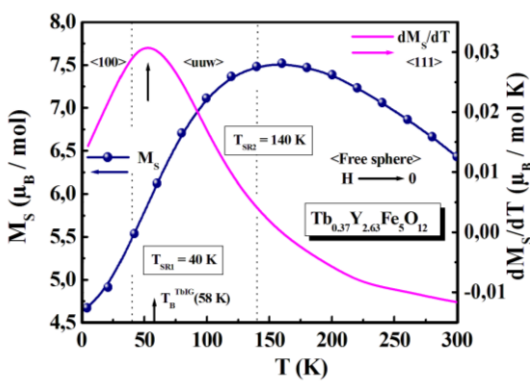


Figure II- 16a. Courbes de l'aimantation spontanée $M_S(T)$ et de sa dérivée première $dM_S(T)/dT$ de $Tb_{0.37}Y_{2.63}IG$. Apparition de transitions de phase du type TPRS à T_{SR} et de Belov à T_B [LAH-2020a].

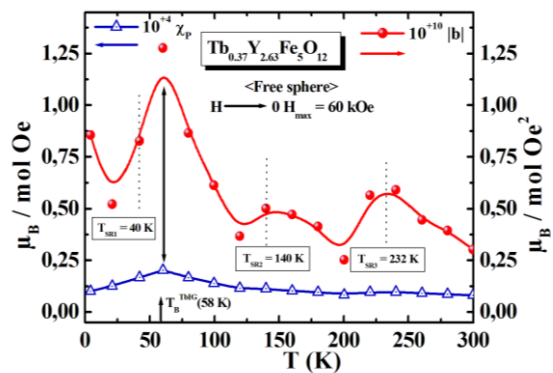


Figure II-16b. Courbes du paraprocess $\chi_p(T)$ et du paramètre du second ordre $|b|(T)$ de $Tb_{0.37}Y_{2.63}IG$. Apparition de transitions de phase du type TPRS à T_{SR} et de Belov à T_B [LAH-2020a].

Nous avons essayé d'apporter néanmoins dans cette thèse des éléments de réponses complémentaires, en regardant de plus près le système $Tb_xY_{3-x}IG$, et ce, en continuité des travaux effectués antérieurement [LAH-2000, 2015a,b] ou plus récemment avec TbIG [LAH-2017, 2018], $Tb_{1.98}Y_{1.02}IG$ et $Tb_{0.37}Y_{2.63}IG$ [LAH-2020a, 2021] (Figure II-16a, b).

Nous savons que la constante d'anisotropie K_2 (qui est égale à zéro dans le système $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{IG}$) dans ces composés est d'un ordre de grandeur supérieur aux basses températures à celle de constante d'anisotropie K_1 en étant de signe négatif toutes les deux [BEL-1975]. Cependant, tandis que K_1 ($3 \leq x \leq 2.54$) reste négative sur tout l'intervalle de température étudié (c'est-à-dire qu'elle se comporte comme la constante K_1 dans $\text{Ho}_x\text{Y}_{3-x}\text{IG}$), K_1 avec $x < 2.54$ devient positive aux basses températures et redevient négative avec lorsque la température augmente. C'est pourquoi, nous avons analysé la possibilité dans le composé avec $x = 0.37$ sans point de compensation d'une apparition concomitante de la transition associée au point de Belov T_B avec celles dues aux TPRSs à T_{SR} qui résulteraient d'un changement d'axe facile de $\langle 100 \rangle$ vers $\langle 111 \rangle$ au cours de l'augmentation de la température de 1.5 à 300 K.

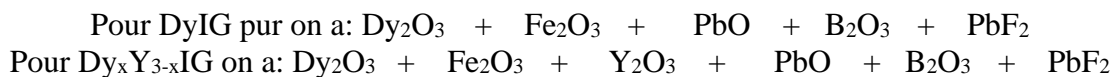
Chapitre III. Méthodes expérimentales

III.

III.1. Échantillons monocristallins: méthode de préparation, caractéristiques principales

Le tableau suivant (**Tableau III-1**) résume les principales caractéristiques des échantillons monocristallins ayant différentes provenances. Pour le composé DyIG pur, de composition $x = 3$, nous avons disposé de six échantillons : les deux de forme sphérique notés (#1_s) et (#2_s) ont été élaborés, taillés et polis en forme de sphère (diamètre $\Phi < 5.0$ mm) respectivement au Laboratoire de Magnétisme de Paris et par Crystal-Tec, à Grenoble, France et avaient déjà fait l'objet de mesures magnétiques antérieurement. Dans le cas d'une forme sphérique, la connaissance du champ magnétique interne uniforme à l'intérieur H sera précisée car celle du champ démagnétisant $H_D = DM$ sera connue sachant que le coefficient de champ démagnétisant D égal à $1/3$. Les deux gros échantillons ayant la forme initiale d'un polyèdre irrégulier notés (#1_p) et (#2_p) et les deux autres sous la forme de disques minces (#3)_{dF} et (#3)_{dC} proviennent de l'équipe de Pékin, Chine « State Key Laboratory of Chemical Engineering, Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering Resource » dans le cadre de trois projets de recherche en cours: « National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11774020), « Beijing Natural Science Foundation (No. 2172045) » et « Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. JD1801, XK1802-6) » dont une première partie théorique avait fait l'objet de travaux publiés sur DyIG [WAN-2012a, b]. Quant aux quatre composés substitués à l'yttrium Dy_xY_{3-x}Fe₅O₁₂, no. 11-2, no. 11-3, no. 11-4, et no. 11-5, élaborés à Moscou, Russie « Laboratory of Problems for Magnetism, Faculty of Physics, M.V. Lomonosov Moscow state University », ils se présentent sous la forme de parallélépipèdes rectangles. Tous ces échantillons ont été synthétisés en utilisant la même méthode de flux (ou des fondants) dont nous rappelons le principe ci-dessous.

Les monocristaux sont obtenus en général à partir du matériau à l'état liquide. Pour cela, on réalise un mélange des oxydes en poudre à cristalliser et on met ce dernier en fusion. Du fait de leur point de fusion élevé, la plupart des ferrites grenat sont préparés par la méthode des fondants. La température de fusion du mélange est abaissée par l'adjonction d'un sel de plomb qui sert de solvant. La température peut être ainsi abaissée de 1800 vers 1300 °C environ. On utilise en général le fondant mixte PbO + PbF₂ dont l'intérêt principal tient au fait que la température nécessaire à la mise en fusion des divers oxydes de base est inférieure à celle nécessaire avec PbO seul. En particulier, on peut aussi ajouter une certaine quantité de B₂O₃ - CaCO₃ ou utiliser soit le borate de barium BaO - B₂O₃ ou le mélange B₂O₃ - PbO pour obtenir de gros monocristaux. Le mélange des oxydes utilisé pour chaque groupe est :



La fusion se fait dans un creuset en platine fermé, compte tenu de la température élevée et de la réactivité des produits chimiques. Une expérience de croissance se fait typiquement de la manière suivante : le mélange des oxydes et des fondants contenu dans le creuset, muni d'un couvercle afin d'éviter la perte par évaporation des sels volatils de plomb, est placé dans un four électrique porté à 1200 °C environ et y est maintenu pendant quelques heures afin de s'assurer d'une dissolution complète des oxydes. La température du four doit être régulée à mieux que ± 0.1 °C. La croissance est initiée par nucléation spontanée sur les parois du creuset. Puis la température du four est abaissée à raison de 0.5 °C par heure. À une certaine température, la solution atteint la saturation, puis, à une température plus basse, la sursaturation. À ce moment, il se forme des germes qui continuent à croître avec la descente lente et progressive de la température. La croissance s'arrête vers 980 °C, quand le contenu du

creuset est vidé. En fin de croissance, on retire le creuset du four et avant de le refroidir, à l'air et par trempage dans l'eau, on fait écouler le liquide, pour éviter de faire subir des contraintes aux monocristaux. On recueille les cristaux qui restent au fond du creuset, et on sélectionne spécialement ceux dont le volume peut atteindre plusieurs cm³ pour pouvoir les tailler puis polir en forme de sphère ou de disque. Les gros cristaux retenus ont été analysés à la microsonde de Castaing, au moyen d'un microanalyseur **JXA**. La proportion des différents ions (notamment celle de l'élément Dy) est déterminée comme la moyenne des résultats de l'analyse physico-chimique en différents points de l'échantillon. Les écarts par rapport à cette moyenne sont faibles et inférieurs à 2%. La masse molaire de l'échantillon représente deux unités formulaires, soit $M_{\text{mol}} = 2 \text{ Dy}_x \text{ Y}_{3-x} \text{ Fe}_5 \text{ O}_{12}$.

Symbole (no.)	Concentration (x)	Masse molaire Mole (g) $2\text{Dy}_x\text{Y}_{3-x}\text{IG}$	Masse m (g)	Longueur (mm) Surface (mm ²) Rayon double (mm) Hauteur (mm) Diamètre (mm) Épaisseur (mm)	Forme	T _{comp} (K)
11-2	1.0	1623.08	0.19160	Longueur = 3-7 Surface = 1.5 × 1.5	Parallélépipède rectangle	67
11-3	1.5	1696.68	0.15292			117
11-4	2.0	1770.26	0.40083			134
11-5	2.5	1843.86	0.33014			190
#1 _s	3	1917.426	0.37682	Rayon double = 4.5	Sphère	218.5
#2 _s	3	1917.426	0.20308	Rayon double = 3.0	Sphère	218.5
#1 _p	3	1917.426	0.50000	Hauteur = 5.7	Polyèdre irrégulier	220
#2 _p	3	1917.426	0.4500	Hauteur = 4.7	Polyèdre irrégulier	220
#3 _{dF}	3	1917.426	0.0700	Diamètre ~ 3.0 Épaisseur ~ 0.800	Disque 1	222.6
#3 _{dC}	3	1917.426	0.0340	Diamètre ~ 3.0 Épaisseur ~ 0.300	Disque 2	222.6

Tableau III- 1. Caractéristiques principales des échantillons monocristallins.



Figure III- 1. Échantillons de DyIG (#1)_p (à gauche) et (#2)_p (à droite).

Les mesures magnétiques ont été réalisées en collaboration avec les équipes du Laboratoire de Magnétisme Louis Néel du CNRS de Grenoble (actuellement Institut Néel), et du LNCMI-G (anciennement SNCI) également de Grenoble sur les deux monocristaux sphériques de DyIG purs, (#1_s) et (#2_s). Nous disposons aussi de mesures d'aimantation faites sur les quatre composés substitués à l'yttrium $\text{Dy}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, no. 11-2, 11-3, 11-4, et 11-5, qui ont été taillés et rognés au niveau des angles grâce à un disque diamant pour qu'ils puissent rentrer dans le porte-échantillon. Quant aux expériences de chaleur spécifiques réalisées sur les deux gros monocristaux de DyIG purs (#1)_p et (#2)_p et de magnéto-optiques

sur les disques minces facettés (111) (#3)_{df} et (#3)_{dc}, elles n'ont pu se concrétiser que grâce à la collaboration internationale avec les équipes de recherche de Tbilisi, Georgie « Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry Ivane Javakhishvili Tbilisi State University » et de Shanghai, Chine du « Department of Physics, College of Science, University of Shanghai for Science and Technology ».

III.2. Aimantations isotherme M(H) et isochose M(T)

III.2.1. Description des magnétomètres : bobines de mesures et production de champs magnétiques et des basses températures

Les mesures d'aimantation ont été effectuées par la méthode d'extraction axiale proposée par Weiss. L'idée est basée sur le fait de déplacer brusquement l'échantillon aimanté entre deux bobines de mesure reliées en série opposition (connecter la sortie d'une bobine avec la sortie de l'autre si les bobinages ont été bobinés dans le même sens). La variation du flux induite, qui est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon, est mesurée en intégrant par rapport au temps la tension $e = -d\phi/dt$ apparue aux bornes de la bobine au cours d'une extraction. Cette intégration est généralement effectuée à l'aide d'un voltmètre intégrateur digital de très bonne résolution (0.1 μ Weber ou 0.1 μ Seconde). Nos mesures d'aimantation ont été effectuées grâce à l'utilisation de quatre magnétomètres qui diffèrent par le type de production du champ magnétique et la valeur maximum de H_{ex} , 80, 110, 150, et 160 kOe. Ils sont associés respectivement aux magnétomètres, BS1, BS2, BS3, et site B2. Les trois appareillages avec $H_{ex} = 80, 110, \text{ et } 160$ kOe font partie des installations de service du Laboratoire de Magnétisme Louis Néel du CNRS de Grenoble (actuellement Institut Néel), France, alors que le quatrième appartient au LNCMI-G (anciennement SNCI) de Grenoble. Dans ce qui suit, nous allons décrire les éléments essentiels qui composent les magnétomètres à extraction BS1 et BS2 (**Figure III-2**).

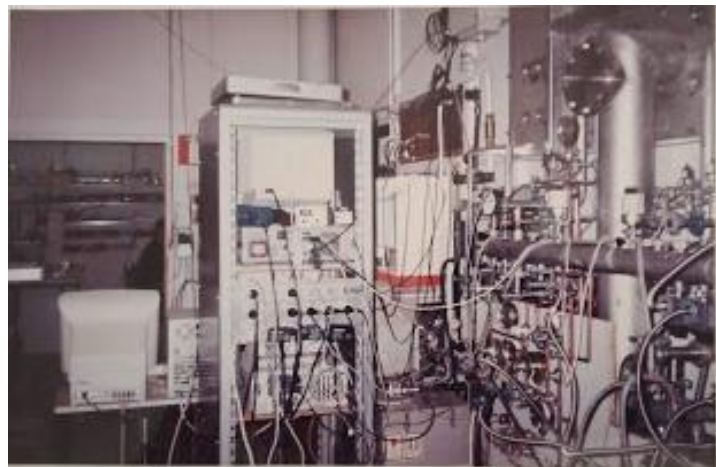


Figure III- 2. Magnétomètre BS2 [LETH-1996].

Le système cryogénique est constitué en général d'un cryostat en aluminium à circulation d'hélium formé de deux tubes concentriques séparés par un espace sous vide. Le tube intérieur est lié dans sa partie inférieure à un cylindre en cuivre rempli de fil de cuivre. La partie inférieure du cylindre est connectée à un tube capillaire en acier inoxydable trempé dans le bain d'hélium. L'hélium liquide se vaporise dans ce capillaire par perte de charge dans un bouchon d'alumine. L'échantillon, collé sur une tige d'extraction (porte-échantillon non magnétique à sa partie inférieure), et placé à 45 mm de l'extrémité du tube intérieur, se trouve dans un flux gazeux d'hélium grâce au pompage effectué en permanence ; il est en équilibre thermique avec ce gaz dont la température naturelle est de 1.5 K. Pour la BS1 le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice (de même pour les bobines BS2) réalisée par un fil supraconducteur en NbTi ou mixte Nb₃Sn - NbTi avec une homogénéité de

$4 \cdot 10^{-3}$ dans la zone échantillon. La valeur du champ magnétique accessible est de 80 kOe pour la BS1 et de 108 kOe pour la BS2. Le système de refroidissement des bobines est assuré par une circulation d'hélium dans un circuit fermé : l'hélium liquide en provenance du liquéfacteur est transféré dans le cryostat où se trouve la bobine supraconductrice ; là, il se vaporise assez rapidement en raison des diverses sources de pertes : l'hélium gazeux est alors récupéré et liquéfié de nouveau. En générale, le champ magnétique est déterminé par la mesure du courant qui le crée : le courant est mesuré par un shunt (résistance étalon supportant un certain courant sans variation de résistance) placé en série avec la bobine. Cette relation linéaire $H_{ex} = KI$ relie le champ et le courant où K est généralement donné par le fabricant. La méthode de mesure est celle de l'extraction axiale entre quatre bobines de mesure connectées en série opposition (pour compensation axiale et radiale des flux parasites extérieurs) formant un ensemble de 150.000 spires. Deux d'entre elles jouent essentiellement le rôle de bobines de détection, et les deux autres servent de bobines de compensation dont le but est de réduire les fluctuations du champ (dues particulièrement au déplacement des vortex ou aux vibrations mécaniques). Ces bobines sont logées à l'intérieur du cryostat ce qui améliore considérablement le couplage bobines-échantillon, et réduit sensiblement les signaux parasites. Le bobinage est réalisé en fil de cuivre fin émaillé, car la stabilité du montage est directement liée au nombre de spires des bobines de mesure. Le diamètre utile des bobines est de 19.5 mm. La distance d'extraction est de 40 mm. On peut faire varier la température entre 1.5 et 300 K avec une stabilité de 0.01 K. Pour cela on utilise un vase cryogénique rempli d'hélium liquide qui est chauffé par l'intermédiaire d'une résistance bobinée sur le cylindre en cuivre. L'échantillon dont le diamètre peut atteindre 8.5 mm est mis en contact avec une capsule métallique, où il y a deux thermosondes, l'une en platine, l'autre en carbone.

	Bobines supraconductrices			Bobines de Bitter
	BS1	BS2	BS3	B2
B_{max} (kOe)	80	108	160	155
I_{max} (A)	78	73	105	
Taux d'homogénéité (%)	0.1	0.1	0.4	
Zone axiale d'homogénéité (mm)	80	80	40	
Diamètre échantillon (mm)	8.5	8.5	8.5	6
Résolution de la mesure ($A \cdot m^2$)	10^{-6}	5×10^{-7}	2×10^{-6}	10^{-2}
Gamme de températures (K)	1.5 - 310 305 - 800	1.5 - 300	1.5 - 300	1.5 - 300
Stabilité sur T (K)	10^{-2} 5×10^{-2} (HT)	10^{-2}	10^{-2}	

Tableau III- 2. Caractéristiques principales des quatre magnétomètres à extraction à bobines supraconductrices et de Bitter.

La stabilisation de la température est assurée par la régulation numérique faite par le thermomètre en carbone (pour $T < 50$ K) ou celui en platine (pour des températures supérieures), alimentés à tension constante. L'utilisation d'un magnétomètre de haute précision BS3 [VOI-1996], dont la bobine supraconductrice fournit des champs statiques de 160 kOe, fait partie d'un ensemble de moyens de mesure en magnétométrie pour des mesures dans des conditions de champs magnétiques intenses. Pour cette installation, le champ magnétique est produit par deux bobines supraconductrices différentes. La bobine interne en fil de Nb_3Sn , montée sur un mandrin d'acier inoxydable, est reliée en série à la bobine externe en $NbTi$ montée sur un mandrin d'aluminium. Le champ maximum de 160 kOe n'est accessible que lorsque la bobine du champ est refroidie à 2.2 K selon le principe du bain Claudet où seul le volume liquide entourant la bobine est maintenu à cette température. En régime normal lorsque la température du système est de 4.2 K, le champ magnétique maximum est de 140 kOe. Pour l'installation du site B2, les champs magnétiques continus

sont produits au moyen de bobines résistives du type Bitter. L'enroulement est constitué de disques de cuivre, fendus suivant un rayon, isolées les uns sur autres sauf sur secteur par lequel s'effectue la mise en série. Des trous percés dans chacun des disques s'alignent au cours du montage pour définir des canaux de circulation de l'eau de refroidissement. Le refroidissement des bobines est assuré par une circulation d'eau ionisée et déminéralisée, dont le débit peut atteindre 400 m³/h sous une pression de 25 bars. Le diamètre utile des bobines, à la température ambiante est de 5 ou 4.4 cm. La tension d'alimentation de chaque bobine est de l'ordre de 330 V, une intensité de l'ordre de 15 000 A est nécessaire pour créer un champ magnétique de 150 kOe. La puissance électrique est fournie par alimentations statiques de 2.5 MW chacune, à savoir 7500 A sous 333 V, qui peuvent être connectées en parallèle.

III.2.2. Régulation de la température et mise en œuvre des mesures de M(H) et M(T) entre 1.5 et 300 K

Après application du champ magnétique, l'échantillon est déplacé brusquement à l'intérieur d'une bobine réceptive. En coupant les lignes de champ fournis par des bobines de Bitter qui fonctionnent comme un solénoïde avec des courants très intenses, l'échantillon provoque une variation de l'induction. Le courant ainsi produit est mesuré avec une précision de l'ordre de 1%. Le calorimètre est constitué de deux enceintes concentriques : celle extérieure est soit vidée, soit remplie d'hélium gazeux afin de réduire ou de favoriser les échanges thermiques avec le bain d'hélium liquide. Quant à l'enceinte intérieure, elle contient l'échantillon, l'enroulement chauffant, les secondes de mesure de température. Pour les mesures de température, on utilise une sonde en carbone ($T \ll 40$ K), et une sonde en platine $T \geq 40$ K. Grâce à une régulation électrique, la température de l'échantillon peut être stabilisée à 1 degré près. Toutes les mesures ont été rendues automatiques au moyen d'un dispositif informatique de traitement des données par ordinateur et la procédure de mesure d'aimantation consiste en une succession des trois étapes suivantes :

- 1- la mise en place de l'échantillon qui est laissé principalement libre de tourner sur lui-même dans le porte échantillon en plexiglas, lui-même vissé sur la canne de mesure. Certaines mesures ont été faites une fois les échantillons orientés selon les directions cristallographiques principales $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, et $\langle 100 \rangle$ à l'aide du Technique de Laüe aux rayons X, l'incertitude sur cette orientation ne dépassant pas deux degrés.
- 2- après vérification du niveau d'hélium liquide avec une sonde, on introduit la canne de mesure dans le cryostat en la faisant descendre doucement pour éviter tout choc à cause de la différence de température entre l'échantillon et le fond du cryostat ($T = 1.5$ ou 4.2 K), puis, on accroche la canne à la tige d'extraction.
- 3- avant la mise en route de l'expérience qui se fait par micro-ordinateur, on doit indiquer le protocole de mesures d'aimantation qui est de deux types : a) aimantation isotherme M(H) à température T constante ; b) aimantation isochamp M(T) à champ magnétique H constant. Nous avons pu procéder au dépouillement de plus de 200 isothermes et environ une cinquantaine d'isochamps, avec parfois des courbes pouvant contenir jusqu'à 500 points du fait de mesures en champ croissant et décroissant pour détecter la détection de transitions de phase ou de phénomènes d'hystérésis.

III.3. Biréfringence magnétique circulaire (BMC) ou effet Faraday et biréfringence magnétique linéaire (BML) ou effet Cotton Mouton

La description détaillée des effets magnéto-optiques due à la BMC et la BML a été présentée dans le chapitre I dont le schéma de principe est présenté sur **la figure III-3**. Les parties essentielles du montage pour la mesure de l'effet Faraday sont décrites sur la **figure III-4**. Une modulation de l'état de polarisation du faisceau lumineux est produite par la

rotation continue et uniforme à la fréquence $\Omega/2\pi$ d'un polariseur. Après détection, le signal photoélectrique est comparé à une référence fournie par le système rotatif Ω et amplifié par un amplificateur synchrone. L'information recherchée s'obtient dès lors soit par compensation manuelle du phénomène (détection de zéro), soit par mesure absolue directe avec un phasemètre.

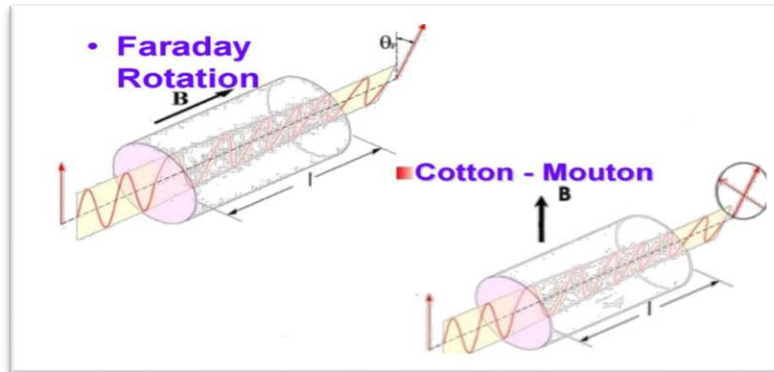


Figure III- 3. Effets Faraday et Cotton Mouton.

Le principe de mesure de Φ^{FR} [deg/cm] schématisé sur la **figure III-4** indique les vecteurs E_p , E_{MO} , E_{PT} , et E_A , qui sont les vecteurs champs électriques de la lumière sortant respectivement 2, de l'échantillon 4, de l'analyseur rotatif 6 et de l'analyseur statique 7. Le courant photoélectrique détecté I_d est proportionnel à E_A^2 . On vérifie la relation suivante en ne prenant que le terme modulé à la fréquence 2 : $I_d(2\Omega) = (1/2KI_0)\cos(\beta - \Phi^{FR})\cos | 2\Omega t - (\beta + \Phi^{FR}) |$.

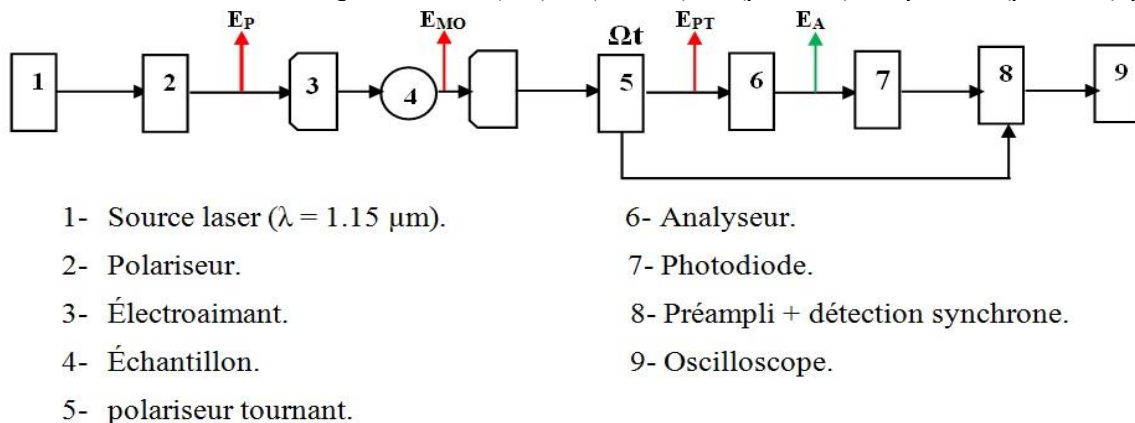
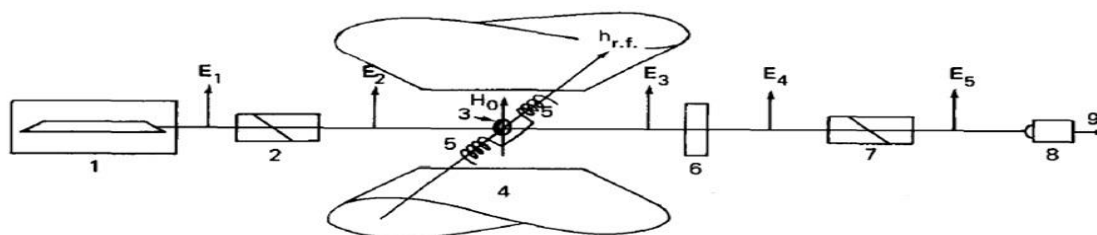


Figure III- 4. Schéma synoptique du polarimètre de mesure de l'effet Faraday (BMC).

Seul ce terme est utile et traité, après filtrage par amplification synchrone. La BMC peut être obtenue soit en annulant $I_d(2\Omega)$ par compensation en croisant le polariseur 3 et l'analyseur 7, soit en mesurant directement la phase du courant détecté. Dans ce qui suit, nous avons utilisé la méthode par compensation. On vérifie qu'au voisinage de la compensation ($\beta - \Phi^{FR} = \pi/2 + \epsilon$), le courant détecté est une fonction linéaire des variations de rotation Faraday. Les mesures peuvent être réalisées pour toutes températures comprises entre 4.2 et 300 K en utilisant un cryostat à circulation d'hélium et en appliquant un champ magnétique extérieur H_{ex} allant jusqu'à 25 kOe le long de l'axe $\langle 111 \rangle$ du disque (#3)_{df} facetté (111), soit $\mathbf{q} // (\mathbf{M}$ ou $\mathbf{H}_{ex})$. Le rayonnement du polarimètre est émis par un laser He-Ne qui produit une longueur d'onde λ de 1.15 μm . Les polariseur et analyseur statiques sont des prismes de Glazebrook placés dans des montures à cercles divisés dont l'orientation dans notre cas est repérée à 1 minute d'arc près. Le modulateur est constitué d'un prisme de Glazebrook fixé à l'intérieur de l'arbre creux du rotor d'un moteur Revox de très grande stabilité de rotation. La rotation est de 15 tours par seconde avec une stabilité de 10^{-3} . Le courant photoélectrique issu d'une photodiode est, après filtrage par préamplificateur sélectif ($f = 30$ Hz), amplifié par

amplificateur synchrone. Nous avons une précision relative $\Delta\Phi^{FR}/\Phi^{FR}$ pour la BMC dans YIG de 10^{-2} avec une détection quadratique et de 10^{-4} avec une détection linéaire.

Les parties essentielles du montage pour la mesure de l'effet Cotton-Mouton Θ^{CM} [deg/cm] sont décrites sur la **figure III-5**. Dans cette configuration optique, on peut obtenir une modulation linéaire de la lumière en utilisant l'anisotropie de l'effet Cotton Mouton (BML), c'est-à-dire que le déphasage Cotton Mouton, Θ^{CM} est anisotrope puisqu'il dépend de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes cristallographiques. Une détection linéaire de cette composante oscillante du LMB peut être observée à partir du photo-détecteur en utilisant une configuration optique comme indiqué sur la **figure III-5**, où E_1 , E_2 , E_3 , E_4 , et E_5 , sont les composantes électriques de la lumière après, respectivement, le laser 1, le polariseur 2, l'échantillon 3, une plaque ($\lambda/4$) 6 et un analyseur 7. Le champ magnétique statique extérieur (H_0) et un champ oscillant $h_{rf} = h_0 \sin \Omega t$ sont appliqués dans le plan de l'échantillon. Ils sont produits par l'électroaimant 4 et la bobine 5, respectivement. Si $q//\langle 110 \rangle$ et M ou $H_{ex} // \langle 111 \rangle$, alors on a $\Theta_s^{CM} = Cte f_{44} M^2$, ou f_{44} notée sans la référence 'e', se rapportant à la contribution électrique, représente le coefficient magnéto-optique du second ordre. La lumière émise par un laser He-Ne à $1.15 \mu m$ se propage donc le long de la direction $\langle 110 \rangle$. L'angle entre la polarisation de la lumière incidente et H_{ex} étant égal à 45 degrés. Le champ magnétique externe H_{ex} pouvant atteindre 25 kOe est appliqué le dans le plan perpendiculaire au plan du disque (#3)_{DC} facetté (111), c'est-à-dire, le long de $\langle 111 \rangle$ en variant T entre 4.2 et 300 K, Les erreurs expérimentales sur Θ^{CM} sont estimées être $< 3\%$.



- | | |
|---|--------------------------|
| 1- Source laser ($\lambda = 1.15 \mu m$). | 5- bobine de modulation. |
| 2- Polariseur. | 6- lame $\lambda/4$. |
| 3- Échantillon | 7- Analyseur. |
| 4- Electroaimant. | 8- détecteur. |

Figure III- 5. Schéma synoptique du montage expérimental pour obtenir une modulation linéaire de la lumière en utilisant l'anisotropie de l'effet Cotton Mouton (BML).

III.4. Chaleur spécifique

III.4.1. Principe de mesure et configurations des dispositifs expérimentaux

Deux configurations expérimentales basées sur deux techniques de mesures de C_p à $H_{ex} = 0$ sont présentées. Les premières séries de mesures de C_p en utilisant la première configuration expérimentale ont été effectuées grâce à un dispositif expérimental qui se base sur la méthode adiabatique entre 1.2 et 300 K dont la figure **III-6** nous montre un schéma de la disposition des éléments thermique et de commande. Cette méthode adiabatique dépend du principe de mesure par compensation automatique de puissance au moyen de chaînes électroniques d'asservissement très sensibles, permet de déterminer directement la capacité calorifique différentielle entre l'échantillon et une référence. Pour cela, on utilise deux cellules : l'une dite « échantillon » renferme l'échantillon à mesurer alors que l'autre dite « référence » est vide. Ces deux cellules sont suspendues à l'intérieur d'un écran thermique. On asservit chacune cellules à suivre un programme linéaire de température imposé par une chaîne électronique. On peut donc considérer, qu'au signal d'erreur près, les deux cellules sont à la

même température T . Il suffit donc de mesurer la différence de puissance en fonction de la température, pour avoir directement la capacité calorifique de l'échantillon C_p . Une chaîne électronique écran commandé par la mise en position du thermomètre absolu et celle du programmateur fonctionnel contrôle la montée en température linéaire de l'écran. Celui-ci est divisé en deux enceintes symétriques (géométriquement thermiquement) qui reçoivent chacune une cellule. Chaque cellule est asservie par un thermocouple différentiel « cellule-écran » qui commande une chaîne électronique d'asservissement. Il suffit de mesurer la puissance fournie à chacune d'elles. La puissance différentielle est envoyée, parallèlement, à l'enregistreur donnant ainsi une courbe de puissance et sur un système électronique d'acquisition de données. On dénomme ce principe « 4 jauges » car, pour des raisons de symétrie on utilise les deux jauges de chaque cellule. Le rôle de l'ensemble instrumental (banc de vide -vides primaire et secondaire- et gaz d'échange) est expliqué comme suit :

- le vide primaire est réalisé grâce à une pompe à palette à deux étages de $8 \text{ m}^3/\text{heure}$. Elle a un triple rôle : le pré-vidage du calorimètre ; le pré-vidage du vase d'hélium liquide avant le siphonage ; le maintien d'un vide d'isolement sur la cryopompe quand on veut la déconnecter du bain d'hélium liquide.

- le vide secondaire est obtenu en utilisant une pompe à diffusion d'huile qui permet de dégazer l'absorbant de la cryopompe après fermeture de calorimètre et de ramener la pression de gaz résiduel à température ambiante vers 10^{-5} à 10^{-6} Torr.

- un manomètre, dont la sonde est une jauge à ionisation à cathode froide, permet de faire ce contrôle. Enfin, il est nécessaire de posséder un volume d'hélium gazeux très propre que l'on utilise comme gaz d'échange pour refroidir d'intérieur du calorimètre. Pour ceci, on utilise une enceinte sphérique qui est mise en communication avec le vase d'hélium liquide pour récupérer du gaz de vaporisation de liquide de très grande pureté.

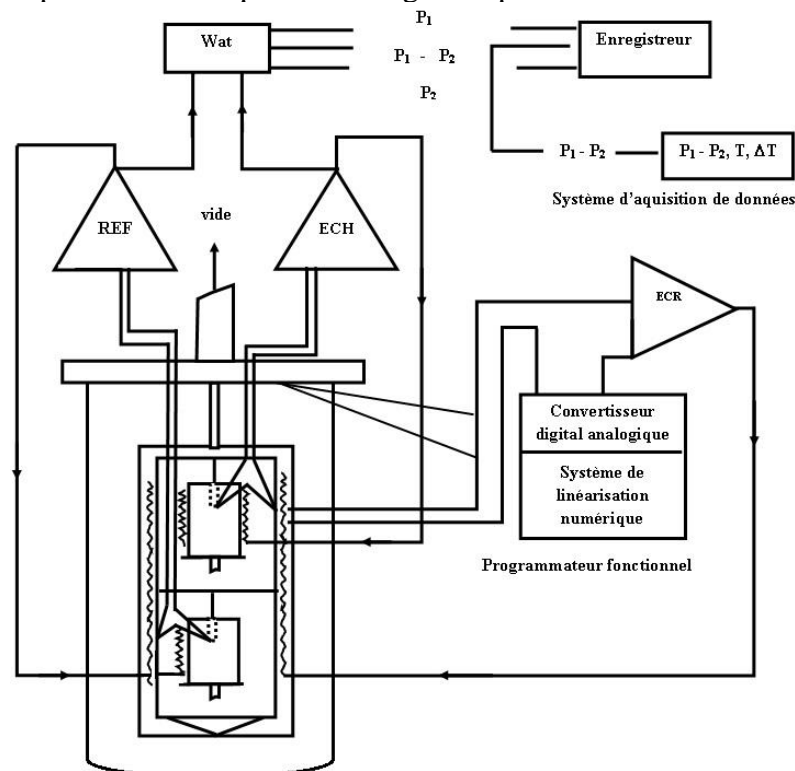


Figure III- 6. Schéma de principe de fonctionnement.

III.4.2. Description de la mise en œuvre de la manipulation de C_p entre 1.3 et 300 K

Le plus gros échantillon monocristallin de DyIG (#1_p) est fixé avec de la stycast à un support en cuivre. La cellule référence reste vide. On utilise dans ce cas précis, une référence

identique en cuivre pour la cellule référence. La dimension des échantillons peut varier en longueur entre 0 et 20 mm, en diamètre entre 3 et 10 mm. Dans cette configuration, la cellule référence et la cellule échantillon sont asservies par une chaîne commandée par le thermocouple référence. Le thermocouple échantillon sert uniquement à commander l'asservissement échantillon qui ne doit fournir que la puissance absorbée par l'échantillon. Il suffit de mesurer la puissance fournie en supplément sur la cellule échantillon (en fonction du temps) pour avoir C_p de cet échantillon. Dans les cas (très rares) d'échantillons de longueurs supérieures à 10 mm, il faut que le matériau étudié soit usinable pour que l'on puisse percer un trou de 3 mm. Dans le cas d'échantillons très petits (sphère de rayon 1.5 mm), l'échantillon est collé sur la queue porte thermocouple de la cellule par l'intermédiaire d'une pâte plastique (caf4) qui se polymérise au contact de l'air. On introduit l'échantillon dans sa cellule et après avoir formé la rondelle Be-Cu de façon qu'elle plaque l'échantillon contre le thermocouple, on procède à la fermeture à l'aide d'un chapeau (utilisable une seule fois). Après avoir refermé la cellule référence suivant la procédure énoncée ci-dessus on suspend les deux cellules dans leur logement à l'intérieur de l'écran asservi et l'on procède la fermeture du calorimètre. Le refroidissement du calorimètre s'effectue de la manière suivante. On plonge le calorimètre dans un bain d'azote liquide, et l'on attend la fin du refroidissement de l'enceinte extérieure. Ceci permet de tester l'étanchéité de la fermeture. On isole alors le calorimètre du banc de vide, et l'on introduit le gaz d'échange. On enlève le bain d'azote liquide et l'on installe le vase d'hélium pré-refroidi par ailleurs. On procède alors au siphonage de l'hélium liquide ; pendant cette phase, et jusqu'à ce que l'ensemble cellules-écrans soit à 5 K, on maintient la cryopompe au-dessus de la température du bain à l'aide de la résistance chauffante qui servait auparavant pour le dégazage de la cryopompe. Le siphonage terminé, et l'ensemble étant à 5 K, on coupe le chauffage de la cryopompe, et l'on introduit de l'hélium gazeux dans son enceinte d'isolement. La pompe se refroidit et ramène la pression de gaz résiduel dans le calorimètre à 10^{-7} Torr. Il ne reste alors, plus qu'à démarrer la montée en température. Dans notre cas, nous avons eu besoin d'avoir des mesures assez précises autour de T_{SR} en commençant la manipulation vers 1.3 K. Pour cela, il a suffi de pomper sur le bain d'hélium afin de diminuer sa pression, donc sa température. On arrive ainsi au bout de deux heures de pompage primaire sur le bain à une température de 1.3 K. Une première montée en température d'exploration a été faite, c'est à dire une manipulation entre 1.3 et 300 K à une vitesse unique de 1 K/mn. Sachant que qu'il s'agit d'observer DyIG l'anomalie de Belov avec $T_B = 42$ K [BEL-1996] observée sur C_p vers 50 K [VARA-1997], une montée en température à des vitesses variables a été nécessaire. Il s'agit d'une seconde manipulation entre 1.3 et 70 K à une vitesse plus lente, de 0.5 K/mn a été faite. Au-delà de 70 K, la manipulation a été faite jusqu'à 160 K à une vitesse de 1 à 3 K/mn puis de 5 K/mn entre 160 et 300 K.

Les mesures de C_p utilisant la deuxième configuration expérimentale sont basées sur le chauffage de l'échantillon par un courant alternatif (méthode de calorimetry A.C.) en passant un courant de chauffage sinusoïdal de pulsation ω et de puissance P à travers une résistance chauffante en contact thermique avec l'échantillon. Deux effets se produisent dès que l'équilibre thermique est atteint. D'abord la température moyenne T de l'échantillon est supérieure à la température du bain, la différence dépendant à la fois de la puissance de chauffage et de la conductivité thermique du système échantillon-bain. Changer la puissance nous permet d'obtenir très facilement une certaine plage de température pour l'échantillon, la température du bain restant constante, et cela peut se faire en calorimétrie à courant alternatif pour observer des transitions de phase, comme celle qui est prévue pour DyIG vers $T_{SR} = 14.5$ K [LAH-2009] en particulier. Dans nos équipements et en raison de la masse des échantillons utilisés (entre 0.1 et 1 g), des oscillations A.C., avec une fréquence assez basse que 0.02 Hz, ont été utilisées pour satisfaire à ces conditions, ces dernières devenant plus critiques au-dessus de 50 K environ. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, le système est en état

stationnaire, de sorte que plusieurs mesures peuvent être successivement effectuées et moyennées, donnant une meilleure détermination de C_p . Le thermomètre est une résistance au Bi-Ru directement fixée sur l'échantillon. Afin de limiter la puissance de chauffage supplémentaire apportée par le thermomètre, ce dernier était alimenté par un courant de tension constant. Les mesures de C_p ont été effectuées sur l'échantillon de DyIG (#2_p) qui a été introduit dans un porte-échantillon qui est constitué d'une plaque de saphir de 10 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur. Ces expériences nous ont permis d'enregistrer des valeurs de C_p à des températures allant de 1.3 à 70 K avec des incréments de 0.05 K entre 1.3 et 20 K et de 0.1 K dans la région autour de $T_{SR} = 14.5$ K (20-30 K) et de 1 à 2 K pour le domaine entre 30 et 70 K. L'ensemble du processus expérimental, y compris les mesures de C_p et les différentes corrections ont été surveillés par ordinateur.

L'exploitation ainsi que l'analyse des données ont été entièrement effectuées entièrement au sein du Laboratoire de Physique du Solide du Département de Physique de l'Université Badji-Mokhtar Annaba qui a mis à notre disposition les moyens nécessaires à leurs dépouillements (micro-ordinateur, logiciel ORIGIN, imprimante, ...).

Chapitre IV. Étude de l'anomalie de Belov et de la réorientation de spin spontanée dans DyIG et dans le système substitué par l'yttrium Y, $\text{Dy}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Recherche de corrélations avec l'effet magnéto-diélectrique

Première partie. Cas du ferrite grenat de dysprosium $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (DyIG)

IV.

IV.1. Aimantation isothermes sous champs magnétiques intermédiaires et intenses

Sachant que les anomalies des grandeurs magnétiques à la température de Belov $T_B = 42$ K sont caractérisées soit par des maxima ou soit par des minima, nous avons retenus les mesures d'aimantation isothermes $M(H)$ qui ont été réalisées dans trois types d'expériences. Une première série concerne le choix de laisser la sphère libre de s'orienter dans la direction d'un champ magnétique interne H d'intensité intermédiaire maximale de 70 kOe appliqué entre 1.5 K et 300 K. Ce choix d'expérience nous permet de faire apparaître la plus grande aimantation spontanée M_s qui correspond à une direction cristallographique Δ qui sera considérée comme étant l'axe de facile aimantation. La seconde série concerne des isothermes d'aimantation $M(H)$ en fonction d'un champ magnétique interne H plus intense de 150 ou 160 kOe en maintenant toujours la sphère libre dans la même gamme de température. Sachant que le champ d'échange ($H_{\text{éch}}$) estimé à 0 K entre 233 kOe [LEVI-1971], 295 kOe [BEL-1965a], et 305 ± 50 K à 4.2 K [HÜF-1965] diminue à partir de 200 K, il s'agit de voir l'effet d'un champ magnétique H dont l'intensité pouvait approcher au moins la valeur extrapolée à 0 K du champ moléculaire de l'interaction d'échange J_{cd} , $H_{\text{mol}} = |n| T_{\text{comp}} \cdot M_{\text{YIG}}(0 \text{ K}) = 150\text{-}158$ kOe, [PAU-1958], [CLA-1968b], [FEL-1977], [GUI-1978], [LAH-2020b]. Enfin, dans une troisième série, des mesures des isothermes de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique interne de 150 kOe ont été réalisées dans la gamme de température 1.44-300 K mais en choisissent d'orienter la sphère selon $\langle 111 \rangle$ qui est considérée comme étant la direction de facile aimantation au-dessus de $T_{\text{SR}} = 14.5$ K [LAH-2000, 2009, 2010].

Nous avons reporté sur la **figure IV-1a, b**, l'aimantation $M(H)$ en fonction d'un champ magnétique interne H d'intensité intermédiaire de 70 kOe dans le cas de la sphère libre et dans le domaine de températures 1.5-300 K. Elles ont été obtenues tous les 5 et 10 K dans la région autour de T_B pour avoir assez de précision dans l'ajustement de l'ensemble des points expérimentaux au cas où l'estimation de la valeur de T_B s'avérerait délicate, puis tous les 20 et 40 K au-delà de T_B .

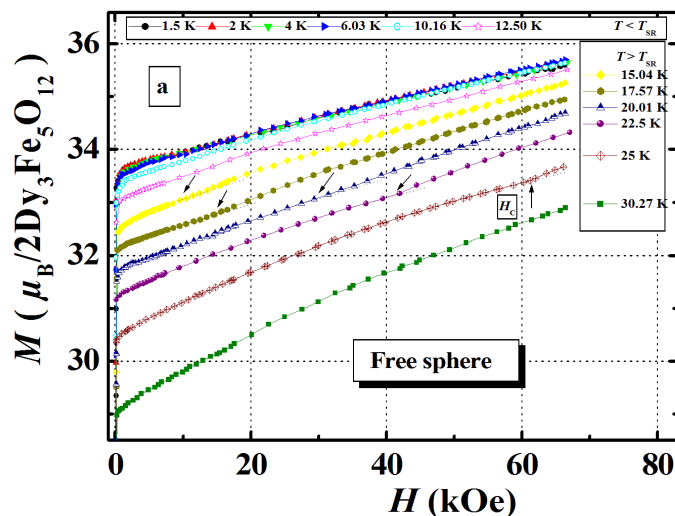


Figure IV- 1a. Courbes isothermes $M(H)$ en fonction d'un champ magnétique interne H avec $H_{\text{max}} = 70$ kOe dans le cas de la sphère libre de DyIG ($1.5 \text{ K} \leq T \leq 30.27 \text{ K}$) [BOUT-2019a].

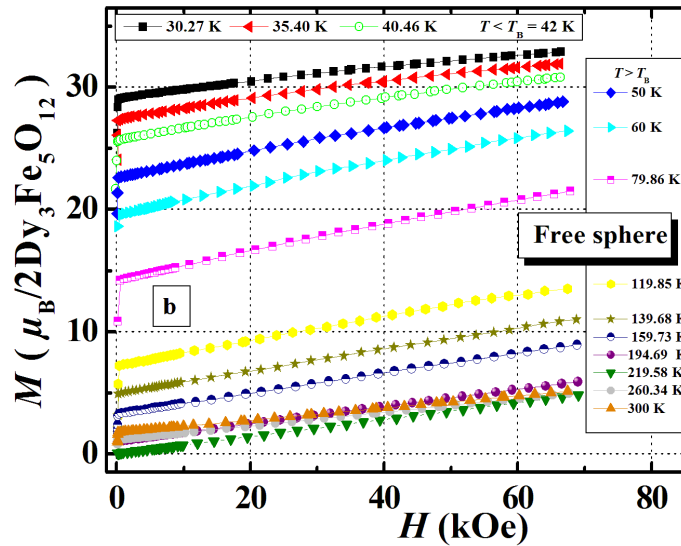


Figure IV-1b. Courbes isothermes $M(H)$ en fonction du champ magnétique interne H avec $H_{\max} = 70$ kOe dans le cas de la sphère libre de DyIG ($30.27 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) [BOUT-2019a].

Les courbes $M(H)$ évoluent d'une manière non linéaire avec le champ interne H en laissant apparaître des changements apparent de susceptibilité pour un certain champ magnétique critique $H_c(T)$ dans la zone de températures $15.04\text{-}25 \text{ K}$ [LAH-2000, 2009] et ce, jusqu'à $T = 25 \text{ K}$ en raison de la valeur limite du champ magnétique appliqué (70 kOe) utilisé dans ces expériences. Il s'agit de la ligne de transition de phase de réorientation de spin induite par le champ du second ordre du diagramme de phase de la sphère libre ($H_c\text{-}T$) qui a été construite sur une gamme de champs magnétiques plus élevée (160 kOe) [LAH-2009]. Elle traduit le passage au champ critique H_c de la phase initiale coaxiale selon $\langle 111 \rangle$ à une phase oblique complexe du type $\langle uuw \rangle$ pour $H_c = H = 0$ on a $T_{SR}(0) = 14.5 \pm 0.5 \text{ K}$ et le comportement critique de la transition de phase à $H_c = 0$ a été trouvé du premier ordre.

Nous avons reporté sur la **figure IV-2a, b** les variations isothermes de $M(H)$ en fonction d'un champ magnétique interne H plus intense de 150 kOe dans le cas de la sphère libre de DyIG et dans la gamme de température $4.2 \text{ K} < T < 216.5 \text{ K}$.

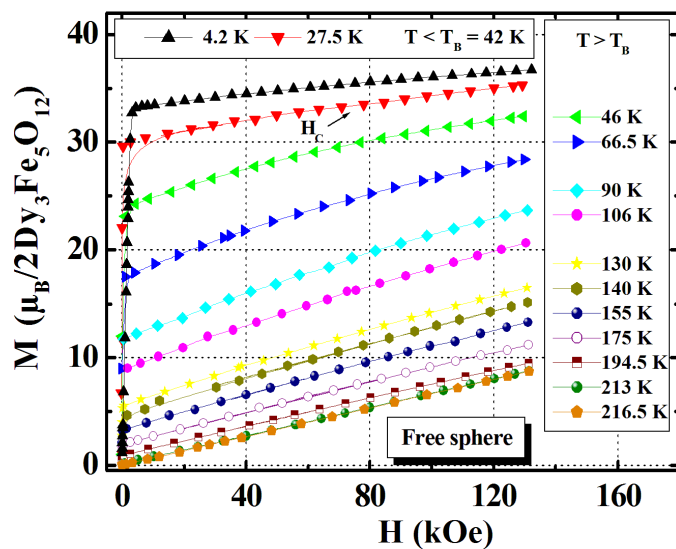


Figure IV- 2a. Courbes isothermes de $M(H)$ en fonction du champ magnétiques interne H avec $H_{\max} = 150$ kOe : cas de la sphère libre de DyIG ($4.2 \text{ K} < T < 216.5\text{K}$) [BOUT-2019b].

La description faite précédemment aux courbes $M(H)$ de la **figure IV-1a, b** peut s'appliquer parfaitement à celles de la **figure IV-2a**. Elles évoluent comme celles en champs intermédiaire de 70 kOe mais d'une manière fortement non linéaire avec le champ interne H à des températures autour de T_B en laissant apparaître un léger changement apparent de susceptibilité pour un certain champ critique $H_c \sim 71$ kOe à $T_{SR}(H_c) = 27.5$ K, soit un couple de valeurs qui s'insère bien sur la ligne de transition de phase du diagramme de phase de la sphère libre (H_c-T) [LAH-2009].

La courbure négative des courbes semble s'atténuée pour évoluer beaucoup plus linéairement au-delà de 150 K, comme on peut le constater sur la **figure IV-2b**.

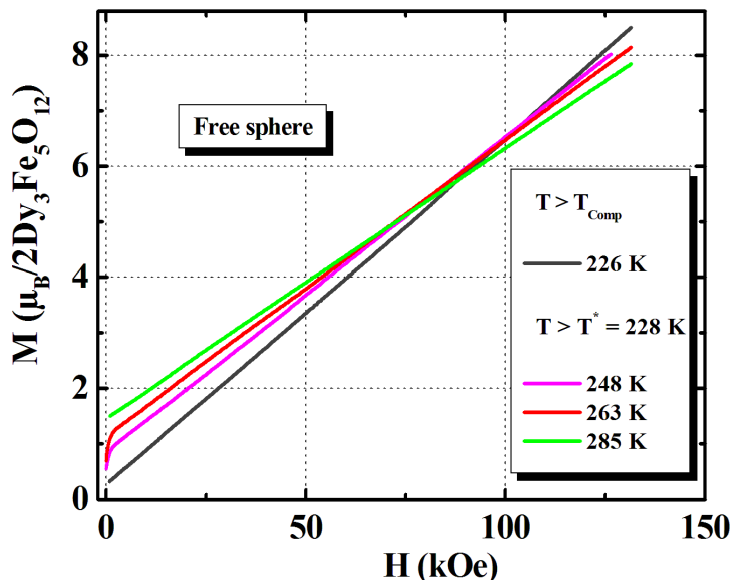


Figure IV-2b. Courbes isothermes $M(H)$ en fonction de H interne et $H_{max} = 150$ kOe : cas de la sphère libre de $DyIG$ à des températures $T > T_{comp} > T^* < 300$ K.

Dans cette gamme de températures, Les isothermes $M(H)$ présentent deux portions de courbes pour $H < H_{cr}$ et $H > H_{cr}$. Dans la portion de courbe $H > H_{cr}$, on va définir par extrapolation en champ H nul une aimantation dite à 'saturation' M_{sat} ainsi que les grandeurs magnétiques qui lui sont associées ; alors que pour $H < H_{cr}$, il s'agit d'une aimantation initiale M_0 obtenue à $H = 0$ et qui correspond à la projection sur le champ de l'aimantation de la phase magnétique selon la direction cristallographique Δ selon laquelle le champ magnétique interne H a fait apparaître la plus grande aimantation spontanée M_s dans le cas de la sphère libre. Dans tout ce petite domaine de champ, cette phase magnétique va s'identifier à une phase oblique dans laquelle l'aimantation résultante est dans une direction intermédiaire entre Δ et $\langle 111 \rangle$. Selon cette dernière direction et à 1.44 K, l'aimantation peut atteindre dans un champ de 136.24 kOe la valeur de $36.01 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ si on la compare à celle, $33.52 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ que l'on mesure à $H > 17.03$ kOe $> H_{cr}$, soit un gain d'aimantation de $2.49 \mu_B \text{ mol}^{-1}$.

Nous avons reporté sur la **figure IV-3a, b** les courbes $M(H)$ mesurées selon $\langle 111 \rangle$ et sous des champs magnétiques intenses de 150 kOe entre 1.44 K et 300 K. Les isothermes $M(H)$ de la **figure IV-3b** évoluent comme celles réalisées dans le cas de la sphère libre sous un champ de 150 kOe en présentant une variation fortement non linéaire avec le champ interne H à des températures autour de T_B et une partie initiale d'approche à saturation qui peut s'étendre jusqu'à un certain champ critique $H_{cr} \leq 15$ kOe pour $T < 20$ K (**Figure IV-3a**). Selon l'orientation libre de la sphère et à 4.2 K, l'aimantation peut atteindre dans un champ de 132.23 kOe la valeur de $36.71 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ si on la compare à celle, $33.73 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ que l'on mesure à $H > 17.94$ kOe $> H_{cr}$, soit un gain d'aimantation de $2.98 \mu_B \text{ mol}^{-1}$.

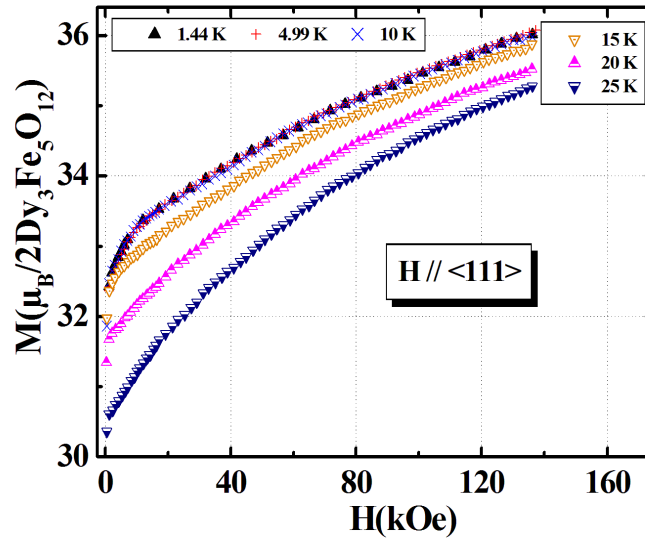


Figure IV-3a. Courbes isothermes $M(H)$ en fonction du champ interne H avec $H_{\max} = 150$ kOe : cas de la sphère de DyIG orientée selon $\langle 111 \rangle$ ($1.44 \text{ K} < T < 25 \text{ K}$) [BOUT-2019b].

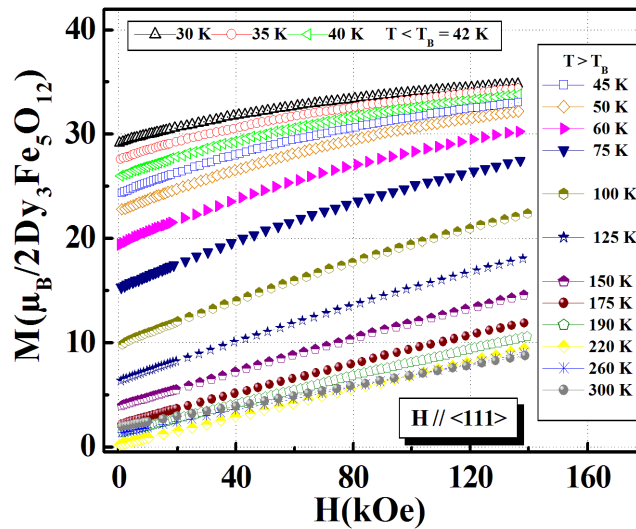


Figure IV-3b. Courbes isothermes $M(H)$ en fonction du champ interne H avec $H_{\max} = 150$ kOe : cas de la sphère de DyIG orientée selon $\langle 111 \rangle$ ($30 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) [BOUT-2019b].

Ces gains d'aimantation peuvent être comparés à celui que l'on peut obtenir sur le composé TbIG à partir de mesures de mesures faites selon $\langle 111 \rangle$ dans les mêmes conditions expérimentales de champs magnétiques : soit à 4.2 K on a dans un champ de 137.07 kOe, la valeur de $36.00 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ si on la compare à celle, $34.77 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ que l'on mesure à $H = 17.17$ kOe, ce qui nous conduit à une faible différence de $1.23 \mu_B \text{ mol}^{-1}$, c'est à dire un gain d'aimantation environ deux fois plus grand obtenu dans le cas de DyIG. L'analyse détaillée de ce comportement à bas champ et la comparaison avec le cas de la sphère libre dans cette gamme de températures inférieures à $T_{SR}(0)$ se fera ultérieurement une fois faite la présentation des résultats des effets Faraday et de Cotton Mouton. Pour exploiter les courbes d'aimantation, nous allons supposer qu'elles peuvent être représentées par une loi dont l'expression est issue de celle linéaire proposée par Pauthenet [PAU-1958] mais développée au second ordre en H :

$$M(H) = M_s(H=0, T) + \chi_p(T) \cdot H + b(T) \cdot H^2 \quad (\text{IV-1})$$

L'aimantation mesurée $M(H)$ résulte de la superposition d'un terme ferromagnétique d'aimantation $M_s(T)$ qui peut être 'spontanée' ou 'initiale' $M_0(T)$ ou de 'saturation' $M_{\text{Sat}}(T)$, d'un terme de susceptibilité paramagnétique $\chi_p(T)$, et d'un terme quadratique en bH^2 dont la valeur absolue du paramètre du second ordre $|b|(T)$. Ce dernier paramètre magnétique devrait nous permettre de rendre compte de l'amplitude de la courbure positive des courbes et de l'effet du passage d'un champ moyen à un champ plus intense. L'utilisation de la méthode des moindres carrés dans le cadre d'une approximation avec un polynôme du second degré nous permet d'obtenir une bonne estimation des valeurs de ces grandeurs magnétiques.

IV.1.1. Aimantation spontanée $M_s(T)$ et dérivée première $dM_s(T)/dT$

Le dépouillement des courbes $M(H)$ effectuées dans le cas de la sphère libre et dans un champ intermédiaire de 70 kOe a conduit aux courbes des variations thermiques de l'aimantation spontanée $M_s(T)$ et de sa dérivée première $dM_s(T)/dT$ reportées sur la **figure IV-4**. À 1.5 K, la saturation technique de l'échantillon se fait dans des champs de quelques centaines d'Oersteds et donc M_s (M_0) est égale à $33.53(72) \mu_B \text{ mol}^{-1}$. La valeur déterminée pour M_s s'avère pratiquement identique à celle ($33.58 \mu_B \text{ mol}^{-1}$) issue d'un dépouillement antérieur [LAH-2010], assez proche de celle ($33.80 \mu_B \text{ mol}^{-1}$) obtenue sur un échantillon monocristallin par Geller et al. [GEL-1965] en extrapolant en champ extérieur $H_{\text{ex}} = 0$ au dessus de 13.4 kOe à 1.4 K, et assez éloignée de celle ($32.50 \mu_B \text{ mol}^{-1}$) déduite par Pauthenet [PAU-1958] sur un échantillon polycristallin à 2.12 K dans un champ magnétique variable jusqu'à 20 kOe en appliquant la procédure qui consiste à tracer $M(H)$ en fonction de $1/H$ puis d'extrapoler à $1/H = 0$ la droite jusqu'à l'axe des ordonnées.

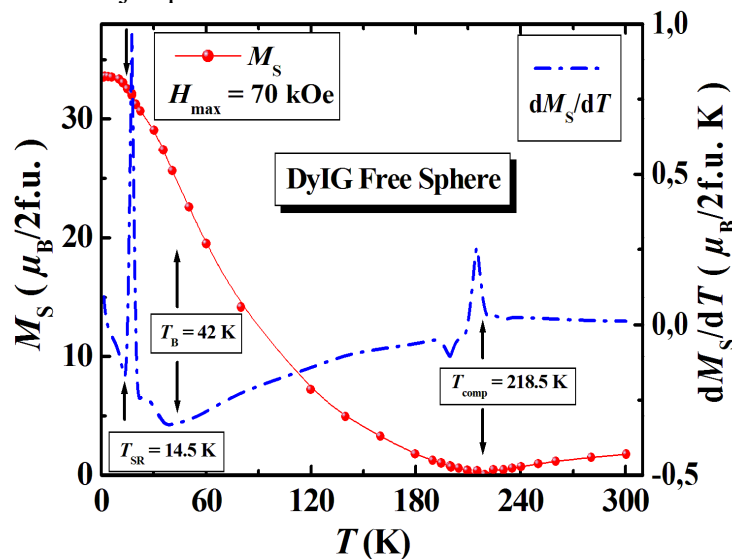


Figure IV- 4. Courbes de $M_s(T)$ et de sa dérivée première $dM_s(T)/dT$ entre 1.5 K et 300 K déduites des mesures de la sphère libre de DyIG avec $H_{\text{max}} = 70 \text{ kOe}$ [BOUT-2019a].

La courbe $M_s(T)$ correspond au type N selon la notation de Néel (**Figure I-13**) car elle est caractérisée par le fait que $M_s(T)$ s'annule pour une température de compensation $T_{\text{comp}} = 218.5 \text{ K}$ et qu'en dessous de la température de réorientation de spin $T_{\text{SR}} = 14.5 \text{ K}$ [LAH-2009, 2010], la tangente à la courbe à $T = 0 \text{ K}$ est horizontale. Cependant, $M_s(T)$ présente une décroissance exponentielle qui est due principalement à celle du sous-réseau de dysprosium $M_s^{\text{Dy}}(T)$ qui diffère fortement du comportement des sous-réseaux fers [a] et (d) dont les aimantations peuvent être assimilées à l'aimantation résultante et $M_s^{\text{YIG}}(T)$ du YIG qui présente une variation du type Q selon la notation de Néel, c'est-à-dire un comportement ferromagnétique du type Weiss (**Figure IV-5**). Ce «remplacement» des sous-réseaux fers est

justifié par le fait que DyIG et YIG ont pratiquement les mêmes T_N , 552 et 551 K [BEL-1967] ou 563 et 560 K [PAU-1958], respectivement) et, donc, les mêmes paramètres des interactions d'échange J_{ad} . Cette situation se traduit dans la théorie du champ moléculaire par une méthode qui consiste à prendre en considération un coefficient de champ moléculaire moyen n pour définir les interactions magnétiques entre les ions fers et terres rares. Dans ce cas, le produit $n\bar{M}_{Fe} \approx n\bar{M}_{YIG} = H_{mol}$, (le champ moléculaire) est lié à la somme des aimantations spécifiques $n_{ac}\bar{M}_a$ and $n_{dc}\bar{M}_d$ des sous-réseaux $Fe^{3+}[a]$ et $Fe^{3+}(d)$, respectivement. La valeur de n étant négative, on peut directement déduire sa valeur moyenne absolue $\langle |n(T_{comp})| \rangle$ au point T_{comp} à partir d'expériences d'aimantation et de susceptibilité magnétique. La comparaison des résultats obtenus sur GdIG avec Gd un ion dans état magnétique S [BEL-1962] montre que la courbe $M_S^{Gd}(T)$ présente aussi une variation anormale en dessous de T_{comp} identique à celle de $M_S^{Dy}(T)$ dans laquelle un léger 'kink' doit apparaître au point $T_B = 42$ K [BEL-1996]. Nous pensons qu'il sera mieux mis en évidence par l'utilisation de la courbe dérivée $dM_S(T)/dT$ (Figure IV-4). En effet, quand la température diminue à partir de la température ambiante, on observe en premier un changement de signe de $dM_S(T)/dT$ à T_{comp} . Ainsi en présence d'un champ magnétique H , les valeurs absolues des aimantations dont les orientations des sous-réseaux se retrouvent inversées à T_{comp} , subissent des changements lors du passage à travers T_{comp} due à l'effet des deux différents types de paraprocess. En effet pour $T < T_{comp}$, l'aimantation $M_S^{Dy}(T)$ étant supérieur à $M_S^{YIG}(T)$, elle se trouve orientée dans le sens du champ H alors que $M_S^{YIG}(T)$ se trouve dans le sens opposé à H . Si un champ magnétique H est appliqué, l'aimantation résultante nette $M_S(T)$ est dirigée dans le sens du champ. Dans cette situation, un **paraprocess du type ferromagnétique** ordinaire se produit, ce qui diminue la composante magnétique de l'entropie totale (l'ordre magnétique augmente lors de l'application de H). Pour $T > T_{comp}$, $M_S^{Dy}(T)$ étant inférieur à $M_S^{YIG}(T)$, elle se retrouve orientée dans le sens opposé à H alors que $M_S^{YIG}(T)$ se trouve dans le sens de H . Un **paraprocess du type antiferromagnétique** a lieu si H est appliqué, ce qui augmente la composante magnétique de l'entropie et l'effet MCE ΔT devient négatif. Au fur et à mesure que T diminue, on observe sur la courbe $dM_S(T)/dT$ un **profond minimum** au voisinage de $T_B = 42$ K qui est suivie par un **pic assez prononcé** à $T_{SR} = 14.5$ K.

Sur la **figure IV-5**, nous avons schématisé les variations thermiques de l'aimantation spontanée $M_S(T)$ de DyIG à partir de nos résultats obtenus de la **figure IV-4**, ceux de Gonano et al. [GON-1967] pour YIG, et du sous-réseau Dy que l'on a déduit ainsi que de la susceptibilité magnétique $\chi_p(T)$ mesurée par Pauthenet [PAU-1958] et ce, jusqu'à $T > T_N$.

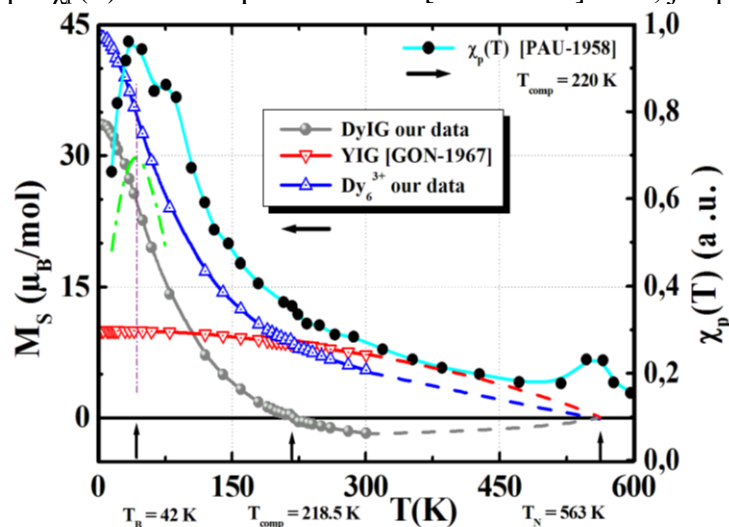


Figure IV- 5. Courbes de $M_S(T)$ de DyIG, des sous-réseaux Dy [BOUT-2019a] et YIG [GON-1967], et de $\chi_p(T)$ [PAU-1958] et ce, jusqu'à $T > T_N$.

On peut voir que le point $T_{\text{comp}} = 218.5 \text{ K}$ apparaît à la température d'intersection des courbes $M_S^{\text{Dy}}(T)$ et $M_S^{\text{YIG}}(T)$ justifiant ainsi l'appellation de sous-réseau de dysprosium 'faible' selon Belov et que son l'aimantation $M_S^{\text{Dy}}(T)$ à basse température dépasse celle du sous-réseau 'fort' $M_S^{\text{YIG}}(T)$. L'exploitation des courbes $M(H)$ dans le cas de la sphère libre obtenues avec $H_{\text{max}} = 160 \text{ kOe}$ ($4.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$) conduit aux variations thermiques de l'aimantation spontanée $M_S(T)$ et de sa dérivée $dM_S(T)/dT$ qui sont reportées sur la **figure IV-6a**. À $T = 4.2 \text{ K}$, on a $M_S = 33.10 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ qui est du même ordre de grandeur que celle déduite dans des champs magnétiques de 70 kOe . La **figures IV-6b** représente celles issues à partir d'expériences antérieures réalisées dans le cas de la sphère libre à partir de mesures faites sur un autre dispositif de mesure produisant un champ maximum de $H_{\text{max}} = 160 \text{ kOe}$ et dans une gamme de températures similaire ($1.44 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$).

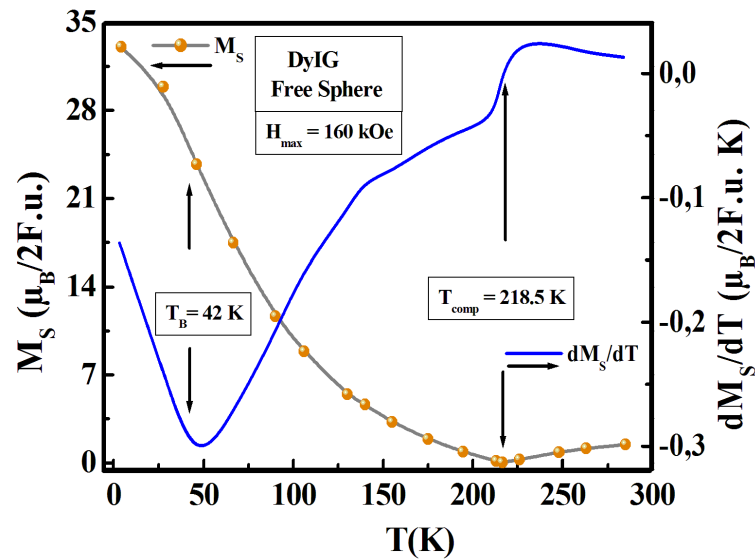


Figure IV- 6a. Courbes de $M_S(T)$ et de sa dérivée première $dM_S(T)/dT$ entre 4.2 K et 300 K déduites des mesures de la sphère libre de DyIG avec $H_{\text{max}} = 160 \text{ kOe}$.

Sur la **figure IV-6a**, le **profond minimum** se situe sur la courbe $dM_S(T)/dT$ vers 46 K , une valeur proche à celle de $T_B = 42 \text{ K}$ alors que les données ne sont pas suffisantes pour observer la moindre anomalie à $T_{\text{SR}} = 14.5 \text{ K}$.

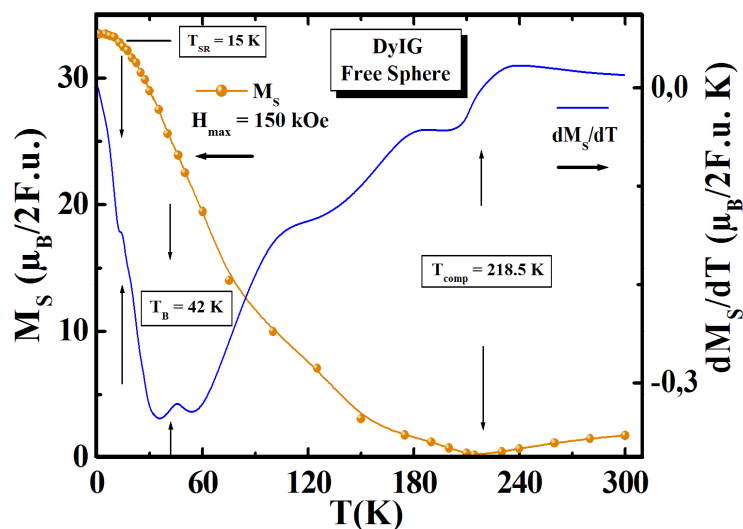


Figure IV-6b. Courbes de $M_S(T)$ et de sa dérivée première $dM_S(T)/dT$ entre 1.44 K et 300 K déduites des mesures de la sphère libre de DyIG avec $H_{\text{max}} = 150 \text{ kOe}$ [BOUT-2019b].

Cependant, la courbe $dM_s(T)/dT$ (**Figure IV-6b**) semble similaire avec un **profond minimum** vers 45 K et un **léger ‘kink’** bien visible à T_{SR} . Nous avons reporté sur la **figure IV-7** les variations thermiques de l’aimantation $M_s(T)$ (à saturation $M_{sat}(T)$ et initiale $M_0(T)$) et de la dérivée $dM_s(T)/dT$ avec $H // \langle 111 \rangle$ et $H_{max} = 150$ kOe (1.44 K $\leq T \leq 300$ K). Le dépouillement des courbes $M(H)$ effectuées à 1.44 K nous a donné deux aimantations : à saturation $M_{sat} = 32.92(00)$ μ_B mol $^{-1}$ ainsi que les valeurs des grandeurs magnétiques qui lui sont associées ($\chi_p(T)$ et $|b|(T)$) et l’aimantation initiale $M_0(0) = 32.38(25)$ μ_B mol $^{-1}$, ce qui se traduit par une différence de 0.54 μ_B mol $^{-1}$. Les courbes $M_{sat}(T)$ et $M_0(0)$ correspondent bien au type N selon la notation de Néel (**Figure I-13**). Elles sont caractérisées par le fait qu’elles s’annulent pour une température de compensation $T_{comp} = 218.5$ K et que la tangente aux deux portions de courbes $M_{sat}(0)$ et $M_0(0)$ qui se rejoignent à T_{SR} , est bien horizontale comme l’avait prédit Néel [**NÉE-1948**]. Les deux types de paraprocess (**ferromagnétique** pour $T < T_{comp}$ et **antiferromagnétique** pour $T > T_{comp}$) se produisent. Quand T diminue en se rapprochant de $T_B = 42$ K, on observe sur les courbes $dM_{sat}(T)/dT$ et $dM_0(T)/dT$ le même **profond minimum** vers 45 K, proche de $T_B = 42$ K, en plus d’un **pic moins prononcé** figure à proximité de T_{SR} sur celle $dM_0(T)/dT$.

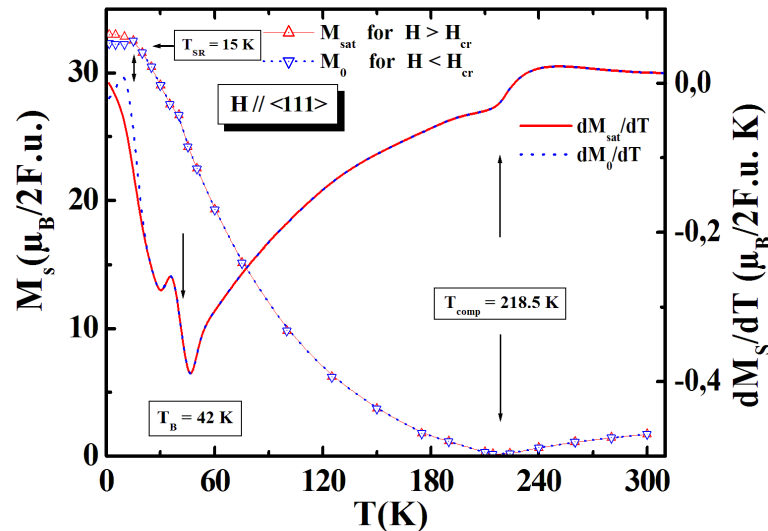


Figure IV- 7. Courbes de $M_s(T)$ à saturation $M_{sat}(T)$ et initiale $M_0(T)$ et des dérivées premières $dM_s(T)/dT$ entre 1.44 et 300 K avec $H // \langle 111 \rangle$ et $H_{max} = 150$ kOe [**BOUT-2019b**].

Nous allons évoquer à présent **l’anomalie du moment magnétique** observée par Pauthenet [**PAU-1958**] pour la distinguer des transitions de réorientation de spin à $T_{SR} = 14.5$ K et de celle prédite par Belov à $T_B = 42$ K. Elle a été déduite à partir des premières isothermes d’aimantation $M(H)$ qui ont été réalisées sur des échantillons polycristallins de DyIG jusqu’à 643 K dans un faible champ magnétique jusqu’à 20 kOe. La variation des courbes $M(H)$ étant linéaire avec le champ interne H , leur exploitation s’est faite dans le cadre d’une loi dont l’expression est de la forme suivante :

$$M(H) = M_s(H = 0, T) + \chi_p(T).H \quad (IV-2)$$

Pour la détermination de M_s , il appliqua la procédure qui consiste à tracer $M(H)$ en fonction de $1/H$ puis d’extrapoler la droite jusqu’à l’axe des ordonnées. Cette procédure s’applique pour des polycristaux chaque fois lorsque l’aimantation $M(H)$ augmente d’abord assez rapidement avec le champ H , puis s’approche d’une valeur limite plus lentement, variant finalement comme $1/H$ ou $1/H^2$ [**NÉE-1960**]. Nous devons donc considérer les valeurs de M_s obtenues aussi bien à 1.5 K qu’à 4.2 K dans le cas de la sphère libre obtenues dans des champs magnétiques à la fois intermédiaires et intenses. Elles traduisent bien l’anomalie du moment magnétique évoquée par Pauthenet [**PAU-1958**] avec M_s égale à 32.50 μ_B mol $^{-1}$ à

2.12 K. L'expression théorique du moment de cet ion est en principe égale à $\mu = -\mu_B(\mathbf{L} + g_0\mathbf{S}) = -\mu_B g_J(\mathbf{J} + L\mathbf{S})$ et son moment à saturation absolue $|\mu^0|(0\text{ K})$ égale à $\mu_B(L + 2S)$ avec $L = 3$, $S = 5/2$, $J = 15/2$, $g_J = 4/3 (> 1)$. Dans ces conditions, l'aimantation à saturation théorique au zéro absolue pour une mole (2F.u. DyIG) est égale à $M_S^{\text{th}}(0\text{ K}) = \mu_B(|6(L + 2S) - 10|) = 50 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ et à $M_S^{\text{th}}(0\text{ K}) = \mu_B(|12S) - 10|) = 20 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ si nous admettons que la contribution orbital au moment magnétique nulle ($L = 0$) (**Tableau II-1**). L'écart entre les valeurs expérimentales de l'aimantation M_S^{Dy} ($43.10\text{-}43.80 \mu_B \text{ mol}^{-1}$) et la valeur théorique $M_S^{\text{Dy}}(0\text{ K}) = \mu_B(|6(L + 2S) - 10|) + 10 = 60 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ représente une diminution d'environ 27% qui sera interprétée comme un changement de l'ordre des moments magnétiques de Dy qui deviennent non colinéaires par rapport à la structure colinéaire de Néel [LAH-2010]. Le calcul pour DyIG de $M_S(T)$ en dessous de T_N [PAU-1958, 1959a, 1959b] en appliquant la théorie du ferrimagnétisme de Néel à trois sous-réseaux dans le cadre de l'approche du champ moléculaire avait abouti à un accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales de $M_S(T)$, mais avait laissé apparaître un « brusque décrochage vers 30 K », une température inférieure à celle du **point de « blocage partiel » de Pauthenet** $\Theta_b = 80\text{ K}$ et à celle du **point de Belov** $T_B = 42\text{ K}$. Cette « **anomalie du moment magnétique** » qui est fortement observable à 4.2 K est due à « l'existence d'une **grande anisotropie magnétique locale** de ces ions Dy^{3+} » mais aussi aux **interactions d'échange Fe–Dy** qui peuvent être **extrêmement anisotropes** pour induire **spontanément** l'apparition de **structures magnétiques non colinéaires** au niveau du sous réseau Dy dont les directions des moments sont plus parallèles à la direction de l'aimantation des fers \mathbf{M}_{Fe} [TCH-1972], [LAH-2010].

IV.1.2. Paramètres de susceptibilité par process $\chi_p(T)$ et du second ordre $|b|(T)$

Nous avons reporté sur les **figures IV-8a, b** les variations thermique de la susceptibilité paramagnétique $10^{+4}\chi_p(T)$ et du paramètre du second ordre $10^{+10}|b|(T)$ déduits de la relation (IV-1) dans le cas de la sphère libre.

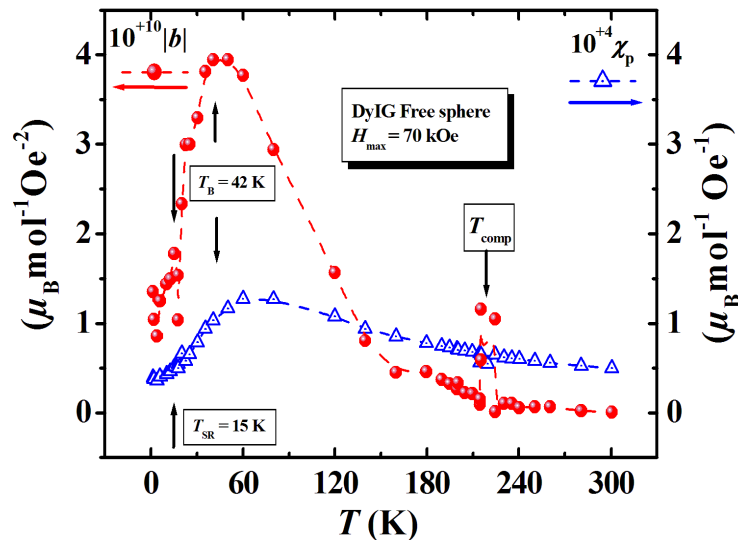


Figure IV- 8a. $\chi_p(T)$ et $|b|(T)$: sphère libre de DyIG et $H_{\text{max}} = 70\text{ kOe}$ [BOUT-2019a].

Le dépouillement de la courbe $M(H)$ à 1.5 K avec $H_{\text{max}} = 70\text{ kOe}$ a conduit respectivement aux valeurs suivantes : $0.39(58) \mu_B \text{ mol}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ et $1.35(44) \mu_B \text{ mol}^{-1} \text{ Oe}^{-2}$. Celui issue de la mesure faite à 4.2 K avec $H_{\text{max}} = 150\text{ kOe}$ nous donne respectivement : $0.37(21) \mu_B \text{ mol}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ et $0.75(50) \mu_B \text{ mol}^{-1} \text{ Oe}^{-2}$. Ces résultats indiquent l'existence d'une susceptibilité initiale au zéro absolue dont les valeurs sont relativement comparables, et ce, quelquefois l'intensité du champ magnétique appliqué.

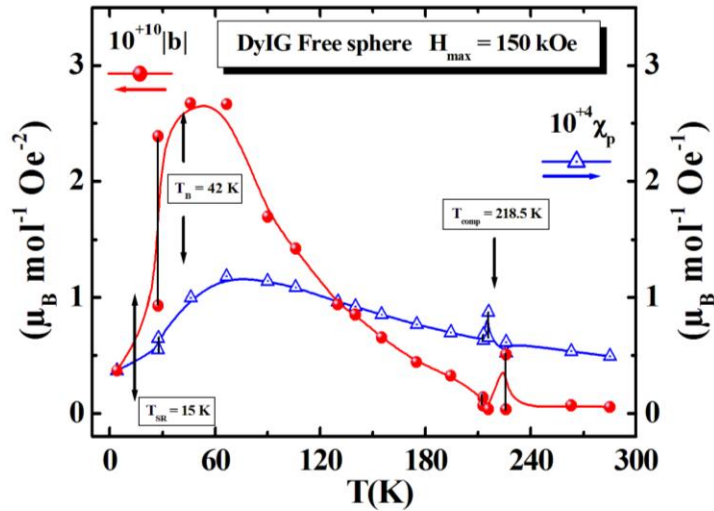


Figure IV-8b. $\chi_p(T)$ et $|b|(T)$: sphère libre de DyIG avec $H_{\max} = 150$ kOe [BOUT-2019b].

Nous avons reporté sur la **figure IV-9** les variations thermiques de la susceptibilité paramagnétique $10^4 \chi_p(T)$ et du paramètre du second ordre $10^{10} |b|(T)$ déduits de la relation (IV-1) dans le cas de la sphère orientée selon $\langle 111 \rangle$ et $H_{\max} = 150$ kOe. Le dépouillement de la courbe $M(H)$ à 1.44 K a conduit respectivement aux valeurs suivantes : $0.40(52) \mu_B \text{ mol}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ et $1.25(76) \mu_B \text{ mol}^{-1} \text{ Oe}^{-2}$. La valeur obtenue pour $\chi_p(T)$ est comparable à celle trouvée précédemment et avec celle de la susceptibilité magnétique initiale $\chi_0(T)$ mesurée à 2.6 K sur un monocristal en film mince (avec $T_{\text{comp}} = 223.5$ K) soumis à un champ magnétique externe de 26 kOe et appliqué selon $\langle 111 \rangle$ [FEL-1977].

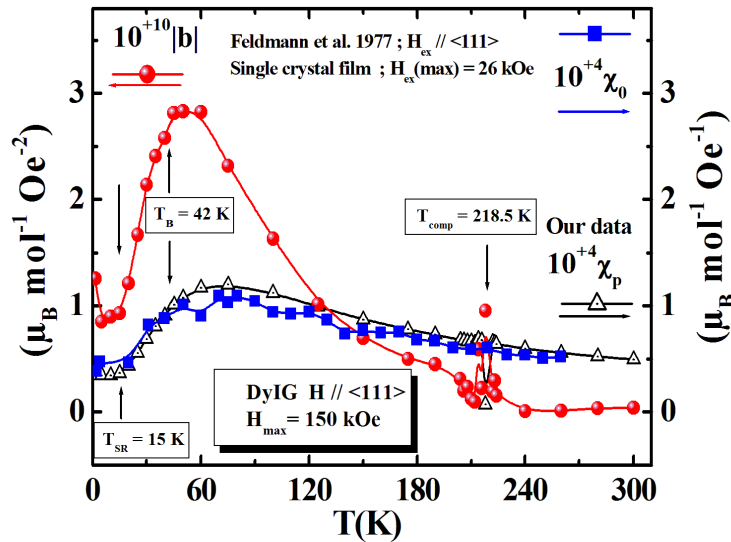


Figure IV- 9. $\chi_p(T)$ et de $|b|(T)$: cas de la sphère de DyIG avec $H // \langle 111 \rangle$ et $H_{\max} = 150$ kOe [BOUT-2019b]. Comparaison avec la susceptibilité initiale $\chi_0(T)$ mesurée sur un film mince avec $H_{\text{ex}} = 26$ kOe [FEL-1977].

Ces valeurs de $\chi_p(T)$ et $|b|(T)$ apparaissent plus importantes si on les compare à celles obtenues sur une sphère monocristalline de TbIG à 4.2 K avec $10^4 \chi_p(T) = 0.17(43) \mu_B \text{ mol}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ et $10^{10} |b|(T) = 0.57(45) \mu_B \text{ mol}^{-1} \text{ Oe}^{-2}$ dans le cadre de mesures faites avec H orienté selon $\langle 111 \rangle$ et $H_{\max} = 200$ kOe. Avec un gain d'aimantation de $2.49 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ à 1.44 K pour DyIG ou de $2.98 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ à 4.2 K pour TbIG (soit une différence de $0.49 \mu_B \text{ mol}^{-1}$) lorsque le champ interne est de l'ordre de 136 kOe selon $\langle 111 \rangle$, l'application de ce champ magnétique

aura tendance à refermer la structure non colinéaire des moments de Tb autour de l'axe $\langle 111 \rangle$ plus facilement que celle de DyIG pour lequel chaque moment de Dy se rapproche d'une direction cristallographique Δ qui est considérée comme étant l'axe de facile aimantation. Ceci n'excluant pas une petite augmentation du module des moments bien qu'il soit déjà très proche déjà de la valeur permise par le multiplet. Les évolutions avec T du paraprocess magnétique $\chi_p(T)$ semblent similaires entre elles en laissant apparaître un comportement plus compliqué et anormale et ce, quelque soit l'intensité du champ appliqué ou de l'orientation de l'échantillon en sphère libre ou selon $\langle 111 \rangle$. Nous savons que dans les ferromagnétiques et les ferrimagnétiques ordinaires, $\chi_p(T)$ augmente de façon monotone quand T augmente, atteignant un maximum uniquement près du point de Curie T_C ou du point de Néel T_N . Dans notre cas, nos courbes sont également similaires à celle de Pauthenet (**Figure IV-5**) avec une large anomalie située dans l'intervalle (33-48 K) [PAU-1958] et dans la partie exclusivement supérieure au point $T_B = 42$ K (60-80 K, sphère libre 70 kOe), (66.50 K sphère libre, 150 kOe), (60-75 K $\langle 111 \rangle$), et (70-80 K $\langle 111 \rangle$) [FEL-1977] dont l'amplitude est bien plus supérieure à celle qui apparaît à $T_N = 563$ K. Les évolutions avec la température du paramètre du second ordre $|b|(T)$ qui ont été déterminées pour la première fois semblent elles aussi similaires entre elles en laissant apparaître un caractère anormale plus prononcé et ce, quelque soit l'intensité de H appliqué ou de l'orientation de l'échantillon en sphère libre ou selon $\langle 111 \rangle$. Elles présentent toutes une large anomalie à une valeur moyenne ~ 46 K plus approchée de T_B d'amplitude moyenne $10^{+10} |b|(T) = 3.14 \mu_B \text{ mol}^{-1} \text{ Oe}^{-2}$. Elle a été calculée à partir de celles déduites des courbes ((40.46-50 K, sphère libre, 70 kOe), (46 K, sphère libre, 150 kOe), (45-50 K, sphère orientée $\langle 111 \rangle$) et apparaît située proche de la partie supérieure de $T_B = 42$ K. Elles mettent aussi en évidence les effets d'un champ $H \neq 0$ lors du passage à T_{SR} et à T_{comp} .

Dans un ferromagnétique ordinaire, le paramagnétisme est faible à basses températures car le nombre de spins désorientés par $k_B T$ est faible et très fort près du point Curie T_C , où ce nombre est important. Cependant, une autre raison est liée à la réponse à la question pourquoi l'augmentation de l'aimantation dans cette région proche T_C est importante ? Elle réside au fait que l'effet d'orientation de H peut influencer non seulement les spins individuels mais aussi les groupes de spins «corrélés» par l'interaction d'échange. Même dans un ferrimagnétique ayant une dépendance en température de $M_S(T)$ du type Weiss (courbe Q de Néel), le paraprocess se déroule exactement comme dans les ferromagnétiques ordinaires à condition que la concurrence entre les interactions d'échange des sous-réseaux ne donne pas naissance à l'apparition d'une structure magnétique non colinéaire ou oblique sous champ. Le paramagnétisme d'un ferrimagnétique comme DyIG diffère donc du paramagnétisme d'un ferromagnétique et même d'un ferrimagnétique du type Weiss. Les variations avec la température de $M_S(T)$ qui est du type N de Néel et celles de $\chi_p(T)$ et de $|b|(T)$ sont bien plus importantes dans l'intervalle 0 K- T_{comp} si on les compare à celles qui se rapportent à la région T_N - T_{comp} . Elles attestent bien d'un comportement paramagnétique en dessous de T_N anormale du sous-réseau « faible » de Dy en présence d'un champ d'échange effectif induit par les sous-réseaux fers, principalement les ions Fe^{3+} du sous-réseau « fort » (d) par le biais de l'interaction d'échange J_{cd} **isotrope** qui selon Caspari et al. [CAS-1964] agit sur les **spins** des moments de Dy et tend à les rendre antiparallèles au moment résultant du sous-réseau YIG.

IV.2. Propriétés magnéto-optiques. Rotation Faraday et effet Cotton Mouton

Les prédictions théoriques de Belov [BEL-1965a] évoquées dans le **chapitre II** n'ont pas concerné les anomalies qui pouvaient apparaître dans des grandeurs magnéto-optiques comme celles qui sont associées à la Rotation Faraday (BMC ou FR) et à l'effet Cotton Mouton (BML ou CM). Les effets magnéto-optiques du premier ordre (FR) ont faits l'objet d'études nombreuses dans les REIGs [BERD-1976], [GUI-1980], [KRI-1984] en tant que

matériaux stratégiques pour des applications importantes [BOO-1984]. Les effets magnéto-optiques du deuxième ordre (CM) n'en reste pas moins intéressant car les effets associés ont des amplitudes anormalement élevés dans ces composés [SMO-1970] comme il a été observé plus particulièrement dans TbIG [VIE-1975b], ainsi qu'une forte dépendance aussi bien en température qu'en champ magnétique de la constante MO du second ordre Γ_2 dans DyIG [GUI-1983]. Il était intéressant d'analyser les contributions à la BMC et à la BML des ions de Dy^{3+} dans DyIG entre 4.2 et 300 K et sous champ magnétique externe H_{ex} de 25 kOe maximum appliqué selon $\langle 111 \rangle$. Les échantillons (#3_{dF}) et (#3_{dC}) sont sous la forme de disques d'épaisseurs entre 300 et 800 μm coupés perpendiculairement à $\langle 111 \rangle$ (facettés (111)) pour avoir, respectivement \mathbf{q} et $\mathbf{H}_{ex} // \langle 111 \rangle$ lors de la BMC, et perpendiculairement à $\langle 110 \rangle$ (facettés $(\bar{1}\bar{1}0)$) pour avoir la BML avec $\mathbf{q} // \langle 110 \rangle$ et $\mathbf{H}_{ex} // \langle 111 \rangle$. Les échantillons (#3_{dF}) et (#3_{dC}) ont révélé un point $T_{comp} = 222.6$ K légèrement supérieur à celui obtenu pour les échantillons massifs sphériques et polyédriques. L'expérience de la BML nous permet donc de nous retrouver dans des conditions similaires aux études de l'effet magnétodiélectrique par la mesure de la constante diélectrique $\epsilon(H_{ex} = 10 \text{ kOe}, T)$ faites par Song et al. [SON-2011] avec \mathbf{H}_{ex} orienté selon $\langle 111 \rangle$ et le champ électrique \mathbf{E} orienté selon $\langle 110 \rangle$. Nous allons d'autre part faire un parallèle avec les grandeurs magnétiques à savoir, la dérivée première $dM_s(T)/dT$, la susceptibilité paraproces $\chi_p(T)$ et le paramètre du second ordre $|b|(T)$ le cas échéant, pour mettre en évidence les anomalies à la TPRS spontanée à $T_{SR} = 14.5$ K et au point de Belov $T_B = 42$ K.

IV.2.1. Rotation Faraday

De part le comportement quasi-linéaire des courbes $\Phi^{FR}(H_{ex})$, elles peuvent être interprétées par le développement suivant au premier ordre en champ extérieur H_{ex} :

$$\Phi^{FR}(H_{ex}, T) = \Phi_S^{FR}(H_{ex} = 0, T) + \{d\Phi^{FR}(H_{ex})/dH_{ex}\}(T) \cdot H_{ex}, \quad (IV-3)$$

avec, $\Phi_S^{FR}(H_{ex}=0, T)$, $d\Phi_S^{FR}(H_{ex}=0, T)/dT$, la Rotation Faraday spontanée et sa dérivée première et $\{d\Phi^{FR}(H_{ex})/dH_{ex}\}(T)$, la susceptibilité ou paraproces de la Rotation Faraday comme paramètres phénoménologiques similaires à $M_s(T)$, $dM_s(T)/dT$, et $\chi_p(T)$.

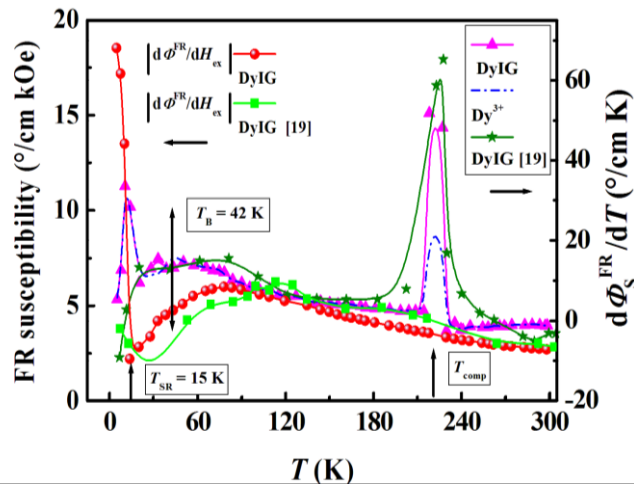


Figure IV- 10. Variations en température de la valeur absolue de la susceptibilité de la Rotation Faraday $|\{d\Phi^{FR}(H_{ex})/dH_{ex}\}(T)|$ et de la dérivée première de la Rotation Faraday spontanée $d\Phi_S^{FR}(T)/dT$ pour le ferrite DyIG et pour l'ion Dy^{3+} [BOUT-2019a]. Les résultats obtenus en champs magnétiques pulsés et intenses par Valiev et al. [VAL-1983] sont reportés à titre de comparaison.

Nous avons reporté sur la **figure IV-10** les variations en température de la valeur absolue de $|\{d\Phi^{\text{FR}}(\text{H}_{\text{ex}})/d\text{H}_{\text{ex}}\}(\text{T})|$ pour DyIG et celles de $d\Phi^{\text{FR}}(\text{T})/dT$ pour DyIG et Dy³⁺. Les résultats obtenus entre 4.2 à 300 K et en champs magnétiques pulsés de 200 kOe par Valiev et al. [VAL-1983] appliqués sur des films minces de DyIG d'épaisseurs entre 100 et 300 µm dont les faces latérales sont selon les plans $\{(111)\}$ avec $\lambda = 1.15 \mu\text{m}$ sont également reportés à titre de comparaison. Toutes les grandeurs magnéto-optiques ont été déterminées par extrapolation à $\text{H}_{\text{ex}} = 0$ des courbes $\Phi^{\text{FR}}(\text{H}_{\text{ex}})$, celles de Valiev et al., à partir de la région proches des champs intenses. La comparaison avec celle de Valiev et al., nous conduit à relever certains écarts importants sur les positions du maximum et du minimum vers 113 et 29 K, respectivement. Entre 4.2 K et $\text{T}_{\text{SR}} = 14.5 \text{ K}$, et dans toute cette petite gamme de champ H_{ex} appliqué entre 10 et 20 kOe, on constate la présence d'aucune anomalie visible pouvant correspondre au passage de la phase magnétique oblique dans laquelle l'aimantation résultante de DyIG est dans une direction intermédiaire entre Δ à la phase coaxiale selon $\langle 111 \rangle$ pour un champ critique H_{cr} . Notre courbe $|\{d\Phi^{\text{FR}}(\text{H}_{\text{ex}})/d\text{H}_{\text{ex}}\}(\text{T})|$ présente **un large maximum qui s'installe à une valeur bien plus élevée (78 K)** que celle admise pour T_{B} . Cependant, lorsque la température diminue, un **minimum prononcé** de $2.21 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm kOe}$ apparaît à une température proche de T_{SR} , en accord avec le maximum observé vers 12 K par Feldmann et al. [FEL-1977] sur la courbe inverse $|\{d\Phi^{\text{FR}}(\text{H}_{\text{ex}})/d\text{H}_{\text{ex}}\}(\text{T})|^{-1}$.

Hormis l'effet spectaculaire à T_{comp} due aux transitions magnétiques induites par le champ magnétique extérieur H_{ex} entre la phase colinéaire à la phase oblique, on observe sur la courbe de $d\Phi^{\text{FR}}(\text{T})/dT$ de DyIG de la **figure IV-10** que les deux anomalies à T_{SR} et au voisinage de T_{B} apparaissent. **Un maximum** proche de T_{B} remplace le minimum observé au voisinage de T_{B} sur les courbes $d\text{M}_s(\text{T})/dT$ tandis que le pic à T_{SR} est conservé ainsi que son caractère premier ordre. Aucune anomalie n'apparaît près de T_{SR} sur la courbe $d\Phi^{\text{FR}}(\text{T})/dT$ de Valiev et al., et ce, en raison de son extrapolation à $\text{H}_{\text{ex}} = 0$ des courbes $\Phi^{\text{FR}}(\text{H}_{\text{ex}})$ à partir de la région proches des champs intenses. Seul un accord qualitatif avec un maximum excentré au point T_{B} peut être mentionné. Afin d'analyser la contribution des ions Dy³⁺ à la Rotation Faraday, nous devons séparer la contribution des ions Fe³⁺ de la Rotation Faraday dans DyIG. Nous écrivons que cette contribution est représentée en première approximation par les résultats expérimentaux obtenus dans les mêmes conditions sur YIG [GUI-1983]. Cette hypothèse se justifie par des considérations d'ordre magnétique et optique. Rappelons que T_{N} est pratiquement constant et indépendant de la terre rare avec $\text{T}_{\text{N}} \approx 560 \text{ K}$ [PAU-1958], 550 K [BEL-1967]. Des considérations sur les spectres optiques [DZI-2006] montrent que la Rotation Faraday dans YIG est déterminée par l'effet conjugué des champs cristallin et d'échange. La similitude entre spectres d'absorption dans les différents REIGs montre que les transitions des ions Fe³⁺ ne sont pas perturbées par la nature de la terre rare dans le domaine de longueur d'onde d'énergie $10\,000$ à $32\,000 \text{ cm}^{-1}$; la Rotation Faraday des ions Fe³⁺ n'est donc pas modifiée par la présence des ions Dy³⁺ et peut être choisie égale à celle de YIG. Ainsi, nous avons $\Phi^{\text{FR}}(\text{DyIG}) = \Phi^{\text{FR}}(\text{Fe}^{3+}) + \Phi^{\text{FR}}(\text{Dy}^{3+}) = \Phi^{\text{FR}}(\text{YIG}) + \Phi^{\text{FR}}(\text{Dy}^{3+})$ soit $\Phi^{\text{FR}}(\text{Dy}^{3+}) = \Phi^{\text{FR}}(\text{DyIG}) - \Phi^{\text{FR}}(\text{YIG})$. On observe sur la **figure IV-10** que la courbe de $d\Phi^{\text{FR}}(\text{Dy}^{3+})(\text{T})/dT$ de Dy³⁺ se comporte de manière pratiquement identique à celle de DyIG pure, ce qui confirme avoir trouvé une Rotation Faraday des ions Dy³⁺ bien plus grande celle de YIG pour des températures en dessous de 200 K.

IV.2.2. Effet Cotton Mouton ou Biréfringence magnétique linéaire (BML)

De part le comportement non linéaire des courbes $\Theta^{\text{CM}}(\text{H}_{\text{ex}})$ avec H_{ex} , elles peuvent être interprétées par le développement suivant au deuxième ordre en champ extérieur H_{ex} :

$$\Theta^{\text{CM}}(\text{H}_{\text{ex}}, \text{T}) = \Theta_{\text{S}}^{\text{CM}}(\text{H}_{\text{ex}} = 0, \text{T}) + \{d\Theta^{\text{CM}}(\text{H}_{\text{ex}})/d\text{H}_{\text{ex}}\}(\text{T}) \cdot \text{H}_{\text{ex}} + b \cdot \text{H}_{\text{ex}}^2, \quad (\text{IV-4})$$

avec, $\Theta_{\text{S}}^{\text{CM}}(\text{H}_{\text{ex}}=0, \text{T})$, $d\Theta_{\text{S}}^{\text{CM}}(\text{H}_{\text{ex}}=0, \text{T})/dT$, la BML spontanée et sa dérivée première et $\{d\Theta^{\text{CM}}(\text{H}_{\text{ex}})/d\text{H}_{\text{ex}}\}(\text{T})$, la susceptibilité ou paraproces de la BML comme correspondantes à

$M_S(T)$, $dM_S(T)/dT$, $\chi_p(T)$, et Nous avons reporté sur la **figure V-11** les variations en température de $\Theta_S^{CM}(H_{ex}=0,T)$, $d\Theta_S^{CM}(H_{ex}=0,T)/dT$ pour DyIG. Les effets les plus spectaculaires se produisent au voisinage des températures T_{SR} et T_B . Un léger ‘kink’ apparaît sur la courbe $\Theta_S^{CM}(H_{ex}=0,T)$ à T_{SR} , et ce, malgré l’absence entre 4.2 K et T_{SR} , de changements de pente visibles sur les courbes $\Theta^{CM}(H_{ex})$ avec H_{ex} appliqué entre 10 et 20 kOe et pouvant correspondre au passage pour un certain champ critique H_c de la phase magnétique oblique dans laquelle l’aimantation résultante de DyIG est dans une direction intermédiaire entre Δ à la phase coaxiale selon $\langle 111 \rangle$. Quant à celle $d\Theta_S^{CM}(H_{ex}=0,T)/dT$, elle est caractérisée par un **pic abrupte** à T_{SR} comme pour $dM_S(T)/dT$ et d’un **profond minimum** à une température (35 K) bien inférieure à T_B .

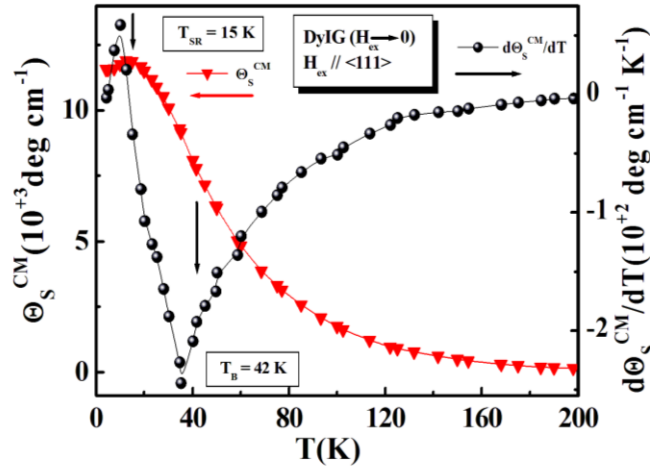


Figure IV- 11. Variations en température de la BML spontanée $\Theta_S^{CM}(H_{ex} = 0,T)$ et de sa dérivée première $d\Theta_S^{CM}(H_{ex}=0,T)/dT$ [BOUT-2019b].

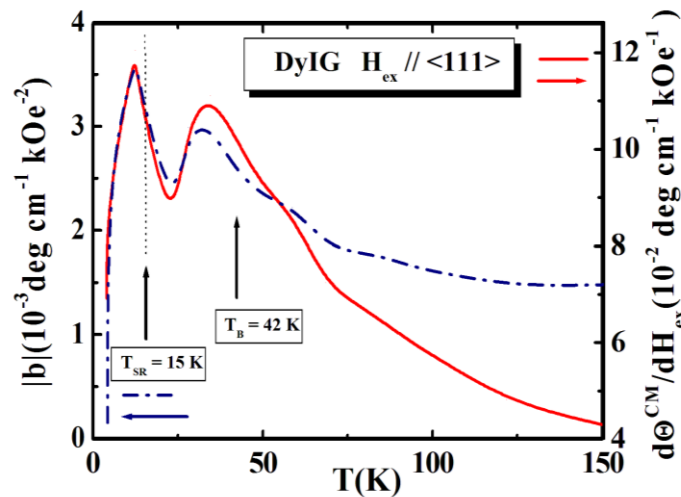


Figure IV- 12. Variations en température de la susceptibilité ou paraproces de la BML $\{d\Theta^{CM}(H_{ex})/dH_{ex}\}(T)$ et du paramètre du second ordre $|b|(T)$ [BOUT-2019b].

Les variations en température du paraproces de la BML $\{d\Theta^{CM}(H_{ex})/dH_{ex}\}(T)$ et du paramètre du second ordre $|b|(T)$ sont reportées sur la **figure IV-12**. Ces deux courbes permettent de placer le point T_B et le point T_{SR} respectivement à un maximum assez décalé situé vers 34.5 K et au niveau d’un **pic pointu** à 2 K en dessous de T_{SR} . L’emplacement des point T_B et T_{SR} à des faibles valeurs par rapport à celles que l’on a pu déterminer jusqu’à présent par mesures d’aimantation, peut s’expliquer par une légère désorientation du champ

appliqué H_{ex} par rapport à la direction $\langle 111 \rangle$ de l'échantillon en couche mince. Ceci se traduit par décalage assez visible sur les deux courbes des deux anomalies correspondantes.

Nous avons reporté sur la **figure IV-13**, les variations en température de $\Theta_S^{CM}(\text{DyIG})$ de DyIG en fonction du carré $[M_S(\text{DyIG})]^2$, soit $\{[M_0(\text{DyIG})]^2 \text{ et } [M_{sat}(\text{DyIG})]^2\}$ et de la BML spontanée des ions Dy^{3+} $\Theta_S^{CM}(\text{Dy}^{3+})$ en fonction du carré $[M_S(\text{Dy}^{3+})]^2$, soit $\{[M_0(\text{Dy}^{3+})]^2 \text{ et } [M_{sat}(\text{Dy}^{3+})]^2\}$. Les valeurs de $M_0(\text{DyIG})$ et $M_{sat}(\text{DyIG})$ sont celles de la **figure IV-7** obtenues des mesures sous champ magnétique appliqué H_{ex} selon la direction $\langle 111 \rangle$. Nous supposons que la contribution à la BML des sous-réseaux Fe^{3+} est obtenue à partir des résultats de la BML de YIG [GUI-1980, 1983] et qu'elle est indépendante des ions Dy^{3+} . Ainsi, nous avons $\Theta_S^{CM}(\text{DyIG}) = \Theta_S^{CM}(\text{Fe}^{3+}) + \Theta_S^{CM}(\text{Dy}^{3+}) = \Theta_S^{CM}(\text{YIG}) + \Theta_S^{CM}(\text{Dy}^{3+})$ soit $\Theta_S^{CM}(\text{Dy}^{3+}) = \Theta_S^{CM}(\text{DyIG}) - \Theta_S^{CM}(\text{YIG})$, en prenant les valeurs de $\Theta_S^{CM}(\text{YIG})$ de Vien et al. [VIE-1975b].

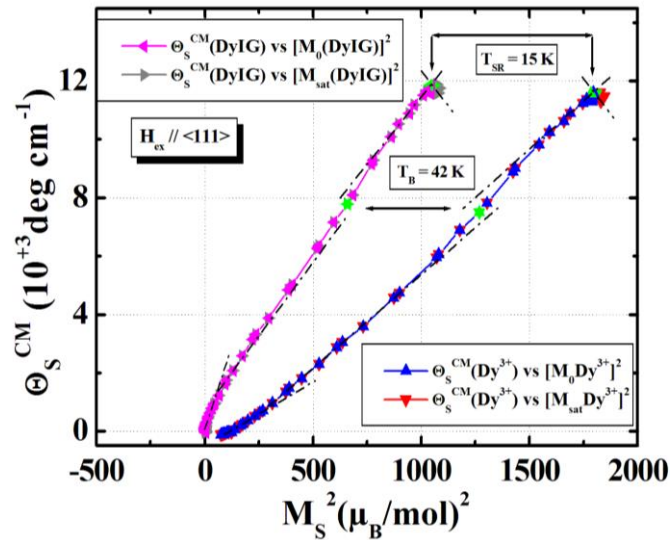


Figure IV- 13. Variations avec T de la BML spontanée $\Theta_S^{CM}(\text{DyIG})$ de DyIG en fonction du carré de son aimantation spontanée $[M_S(\text{DyIG})]^2$, soit $\{[M_0(\text{DyIG})]^2 \text{ et } [M_{sat}(\text{DyIG})]^2\}$ et de la BML spontanée des ions Dy^{3+} $\Theta_S^{CM}(\text{Dy}^{3+})$ en fonction du carré de l'aimantation spontanée correspondante $[M_S(\text{Dy}^{3+})]^2$, soit $\{[M_0(\text{Dy}^{3+})]^2 \text{ et } [M_{sat}(\text{Dy}^{3+})]^2\}$ [BOUT-2019b].

Nous observons dans la gamme de températures entre 60-80 K et 300 K que chaque courbe est formée par l'intersection de deux portions linéaires qui présentent un changement de pente vers 125 K, soit une température caractéristique où les moments Dy^{3+} cesse d'être colinéaire. Au fur et à mesure que la température diminue, la structure magnétique se transforme en une structure non colinéaire (de type double parapluie) [LAH-2010]. Entre 60-80 K et 4.2 K, l'anomalie correspondante à $T_{SR} = 14.5$ K apparaît, un deuxième changement de pente se produit sous la forme d'un point d'inflexion au voisinage de $T_B = 42$ K, après une troisième portion linéaire dans la gamme T_{SR} -30 K. Il est facile de voir que ces trois parties linéaires vérifient l'évolution quadratique de $\Theta_S^{CM}(\text{Dy}^{3+})$ avec l'aimantation du sous-réseau Dy^{3+} . L'évolution en température de l'effet Cotton Mouton spontanée peut être corrélée à celle de forte magnétostriction spontanée comme cela a été observé dans TbIG [PIS-1970], [VIE-1975b]. De manière similaire, l'évolution sous champ de la BML peut être associée en partie à la magnétostriction correspondante qui induit en premier une **distorsion rhomboédrique négative** ($\beta = 90^\circ - \alpha_R < 0$; $\alpha_R > 90^\circ$) et une anomalie de dilatation positive ($\Delta a = a_c - a_R$) due à une contraction anormale de la maille vers 45 K [SAY-1974] qui est suivie en dessous de T_{SR} par une distorsion monoclinique [LEVI-1984], [BAB-1984].

IV.3. Chaleur spécifique

Nous avons reporté sur la **figure IV-14a** les résultats de la chaleur spécifique $C_p(T)$ obtenus sur DyIG monocristallin entre 1.3 et 300 K. Ils sont comparés à ceux obtenus sur DyIG polycristallins, [HARRIS-1962], [MIR-1993], [PAR-2008], et monocristallins [LAH-2009]. Un très bon accord apparaît avec ceux obtenus sur DyIG polycristallin par Mirianashvili et al. [MIR-1993] entre 20 et 320 K. Nous avons reproduit sur la **figure IV-14b** les données mesurées entre 1.3 et 80 K afin de mieux mettre en évidence l'apparition d'éventuelles anomalies au point T_B et T_{SR} . Les résultats sont de nouveau comparés à ceux obtenus par ces mêmes auteurs. Pour $T < 16$ K, la comparaison avec ceux de Harris et Meyer [HARRIS-1962] montre également un très bon accord. Par contre, celle avec ceux obtenus en utilisant la **calorimétrie différentielle à balayage (DSC)** dans la gamme 130-300 K sur un échantillon de poudre préparé par la méthode de combustion sur gel de citrate-nitrate [PAR-2008] révèle des données très peu précises. Nos résultats mettent en évidence un léger pic qui se place vers 15 K et qui se confond avec celui qui a été observée sur DyIG monocristallin par des mesures de $C_p(T)$ entre 1.25 et 40 K [LAH-2009]. Elles traduisent une certaine cohérence de nos données et un assez bon accord malgré un écart de 10% pour des valeurs de $T > 25$ K.

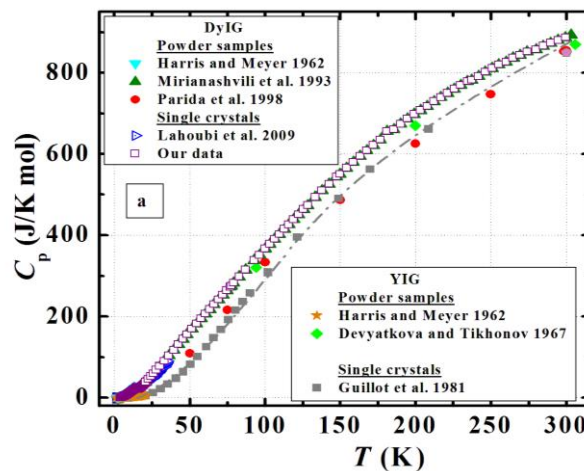


Figure IV- 14a. Courbe de $C_p(T)$ de DyIG monocristallin entre 1.3 et 300 K [BOUT-2019a]. Comparaison avec $C_p(T)$ DyIG polycristallins et monocristallins et YIG polycristallin.

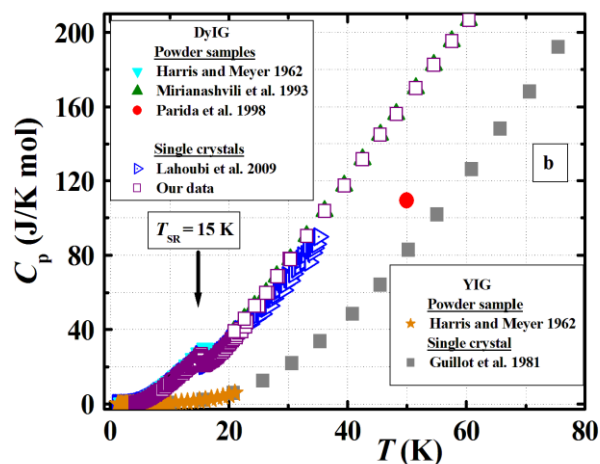


Figure IV-14b. $C_p(T)$ de DyIG monocristallin mesurée entre 1.3 et 80 K et confirmation de l'anomalie à $T_{SR} = 15$ K [BOUT-2019a]. Comparaison avec $C_p(T)$ DyIG polycristallins, et monocristallins et YIG polycristallin.

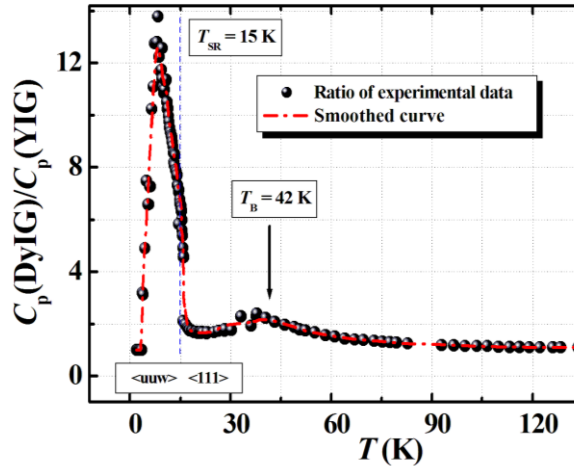


Figure IV- 15. Variation avec T de $C_p(\text{DyIG})/C_p(\text{YIG})$ et de sa courbe lissée. Mise en évidence des anomalies à proximité de $T_B = 42$ K et $T_{SR} = 15$ K [BOUT-2019a].

Nous avons reporté sur les **figures IV-14a,b.** les mesures faites par des méthodes calorimétriques habituelles sur YIG polycristallins entre 1.3 et 21 K [HARRIS-1962] ou entre 80 et 390 K [DEV-1967], celles mesurées par DSC entre 300 et 900 K [VARA-2012], et celles mesurées sur YIG monocristallin entre 5 et 210 K [GUI-1981]. Toutes nos données ont été lissées pour constituer une ligne de base dans le calcul de la dépendance en température du rapport $C_p(\text{DyIG})/C_p(\text{YIG})$ de la **figure IV-15**. La courbe de ce paramètre pertinent a été tracée uniquement jusqu'à 135 K car au delà, elle est pratiquement constante ; cette température correspond à l'apparition de la déformation rhomboédrique par contraction selon les côtés de la maille cubique initial et selon la diagonale principale suivant l'axe [111] [SAY-1974, 1986] et de la structure «double parapluie» commence à s'ouvrir autour de l'axe facile d'aimantation dirigé le long de $\langle 111 \rangle$ [LAH-2010]. Elle permet de mettre en évidence un petit maximum à 40.5 K qui peut être considéré d'une part comme une conséquence de l'anomalie au point Belov $T_B = 42$ K et d'autre part comme étant due à l'anomalie Schottky, anomalie qui avait l'objet d'étude pour les REIGs [VARA-1997, LAH-2017, 2018]. En dessous de 40.5 K, une soudaine augmentation conduit à un pic de très forte amplitude à juste en dessous de $T_{SR} = 15$ K, confirmant ainsi le caractère premier ordre de la TPRS spontanée. La chaleur spécifique $C_p(T)$ des REIGs résulte de la somme de deux principales contributions suivantes: **i)** une première contribution du réseau C_p^{res} dont la plupart des cas il n'est pas possible de la déterminer directement ; à partir de ce constat, des hypothèses seront donc nécessaires. Elles doivent obéir à l'obligation de pouvoir valider les résultats de chaleurs spécifiques dans une large gamme de température aussi bien à basse qu'à haute température. D'après les travaux sur la dilatation sur les REIGs par Sayetat [SAY-1974, 1986], les températures de Debye θ_D de tous les REIGs ont été trouvées du même ordre de grandeurs entre 100 et 350 K. Nous pouvons donc supposer que la chaleur spécifique du réseau C_p^{res} varie de manière négligeable à travers toute la série des REIGs ; **j)** une deuxième contribution elle-même constituée d'une composante magnétique C_p^{magn} liée au phénomène coopératif de l'ordre ferrimagnétique et d'une composante magnétique additive C_p^{sh} de type Schottky en raison liée au phénomène non coopératif lorsque la température augmente de la redistribution des électrons 4f des ions RE^{3+} sur les niveaux excités. Il convient de souligner que ce dernier type d'anomalie a fait l'objet de travaux pour certains composés contenant des terres rares par Westrum et al. [WES-1980]. De la structure électronique spécifique des ions RE^{3+} dans les REIGs, il s'ensuit que l'anomalie de la chaleur spécifique en relation avec l'anomalie de Schottky C_p^{sh} est attendue pour tous les REIGs, à l'exception de GdIG qui est dans un état magnétique de spin S ($L = 0$), LuIG et YIG, ayant des ions RE^{3+} non magnétiques. La chaleur

spécifique magnétique d'un REIG C_p^{magn} est le résultat des contributions $C_p^{\text{Fe}} + C_p^{\text{RE}}$ qui sont associées aux interactions d'échange entre les ions répartis sur les sous-réseaux de fers [a] et (d) et de terres rares et {c}. La chaleur spécifique totale $C_p(T)$ d'un REIG s'écrit:

$$C_p(T) = C_p^{\text{res}}(T) + C_p^{\text{magn}}(T) + C_p^{\text{sch}}(T) = C_p^{\text{res}}(T) + C_p^{\text{Fe}}(T) + C_p^{\text{RE}}(T) + C_p^{\text{sch}}(T) \quad (\text{IV-5})$$

Dans certaines régions du domaine des basses températures, les anomalies dues aux deux phénomènes coopératif et non coopératif peuvent se chevaucher et le problème consiste à trouver la meilleure méthode qui nous permet de séparer les contributions les unes des autres. Afin de révéler l'excès de chaleur spécifique C_p^{ex} associé aux contributions magnétique et de Schottky, nous disposons de données de $C_p(\text{YIG})$ qui seront utilisé comme ligne de base isostructurale d'autant plus qu'aucune contribution magnétique excessive n'est attendue dans ce domaine de températures, si ce n'est l'influence de la réorientation des fers à T_{SR} .

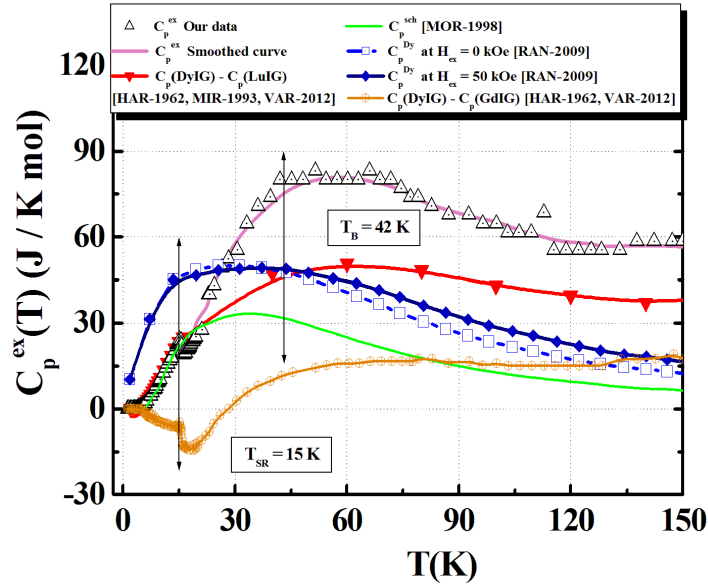


Figure IV- 16. Variations en température de la courbe de l'excès de chaleur spécifique C_p^{ex} et de sa courbe lissée déduites à partir des données expérimentales de $C_p(\text{DyIG})$ et $C_p(\text{YIG})$.

L'excès de chaleur spécifique C_p^{ex} s'écrit de la façon suivante :

$$C_p^{\text{ex}}(T) = \Delta C_p(T) = [C_p(\text{TbIG}) - C_p(\text{YIG})](T) \approx C_p^{\text{Dy}}(T) + C_p^{\text{sch}}(T) \quad (\text{IV-6})$$

Nous avons reporté sur la **figure IV-16**, les variations en température de la courbe expérimentale C_p^{ex} et de sa courbe lissée. Un excès important correspondant à l'ensemble des phénomènes magnétiques coopératif et non coopératif est observé en dessous de 130 K, la température caractéristique observée lors de l'évolution en température du rapport $C_p(\text{DyIG})/C_p(\text{YIG})$ de la **figure IV-15**. On constate l'apparition d'un maximum plat égal à 83 J/K mol et à environ 51.5 K, soit à quelque Kelvins au-dessus du point T_B . Lorsque la température diminue, une augmentation soudaine intervient qui conduit à une augmentation soudaine où un **léger pic s'installe proche de T_{SR}** , confirmant ainsi la nature premier ordre de la transition de phase à $H_{\text{ex}} = 0$.

Lorsque la température augmente juste au-dessus T_B , on constate que la courbe C_p^{ex} peut être dominé par l'effet Schottky qui se manifeste approximativement par la présence d'un comportement en $1/T^2$ et pour $T > 130$ K, le comportement C_p^{ex} présente un comportement du type '**plateau**' correspondant au comportement ferrimagnétique de Néel [LAH-2010]. Après avoir soustrait les données $C_p(\text{LuIG})$ obtenues à partir de mesures de C_p sur un échantillon polycristallin [VARA-1997], qui ont été choisies comme pouvant aussi constituer une meilleure ligne de base, la courbe C_p^{ex} déterminée à partir des données $C_p(\text{DyIG})$ mesurées

sur des échantillons polycristallin [HARRIS-1962], [MIR-1993], [VARA-2012] est tracée dans le même **figure IV-16** pour comparaison. Un maximum de l'ordre d'environ 53 J/K mol est observé vers 60 K, une valeur bien supérieure à la notre. De plus, la différence d'amplitude entre les maxima sur les deux courbes de C_p^{ex} peut s'expliquer en raison probablement de la différence entre les masses atomique des éléments Y et Lu pour laquelle nous avons estimé que la température de Debye pour YIG, $\theta_D(YIG)$ devrait être de 15% plus grande que celle de LuIG. De plus, les anomalies dues à la fois au point T_B et à l'effet Schottky se chevauchent et apparaissent comme un seul type de continuum sur l'ensemble de la courbe C_p^{ex} : l'anomalie due uniquement au point T_B se retrouve donc de fait voilée. Par conséquent, la principale difficulté réside dans la recherche de moyens appropriés pour séparer l'un de l'autre excès concomitants C_p^{Dy} et C_p^{sch} , sachant qu'aucune méthode fiable capable de les séparer n'a encore été trouvée à ce jour à notre connaissance. Nous rapportons sur la même **figure IV-16**, la courbe associée à la contribution électronique Schottky C_p^{sch} calculée par Moretti et Ottonello [MOR-1998] à partir de valeurs des énergies de séparation magnétique ($\bar{E}_1 = 28.764 \text{ cm}^{-1}$ et $\bar{E}_2 = 72.396 \text{ cm}^{-1}$) des deux sites inéquivalents C_j et C'_j ($j = 1, 2, 3$) pour les ions Dy^{3+} . Un large maximum de 33.4 J/K mol permet à l'anomalie associée de s'installer aux environ à 33 K, donc à une température bien inférieure à celle (42 K) où le point T_B a été estimé. De plus, la base de ces calculs est différente de celle proposée par Harris et Meyer [HARRIS-1962]. En effet, cette dernière a concerné l'ajustement des données expérimentales obtenues dans la gamme de température 2-16 K avec des valeurs différentes de $\bar{E}_1 = 24.7 \text{ cm}^{-1}$ et $\bar{E}'_1 = 40.1 \text{ cm}^{-1}$ de l'énergie du premier état excité et de sa dégénérescence, et une valeur moyenne de l'énergie $\bar{E}_2 = 60 \text{ cm}^{-1}$ et $\bar{E}'_2 = 65 \text{ cm}^{-1}$ pour plusieurs états excités supérieurs et la dégénérescence qui leur est associée. Ces auteurs font également remarquer que la position de cette dernière énergie est parfois si ambiguë que les calculs conduisent à bon accord avec les données expérimentales en considérant $\bar{E}_2 = \bar{E}'_2 = 70 \text{ cm}^{-1}$. Ils concluent en remarquant le fait que C_p^{res} n'est pas si faible au dessus de 12 K par comparaison à C_p^{sch} , c'est-à-dire au voisinage de T_{SR} dont l'anomalie correspondante n'a pas été observée, C_p^{res} pourrait donc introduire certaines incertitudes dans la détermination de la structure des niveaux d'énergie. Sur cette même **figure IV-16**, nous avons retracé la courbe de $C_p^{Dy} = C_p^{magn}(DyIG) - C_p^{magn}(YIG)$ qui représente la contribution magnétique de l'aimantation spontanée du sous-réseau Dy^{3+} déduite à partir des C_p théoriques, $C_p^{magn}(DyIG)$ et $C_p^{magn}(YIG)$ déterminées par Ranke et al. [RAN-2009]. Elles ont été calculées pour deux valeurs de $H_{ex} = 0$ et 50 kOe dans le cadre de l'approximation du champ moléculaire et en empruntant la **méthode de Dionne** [DIO-2009] mais en la modifiant. Au lieu de considérer le moment magnétique modifié $J' = J \cos\psi < J$ qui traduit l'écart à la colinéarité et la réduction de $M_s^{th}(0 \text{ K})$, ces auteurs préfèrent utiliser un facteur de Landé effectif modifié $g_J = g_J \cos\psi$ pour tenir compte de l'ordre non colinéaire qui apparaît à $T = 0 \text{ K}$ et des effets de l'anisotropie du champ cristallin. Un maximum d'environ 50 J/K mol apparaît au environ de 35 K, pour les deux valeurs de H_{ex} , alors que l'anomalie à T_{SR} n'apparaît pas théoriquement. Un maximum identique vers 35 K apparaît également dans la dépendance en température de l'effet magnétocalorique ΔT_{Dy} (noté ΔT_{ad}) (**Figure IV-17a**) et de l'entropie $-\Delta S$ (**Figure IV-17b**) calculé pour une variation de H_{ex} entre 0 à 16 kOe [RAN-2009] à partir des premières données de l'aimantation mesurée sur des polycristaux tirées de Pauthenet [PAU-1958] et ceux de Vassiliev et al. [VAS-1961]. Ce résultat semble en accord avec les données obtenues au dessus de 78 K par Belov et al. [BEL-1969] et la prédiction théorique qu'une anomalie [BEL-1965a] doit apparaître sur la courbe de l'effet ΔT_{Dy} au voisinage point T_B dans DyIG et dans les autres REIGs que nous avons présenté au **Chapitre II, relation II-16**.

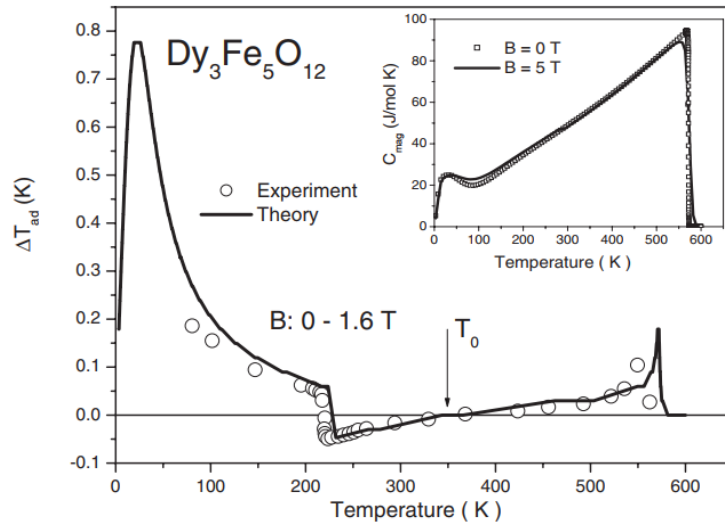


Figure IV- 17.a. Variation avec T de l'effet ΔT_{ad} (donc de ΔT_{Dy}) de DyIG calculé pour une variation du champ magnétique extérieur de 0 à 1.6 Teslas. Les cercles vides représentent les données expérimentales [BEL-1969], et la courbe pleine, celle de la courbe théorique. La flèche indique l'emplacement de la température T_0 d'inversion de l'effet MCE [RAN-2009].

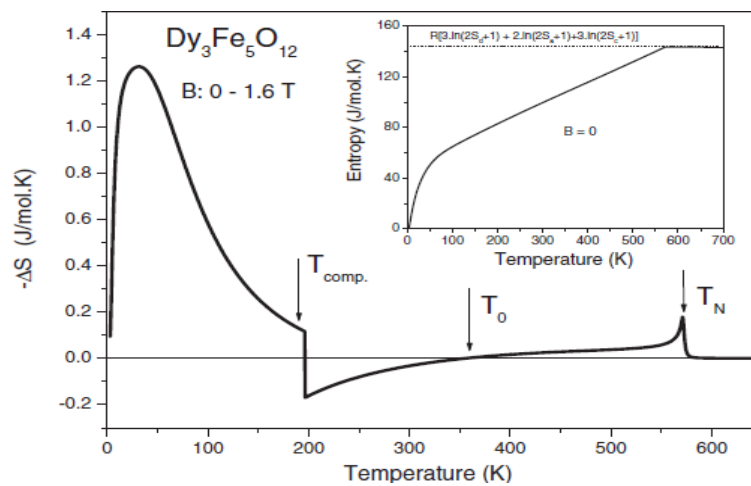


Figure IV-17.b. Dépendance en température de l'entropie $-\Delta S$ de DyIG calculée pour une variation du champ magnétique extérieur de 0 à 1.6 Teslas [RAN-2009].

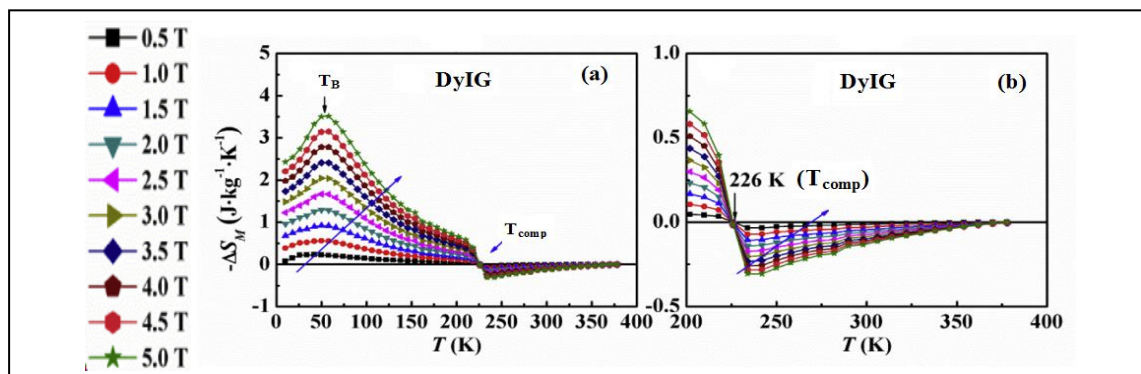


Figure IV- 18a, b. Évolution des maximums de $-\Delta S$ de DyIG pour différentes valeurs de H_{ex} entre 0.5 et 5.0 Teslas dans les domaines de températures 10-390 K et 200-390 K [LI-2020a].

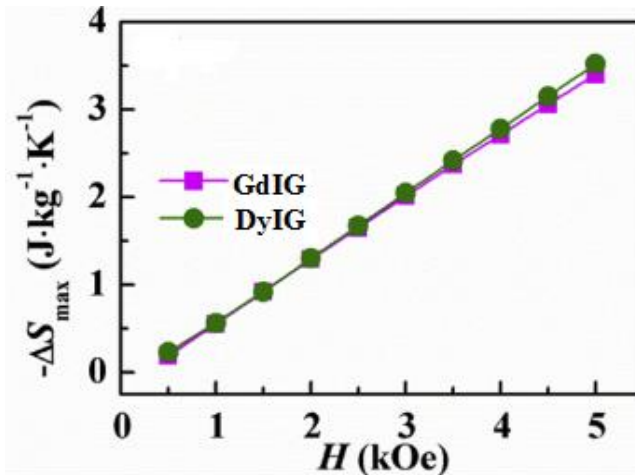


Figure IV-18c. Comparaison de la variation des valeurs des maximums de $-\Delta S$ en fonction du champ extérieur H_{ex} (noté H) extérieur de 0.5 à 5.0 Teslas entre DyIG et GdIG [LI-2020a].

Cependant, aucune comparaison expérimentale n'a été présentée par Rank et al., et ce, en raison de l'absence de data dans cette région des basses températures, jusqu'à la récente publication de Li et al. [LI-2020a]. Les figure IV-18a, b, nous apportent une seconde confirmation expérimentale de l'existence du point T_B à partir de la dépendance en température entre 10 et 390 K de la grandeur thermodynamique, $-\Delta S$ déduite des variations de l'aimantation mesurées dans des champs extérieurs statiques H_{ex} entre 0.5 et 5 Teslas sur une céramique de DyIG élaborée à partir de la méthode sol-gel et dont T_{comp} est situé vers 226 K. Ces auteurs précisent qu'une transition de phase structurale présente entraîne une transition magnétique significative et une perte d'énergie non négligeable pendant le processus du cycle de réfrigération en même temps. Cependant, la variation de $-\Delta S$ sans transition cristallographique avérée dans les REIGs est généralement faible en raison de l'absence de transition magnétique rapide. La dépendance en température de $-\Delta S$ présente un maximum de $3.51 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à $T_B = 58 \text{ K}$ pour $H_{\text{ex}} = 5 \text{ Teslas}$, dont la position ne varie pratiquement pas avec H_{ex} entre 0.5 et 5 Teslas. L'aimantation spontanée à 10 K, $M_s = 29.52 \mu_B \text{ mol}^{-1}$, semble assez éloigné de nos valeurs et de celle déduite par Pauthenet [PAU-1958] et que l'anomalie à T_{SR} n'apparaît pas ni dans celle calculée [RAN-2009]. La valeur prédite et estimée de $T_B = 42 \text{ K}$ se situe bien approximativement en moyenne entre 35 et 58 K, c'est-à-dire en accord avec nos résultats expérimentaux.

La figure IV-18c montre la comparaison de la variation des valeurs des maximums de $-\Delta S$ en fonction du champ magnétique extérieur H_{ex} (noté H) extérieur de 0.5 à 5.0 T entre DyIG et GdIG pour lequel le maximum se situe à $3.40 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à $T_B = 40 \text{ K}$ pour $H_{\text{ex}} = 5 \text{ T}$ [LI-2020a]. Ces résultats viennent confirmer l'hypothèse de Belov que l'énergie d'interaction s'effectue bien principalement entre le spin S de l'ion Dy^{3+} , dont la contribution est largement plus importante que celle d'origine orbitale L , et la résultante des ions fers par l'intermédiaire d'un champ d'échange effectif propre $(\mathbf{H}_{\text{éch}})_{\text{eff}}$, comme celle qui se produit pour l'ion Gd^{3+} qui est dans un état de spin pur.

Deuxième partie. Cas des composés substitués à l'yttrium $Dy_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ ($Dy_xY_{3-x}IGs$). Étude de la TPRS à $T_{SR}(x)$ et de l'anomalie de Belov $T_B(x)$. Recherche de corrélations avec l'effet MD observé dans DyIG

IV.4. Étude de la TPRS et de l'anomalie de Belov dans les substitués $Dy_xY_{3-x}IGs$

Nous nous sommes intéressés à 4 composés monocristallin $Dy_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ ($Dy_xY_{3-x}IGs$) ayant une concentration x supérieure à $x_{cr} = 0.60 \pm 0.02$ (2.5, 2.0, 1.5, 1.0). Des aimantations isothermes $M(H_{ex})$ ont été réalisées à 2 et 5 K en laissant l'échantillon libre de s'orienter dans la direction du champ magnétique extérieur H_{ex} (parfois noté H dans cette partie) pouvant atteindre 160 kOe (16 T) (**Figure IV-19**) [ZHU-2019]. On verra que leurs courbes $M_S(T)$ ont la particularité de correspondre au type N selon la notation de Néel (**Figure I-13**) en s'annulant pour $T_{comp}(x) \neq 0$. La valeur de $T_{comp}(x)$ diminue de façon non linéaire de 218.50-222.6 K pour $x = 3$ pour atteindre respectivement les valeurs de 190, 134, 117, et 67 K. Cette tendance constitue le premier effet lié à la substitution de l'ion Dy par l'ion non magnétique Y avec $M_S = 0$ et $T_{comp} = 0$ K pour $x = x_{cr}$.

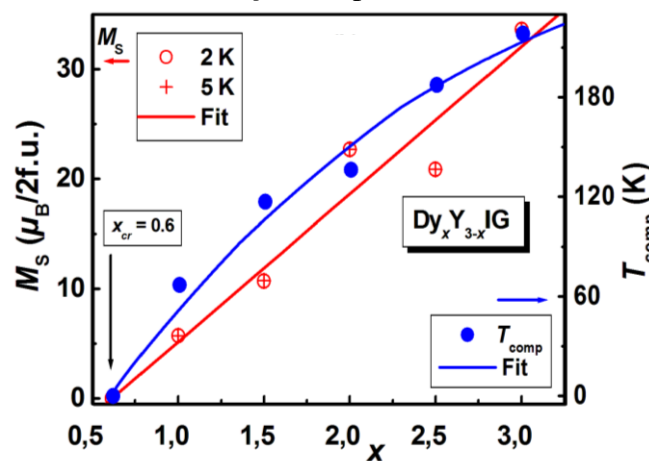


Figure IV- 19. Courbes $M_S(x)$ et $T_{comp}(x)$ avec x entre $x_{cr} = 0.60$ et 3 [ZHU-2019].

Les substitués avec $x = 2.0$ et 1.5 présentant des points T_{comp} assez rapprochés, une grande similitude apparaît dans leurs résultats respectifs, et donc seuls ceux avec $x = 1.5$ et $x = 2.5$ seront exposés du fait que leurs différents $T_{comp}(x)$ respectifs se trouvent dans une région de température encore assez éloignée du point de Belov $T_B = 42$ K. Ceci ne semble pas le cas du composé Dy_1Y_2IG qui présente certaines différences essentielles en raison du fait que $T_{comp} \sim 67$ K se trouve dans une région de température assez proche du point $T_B = 42$ K et où la manifestation de l'anisotropie ne peut être réduite à une simple perturbation du modèle d'interaction isotrope. Dans ce dernier cas, les effets liés à T_{comp} vont perturber les propriétés attendues et compliquer ainsi les interprétations. Par conséquent, les résultats de la substitution de deux ions Dy sur trois par un ion Y ne seront donc pas présentés.

IV.4.1. Composés $Dy_{2.5}Y_{0.5}IG$ et $Dy_{1.5}Y_{1.5}IG$: aimantations isothermes $M(H_{ex})$

Les courbes $M(H_{ex})$ mesurées pour $Dy_{2.5}Y_{0.5}IG$ et $Dy_{1.5}Y_{1.5}IG$ ont été reportées sur la **figure IV-20a, b**, respectivement. La direction cristallographique Δ selon laquelle le champ extérieur H_{ex} fait apparaître la plus grande aimantation lors de sa disjonction avec la droite du champ démagnétisant H_D , correspond à la direction qui sera considérée comme étant l'axe de facile aimantation. Comme l'échantillon libre s'oriente toujours selon la direction selon laquelle il a la plus grande aimantation spontanée M_S , cette dernière, semble indiquée pour suivre l'évolution de cet axe de facile aimantation Δ , comme nous l'avons fait pour DyIG.

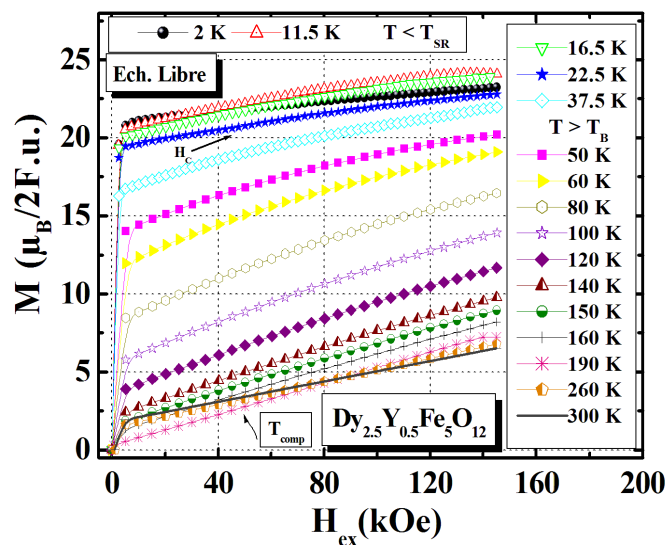


Figure IV- 20a. $Dy_{2.5}Y_{0.5}IG$. Aimantation isotherme $M(H_{ex})$ mesurée entre 2 et 300 K avec un échantillon libre de s'orienter dans la direction du champ magnétique H_{ex} de 160 kOe.

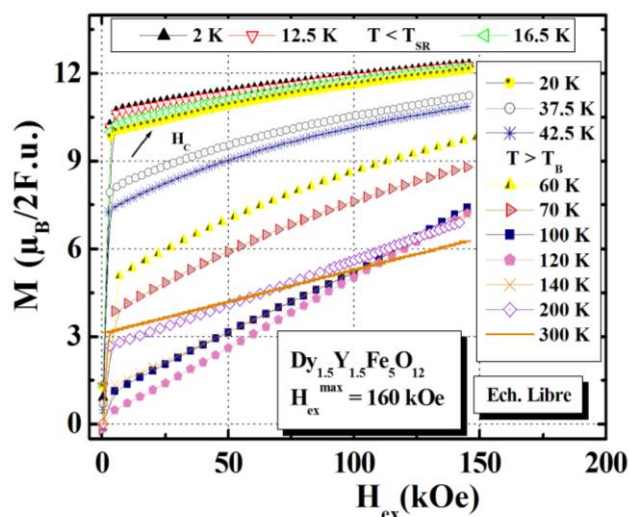


Figure IV-20b. $Dy_{1.5}Y_{1.5}IG$. Aimantation isotherme $M(H_{ex})$ mesurée entre 2 et 300 K avec un échantillon libre de s'orienter dans la direction du champ magnétique H_{ex} de 160 kOe.

Les courbes évoluent d'une manière fortement non linéaire avec H_{ex} à des températures autour de T_B . Elles laissent apparaître un léger changement apparent de susceptibilité pour un certain champ critique $H_C \sim 46$ kOe à $T_{SR}(H_C) = 22.5$ K pour $Dy_{2.5}Y_{0.5}IG$ et $H_C \sim 20$ kOe à $T_{SR}(H_C) = 20$ K pour $Dy_{1.5}Y_{1.5}IG$. Les points $(H_C, T_{SR}(H_C))$ ont été déterminés à des températures au dessus de $T_{SR}(0 \text{ kOe})$ et dans des champs appliqués allant jusqu'à 160 kOe. La valeurs attendue de $M_S^{th}(0 \text{ K})$ pour deux formules $Dy_xY_{3-x}IGs$ est égale pour $Dy_{2.5}Y_{0.5}IG$ à $40 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ alors qu'à 2 K, la saturation technique de cet échantillon se fait dans des champs de l'ordre de 3 kOe avec M_S égale à $20.88 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ (**Figure IV-19**), ce qui représente une diminution de la résultante des ions Dy d'environ 38%, bien plus élevé que celle observée dans DyIG (27%). L'aimantation atteint dans un champ de 17.66 kOe la valeur de $21.29 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ et dans un champ plus élevé de 135.22 kOe, la valeur de $23.09 \mu_B \text{ mol}^{-1}$, soit une augmentation entre 1.80 et $2.09 \mu_B \text{ mol}^{-1}$. Pour l'échantillon $Dy_{1.5}Y_{1.5}IG$, la valeurs attendue de $M_S^{th}(0 \text{ K})$ pour une mole (deux formules $Dy_xY_{3-x}IG$) est égale à $20 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ alors qu'à 2 K et dans des champs de saturation même ordre de grandeur, M_S égale est à $10.69 \mu_B \text{ mol}^{-1}$, ce

qui représente une diminution de la résultante des ions Dy d'environ 31%. Dans les cas, ce résultat est dû selon toute vraisemblance aussi à l'existence d'une structure non colinéaire spontanée des moments magnétiques qui devrait être précisée par diffraction neutronique. Elle résulte bien d'un compromis entre les termes d'échange fers-Dy isotropes et unidirectionnelles qui tendent à rendre les moments de Dy antiparallèles au moment résultant des fers et les termes d'anisotropie de champ cristallin, qui tendent au contraire à les éloigner de l'axe de facile aimantation Δ . L'aimantation atteint dans un champ de 18.08 kOe la valeur de $10.93 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ et dans un champ plus élevé de 135.66 kOe, la valeur de $12.22 \mu_B \text{ mol}^{-1}$, soit une augmentation entre 1.29 et $1.53 \mu_B \text{ mol}^{-1}$. Dans les deux cas, on obtient des gains d'aimantation largement inférieurs à celui obtenu pour DyIG ($2.98 \mu_B \text{ mol}^{-1}$) et dans des conditions identiques de température et de champ magnétique. Ce qui indique une plus grande rigidité de la structure magnétique non colinéaire sous champ des ions de Dy et de l'importance de l'anisotropie de cet ion, et ce, malgré la substitution jusqu'à 1.5 par Y non magnétique. Les courbes $M(H_{\text{ex}})$ ont été dépouillées par une loi du second ordre en H_{ex} :

$$M(H_{\text{ex}}) = M_S(T) + \chi_p(T).H_{\text{ex}} + b(T).H_{\text{ex}}^2, \quad (\text{IV-7})$$

avec $M_S(T)$, l'aimantation spontanée et $\chi_p(T)$, la susceptibilité magnétique du type paraproces. La dépendance en température de la valeur absolue du paramètre du second ordre $|b|(T)$ qui caractérise le terme quadratique en bH_{ex}^2 , devrait nous permettre de rendre compte de l'amplitude de la courbure positive des courbes en champs intenses pour situer au mieux la position de l'anomalie au point $T_B(x)$ et la TPRS à $T_{\text{SR}}(x, 0 \text{ kOe})$. La méthode des moindres carrés par l'approximation avec un polynôme du second degré permet l'estimation des valeurs de $M_S(T)$, $\chi_p(T)$ et $|b|(T)$.

IV.4.2. Composés $\text{Dy}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{IG}$ et $\text{Dy}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{IG}$. : aimantation spontanée $M_S(T)$ et dérivée première $\{dM_S(T)/dT\}(T)$

Nous avons reporté sur la **figure IV-21a, b**, les courbes de $M_S(T)$ et de sa dérivée première $dM_S(T)/dT$ associées respectivement aux composés $\text{Dy}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{IG}$ et $\text{Dy}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{IG}$.

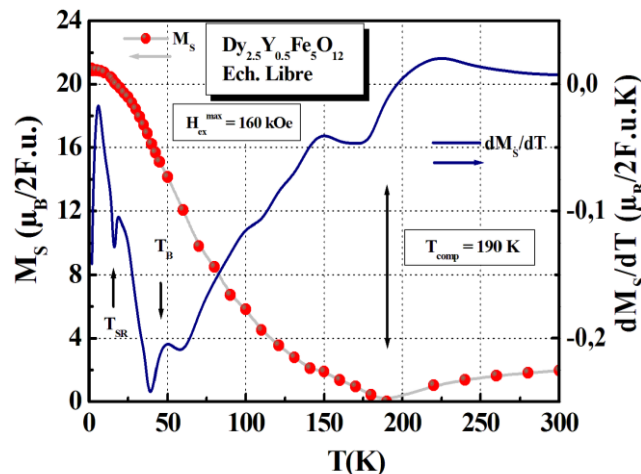


Figure IV- 21a. $\text{Dy}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{IG}$. Dépendances avec T de $M_S(T)$ et de la dérivée première $dM_S(T)/dT$ déduites dans le cas de l'échantillon libre de s'orienter avec $H_{\text{ex}}^{\text{max}} = 160 \text{ kOe}$.

Les courbes $M_S(T)$ à $T = 0 \text{ K}$ présentent bien une tangente horizontale et ce, conformément à la courbe du type N de Néel (Cf. **Figure I-13**), avec un léger 'kink' au point T_{SR} . Par rapport à la région $T > T_{\text{comp}}$, les variations des courbes $M_S(T)$ pour $T < T_{\text{comp}}$ sont bien plus importantes et anormales autour du point T_B . Ces effets particuliers seront mieux mis en évidence par l'utilisation de la courbe dérivée $dM_S(T)/dT$.

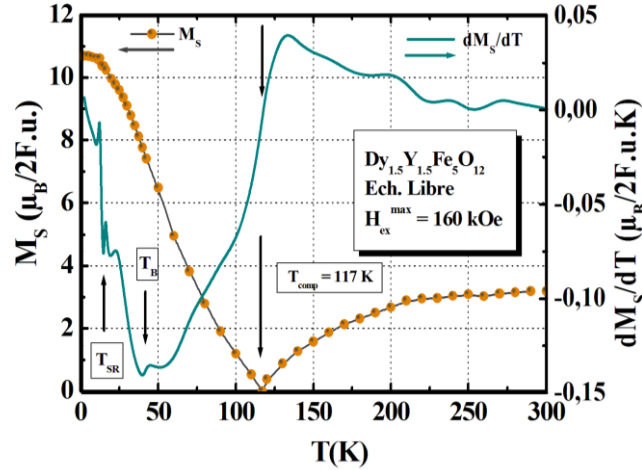


Figure IV-21b. $Dy_{1.5}Y_{1.5}IG$. Dépendances avec T de $M_s(T)$ et de la dérivée première $dM_s(T)/dT$ déduites dans le cas de l'échantillon libre de s'orienter avec $H_{ex}^{max} = 160$ kOe.

En effet, quand T diminue à partir de 300 K, on observe en premier un changement de signe de $dM_s(T)/dT$ à T_{comp} . Ainsi à H_{ex} non nul, les aimantations absolues dont les orientations des sous-réseaux Dy et YIG se retrouvent inversées à T_{comp} , subissent des changements lors du passage à travers T_{comp} due à l'effet des deux différents types de paraprocess, avec pour $T < T_{comp}$, un **paraprocess du type ferromagnétique** et pour $T > T_{comp}$, un **paraprocess du type antiferromagnétique**. Quand T diminue, on observe sur la courbe $dM_s(T)/dT$ un **profond minimum** vers 40 K à proximité de T_B qui sera suivie par un léger 'kink' à T_{SR} .

IV.4.3. Composés $Dy_{2.5}Y_{0.5}IG$ et $Dy_{1.5}Y_{1.5}IG$: susceptibilité paramagnétique $\chi_p(T)$ et paramètre du second ordre $|b|(T)$

Les variations des paramètres $10^4\chi_p(T)$ et $10^{10}|b|(T)$ pour $Dy_{2.5}Y_{0.5}IG$ et $Dy_{1.5}Y_{1.5}IG$ ont été reportées sur les **figures IV-22a, et b**, respectivement.

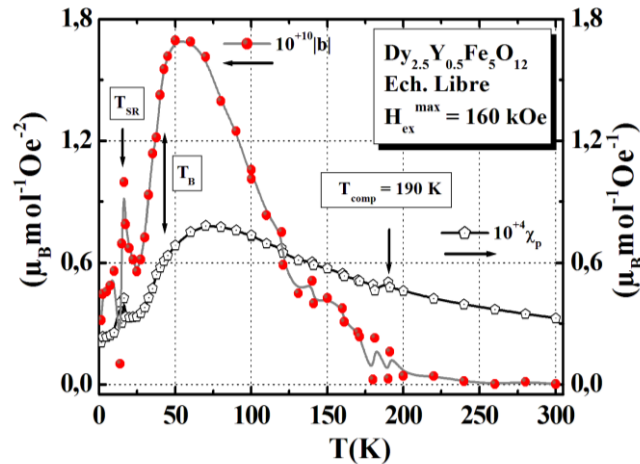


Figure IV- 22a. $Dy_{2.5}Y_{0.5}IG$. Dépendances avec T de $\chi_p(T)$ et $|b|(T)$ déduites dans le cas de l'échantillon libre de s'orienter avec $H_{ex}^{max} = 160$ kOe.

Nous avons à 1.5 K respectivement : $0.20(64) \mu_B \text{ mol}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ et $0.31(67) \mu_B \text{ mol}^{-1} \text{ Oe}^{-2}$; à 1.43 K, $0.15(49) \mu_B \text{ mol}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ et $0.29(45) \mu_B \text{ mol}^{-1} \text{ Oe}^{-2}$. Ce paraprocess et cette courbure dont les valeurs sont relativement comparables entre elles en ne s'annulant pas au zéro absolue, confirment l'existence d'une structure non colinéaire spontanée.

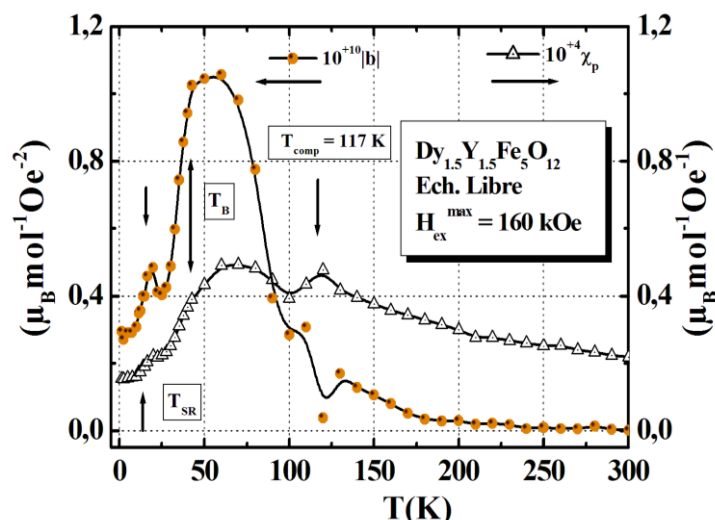


Figure IV-22b. Dy_{1.5}Y_{1.5}IG. Dépendances avec T de $\chi_p(T)$ et $|b|(T)$ déduites dans le cas de l'échantillon libre de s'orienter avec $H_{ex}^{max} = 160$ kOe.

Les évolutions avec T de $\chi_p(T)$ semblent similaires entre elles et laissent apparaître un comportement anormal identique à celui observé dans DyIG pur. Elles sont caractérisées par un large maximum situé dans la partie exclusivement supérieure au point T_B , vers 70-80 et 60-70 K, respectivement. Les évolutions de $|b|(T)$ semblent elles aussi similaires entre elles en présentant un caractère anormal plus prononcé, par la mise en place d'un **maximum** vers 50-60 K situé assez éloigné de T_B et d'amplitude moyenne pour $10^{+10}|b|(T)$ égale à 1.69 et 1.05 $\mu_B \text{ mol}^{-1} \text{ Oe}^{-2}$, respectivement. Des effets dus à un champ H_{ex} légèrement non nul lors du passage entre phases coaxiale et oblique à la TPRS à T_{SR} et à $T_{comp}(x)$ sont aussi observables.

IV.4.4. Variation avec T de la dérivée première du module du moment de Dy³⁺

$$d|m|/dT$$

La courbe $d|m|/dT$, dérivée première du module du vecteur moment magnétique \mathbf{m} , en $\mu_B/\text{ion Dy}^{3+}$ K est reportée sur la **figure IV-23**. Elle a été calculée à partir de l'ensemble des isothermes d'aimantation mesurées pour $x = 3.0, 2.5,$ et 1.5 dans le cas « Ech. libre ».

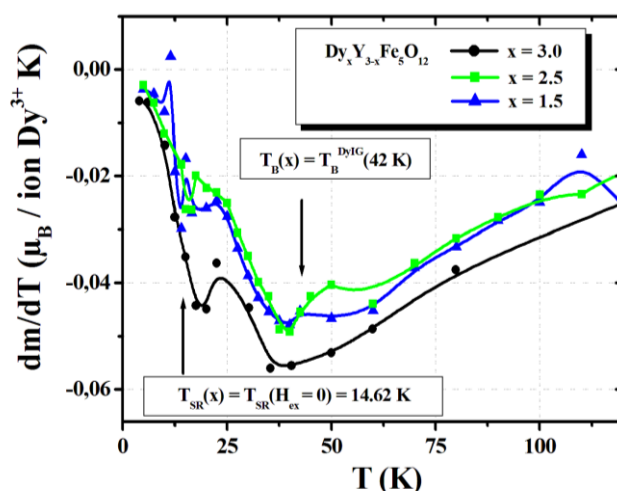


Figure IV- 23. Variation avec T de la dérivée $d|m|/dT$ du module du vecteur moment magnétique \mathbf{m} de Dy³⁺ en $\mu_B / \text{ion Dy}^{3+}$ K pour $x = 3.0, 2.5,$ et 1.5 dans le cas « Ech. Libre ».

Nous avons mis en évidence le caractère indépendant avec la concentration x : **i**) de l'anomalie au point de Belov $T_B(x) \approx 42 \text{ K} \pm \Delta T$ (de l'ordre de quelques Kelvins) dans le système $\text{Dy}_x\text{Y}_{3-x}\text{IG}$. Ce résultat constitue la preuve expérimentale importante en accord avec la prédiction de Belov concernant l'existence du point $T_B(x)$ dans les $\text{RE}_x\text{Y}_{3-x}\text{IGs}$ avec comme autre exemple récent, à savoir le système $\text{Tb}_x\text{Y}_{3-x}\text{IGs}$ [LAH-2017, 2018, 2020a, b] pour lequel des études parallèles ont conduit récemment à $T_B(x) \approx 58 \text{ K} \pm \Delta T$ (quelques K), valeur prédite et estimée [BEL-1966, 1996] ; **j**) de l'anomalie due à la TPRS à $T_{\text{SR}}(x) \approx 14.5 \text{ K}$. Les résultats expérimentaux obtenus pour $T_i(x)$ dans ces travaux, ont été validés dans le cadre d'un modèle basé sur le potentiel thermodynamique et dans l'hypothèse d'une **anisotropie du champ cristallin** qui est une **anisotropie à un ion** compatible avec la théorie du champ moléculaire, c'est-à-dire avec une valeur du **champ d'échange isotrope** $H_{\text{mol}} = \omega M_{\text{Fe}} = 158 \text{ kOe}$ à 0 K évaluée pour DyIG [CLA-1968b].

IV.4.5. Diagramme de phase (H_C - T) de $\text{Dy}_x\text{Y}_{3-x}\text{IGs}$: expérience dite de 'l'échantillon libre' de s'orienter dans la direction du champ appliqué

Des isothermes et des isochamps notées respectivement M_T et M_H réalisées pour les substitués $\text{Dy}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{IG}$, $\text{Dy}_{2.0}\text{Y}_{1.0}\text{IG}$, et $\text{Dy}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{IG}$ sont reportées sur les figures IV-24 et 25).

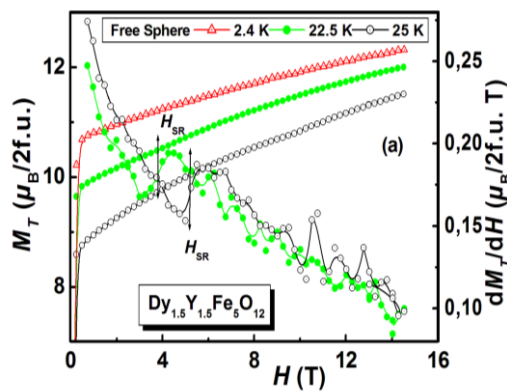


Figure IV- 24a. $\text{Dy}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{IG}$. M_T et dM_T/dH vs H appliqué dans le cas 'Ech. Libre' à 2.4, 22.5, et 25 K [ZHU-2019].

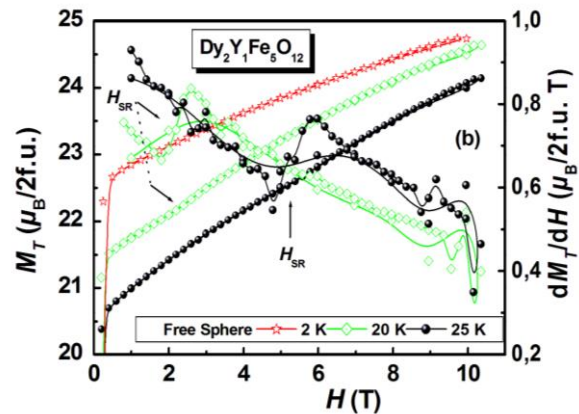


Figure IV-24b. $\text{Dy}_{2.0}\text{Y}_{1.0}\text{IG}$. M_T et dM_T/dH vs H appliqué dans le cas 'Ech. Libre' à 2, 20, et 25 K [ZHU-2019].

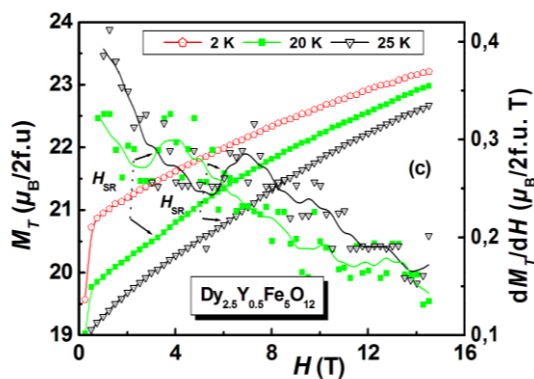


Figure IV-24c. $\text{Dy}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{IG}$. M_T et dM_T/dH vs H appliqué dans le cas 'Ech. Libre' à 2, 20, et 25 K [ZHU-2019].

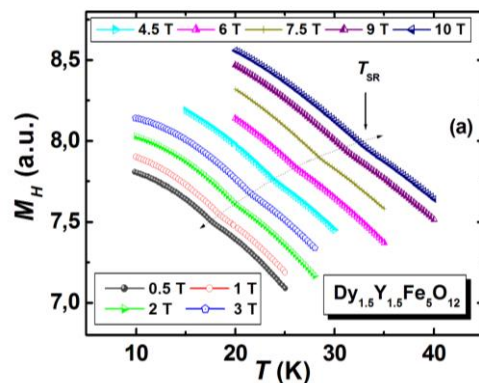


Figure IV- 25a. $\text{Dy}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{IG}$. M_H vs T dans le cas de 'Ech. Libre' à des valeurs de H appliqué entre 0.5 et 10 T [ZHU-2019].

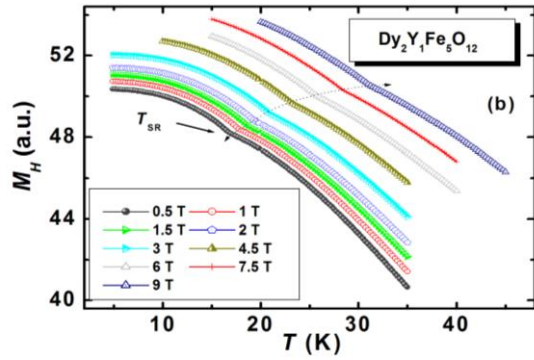


Figure IV-25b. $Dy_{2.0}Y_{1.0}IG$. M_H vs T dans le cas ‘Ech. Libre’ à des valeurs de H appliqué entre 0.5 et 9 T [ZHU-2019].

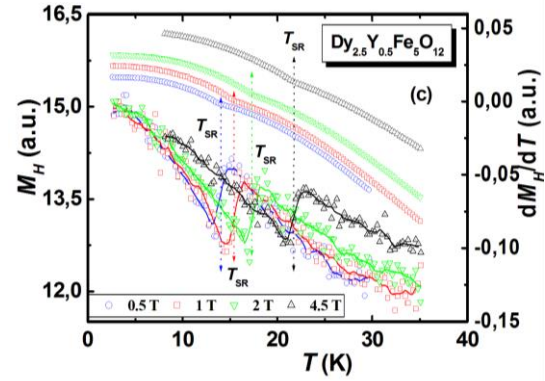


Figure IV-25c. $Dy_{2.5}Y_{0.5}IG$. M_H et dM_H/dT vs T dans le cas ‘Ech. Libre’ à des valeurs de H appliqué de 0.5, 1, 2, et 4.5 T [ZHU-2019].

En utilisant un champ magnétique extérieur H_{ex} (noté parfois H dans ce paragraphe) constant, et ayant une valeur assez intense (11 et 16 Teslas) pouvant atteindre celle du **champ d’échange moléculaire établi pour DyIG** $H_{mol} = 15.8$ Teslas [CLA-1968b], nous avons observé des températures de transition T_{SR} associées à des champs critiques notés H_{SR} . Ces couples de points (H_{SR} ; T_{SR}) permettent d’établir pour chaque concentration x une variation linéaire avec T de $H_{SR}(T)$ jusqu’à 16 Teslas dans la région $T_{SR}(0) + 30$ K (**Figure IV-26**).

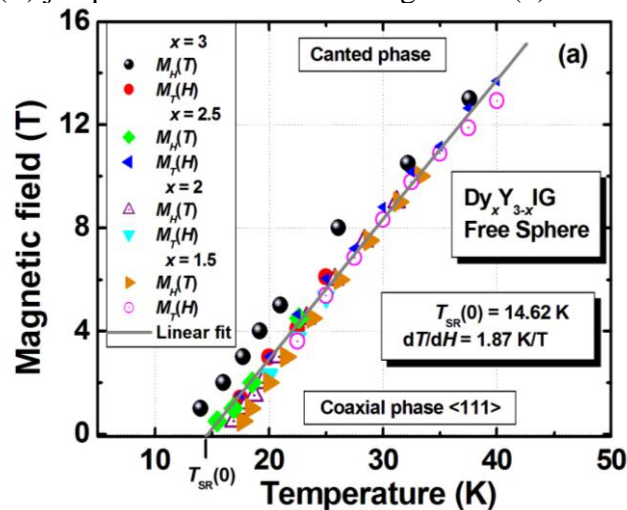


Figure IV- 26. Diagramme de phase (H_{SR} - T_{SR}) pour $Dy_x Y_{3-x}IGs$ [ZHU-2019].

On a pu déduire une seule ligne de transition commune aux 3 valeurs de la concentration x du système $Dy_x Y_{3-x}IGs$. Elle s’identifie à celle déjà établie pour DyIG [LAH-2009], à quelques différences près liées en particulier aux effets du champ démagnétisant H_D . La nature de cette ligne de transition de phase qui traduit donc le passage sous champ entre phases oblique et coaxiale $\langle 111 \rangle$ du diagramme (H_{SR} - T_{SR}) du plan (H_C - T) est bien du second ordre. En champ nul, nous confirmons que $T_{SR}(x)$ est pratiquement indépendante de la concentration x , de sorte que $T_{SR}(x, 0 \text{ Tesla}) = 14.62 \pm 0.5$ K avec $H_{mol}(x, 0 \text{ K}) \approx 15.8$ Teslas dans $Dy_x Y_{3-x}IGs$. Ce dernier résultat est en excellent accord avec la même TPRS trouvée à $T_i(x) = 13.50 \pm 1.5$ K et qui a été reportée antérieurement par Babushkin et al. [BAB-1984] à partir de différentes mesures expérimentales (diffraction des rayons X, aimantation, susceptibilité initiale, de couple et de RMN ^{57}Fe) réalisées sur des échantillons à la fois polycristallins que monocristallins avec $x = 0.2, 0.4, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5,$ et 3.

IV.5. Corrélations entre les effets magnéto-diélectriques observés dans DyIG et la TPRS à T_{SR} et la manifestation de l'anomalie au point de Belov T_B

IV.5.1. Effets MD observés par Song et al. [SON-2011]

Ces auteurs ont émis l'hypothèse d'une **antiferroélectricité (AFE) induite** par la structure en double parapluie des spins des ions Dy^{3+} apparemment grâce à une interaction **Dzyaloshinskii-Moriya (DM)** similaire. Les effets magnétoélectriques / magnéto-diélectriques observés et l'énorme magnétostriction ont été attribués à la « **réorientation induite par un champ magnétique de la phase non colinéaire en double parapluie à la phase colinéaire en champ selon [111]** ».

IV.5.1.1. Susceptibilité magnétique $\chi_{Hex}(T)$ et constante diélectrique $\epsilon_{Hex}(T)$

Lorsque T diminue, la susceptibilité initiale $\chi_{Hex}(T)$ avec $H_{ex} = 1$ kOe (**Figure IV-27a**) présente une forte augmentation au-dessus de 160 K suivie en dessous de 80 K d'un comportement plat jusqu'à environ $T_{Dy} = 17$ K où apparaît une anomalie qui a des similitudes avec celle qui est habituellement observée au cours de la **transition antiferromagnétique**.

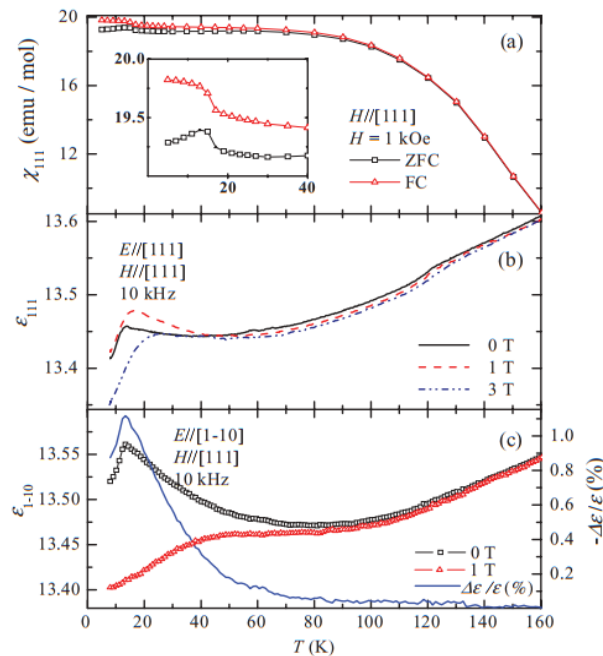


Figure IV- 27. a) Variations thermiques de la susceptibilité magnétique $\chi_{Hex}(T)$ dans la gamme de température (5-300 K) avec $H_{ex} = 1$ kOe appliqué selon la direction [111] 'supposée facile' lors d'un refroidissement sous champ FC (courbe en rouge) après un refroidissement en champ nul ZFC (courbe en noire) ; b) Variations thermiques de la constante diélectrique $\epsilon_{Hex}(T)$ mesurée avec $E//[111]$ et $H_{ex}//[111]$ à $H_{ex} = 0, 10,$ et 30 kOe ; c) $\epsilon_{Hex}(T)$ mesurée avec $E//[1\bar{1}0]$ sous 10 kHz et $H_{ex}//[111]$ en champ nul et 10 kOe. Le rapport $\Delta\epsilon/\epsilon = [\epsilon(H_{ex} = 10 \text{ kOe}) - \epsilon(H_{ex} = 0 \text{ kOe})]/\epsilon(H_{ex} = 0 \text{ kOe})$ caractérise la dépendance en température de l'effet magnéto-diélectrique de DyIG [SON-2011].

Ces auteurs pensent que T_{Dy} est liée principalement au « **réarrangement induit par le champ magnétique exclusivement de la structure magnétique en double parapluie à longue distance des spins Dy^{3+} (13° et 55° à 1.5 K) proposée par Tchéou et al. [TCH-1970]** » et non à une réorientation induite par le champ magnétique des moments fers. La dépendance en température des données de $\epsilon_{Hex}(T)$ (**Figure IV-27 b, c**) indique clairement un **fort couplage entre les propriétés magnétiques et électriques**.

La figure IV-27b indique que l'influence du champ H_{ex} appliqué selon $[111]$ avec différentes valeurs 0, 10, et 30 kOe sur $\varepsilon_{H_{ex}}(T)$ mesurée avec $\mathbf{E}//[111]$ semble assez compliquée en dessous de 45 K, avec une augmentation pour 10 kOe en laissant apparaître un pic à une température $T_{AFE} = 17$ K d'apparition d'une **transition antiferroélectrique** puis une diminution pour 30 kOe. D'autre part, lorsque \mathbf{E} est orienté perpendiculairement à $\mathbf{H}_{ex}//[111]$ en étant dirigé selon $[1\bar{1}0]$, le pic à 17 K observé à $H_{ex} = 0$ kOe est presque étalé à $H_{ex} = 10$ kOe (**Figure IV-27c**). Cela a permis l'observation d'un grand effet magnetodiélectrique **néгатif** défini par: $\Delta\varepsilon/\varepsilon = [\varepsilon(H_{ex} = 10 \text{ kOe}) - \varepsilon(H_{ex} = 0 \text{ kOe})]/\varepsilon(H_{ex} = 0 \text{ kOe})$ et atteignant $\sim 1\%$. Les effets magnetodiélectriques montrent donc des comportements différents en fonction de la direction cristallographique du champ électrique \mathbf{E} utilisée pour mesurer constante diélectrique ε .

IV.5.1.2. Aimantation $M(H_{ex})$, constante diélectrique $\varepsilon(H_{ex})$ et magnétostriction $\lambda(H_{ex})$

L'aimantation $M(H_{ex})$ à 8 K (**Figure IV-28a**) présente une dépendance linéaire avec H_{ex} puis se termine par « un coude » à une certaine valeur de 1.8 kOe. Ces auteurs interprètent cette variation de $M(H_{ex})$ comme étant associée à la « rotation des domaines magnétiques » pour $H_{ex} < 1.8$ kOe. En champs plus élevés entre 1.8 et 8 kOe, valeur du champ où l'échantillon semble atteindre la saturation selon ces auteurs, il s'agira d'une « transformation de la structure double parapluie des moments Dy^{3+} à une structure presque colinéaire ». La dépendance de $\varepsilon_{[111]}$ avec H_{ex} appliqué selon $[111]$ et mesurée avec $\mathbf{E}//[111]$ montre « aucun changement significatif lors de la rotation des domaines » mais « une forte variation au cours du changement de structure de spin induit par H_{ex} entre 1.8 et 8 kOe » (**Figure IV-28b**).

Dans les champs supérieurs à 8 kOe, $\varepsilon(H_{ex})$ décroît graduellement lorsque H_{ex} augmente jusqu'à 30 kOe. D'autre part, $\varepsilon_{[1\bar{1}0]}$ vs H_{ex} mesurée avec $\mathbf{E}//[1\bar{1}0]$ et perpendiculairement à $\mathbf{H}_{ex}//[111]$ « diminue de manière abrupte dans la phase de rotation des domaines en champs faibles et son évolution ne change pas du tout pour $H > H_{cr}$ » (**Figure IV-28c**). Ces auteurs font remarquer « que l'effet MD a une dépendance avec H_{ex} très différente selon la direction de mesure de ε même lorsque H_{ex} est orienté selon le même axe $[111]$. Ils concluent que leurs données montrent clairement qu'il existe « **deux mécanismes différents** de l'effet MD dans $DyIG$ sous champ extérieur H_{ex} , à savoir, la « **rotation des domaines magnétiques** pour $H_{ex} < 1.8$ kOe et à la **réorientation induite par un champ magnétique** de la phase non colinéaire en double parapluie (phase oblique par rapport au champ en réalité) à la phase colinéaire en champ (phase coaxiale selon $[111]$) au champ $H_{ex} = 1.8$ kOe ».

La magnétostriction mesurée le long de $[111]$, $\lambda_{[111]}$, a montré une diminution significative seulement en champs faibles pendant le processus de rotation des domaines comme le montre la **figure IV-28d**.

Cependant, celle mesurée le long de l'axe $[1\bar{1}0]$, $\lambda_{[1\bar{1}0]}$, (**Figure IV-28e**), présente une légère augmentation en champs faibles suivie d'une forte diminution en champs plus élevés pendant la transition induite sous champ.

La magnétostriction mesurée parallèlement à la direction hexagonale $[11\bar{2}]$, $\lambda_{[11\bar{2}]}$, a présenté une diminution rapide en champs faibles suivie d'une lente diminution avec H_{ex} pendant la transition induite sous champ (**Figure IV-28f**). Ces auteurs constatent « que la dépendance avec $\mathbf{H}_{ex}//[111]$ de $\varepsilon_{[111]}$ mesurée avec $\mathbf{E}//[111]$ est très similaire à celle de $\lambda_{[1\bar{1}0]}$ mesurée avec $\Delta l/[1\bar{1}0]$; tandis que la dépendance avec $\mathbf{H}_{ex}//[111]$ de $\varepsilon_{[1\bar{1}0]}$ apparaît similaire à celle de $\lambda_{[111]}$ ». Ces variations des grandeurs, diélectrique ε et de magnétostriction λ indiquent un comportement anisotrope avec H_{ex} , et que, malgré la dépendance similaire de λ et ε avec H_{ex} , **la magnétostriction est inférieure d'un ordre de grandeur par rapport à**

l'effet MD, ce qui signifie que l'effet MD n'est pas entièrement dû au simple changement de dimension de l'échantillon provoqué par la magnétostriction.

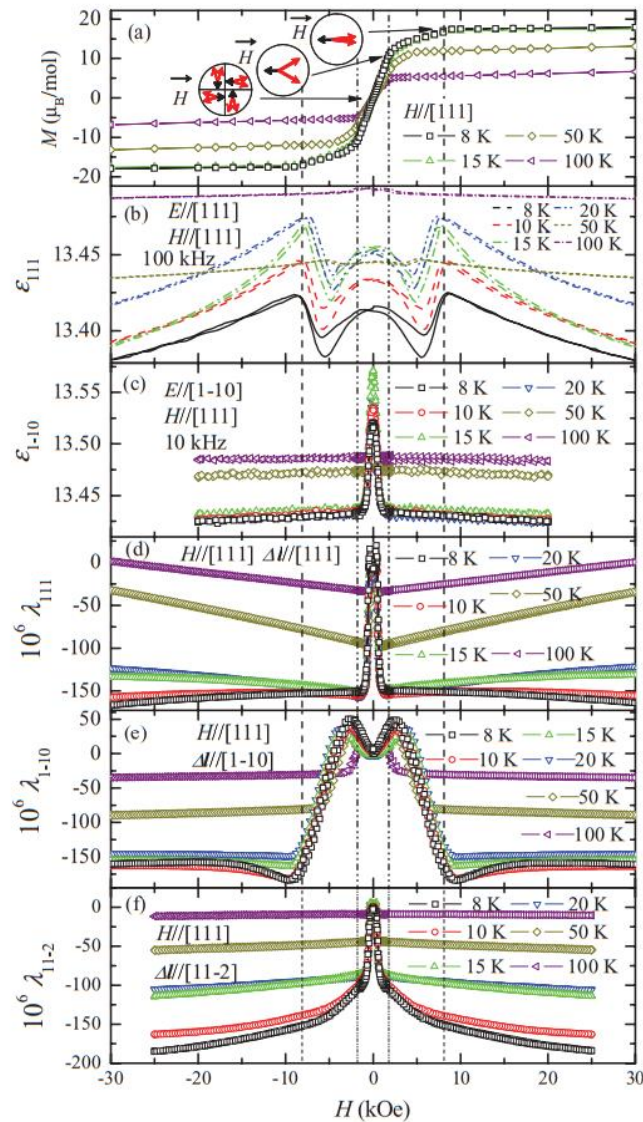


Figure IV- 28. Variations des grandeurs magnétique, diélectrique et de magnétostriction de DyIG en fonction de $\mathbf{H}_{\text{ex}}//[111]$ avec $H_{\text{ex}} = 30$ kOe entre 8 K et 100 K de : a) l'aimantation $M(H_{\text{ex}})$ en $\mu_B/1$ f.u.; b) la constante diélectrique $\epsilon_{[111]}$ vs H_{ex} mesurée avec $\mathbf{E}//[111]$ sous 100 kHz; c) la constante diélectrique $\epsilon_{[1\bar{1}0]}$ vs H_{ex} mesurée avec $\mathbf{E}//[1\bar{1}0]$ sous 10 kHz ; d) la constante de magnétostriction $\lambda_{[111]}$ vs H_{ex} mesurée avec $\Delta//[111]$; e) la constante de magnétostriction $\lambda_{[1\bar{1}0]}$ vs H_{ex} mesurée avec $\Delta//[1\bar{1}0]$; f) la constante de magnétostriction $\lambda_{[11\bar{2}]}$ vs H_{ex} mesurée avec Δl parallèle à la direction hexagonale $[11\bar{2}]$ [SON-2011].

IV.5.2. Effets MD observés par Rogers et al. [ROG-2011] et Kang et al. [KAN-2012]

IV.5.2.1. Susceptibilité magnétique $\chi_{\text{Hex}}(T)$ et constante diélectrique $\epsilon_{\text{Hex}}(T)$

Les résultats de mesures de la susceptibilité magnétique définie par la relation $\chi_{\text{Hex}}(T) = M(T)/H_{\text{ex}}$ ($H_{\text{ex}} = 1$ kOe et $\mathbf{H}_{\text{ex}}//[011]$) (en uem/mole) (courbe en rouge) et de sa dérivée $dM(T)/H_{\text{ex}}/dT$ (en uem/mole K) (courbe en bleu) sont reportés sur la **figure IV-29a**). Nous constatons qu'elles présentent des évolutions semblables à nos courbes de l'aimantation spontanée $M_s(T)$ qui sont du type N de Néel et de sa dérivée $dM_s(T)/dT$ avec l'apparition sur la courbe dérivée $d\chi_{\text{Hex}}(T)/dT$, outre l'anomalie normalement due à la TPRS à T_{SR} caractérisée par un minimum sous forme de pic prononcé à $T_c = 16$ K, le large minimum vers ~ 50 K

probablement due à l'anomalie de Belov près de T_B , en plus des effets dues au champ faible au passage à $T_{\text{comp}} = 223$ K. Ces auteurs concluent que la transition à $T_C = 16$ K correspond à l'apparition « **d'un ordre des spins de Dy^{3+} du type ferromagnétique !** ».

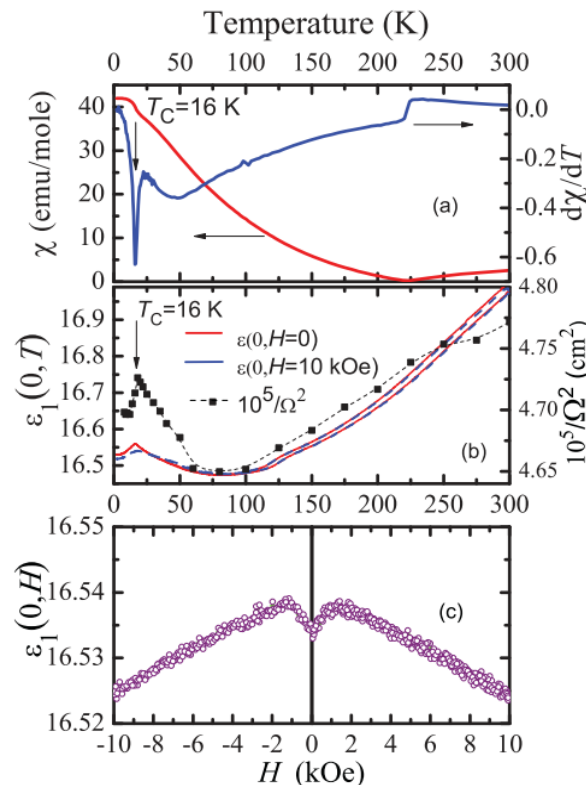


Figure IV- 29. a) Susceptibilité magnétique $\chi_{\text{Hex}}(T) = M(T)/H_{\text{ex}}$ ($H_{\text{ex}} = 1$ kOe) (courbe en rouge) et de sa dérivée $d\chi_{\text{Hex}}(T)/dT$ (courbe en bleu) de 5 à 300 K avec $\mathbf{H}_{\text{ex}}//[011]$; b) Variation avec T de la constante diélectrique $\varepsilon_{\text{Hex}=0 \text{ kOe}}(T)$ (courbe en rouge) et $\varepsilon_{\text{Hex}=10 \text{ kOe}}(T)$ (courbe en bleu). Les points noirs reliés par des pointillés sont associés à des modes (phonons) optiques ($10^5/\Omega^2(T)$) et traduisent le pic due à l'effet magnéto-diélectrique; c) Variation de $\varepsilon_{T=5\text{K}}(H_{\text{ex}})$ en fonction de H_{ex} ($H_{\text{ex}} = 10$ kOe) à $T = 5$ K. Toutes les mesures ont été faites avec un champ électrique $\mathbf{E}//[10 0]$ et $\mathbf{H}_{\text{ex}}//[011]$ [ROG-2011], [KAN-2012].

« Pour $T < 50$ K, l'aimantation résultante des sous réseaux fers, c'est-à-dire celle du YIG *ne changeant sensiblement pas –en module– avec la température*, l'augmentation de $M(T)/H_{\text{ex}}$ avec $H_{\text{ex}} = 1$ kOe provient d'une augmentation lente à 50 K puis brusque à T_C de l'aimantation du sous réseau des ions Dy^{3+} ». « **La transition à T_C serait due aux interactions d'échange Dy-Dy qui ne seraient pas tant négligeables car leur ordre de grandeur serait d'environ 13% celui des interactions d'échange Fe-Dy**, et ce, avec $g_{\text{Fe}} = 2$ et l'hypothèse d'un facteur de Landé g_J de Dy^{3+} différent de celui de l'ion libre $g_{\text{f}} = 4/3$ soit 1.333 (approximé à 11) » emprunté à Filippi [FILI-1981]) avec $g_x = 10.7$ dans DyGaG. Ces auteurs ont également révélé l'existence d'un effet magnéto-diélectrique dans DyIG en présence d'un faible champ magnétique extérieur H_{ex} par mesures de la susceptibilité magnétique $\chi_{\text{Hex}}(T)$ et de la constante diélectrique $\varepsilon_{\text{Hex}}(T)$.

Nous reportons les variations de la constante diélectrique $\varepsilon_{\text{Hex}=0 \text{ kOe}}(T)$ (courbe en rouge) et $\varepsilon_{\text{Hex}=10 \text{ kOe}}(T)$ (courbe en bleu) sont reportées sur la **figure IV-29b**. Elles se comportent de la même façon entre 5 et 300 K avec la présence d'un pic à $T_C = 16$ K. Ce dernier est bien mis en évidence sur la courbe en pointillée $10^5/\Omega^2(T)$ constituée de points noirs qui présente un profond minimum vers 75 K, c'est-à-dire, une zone de température où $\chi_p(T)$ présente un maximum. Cette courbe est associée à des modes (phonons) optiques mesurés par la technique dite 'Transmission and Rotating Analyzer Ellipsometry' ».

L'influence sur la constante diélectrique à 5 K $\epsilon_{T=5K}(H_{ex})$ avec un champ électrique $\mathbf{E}//[100]$ et un champ magnétique $\mathbf{H}_{ex}//[011]$ allant jusqu'à 10 kOe, présente un maximum pour la valeur de $H_{ex} = 1$ kOe. En effet, les spectres de transmission dans l'infrarouge lointain mesurés à $T = 5$ K, laissent apparaître une forte connexion entre la constante diélectrique ϵ et les phonons optiques qui sont liés aux déplacements des ions les plus lourds (Dy^{3+}) et des excitations dues au champ de ligands lié au spin (LF) et de la résonance d'échange magnétique du type Kaplan-Kittel (KK) qui sont produites par la précession mutuelle des spins Dy^{3+} et Fe^{3+} .

De part et d'autre de $H_{ex} = 1$ kOe, $\epsilon_{T=5K}(H_{ex})$ augmente passe par le maximum puis diminue lorsque H_{ex} augmente (**Figure IV-29c**). Ces auteurs concluent à partir de l'analyse expérimentale des phonons optiques de basses fréquences que « les déplacements des ions lourds de Dy^{3+} semblent être associés à l'apparition à $T_C = 16$ K simultanée d'un ordre ferromagnétique (FM) des spins de Dy^{3+} et d'un réarrangement de l'ordre antiferroélectrique (AFE) dans DyIG, apportant ainsi, une confirmation du **couplage spin-réseau** dans ce composé qui possède donc des propriétés magnétodiélectriques ». Ils précisent que « leurs mesures en courant continu n'ont révélé **aucune polarisation électrique macroscopique** dans les échantillons DyIG et ont supposé que la polarisation électrique est d'origine antiferroélectrique (AFE) et que la phase AFE correspondante a une polarisation électrique totale nulle ».

IV.5.3. Recherche de corrélations dans DyIG entre les effets magnétodiélectriques et les anomalies de la TPRS à T_{SR} et au point T_B

IV.5.3.1. Expérience de la rotation de l'échantillon de DyIG dans le plan $(\bar{1}10)$ à 4.2 K et dans un champ constant H_{ex} de 35 kOe : anisotropie de l'aimantation forcée $M_{for}(\alpha)$

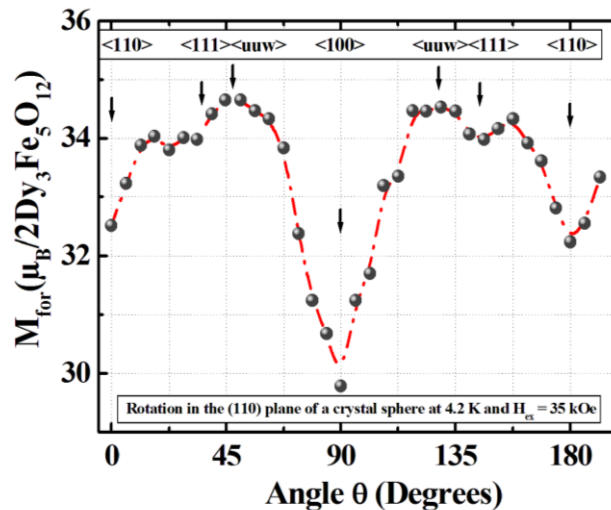


Figure IV- 30. Rotation à 4.2 K de l'aimantation forcée $M_{for}(\alpha)$ en fonction de l'angle α dans un champ magnétique externe appliqué $H_{ex} = 35$ kOe orienté selon $\langle \bar{1}10 \rangle$ [**BOUT-2019b**].

Nous avons effectué une expérience spécifique à 4.2 K qui consiste en une mesure de l'aimantation par rotation dans le plan $(\bar{1}10)$ parmi les plans du type $\{(\bar{1}10)\}$ (notée parfois π , voir au chapitre II) de l'échantillon de DyIG préalablement orienté selon la direction $\langle \bar{1}10 \rangle$ qui est perpendiculaire plan (π) en fonction de l'angle α et soumis à un champ magnétique appliqué H_{ex} constant limité à 35 kOe (**Figure IV-30**). Par ce type d'expérience, nous avons cherché à vérifier que dans DyIG, cet axe Δ s'est bien éloigné de $\langle 111 \rangle$ en dessous de T_{SR} et qu'il se trouve spontanément bien du côté de l'axe $\langle 100 \rangle$ à un angle

d'environ 39° du plan $(1\bar{1}0)$ en étant du type $\langle uuw \rangle$ tel qu'il a été établi par plusieurs auteurs [AUB-1983], [BOR-1983], [BAB-1984], [BOR-1987], [LAH-2009]. Selon cette procédure, l'aimantation $M_{\text{for}}(\alpha)$ est dite « forcée » et que ce champ de 35 kOe ne peut pas permettre à l'échantillon d'atteindre vraiment la saturation absolue. À cette température, l'anisotropie magnétique est très grande d'après les valeurs estimées à 4.2 K des trois constantes d'anisotropie ($K_1 \approx -0.5 \times 10^8$; $K_2 \approx +1.7 \times 10^8$; $K_3 \approx +10^8$ (erg/cm³)) [BOR-1983], [BAB-1984]. Des expériences préliminaires à des champs plus intenses (150-160 kOe) au cours desquelles des mesures ont été réalisées selon les directions intermédiaire $\langle 110 \rangle$ et de difficile aimantation $\langle 100 \rangle$, ont montré que l'intensité de cette anisotropie magnétique pouvait vaincre celle du champ appliqué et provoquer un décollement avec cisaillement de l'échantillon de son porte échantillon. On peut donc observer les effets de l'anisotropie sur $M_{\text{for}}(\alpha)$ en remarquant que la courbe présente deux maxima plats lorsque α prend une valeur correspondante à un axe de facile aimantation Δ situé entre les axes $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ auxquels correspondent un léger minimum et un minimum assez prononcé, respectivement.

D'après les positions de $M_{\text{for}}(\alpha) = 34.65 \pm 0.05 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ à $\alpha \approx \pm 40^\circ$ du minimum observé à 90° pour $\langle 100 \rangle$, la direction Δ est bien du type $\langle uuw \rangle$. Avec $M_{\text{for}}(\alpha) = 34.05 \pm 0.05 \mu_B \text{ mol}^{-1}$, l'axe $\langle 111 \rangle$ apparaît comme un axe de moins facile aimantation, alors que les deux directions principales $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ demeurent des axes intermédiaire et de difficile aimantation avec $M_{\text{for}}(\alpha) = 33.00 \pm 0.05 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ et $29.78 \pm 0.05 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ respectivement. Par contre, à 4.2 K, le vecteur aimantation spontanée \mathbf{M}_S de DyIG s'est écarté de l'axe $\langle 111 \rangle$ qui n'est plus la direction facile. Il s'oriente par rotation dans les plans du type $\{ (1\bar{1}0) \}$ selon la direction angulaire du type $\langle uuw \rangle$ qui se trouve par rapport aux axes de difficile $\langle 100 \rangle$ et intermédiaire $\langle 110 \rangle$ aimantation, à $\theta = 39.23^\circ$ et $\theta' = 30.14^\circ$, respectivement [LAH-2009].

IV.5.3.2. Aimantation isotherme $M(H)$ entre 1.44 K et 15 K en fonction de H interne avec $H_{\text{max}} = 70$ kOe dans le cas de la sphère libre et orientée selon $\langle 111 \rangle$

Les figures IV-31, a, b, c, et d, représentent les courbes $M(H)$ avec $H_{\text{max}} = 70$ kOe mesurées de DyIG entre 1.44 et 15 K dans le cas « sphère Libre » et selon $\langle 111 \rangle$. On constate qu'elles ne coïncident pas entre elles aussi bien à bas champ ($H < H_{\text{cr}} = 15.5$ kOe) ou dans des champs élevés ($H > H_{\text{cr}}$) jusqu'à 70 kOe. Dans le cas de la sphère orientée selon $\langle 111 \rangle$, la portion de courbe $H > H_{\text{cr}}$, M_{sat} a été défini par extrapolation en champ H nul comme étant l'aimantation dite à saturation ainsi que les grandeurs magnétiques $\chi_p(T)$ et $|b|(T)$ qui lui sont associées. Pour $H < H_{\text{cr}}$, il s'agit d'une aimantation initiale M_0 obtenue à $H = 0$ et qui correspond à la projection sur le champ de l'aimantation de la phase magnétique de la direction cristallographique selon laquelle le champ magnétique interne H a fait apparaître la plus grande aimantation spontanée M_S . Ce champ critique H_{cr} de la FIPT phase oblique \leftrightarrow phase coaxiale pratiquement constant à 15.5 kOe entre 1.5 et 10 K, diminue à 10 kOe à 15 K et s'annule à zéro kOe à 20 K.

Nous avons tracé sur la figure IV-32a, b, l'évolution avec T des écarts $\Delta M(T) = M_{S\langle \text{Sphère libre} \rangle}(T) - M_{\text{sat}\langle 111 \rangle}(T)$, $M_{S\langle \text{Sphère libre} \rangle}(T) - M_{0\langle 111 \rangle}(T)$ et $\Delta \chi_p(T) = \chi_{p\langle \text{Sphère libre} \rangle}(T) - \chi_{p\langle 111 \rangle}(T)$ entre 1.44 et 60 K. Ces résultats confirment le caractère premier ordre au passage à $T_{\text{SR}} = 14.5$ K et qu'il s'agit d'une transition au cours de laquelle le vecteur aimantation spontanée \mathbf{M}_S a quitté brusquement $\langle 111 \rangle$ vers une autre direction du type $\langle uuw \rangle$ d'énergie minimale. En dessous de $T_{\text{SR}} = 14.5$ K, l'anisotropie entre ces deux directions étant assez grande, et lorsque le champ interne H est appliqué selon $\langle 111 \rangle$, au module du vecteur aimantation spontanée \mathbf{M}_S étant orientée selon $\langle uuw \rangle$, s'ajoute une contribution de la phase magnétique qui se comporte dans cette petite zone de champ comme une phase oblique dans laquelle l'aimantation résultante est selon une direction intermédiaire Δ entre $\langle uuw \rangle$ et $\langle 111 \rangle$.

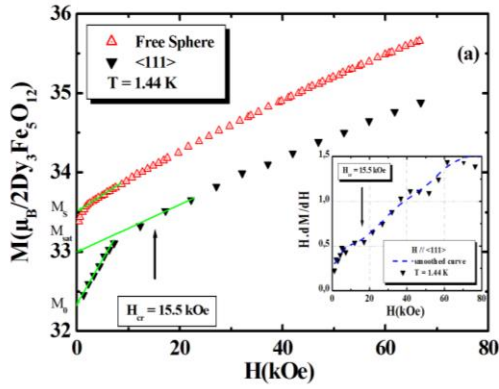


Figure IV- 31a. $M(H)$ vs $H // \langle 111 \rangle$ et selon la sphère libre de DyIG à 1.44 K [BOUT-2019b].

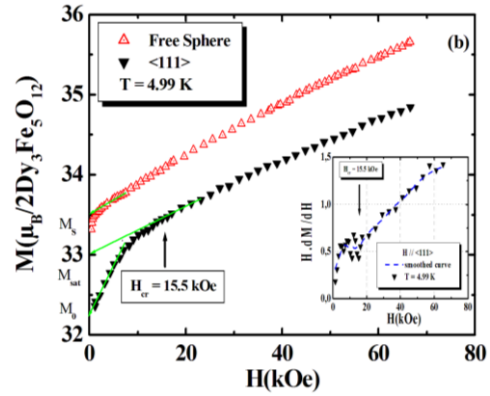


Figure IV-31b. $M(H)$ vs $H // \langle 111 \rangle$ et selon la sphère libre de DyIG à 4.99 K [BOUT-2019b].

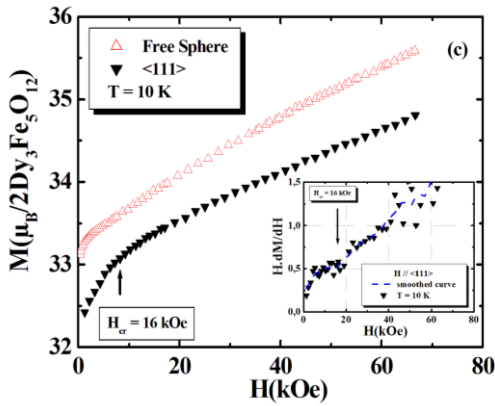


Figure IV-31c. $M(H)$ vs $H // \langle 111 \rangle$ et selon la sphère libre de DyIG à 10 K [BOUT-2019b].

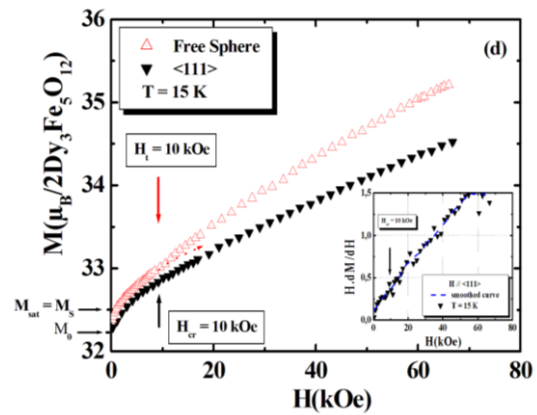


Figure IV-31d. $M(H)$ vs $H // \langle 111 \rangle$ et selon la sphère libre de DyIG à 15 K [BOUT-2019b].

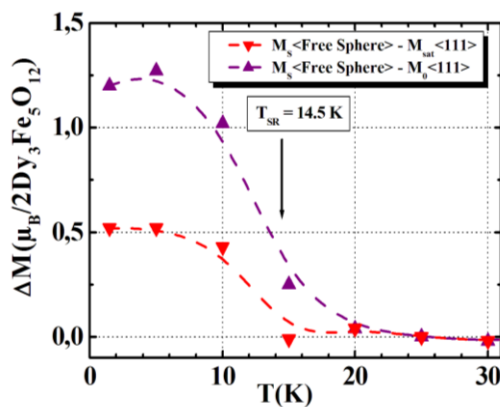


Figure IV- 32a. Variations de $\Delta M(T)$ deduits de la 'sphère libre' et $\langle 111 \rangle$ entre 1.44 à 60 K [BOUT-2019b].

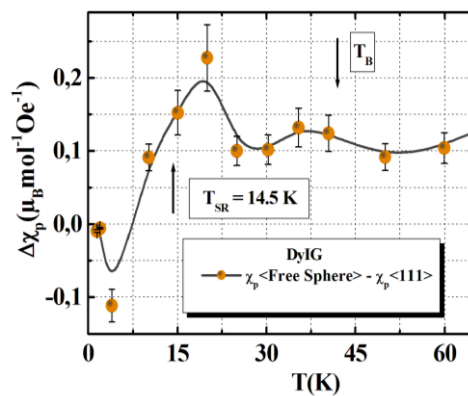


Figure IV-32b. Variation de l'écart $\Delta\chi_p(T)$ déduit de la 'sphère libre' et $\langle 111 \rangle$ entre 1.44 à 60 K.

IV.5.4. Discussions sur les interprétations faites sur les effets MD observés dans DyIG

IV.5.4.1. Concernant les interprétations de Song et al. [SON-2011]

La transition à $T_{AFE} = 17$ K correspond en réalité à celle due à la TPRS spontanée $\langle 111 \rangle \leftrightarrow \langle uuw \rangle$ qui se produit à T_{SR} avec une très légère différence de 2 K. Au sujet du mécanisme de l'effet MD dans DyIG sous champ extérieur H_{ex} , qui est interprété comme étant due à la « **réorientation induite par un champ magnétique de la phase non colinéaire en double parapluie à la phase colinéaire en champ selon $\langle 111 \rangle$** » au champ $H_{ex} = 1.8$ kOe. Cette interprétation nous semble erronée. En effet, en dessous de T_{SR} , alors que $M(H_{ex})$ est bien associée à la « rotation des domaines magnétiques » en dessous de 1.8 kOe, la valeur de H_{ex} de 8 kOe située dans les limites de celle du champ démagnétisant, doit correspondre au champ critique $H_{cr} = 15.5$ kOe de la FIPT phase oblique \leftrightarrow phase coaxiale $\langle 111 \rangle$, la différence de valeur étant uniquement liée à la méthode de détermination. Lorsque le champ interne H est appliqué selon $\langle 111 \rangle$, à M_S , qui résulte spontanément d'une phase angulaire $\langle uuw \rangle$, va s'ajouter entre autre dans cette petite zone de champ inférieur à H_{cr} , une contribution de la phase magnétique qui se comporte comme une **phase oblique** dans laquelle l'aimantation résultante est selon un axe intermédiaire Δ entre $\langle uuw \rangle$ et $\langle 111 \rangle$.

IV.5.4.2. Concernant les interprétations de Rogers et al. [ROG-2011] et Kang et al. [KAN-2012]

Elles consistent à associer la transition à $T_C = 16$ K à l'apparition d'un « ordre ferromagnétique (FM) des moments de Dy^{3+} en raison des interactions d'échange Dy-Dy dont l'ordre de grandeur serait non négligeable par rapport à celui des interactions d'échange Fe-Dy à basse température (environ 13%) ». Cette interprétation nous semble également erronée. Il s'agit de la même TPRS spontanée à T_{SR} et donc à T_C ayant entraînée la rotation de l'aimantation des fers M_{Fe} en dehors de la direction de haute symétrie $\langle 111 \rangle$ vers des directions angulaires de basse symétrie du type $\langle uuw \rangle$; l'ordre de grandeur du couplage Dy-Dy n'étant pas capable pour découpler les sous-réseaux Dy et fers.

Nous avons montré expérimentalement que les transitions observées par ces auteurs à $T_C = T_{AFE} = 16$ K sont bien directement liées respectivement, à la TPRS du premier ordre des moments de fers à T_{SR} . Au dessus de $T_C = T_{AFE}$ et en dessous de 45 K, ces excitations KK et LF présentent une dépendance anormale en température de leur fréquence. Au dessus de 50 K, les effets dus au champ cristallin disparaissent avec la disparition de l'ordre AFE, et donc un affaiblissement de la réponse magnétoélectrique observée dans DyIG, ce qui renforce l'hypothèse d'un lien probable avec la manifestation l'anomalie de Belov due aux spins Dy^{3+} au voisinage du point $T_B = 42$ K.

Entre T_{SR} et 130 K, le vecteur d'aimantation spontanée M_S , reste colinéaire au vecteur aimantation résultant M_{Fe} des sous-réseaux fers orienté selon l'axe ternaire $\langle 111 \rangle$ de la structure magnétique non colinéaire des moments magnétiques m'_1 et m'_1 des ions Dy^{3+} . La structure colinéaire de Néel qui apparaît dès T_N et qui est décrite au sein du groupe d'espace $Ia\bar{3}d$, est remplacée dès 130 K par cette structure non colinéaire qui est décrite dans la symétrie du sous-groupe d'espace $R\bar{3}c - (D_{3d}^6)$ au sein de la représentation irréductible A_{2g} avec $\mathbf{k} = [000]$ comme cela a été démontré pour DyIG à partir d'expériences de diffraction des neutrons [LAH-2010] et de RMN [ENG-1994]. Aucun changement de symétrie rhomboédrique à $T_B = 42$ K malgré la survenue de l'anomalie de Belov observée dans les variations en température des grandeurs magnétiques et magnéto-optiques provoquant un **changement brusque de l'ordre magnétique à longue portée du sous-réseau Dy due à l'interaction d'échange J_{cd}** . En dessous de T_{SR} , nous savons que la TPRS spontanée $\langle 111 \rangle \leftrightarrow \langle uuw \rangle$ s'accompagne de distorsions cristallographiques avec abaissement de la symétrie à un sous-groupe d'espace monoclinique $C/2c$ qui ont été observées par diffraction des rayons X sur monocristal [LEVI-1984] et par diffraction neutronique avec $\mathbf{k} = [000]$ sur

un échantillon polycristallin [LAH-2010]. De nouvelles structures non colinéaires pas nécessairement en double parapluie des moments des ions Dy^{3+} vont pouvoir être définies à partir des modes magnétiques de la représentation irréductible A_g [LAH-2010]. Ces distorsions cristallographiques monocliniques sont donc responsables de l'apparition de l'ordre AFE observé dans DyIG et le vecteur aimantation des fers M_{Fe} et les moments des ions Dy^{3+} sont en principe astreint à rester au moins dans le plan cristallographique restant (c) du groupe d'espace $C/2c$ qui subsiste parmi les plans $\{^{(110)}\}$ (notée parfois π , au chapitre II) avec une colinéarité entre les vecteurs M_{Fe} et M_S . Cependant, des expériences de RMN réalisées à 4.2 K sur un échantillon de DyIG polycristallin enrichi à 95% de ^{57}Fe ont mis en évidence **une non colinéarité** entre M_{Fe} et M_S . Alors que M_{Fe} quitte légèrement le plan (c) pour faire un angle estimé à 4.5° [BOR-1987] et s'orienter selon une direction la plus générale $\langle uvw \rangle$, M_S demeure toujours dans le plan (c) en étant dirigé en dehors de l'axe de haute symétrie $\langle 111 \rangle$ vers la direction de basse symétrie $\langle uuw \rangle$ à 39° de $\langle 100 \rangle$.

IV.5.4.3. Reformulation de l'expression de T_B : choix d'un modèle mixte

En ce qui concerne les variations avec la température de $M_S(T)$ et celles de $\chi_p(T)$ et de $|b|(T)$ pour les composés substitués $Dy_xY_{3-x}IGs$. Elles ont bien attesté de l'existence en dessous de chaque T_{comp} d'un comportement paramagnétique anormal du sous-réseau 'faible' de Dy selon l'appellation de Belov en présence d'un champ d'échange effectif pratiquement identique à celui qui existe pour DyIG induit principalement par les ions Fe^{3+} du sous-réseau 'fort' par le biais de **l'interaction d'échange J_{cd} supposée isotrope**. Cette interaction qui agit sur les **spins** de Dy et qui tend à rendre les moments antiparallèles au moment résultant YIG devient comparable à environ $k_B T_B$ en provoquant un changement abrupt de l'ordre à longue distance à la température $T_B(x) \approx 42 K \pm \Delta T$ (de l'ordre de quelques Kelvins), que nous avons trouvée pratiquement indépendante de x. Cependant, nous ne devons pas oublier que des structures magnétiques non colinéaires des moments Dy^{3+} , doivent exister dans les substitués $Dy_xY_{3-x}IGs$ à 4.2 K. Ces structures doivent subsister encore à des températures proches de T_B , comme celles observées à partir de spectre RMN de ^{57}Fe : à 46 et 77 K par Englich et al. [ENG-1994], sur un échantillon polycristallin de $Dy_{0.25}Y_{2.75}IG$ ($x < x_{cr}$). Dans ce cas, il nous paraît raisonnable d'introduire **l'anisotropie de l'interaction d'échange J_{cd} du type 'modèle à deux ions'** (Cf. paragraphe II.2.5. Interactions d'échange isotrope et anisotrope) dont la contribution à l'apparition de ces structures magnétiques non-colinéaires au niveau du sous réseau Dy n'a pas été prise en considération jusqu'à présent. Pour cela, nous pensons qu'un **'modèle mixte'** qui tiendrait compte des deux sources d'anisotropie serait mieux approprier pour établir une reformulation de l'expression approchée (II-15) de la température de Belov T_B . Pour cela, il s'agit de tenir compte de la méthode de Dionne [DIO-2009] d'un moment orbital L **'partiellement bloqué'** ou **'quenched'** de l'ion Dy^{3+} par le champ cristallin et d'une inclinaison ou non colinéarité **'canting'** due à l'ordre non colinéaire par rapport à $\langle 111 \rangle$ induit par l'anisotropie de l'échange : dans ces conditions, L est découplé de S. Une conséquence importante est que S demeure la source principale du moment magnétique avec des implications pour des valeurs modifiées de J et g_J . Pour l'ion libre Dy^{3+} , on a $S = 5/2$, $L = 5$, $J = 15/2$ et $g_J = 4/3$ soit 1.333. Leslie et al. [LES-2014] ont utilisé le second modèle de Dionne [DIO-2009], dans lequel le blocage partiel de L par les effets du champ cristallin, conduit à une réduction réelle de J. En suivant la notation de la référence [DIO-2009], soit $L'' = \gamma L = 1.9$ qui conduit à un $J'' = L'' + S = 4.4$. On remplacera g_S dans la **relation II-15** donnant T_B par un g_J'' modifié défini par la relation suivante :

$$g_J'' = 1 + \frac{J''(J''+1) - L''(L''+1) + S(S+1)}{2J''(J''+1)} = 1.57 \quad (IV-8)$$

Avec la valeur d'un champ d'échange $(H_{\text{éch}})_{\text{eff}}$ égale $H_{\text{mol}}(x, 0 \text{ K}) \approx 158 \text{ kOe}$ [CLA-1968b], il faudrait avoir $g_j'' = 1.59$ pour que $T_B(x) = 42 \text{ K}$. Nous pouvons conclure que nous sommes donc en présence d'une forte contribution du spin S comme l'avait supposé Belov mais seulement d'environ les 2/3 ; le 1/3 restant revient à la contribution d'origine orbitale L , d'où l'hypothèse d'une valeur du facteur de Landé g_J de Dy^{3+} empruntée à celle de DyGaG nous semble incorrecte.

Cette présentation de nos résultats expérimentaux ne permet pas, cependant de répondre à la question de savoir si la transition de phase « incomplète » du type « ordre-désordre » à T_B qui a été associée à un « changement brusque de l'ordre magnétique non colinéaire à longue portée dans le sous-réseau 'faible' des ions Dy^{3+} » possède bien les caractéristiques d'une transition de phase du second ordre, selon Belov [BEL-1996]. La réponse nous parvenue, récemment toujours par Li et al. [LI-2020b] à partir d'expériences de mesures d'aimantation entre 10 et 400 K et dans un champ magnétique extérieur de 5 T sur des céramiques de HoIG et ErIG préparées de la même façon que DyIG [LI-2020a]. Les mesures ont révélé des points de compensation de 134 et 80 K, respectivement, en accord avec ceux de la littérature (136 et 84 K [PAU-1958], 137 et 83 K [GEL-1965]), et des maximums de l'entropie magnétique $-\Delta S$, respectivement égale à $4.72 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour HoIG à $T_B = 34 \text{ K}$ (resp. 32 K [BEL-1996] et à $4.94 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour ErIG à $T_B = 24 \text{ K}$ (resp. 20 K [BEL-1996]. Enfin, toutes les pentes positives des tracés d'Arrott nous suggèrent uniquement que la transition de phase au point T_B ne peut être que du second ordre. Il ne s'agit pas d'une température analogue au point de Néel T_N , car en transitant à T_B , l'aimantation spontanée M_s du sous-réseau «faible» Dy^{3+} ne disparaît pas, comme c'est le cas à T_N , mais reste finie et ne subit qu'un changement brutal en module. La question à laquelle il faudra répondre dans les investigations ultérieures est de savoir quel est exactement le rôle des fluctuations d'ordre magnétique (c'est-à-dire l'état critique) à T_B .

Conclusion générale

Le travail de thèse qui est présenté dans ce mémoire est constitué de deux parties orientées vers la détermination expérimentale, dans le ferrite grenat de dysprosium $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (DyIG) et dans quelques substitués à l'yttrium $\text{Dy}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Dy}_x\text{Y}_{3-x}\text{IGs}$) de l'anomalie magnétique de Belov pouvant apparaître particulièrement près de la température dite de 'basse température' T_B prédite dès les années 60 et qui vient de faire l'objet d'un regain d'intérêt, si l'on prend acte des travaux aussi bien expérimentaux que théoriques publiés récemment en dehors de ceux de l'école Russe du magnétisme. Nous nous sommes proposés dans une première partie, de revoir certaines parties des propriétés magnétiques du ferrite grenat de dysprosium DyIG qui avait fait l'objet de nombreux travaux aussi bien expérimentaux que théoriques en revisitant les variations avec la température de quelques grandeurs physiques magnétiques spécifiques susceptibles de mettre en évidence l'anomalie au point $T_B = 42$ K. Les effets liés à la transition de réorientation de spins (TPRS) spontanée à $T_{SR} = 12-16$ K qui avait été bien étudiée antérieurement par plusieurs auteurs sont de nouveau étudiés et des de nouvelles interprétations sont émises concernant les effets magnétoélectriques observés dans DyIG à une température d'antiferroélectricité $T_{AFE} = 16-17$ K. Pour cela, des mesures de l'aimantation isotherme, $M(H)$ ont été réalisées sous champ magnétique interne H d'intensité intermédiaire (70 kOe) et intense (150 et 160 kOe) appliqué à une sphère libre de s'orienter dans la direction du champ et selon la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$. Les courbes ont été analysées selon une loi phénoménologique dont l'expression est le prolongement de celle linéaire proposée par Pauthenet par son développement au second ordre en H . Dans les variations avec la température de la dérivée première des aimantations spontanées, (initiale ou de saturation) $dM_s(T)/dT$, on peut voir apparaître un **pic assez prononcé**, un **léger 'kink'** ou bien un **pic moins prononcé** à $T_{SR} = 14.5-15$ K. Des **minimas profonds** sont également observés au voisinage du point $T_B = 42$ K sur ce paramètre $dM_s(T)/dT$ qui n'est rien d'autre que la grandeur thermodynamique $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)$ qui intervient dans l'expression de la contribution de l'effet magnétocalorique ΔT . Au contraire, des **maximas** apparaissent également dans celles associées au paramètre $|b|(T)$ du terme en H^2 à des températures assez proches de T_B , tandis que ceux qui se retrouvent sur la courbe de la susceptibilité paramagnétique dite 'paraprocess' $\chi_p(T)$, semblent présents à des températures assez éloignées du point T_B .

Nous avons également entrepris sur DyIG des mesures de l'effet Faraday Φ^{FR} ou biréfringence magnétique circulaire (BMC) et de l'effet Cotton Mouton Θ^{CM} ou biréfringence magnétique linéaire (BML). Les courbes $\Phi^{FR}(H_{ex})$ ont présenté un comportement quasi-linéaire, justifiant ainsi l'utilisation d'un développement au premier ordre en champ extérieur H_{ex} alors que la présence d'une légère courbure sur celles $\Theta^{CM}(H_{ex})$, nous a conduit à les interpréter en utilisant le même développement au deuxième ordre en champ extérieur H_{ex} déjà rencontré au cours de notre étude des courbes isothermes $M(H)$. C'est avec la dérivée première de la Rotation Faraday spontanée $\Phi_s^{FR}(T)$, $d\Phi_s^{FR}(T)/dT$, qu'un **maximum** proche de T_B s'installe à l'inverse du **minimum** observé sur les dérivées premières de M_s , $dM_s(T)/dT$, avec la présence d'un **pic** proche de T_{SR} qui nous autorise à attribuer à la nature de la TPRS le caractère premier ordre. Le paraprocess de la Rotation Faraday $|\{d\Phi^{FR}(H_{ex})/dH_{ex}\}|(T)$ est utilisé pour en évidence le **large maximum** qui s'installe à une température bien plus élevée (78 K) que celle admise pour T_B alors qu'un **minimum** prononcé de 2.21 °/cm kOe s'installe à une température proche de T_{SR} . La variation en température de la dérivée première de la BML spontanée $\Theta_s^{CM}(T)$, $d\Theta_s^{CM}(T)/dT$ est caractérisée par un **pic abrupt** à T_{SR} comme pour $dM_s(T)/dT$ et par un **profond minimum** à une température de 35 K, inférieure à T_B . Les variations en température du paraprocess de la BML $\{d\Theta^{CM}(H_{ex})/dH_{ex}\}(T)$ et du paramètre du

second ordre $|b|(T)$ permettent de placer les points T_B et T_{SR} respectivement à un **maximum** assez décalé situé vers 34.5 K et au niveau d'un **pic pointu** à 2 K en dessous de T_{SR} . Les emplacements des points T_B et T_{SR} à des valeurs différentes et inférieures par rapport à celles que l'on a pu déterminer jusqu'à présent par mesures d'aimantation, peut s'expliquer par une légère désorientation du champ appliqué H_{ex} par rapport à la direction $\langle 111 \rangle$ de l'échantillon en couche mince. Les variations avec T de la BML spontanée $\Theta_S^{CM}(DyIG)$ de DyIG en fonction du carré de son aimantation spontanée $[M_S(DyIG)]^2$, soit $\{[M_0(DyIG)]^2$ et $[M_{sat}(DyIG)]^2\}$ et de la BML spontanée des ions Dy^{3+} $\Theta_S^{CM}(Dy^{3+})$ en fonction du carré de l'aimantation spontanée correspondante $[M_S(Dy^{3+})]^2$, soit $\{[M_0(Dy^{3+})]^2$ et $[M_{sat}(Dy^{3+})]^2\}$ confirme l'existence d'une température caractéristique de 125 K, à partir de laquelle les moments Dy^{3+} cessent d'être colinéaires et la structure magnétique se transforme en une structure non colinéaire du type 'double parapluie'. Entre 4.2 K et 60-80 K et, on peut identifier les anomalies à T_{SR} et celle au voisinage de T_B par un point d'inflexion. L'évolution en température de la BML spontanée est corrélée aux résultats antérieurs connus de la littérature concernant la forte magnétostriction spontanée qui induit en premier une distorsion rhomboédrique négative et une anomalie de dilatation positive due à une contraction anormale de la maille vers 45 K qui est suivie en dessous de T_{SR} par une distorsion monoclinique.

Les résultats de la chaleur spécifique $C_p(T)$ obtenus sur DyIG monocristallin entre 1.3 et 300 K en champ magnétique nul ont permis d'encadrer davantage la valeur estimée de T_B . La comparaison avec les résultats connus obtenus pour YIG, est faite en vu d'évaluer la variation en température du rapport $C_p(DyIG)/C_p(YIG)$. Elle nous a permis de confirmer qu'en dessous de 135 K, la structure magnétique des moments Dy^{3+} s'écarte du modèle de Néel pour une structure ferrimagnétique non colinéaire du type 'double parapluie' autour de l'axe de facile aimantation $\langle 111 \rangle$ et d'observer juste en dessous du léger maximum proche de $T_B \sim 40.5$ K, la présence d'un pic de très forte amplitude à T_{SR} , confirmant ainsi le caractère premier ordre de la TPRS spontanée. Une analyse plus fine a été faite à partir de la variation en température de la courbe de l'excès de chaleur spécifique $C_p^{ex}(T)$. Lorsque la température augmente, outre un **léger pic proche** de T_{SR} , un **maximum plat** égal à environ 51.5 K apparaît. Ce dernier peut être associé à l'excès de $C_p(T)$ issue d'une manière concomitante de deux composantes: d'une part, une composante magnétique C_p^{Dy} liée au phénomène coopératif associé au changement brusque au point T_B de l'ordre magnétique non colinéaire à longue portée dans le sous-réseau 'faible' Dy^{3+} ; d'autre part, une composante magnétique additive due au phénomène non coopératif de type Schottky C_p^{sch} en raison de la redistribution des électrons 4f des ions Dy^{3+} sur les niveaux excités, sachant que des calculs théoriques de l'anomalie Schottky dans les REIGs effectués antérieurement par d'autres auteurs l'ont situé pour DyIG aux environs de 33 K. De plus, les anomalies dues à la fois au point T_B et à l'effet Schottky se chevauchent et apparaissent comme un seul type de continuum sur l'ensemble de la courbe $C_p^{ex}(T)$: l'anomalie due uniquement au point T_B se retrouve donc de fait voilée. Par conséquent, la principale difficulté réside dans la recherche de moyens appropriés pour séparer l'un de l'autre excès concomitants C_p^{Dy} et C_p^{sch} , sachant qu'aucune méthode fiable capable de les séparer n'a encore été trouvée à ce jour, à notre connaissance.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude expérimentale de quelques substitués monocristallins $Dy_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ ($Dy_xY_{3-x}IGs$) par des mesures isotherme $M(H)$ et isochamp $M(T)$ de l'aimantation en laissant les échantillons libres de s'orienter dans la direction du champ magnétique extérieur H_{ex} pouvant atteindre 160 kOe, une valeur équivalente (158 kOe) à celle du **champ d'échange moléculaire fers-Dy à 0 K**. Nous avons observé une certaine analogie avec le composé pur DyIG, à savoir des variations anormales de l'aimantation spontanée $M_S(T)$ qui correspondent bien au type N selon la notation de Néel en s'annulant à $T_{comp} \neq 0$. Ainsi, l'abaissement de T_{comp} montre qu'il varie de 218.5-222.6 K ($x = 3$) pour atteindre respectivement les valeurs estimées à 190, 134, 117, et 67 K pour $x = 2.5$,

2.0, 1.5, et 1.0 supérieure à $x_{cr} = 0.60 \pm 0.02$ pour laquelle $M_S = 0$ et $T_{comp} = 0$ K constitue l'influence de la substitution de l'ion magnétique Dy^{3+} par l'ion non magnétique yttrium Y^{3+} . Dans le système $Dy_xY_{3-x}IGs$, le composé $x = 1$ a été exclu car $T_B = 42$ K se trouve à proximité de $T_{comp} \sim 67$ K, une région où l'effet de l'anisotropie ne peut être réduite à une simple perturbation du modèle d'interaction isotrope. De plus, en raison de leurs points T_{comp} assez rapprochés, les résultats des échantillons substitués avec $x = 2.0$ et 1.5 se sont avérés assez similaires, d'où, seulement ceux obtenus pour $x = 1.5$ sont comparés à ceux de $x = 2.5$ et 3 . Les courbes isothermes obtenues pour $x = 2.5$ et 1.5 ont été analysées selon la même loi phénoménologique dont l'expression a été développée au second ordre en H_{ex} . De **légers 'kink'** liés à la TPRS à T_{SR} apparaissent avec la présence de **profonds minimums** au proche voisinage de T_B dans les variations avec la température de la dérivée première de $M_S(T)$, $dM_S(T)/dT$. Les évolutions du paramètre $|b|(T)$ semblent elles aussi similaires entre elles et à celle de DyIG mais en présentant un caractère anormal plus prononcé, par la mise en place d'un **maximum** situé à une température assez éloigné de T_B , vers 50-60 K. Les évolutions du paraproces $\chi_p(T)$ semblent similaires également entre elles et à celle de DyIG. Elles sont caractérisées par un large **maximum** plus excentré situé à environ 20 et 40 K au-delà de T_B (entre 60 et 80 K). Ces premiers résultats obtenus pour $x = 2.5$ et 1.5 (et y compris ceux avec $x = 2$) semblent indiquer l'absence d'effet de la substitution de l'ion magnétique Dy^{3+} par l'ion Y^{3+} sur l'anomalie de Belov au point T_B . Les résultats à l'échelle de l'ion Dy^{3+} sont obtenus à partir de la variation avec la température de la courbe dérivée première du module du vecteur moment magnétique \mathbf{m} de l'ion Dy^{3+} , $d|\mathbf{m}|/dT$. Elle met en évidence le caractère indépendant avec la concentration x de l'anomalie au point de Belov $T_B(x) \approx 42 \text{ K} \pm \Delta T$ (de l'ordre de quelques Kelvins) dans le système $Dy_xY_{3-x}IGs$. Des effets dus à l'application d'un champ magnétique intense constant sont observés sur les courbes isochamps $M(T)$ à basse température. Des transitions de phase induites sous champs ont été mises en évidence près de T_{SR} traduisant le passage sous champ magnétique intense entre phases oblique $\langle uuw \rangle$ et phase coaxiale $\langle 111 \rangle$. La ligne de transition de phase du **deuxième ordre** du diagramme de phase ($H_{SR} - T_{SR}$) du plan ($H_C - T$) est déterminée et semble identique aux 3 concentrations x du système $Dy_xY_{3-x}IGs$ et à celle déjà établie pour DyIG ($x = 3$). En champ nul, nous retrouvons l'indépendance avec x , de la TPRS qui conserve son caractère **premier ordre** à $T_{SR}(x, 0 \text{ kOe}) = 14.62 \pm 0.5$ K, valeur en excellent accord celle et qui a été reportée antérieurement (13.50 ± 1.5 K) et celle du **champ d'échange moléculaire à 0 K** $H_{mol}(x, 0 \text{ K}) = \omega M_{Fe} \sim 158 \text{ kOe}$.

En ce qui concerne les effets magnétodiélectriques observés à la température d'antiferroélectricité $T_{AFE} = 16-17$ K dans DyIG, nous avons pu apporter des correctifs quant aux interprétations émises par leurs auteurs qui ont reporté ces observations en mettant en évidence des corrélations avec la TPRS à T_{SR} . Au dessus de 50 K, les effets dus au champ cristallin (CF) disparaissent avec la disparition de l'ordre AFE, et donc un affaiblissement de la réponse magnétodiélectrique observée dans DyIG, ce qui renforce l'hypothèse d'un lien plus que probable avec la manifestation l'anomalie de Belov due aux spins Dy^{3+} à $T_B = 42$ K.

Enfin, nous avons établi une reformulation légère de l'expression approchée de la température de Belov T_B en se basant sur la méthode de Dionne et d'un **'modèle mixte'** qui tiendrait compte à la fois des deux sources d'anisotropie, celle du champ cristallin et de l'échange fers-Dy. Nous pouvons conclure pour DyIG et ses composés substitués $Dy_xY_{3-x}IGs$, que nous sommes donc en présence d'une forte contribution du spin S d'environ les $2/3$ et le $1/3$ restant pour la contribution orbitale L . Parmi les perspectives que suggère cette étude, nous proposons en particulier la poursuite de ces travaux sur ses composés $Dy_xY_{3-x}IGs$ par la validation du caractère second ordre de la transition à T_B à partir des calculs de l'entropie magnétique et la détermination de la structure magnétique non colinéaire 'vraie' à 1.5 K dans le cadre de notre collaboration internationale.

Références

- [AIZ-1970] K. Aizu, Phys. Rev., B **2** (1970)754.
- [ALB-1970] R. Alben, Phys. Rev., B **2** (1970) 2767.
- [ALÉ-1960] R. Aléonard, J. Phys. Chem. Solids, **15** (1960) 167.
- [AND-1964] E. Anderson, Proc. Intern. Conf. Magn., Nottingham (1964) 660.
- [AST-1960] D. N. Astrov, Sov. Phys. JETP, **38** (1960) 984 & **13** 325.
- [AUB-1968] G. Aubert, J. Appl. Phys., **39** (1968) 504.
- [AUB-1983] G. Aubert, B. Michelutti, J. Magn. Magn. Mater., **31-34** (1983) 811
- [BAB-1982] G. A. Babushkin, V. A. Borodin, V. D. Doroshev, A. K. Zvezdin, R. Z. Levitin, and A. I. Popov, JETP Lett., **35** (1982) 34.
- [BAB-1984] G. A. Babushkin, V. A. Borodin, V. D. Doroshev, R. Z. Levitin, V. N. Orlov, A. I. Popov, and T. N. Tarasenko, Sov. Phys., JETP, **60** (1984) 564.
- [BAL-1985] G. Balestrino, S. Geller, J. Magn. Magn. Mater., **49** (1985) 225.
- [BAU-2019] J. J. Bauer, E. R. Rosenberg, S. Kundu, K. A. Mkhoyan, P. Quarterman, A. J. Grutter, B. J. Kirby, J. A. Borchers, and C. A. Ross, Adv. Electron. Mater., (2019) 1900820.
- [BAY-2020] Temuujin Bayaraa et al. Phys. Rev. Lett., **125** (2020) 067602.
- [BEL-1962] K. P. Belov, Sov. Phys. JETP, **14** (1962) 499.
- [BEL-1965a] K. P. Belov and S. A. Nikitin, Phys. Status Solidi, **12** (1965) 453.
- [BEL-1965b] K. P. Belov, V. I. Sokolov, Sov. Phys. JETP, **21** (1965) 652.
- [BEL-1966] K. P. Belov, V. I. Sokolov, Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser., **30** (1966) 1120.
- [BEL-1967] K. P. Belov, E. V. Talalaeva, and G. A. Yarkho, Sov. Phys. JETP, **25** (1967) 989.
- [BEL-1969] K. P. Belov, E. V. Talalaeva, L. A. Chernikova, V. I. Ivanovskii, and T. V. Kudryavtseva, JETP Lett., **9**, (12) (1969) 416 [ZhETF. Pis. Red., **9** (12) (1969) 671].
- [BEL-1970a] K. P. Belov and S. A. Nikitin, Sov. Phys. JETP, **31** (1970) 505.
- [BEL-1970b] K. P. Belov, L. A. Chernikova, E. V. Talalaeva, R. Z. Levitin, T. V. Kudryavtseva, S. Amadesi, and V. I. Ivanovskii, Sov. Phys. JETP, **31** (1970) 1035.
- [BEL-1972] K. P. Belov, S. A. Nikitin, E. V. Talalaeva, L.A. Chernikova, T.V. Kudryavtseva, V. V. Tikhonov, and V.I. Ivanovskii, Sov. Phys. JETP, **34** (1972) 588.
- [BEL-1975] K. P. Belov, A. K. Gapeev, R. Z. Levitin, A. S. Markosyan, and Yu. F. Popov, Sov. Phys. JETP, **41** (1975) 117.
- [BEL-1976a] K. P. Belov, A. K. Zvezdin, R. Z. Levitin, A. S. Markosyan, B. V. Mill', A. A. Mukhin, and A. P. Perov, Sov. Phys. JETP, **41** (1976) 590.
- [BEL-1976b] K. P. Belov, A. K. Zvezdin, A. M. Kadomtseva, and R. Z. Levitin, Sov. Phys. Usp., **19** (1976) 574.
- [BEL-1979] K. P. Belov, A. K. Zvezdin, A. M. Kadomtseva, and R. Z. Levitin (Orientational Transitions in Rare-Earth Magnets), Moscow Nauka (en Russe), (1979) pp. 1–317.
- [BEL-1996] K. P. Belov, Phys. Usp., **39** (1996) 623.
- [BEL-1999] K. P. Belov, Phys. Usp., **42** (1999) 711.
- [BERD-1976] E. V. Berdennikova, R. V. Pisarev, Sov. Phys. Solid State, **18** (1976) 45.
- [BER-1956a] E. F. Bertaut, F. Forrat C. R. Acad. Sci. Paris, **242** (1956) 382.
- [BER-1956b] E. F. Bertaut, F. Forrat, A. Herpin, and P. Meriel, C. R. Acad. Sci. Paris, **243** (1956) 898.
- [BER-1968] E. F. Bertaut, Acta Cryst., **A24** (1968) 217.

- [BER-1971a] E. F. Bertaut, *J. Phys. Colloque CI.*, **32** (1971) C1-462.
- [BER-1971b] E.F. Bertaut, M. Mercier, *Mat. Res. Bull.*, **6** (1971) 907.
- [BER-1981] E. F. Bertaut, *J. Magn. Magn. Mater.*, **24** (1981) 267.
- [BOO-1984] R. C. Booth, E. A. D. White, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **17** (1984) 579.
- [BOR-1976] V. A. Borodin, V. D. Doroshev, V. A. Klochan, N. M. Kovtun, R. Z. Levitin, and A. S. Markosya, *Sov. Phys. JETP*, **34** (1976) 711.
- [BOR-1983] V. A. Borodin, V. D. Dorodin, V. D. Doroshev, and T. N. Tarasenko, *Phys. Met. Metall.*, **56** (1983) 7.
- [BOR-1984] V. A. Borodin, V. D. Doroshev, R. Z. Levitin, V. Nekvasil, V.N. Orlov, and T. N. Tarasenko, *Sov. Phys. JETP*, **59** (1984) 1312.
- [BOR-1987] V. A. Borodin, V. D. Doroshev, and T. N. Trasenko, *Sov. Phys. Solid State*, **29** (1987) 1477.
- [BOUT-2019a] A. Boutaba, M. Lahoubi, V. Varazashvili, and S. Pu, *J. Supercond. Novel Magn.*, **32** (2019) 3087.
- [BOUT-2019b] A. Boutaba, M. Lahoubi, V. Varazashvili, and S. Pu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **476** (2019) 551.
- [CAR-1971] M. J. Cardwell, *Phys. Stat. Solidi*, **45** (1971) 597.
- [CAS-1964] M. E. Caspari, A. Koicki, S. Koicki, and G. T. Wood, *Phys. Lett.*, **11** (1964) 195.
- [CHE-2007] S.W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature Mater.*, **6** (2007) 13.
- [CLA-1966] A. E. Clark, B. F. DeSavage, N. Tsuya, and S. Kawakami, *J. Appl. Phys.*, **37** (1966) 1324.
- [CLA-1968a] A. E. Clark, J. J. Rhyne, and E. R. Callen, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 573.
- [CLA-1968b] A. E. Clark, E. Callen, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 5972.
- [CUR-1894] P. Curie, *Sur la symétrie dans les phénomènes physiques*, *J. Phys.*, **3^e ser.** (1894) 393.
- [DEG-2017] R. Deghdak, M. Bouchemat, M. Lahoubi, S. Pu, T. Bouchemat, and H. Otmani, *J. Comput. Electron.*, **16** (2017) 392.
- [DAN-1972] O. Danielsen, P.-A. Lindgård, *Quantum Mechanical Operator Equivalents Used in the Theory of Magnetism*, *Risø Report No. 259* (1972).
- [DEV-1967] E. D. Devyatkova, V. V. Tikhonov, *Sov. Solid State*, **9** (1967) 604.
- [DIL-1961] J. J. R. Dillon, L. R. Walker, *Phys. Rev.*, **124** (1961) 1401.
- [DIO-2009] G. F. Dionne, *Ferrimagnetism*, Chapter 4 in *Magnetic Oxides*, <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0054-8> Springer-Verlag US (2009) pp. 151–199.
- [DZY-1959] I. E. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. JETP*, **37** (1959) 881.
- [EER-2006] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature*, **442** (2006) 759.
- [ENG-1985] J. Englich, H. Lütgemeier, M. W. Pieper, K.F. A. Jülich, W. Germany, V. Nekvasil, and P. Novák, *Solid State Commun.*, **56** (1985) 825.
- [ENG-1994] J. Englich, J. Kohout, P. Novák, and H. Lütgemeier, *IEEE Trans. Magn.*, **30** (1994) 972.
- [ESC-1973] P. Escudier, *Thèse de Doctorat d'État*, Université de Grenoble (1973).
- [FEL-1977] P. Feldmann, M. Guillot, H. Le Gall, *IEEE Trans. Magn.*, **13** (1977) 1574.
- [FILL-1974] G. Fillion, *Thèse de Doctorat d'État*, Université de Grenoble (1974).
- [FILI-1981] J. Filippi, *Thèse de Doctorat d'État*, Université de Grenoble (1981).
- [GEL-1957a] S. Geller, M. A. Gilleo, *Acta. Cryst.*, **10** (1957) 239.
- [GEL-1957b] S. Geller, M. A. Gilleo, *J. Phys. Chem. Solids*, **3** (1957) 30.
- [GEL-1965] S. Geller, J. P. Remeika, R. C. Sherwood, H. J. Williams, and G. P. Espinosa, *Phys. Rev.*, **B 137(3A)** (1965) 1034.
- [GEL-1980] S. Geller, G. Balestrino, *Phys. Rev.*, **B 21** (1980) 4055.
- [GIL-1980] M. A. Gilleo, *Ferromagnetic insulators: garnets*, *Handbook Magn. Mater.*, ed.

- E. P. Wohlfarth, North-Holland Publishing Company, **1, 2** (1980) pp. 1–53.
- [GLA-2007] M. Glazer, European School on Multiferroics, Grenoble (2007).
- [GON-1967] R. Gonano, E. Hunt, and H. Meyer, *Phys. Rev.*, **156** (1967) 521.
- [GOU-2012] J. Goulon, A. Rogalev, F. Wilhelm, G. Goujon, A. Yaresko, Ch. Brouder, and J. Ben Youssef, *New J. Phys.*, **14** (2012) 063001.
- [GUI-1978] M. Guillot, P. Feldmann, H. Le Gall, and M. Fadly, *IEEE Trans. Magn. MAG* **14** (1978) 909.
- [GUI-1980] M. Guillot, A. Marchand, H. Le Gall, P. Feldmann, and J. M. Desvignes, *J. Magn. Magn. Mater.*, **15–18** (1980) 835.
- [GUI-1981] M. Guillot, F. Tchéou, A. Marchand, P. Feldmann, and R. Lagnier, *Z. Phys. B-Condens. Mat.*, **44** (1981) 53.
- [GUI-1982] M. Guillot, P. Feldmann, and H. Le Gall, *J. Magn. Magn. Mater.*, **30** (1982) 223.
- [GUI-1983] M. Guillot, P. Feldmann, and H. Le Gall, *J. Magn. Magn. Mater.*, **31-34** (1983) 591.
- [GUI-1984a] M. Guillot, F. Tchéou, A. Marchand, and P. Feldmann, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **56** (1984) 29.
- [GUI-1984b] M. Guillot, A. Marchand, V. Nekvasil, and F. Tchéou, *IEEE Trans. Magn.*, *MAG* **20** (1984) 1521.
- [GUI-1994] M. Guillot, *Magnetic Properties of Ferrites, Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment: Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics*, Series Editors: R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer, **Vol. 3B**, (Ed.) K. H. J. Buschow, VCH VerlagsgesellschaftmbH/VCH Publishers Inc. Weinheim/New York, **Part II**, Chapter **8** (1994), pp. 4–96.
- [GUI-1990] M. Guillot, H. Le Gall, and M. Leblanc, *J. Magn. Magn. Mater.*, **86** (1990) 13.
- [GUI-2000] M. Guillot, *Instrumentations, Laboratoire LNCMI- Grenoble* (2000).
- [GR  -1969a] P. Grünberg, *Dissertation, Darmstadt* (1969).
- [GR  -1969b] P. Grünberg, S. Hufner, E. Orlich, and J. Schmitt, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969) 1501.
- [HAH-2002] Th. Hahn, *International Tables for Crystallography, vol. A, Direct Space* (2002).
- [HARRISO-1965] F. W. Harrison, J.F.A.Thompson, and G. K. Lang, *J. Appl.*, **36** (1965) 1014.
- [HARRIS-1962] A. B. Harris, H. Meyer, *Phys. Rev.*, **127** (1962) 101.
- [HER-1960] A. Herpin, W. C. Koehler, and P. Meriel, *Compt. Rend.*, **251** (1960) 1359.
- [HER-1968] A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*, PUF, Paris (1968).
- [HOC-1991] R. Hock, H. Fuess, T. Vogt, and M. Bonnet, *Z. Phys. B-Condens. Mat.*, **82** (1991) 283.
- [HOC-1992] R. Hock, J. Baruchel, H. Fuess, B. Antonini, and P. Paroli, *J. Magn. Magn. Mater.*, **104-107, Part 1** (1992) 453.
- [H  F-1965] S. H  fner, H. Schmidt, *Phis. Kond. Mat.*, **4** (1965) 262.
- [HUG-1972] G. Hug, *Thèse de Doctorat d'  tat, Université de Grenoble, N  A. O. 5872* (1972).
- [HUR-2005] N. Hur, S. Park, S. Guha, A. Borissov, V. Kiryukhin, S.W. Cheong, *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 042901.
- [IMA-2019] M. Imai, H. Chudo, M. Ono, K. Harii, M. Matsuo, Y. Ohnuma, S. Maekawa, and E. Saitoh, *Appl. Phys. Lett.*, **114** (2019) 162402.
- [KAN-2012] T. D. Kang, E. C. Standard, P. D. Rogers, K. H. Ahn, A. A., Sirenko, A. Dubroka, C. Bernhard, S. Park, Y.J. Choi, and S. -W. Cheong, *Phys. Rev.*, **B 86** (2012) 144112.
- [KAZ-1991] Z. A. Kazei, N. P. Kolmakova, P. Novak, and V. I. Sokolov, *Magnetic*

Properties of Non-Metallic Inorganic Compounds Based on Transition Elements, Subvolume e Garnets, New Series Landolt-Börnstein, ed. By H. P. J. Wijn, **27E** (1991).

- [KOP-1966] V. A. Koptsik, Shubnikov Groups, Moscow University Press (1966).
- [KRA-1964] D. Krause, Phys. Status Solidi, **6** (1964) 125.
- [KRI-1984] G. S. Krinchik, V. S. Gushchin, and N. I. Tsidaeva, Sov. Phys. JETP **59** (1984) 410.
- [LAG-1998a] A. S. Lagutin, G. E. Fedorov, A. V. Kopylov, J. Vanacken, and F. Herlach, JETP Lett., **67** (1998) 584.
- [LAG-1998b] A. S. Lagutin, G. E. Fedorov, A. V. Kopylov, J. Vanacken, and F. Herlach, Physica B, **246-247** (1998) 520.
- [LAG-1999] A. S. Lagutin, G. E. Fedorov, J. Vanacken, and F. Herlach, J. Magn. Magn. Mater., **195** (1999) 97.
- [LAH-1984] M. Lahoubi, M. Guillot, A. Marchand, F. Tchéou, and E. Roudaut, IEEE. Trans. Magn., **MAG 20** (1984) 1518.
- [LAH-1985] M. Lahoubi, M. Guillot, A. Marchand, F. Tchéou, and H. Le Gall, Adv. Ceram., **15** (1985) 275.
- [LAH-1986] M. Lahoubi, Thèse de Doctorat d'État, Université de Grenoble (1986).
- [LAH-1989] M. Lahoubi, Cours de magnétisme, date de 1^{ière} parution (1989), révisé en (2013).
- [LAH-1997a] M. Lahoubi, G. Fillion, J. Phys. IV, France **7** (1997) CI-287.
- [LAH-1997b] M. Lahoubi, G. Fillion, and F. Tchéou, J. Phys. IV, France **7** (1997) C I-291.
- [LAH-1998a] M. Lahoubi, G. Fillion, and A. Boumali, J. Alloys Comps., **275-277** (1998) 594.
- [LAH-1998b] M. Lahoubi, A. Bouguerra, A. Kihal, and G. Fillion, J. Alloys Comps., **275-277** (1998) 598.
- [LAH-2000] M. Lahoubi, A. Kihal, and G. Fillion, Physica B **284-288** (2000) 1503.
- [LAH-2009] M. Lahoubi, W. Younsi, M.L. Soltani, J. Voiron, and D. Schmitt, J. Phys. Conf. Ser., **150** (2009) 042108.
- [LAH-2010] M. Lahoubi, W. Younsi, M. L. Soltani, and B. Ouladdiaf, J. Phys. Conf. Ser. **200** (2010) 082018.
- [LAH-2012a] M. Lahoubi, Temperature evolution of the double umbrella magnetic structure in terbium iron garnet, I. Khidirov (Ed.), Neutron Diffraction, InTech, chapter **10** (2012) pp. 203–230.
- [LAH-2012b] M. Lahoubi, J. Phys. Conf. Ser., **340** (2012) 012068.
- [LAH-2015a] M. Lahoubi, J. Phys. Conf. Ser., **574** (2015) 012099.
- [LAH-2015b] M. Lahoubi, B. Ouladdiaf, J. Magn. Magn. Mater., **373** (2015) 108.
- [LAH-2015c] M. Lahoubi, W. Wang, J. Magn. Magn. Mater., **393** (2015) 437.
- [LAH-2015d] M. Lahoubi, W. Wang, and S. Pu, Physica B **476** (2015) 129.
- [LAH-2017] M. Lahoubi, W. Wang, and V. Varazashvili, J. Phys. Conf. Ser., **827** (2017) 012014.
- [LAH-2018] M. Lahoubi, Physica B **536** (2018) 96.
- [LAH-2020a] M. Lahoubi, A. Boutaba, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., **757** (2020) 012070.
- [LAH-2020b] M. Lahoubi, A. Boutaba, Proc. 4th ISMSD 2019, **Vol. 1**, Nano technology and Advanced Materials, A. Benmounah et al., (Eds) (2020) pp. 162–173, Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-43268-3_14.
- [LAH-2021] M. Lahoubi, A. Boutaba, X. Wang, and W. Wang, IEEE Trans. Magn., **57** (2021) 2200605. DOI [10.1109/TMAG.2020.3019015](https://doi.org/10.1109/TMAG.2020.3019015).
- [LAN-1937] L. D. Landau, Phys. Z. Sowjet., **11** (1937) 26 [Zh. Eksp. Teor. Fiz., **7** (1937) 19.]
- [LAN-1990] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Electrodynamique des milieux continus, Edition

- Mir, Moscou (1990).
- [LAW-2003] G. Lawes, A. P. Ramirez, C. M. Varma, and M. A. Subramanian, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 257208.
- [LEE-1969] G. Lee et al., Colloque Internationale ‘les éléments des terres rares’, CNRS, Grenoble, **Tome II** (1969) 389.
- [LETH-1996] P. Lethuillier, Magnétisme et instrumentation, Rapport du Laboratoire Louis Néel, CNRS Grenoble (1996).
- [LEVI-1971] R. Z. Levitin, B. K. Ponomarev, and Yu. F. Popov, *Sov. Phys. JETP*, **32** (1971) 1056.
- [LEVI-1982] R. Z. Levitin, V. V. Snegirev, *Sov. Phys. Solid State*, **24** (1982) 1613.
- [LEVI-1984] R. Z. Levitin, A. S. Markosyan, and V. N. Orlov, *Sov. Phys. Solid State*, **26** (5) (1984) 841.
- [LEVY-1964] P. M. Levy, *Phys. Rev.*, **135** (1964) A 155.
- [LEVY-1966] P. M. Levy, *Phys. Rev.*, **147** (1966) 311.
- [LI-2020a] C. Li, G. O. Barasa, Y. Qiu, and S. Yuan, *J. Alloys Compds.*, **820** (2020) 153138.
- [LI-2020b] C. Li, Y. Qiu, G. O. Barasa, and S. Yuan, *Ceramic. Intern.*, **46, Part B** (2020) 18758.
- [LIS-1974] F. V. Lisovskii, V. I. Shapovalov, *JETP Lett.*, **20** (1974) 55.
- [MAI-2013] A. Maignan, K. Singh, Ch. Simon, O. I. Lebedev, C. Martin, H. Tan, J. Verbeeck, and G. Van Tendeloo, *J. Appl. Phys.*, **113** (2013) 033905.
- [MIR-1993] T. B. Mirianashvili, V. S. Varazashvili, K. S. Gavrichev, M. S. Tsarakhov, and D. S. Tsagareishvili, *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*. (Russian), (*J. Phys. Chem.*), **67** (8) (1993) 1721.
- [MOR-1998] R. Moretti, G. Ottonello, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **62** (1998) 1147.
- [NAKAO-1986] K. Nakao, T. Goto, and N. Miura, *J. Magn. Magn. Mater.*, **54-57** (1986) 1364.
- [NAKAM-2017] R. Nakamoto, B. Xu, C. Xu, H. Xu, and L. Bellaiche, *Phys. Rev. B* **95** (2017) 024434.
- [NÉE-1932] L. Néel, *Ann. Phys.*, **10** (1932) pp. 5–105.
- [NÉE-1948] L. Néel, *Ann. Phys.*, **3** (1948) 137.
- [NÉE-1951] L. Néel, *J. Phys. Radium.*, **12** (1951) 258.
- [NÉE-1964] L. Néel, R. Pauthenet, and B. Dreyfus, *The rare earth garnets*, *Progress Low Temp. Phys.*, edited by C. J. Gorter, Chapter VII, Vol. **4**, (1964) pp. 344–383.
- [NEK-1985] V. Nekvasil, M. Guillot, A. Marchand, and F. Tchéou, *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **18** (1985) 3551.
- [NEK-1990] V. Nekvasil, I. Veltrusky, *J. Magn. Magn. Mater.*, **86** (1990) 315.
- [NGU-1990] D. T. T. Nguyet, N. P. Duong, T. Satoh, L. N. Anh, T. T. Loan, and T. D. Hien, *J. Scie.: Adv. Mater. Devices*, **1** (2) (2016) 193.
- [ODE-1967] T. H. O’ Dell, *Phil. Mag.*, **16** (1967) 487.
- [OTM-2015] H. Otmani, M. Bouchemat, T. Bouchemat, M. Lahoubi, W. Wang, and S. Pu, *IEEE Trans. Magn.*, **51** (2015) 4004604.
- [OTM-2016] H. Otmani, M. Bouchemat, T. Bouchemat, M. Lahoubi, S. Pu, and R. Deghdak, *Photonics Nanostructures: Fundam. Appl.*, **22** (2016) 24.
- [PAO-1978] A. Paoletti (ed.), *Physics of Magnetic Garnets*, Crystal and static magnetic properties of garnets, S. Geller, *Proc. Intern. School of Physics Enrico Fermi*, Course LXX, Varenna on Lake Como, Villa Monastero, 27th June-9th July 1977 (1978).
- [PAR-2008] S.C. Parida, S. K. Rakshit, and Singh Ziley. *J. Solid State Chem.*, **181** (2008) 101.
- [PAU-1958] R. Pauthenet, *Ann., Phys.*, **3** (1958) 424.
- [PAU-1959a] R. Pauthenet, *J. Phys. Rad.*, **20** (1959) 388.

- [PAU-1959b] R. Pauthenet, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959) S290.
- [PAU-1983] R. Pauthenet, *High Field Magnetism*, 1983) pp.77–86. *Proc. Inter. Symp. High Field Magnetism*, Osaka University, Sept. 13-14, 1982 *Satellite Symp. ICM*, Kyoto (1982).
- [PEA-1961] R. F. Pearson, R. W. Cooper, *J. Appl. Phys. Suppl.*, **32** (1961) 265S.
- [PEA-1962] R. F. Pearson, *J. Appl. Phys. Suppl.*, **33** (1962) 1236.
- [PED-1962] A. V. Ped'ko, *Sov. Phys. JETP*, **14** (1962) 505.
- [PIC-1970] S. J. Pickart, H. A. Alperin, and A. E. Clark, *J. Appl. Phys.*, **41**(1970) 1192.
- [PRA-1982] Om. Prakash, M. A. H. McCausland, and I. S. Mackenzie, *J. Magn. Magn. Mater.*, **29** (1982) 141.
- [PRA-1983] Om. Prakash, M. A. H. McCausland, *J. Phys. C Solid State Phys.*, **16** (1983) L903.
- [PIS-1970] R. V. Pisarev, I. G. Siniï, and G. A. Smolenskiï, *Sov. Phys. JETP*, **30** (1970) 404.
- [POP-2014] A. I. Popov D. I. Plokhov, and A. K. Zvezdin, *Phys. Rev.*, B **90** (2014) 214427.
- [RAN-2009] P. J. von Ranke, B. P. Alho, E. J. R. Plaza, A. M. G. Carvalho, V. S. R. de Sousa, and N. A. de Oliveira, *J. Appl. Phys.*, **106** (2009) 053914.
- [RIV-2009] J.-P. Rivera, *Europhys. J.*, **B71** (2009) 299.
- [ROG-2011] P. D. Rogers, Y. J. Choi, E. C. Standard, T. D. Kang, K. H. Ahn, A. Dubroka, P. Marsik, C. Wang, C. Bernhard, S. Park, S. -W. Cheong, M. Kotelyanskii, and A. A. Sirenko, *Phys. Rev.*, **B 83** (2011) 174407.
- [SAK-2019] K. Saker, T. Bouchemat, M. Lahoubi, and M. Bouchemat, *J. Phys. Conf. Ser.*, **1310** (2019) 012019.
- [SAK-2020] K. Saker, T. Bouchemat, M. Lahoubi, M. Bouchemat, and S. Pu, *Microelectron. J.*, **100** (2020) 104786.
- [SAY-1974] F. Sayetat, Thèse de Doctorat d'État, Université de Grenoble (1974).
- [SAY-1986] F. Sayetat, *J. Magn. Magn. Mater.*, **58** (1986) 334.
- [SCH-1994] H. Schmid, *Multi-ferroic magnetoelectrics, Ferroelectrics*, **162** (1994) 317.
- [SEL-2017] M. M. Selvi, D. Chakraborty, and C. Venkateswaran, *J. Magn. Magn. Mater.*, **423** (2017) 39.
- [SIR-2019] A. A. Sirenko, P. Marsik, C. Bernhard, T. N. Stanislavchuk, V. Kiryukhin, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.*, **122** (2019) 237401.
- [SIV-1971] J. Sivardiere, F. Tchéou, *Solid State Commun.*, **9** (1971) 877.
- [SHU-1951] A. V. Shubnikov, *Symétrie et antisymétrie des figures fines*, Moscou, (1951).
- [SMO-1971] G. A. Smolenskiï, R. V. Pisarev, I. G. Siniï, and N. N. Kolpakova, *J. Phys. Colloques C1*, **32** (1971) C1-104.
- [SMO-1982] G. A. Smolenskiï, I. E. Chupis, *Sov. Phys. Usp.*, **25** (1982) 475.
- [SON-2011] K. M. Song Y. A. Park, K. D. Lee, B. K. Yun, M. H. Jung, J. Cho, J. H. Jung, and N. Hur., *Phys. Rev.*, **B 83** (2011) 012404.
- [STR-2002] R.L. Streever, *J. Magn. Magn. Mater.*, **241** (2002) 137.
- [SRT-2003] R.L. Streever, *J. Magn. Magn. Mater.*, **263** (2003) 219.
- [STR-2004] R.L. Streever, *J. Magn. Magn. Mater.*, **278** (2004) 223.
- [TAN-1983] T. Tanaka, K. Nakao, G. Kido, N. Miura, and S. Chikazumi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **31-34** (1983) 773.
- [TCH-1970] F. Tchéou, E. F. Bertaut, and H. Fuess, *Solid State Commun.*, **8** (1970) 1751.
- [TCH-1972] F. Tchéou, Thèse de Doctorat d'État, Université de Grenoble (1972).
- [TIS-2003] A. M. Tishin, Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, Institute of Physics, IOP, Series in condensed matter physics, Series, Editors: J. M. D. Coey, D. R. Tilley, and D. R. Vij, Bristol and Philadelphia, (2003) pp. 1–463.
- [TRÉ-1999] E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme: Partie I-Fondements*, Collection

- Grenoble Sciences (1999).
- [TSA-1990] M. S. Tsarkhov, K. S. Gavrichev, V. S. Varazashvili, V. E. Gorbunov, and L. N. Golushina, *Russian J. Phys. Chemistry*, **64** (1990) 294.
- [VAL-1983] U. V. Valiev A. K. Zvezdin, G. S. Krinchik, R. Z. Levitin, K. M. Mukimov, and A. I. Popov, *Sov. Phys. JETP*, **58** (1983) 181.
- [VEL-1983] G. Velleaud, B. Sangare, and M. Mercier, *J. Magn. Magn. Mater.*, **31-34** (1983) 865.
- [VEL-1984] G. Velleaud, B. Sangare, and M. Mercier, *Solid State Commun.*, **52** (1984) 71.
- [VAN-2001] D. Vandormael, F. Grandjean, D. Hautot, and G. J. Long, *J. Phys. Cond. Mat.*, **13** (2001) 1759.
- [VARA-1997] V. S. Varazashvili, M. S. Tsarakhov, and T. B. Mirianashvili, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **42** (1997) 597.
- [VARA-2012] V. Varazashvili, Communication personnelle, (2012).
- [VARI-2009] J. Varignon, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, (2009).
- [VAS-1961] A. Vassiliev, J. Nicolas, and M. Hildebrandt, *C.R. Acad. Sci.*, **252** (1961) 2681.
- [VEY-1967] M. Veysie and B. Dreyfus, *J. Phys. Chem. Solids*, **28** (1967) 499.
- [VIE-1975a] T. K. Vien, J. P. Jamet, H. Le Gall, and R. Krishnan, *Opt. Commun.*, **13** (1975) 70.
- [VIE-1975b] T. K. Vien, H. Le Gall, A. Lepaillier_Malécot, D. Minella, and M. Guillot, *AIP Conference Proceedings* **24** (1975) 188.
- [VOI-1996] J. Voiron, *Magnétisme et instrumentation, Rapport du Laboratoire Louis Néel, CNRS Grenoble* (1996).
- [WAD-1971] R. L. Wadsack, J. L. Lewis, B. E. Argyle, and R. K. Chang, *Phys. Rev.*, **B3** (1971) 4342.
- [WAL-1962] L. R. Walker, *J. Appl. Phys.*, **33** (1962) 1243.
- [WAN-2012a] W. Wang, R. Chen, and X. Qi, *J. Alloys Compd.*, **512** (2012) 128.
- [WAN-2012b] W. Wang, R. Chen, and K. Wang, *IEEE Trans. Magn.*, **48** (2012) 3638.
- [WOL-1962] W. P. Wolf, M. Ball, M. T. Hutchings, M. J. M. Leask, and A. F. Wyatt, *J. Phys. Soc. Japan, Suppl.*, **17** (1962) 443.
- [WOL-1964] W. P. Wolf, *Proc. Intern. Conf. Magn., Nottingham* (1964) 555.
- [WOR-1977] D. E. Wortman, C. A. Morrison, and N. Karayianis, *Harry Diamonds Labs. Report TR-1793, Adelphi* (1977).
- [WYB-1965] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earth*, J. Wiley, New York (1965).
- [YAF-1952] Y. Yafet, C. Kittel, *Phys. Rev.* **87** (1952) 290.
- [YAN-1980] F. M. Yang, N. Miura, G. Kido, and S. Chikazumi, *J. Phys. Soc. Japan.*, **48** (1980) 71.
- [YOU-1991] X. Youhan, *Ferroelectrics Materials and Their applications*, (North-Holland, Amsterdam, (1991).
- [ZHU-2019] T. Zhu, W. Wang, M. Lahoubi, and A. Boutaba, *AIP Advances*, **9** (2019) 035326.
- [ZVE-1995] A. K. Zvezdin, *Field Induced Phase Transitions in Ferrimagnets, Handbook of Magnetic Materials*, K. H. J. Buschow (Ed.), Elsevier Science, Amsterdam, (1995), Chapter 4, pp. 405–543.
- [ZVE-1997] A. K. Zvezdin, V. A. Kotov, *Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials in Studies in Condensed Matter Physics*, IOP Publishing Ltd, J. M. D. Coey, and D. R. Tilley series Editors, (1997).

Annexe

i) Trois articles associés directement au sujet de thèse et publiés dans des revues internationales indexées selon les critères de la DGRSDT 2021 et un dans un proceedings

N°	Auteurs	Titre	Référence de l'article
1	A. Boutaba, M. Lahoubi, V. Varazashvili, and S. Pu	Magnetic, magneto-optical and specific heat studies of the low temperature anomalies in the magnetodielectric DyIG ferrite garnet	J. Magn. Magn. Mater. 476 (2019) pp.551-558. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.071 . catégorie A
2	A. Boutaba, M. Lahoubi, V. Varazashvili, and S. Pu	Experimental Investigations of the Low Temperature Anomalies in Dysprosium iron garnet (DyIG)	J. Supercond. Novel Magn. 32 (2019) pp.3087-3091. https://doi.org/10.1007/s10948-019-5025-4 . catégorie A
3	T. Zhu, W. Wang, M. Lahoubi, and A. Boutaba.	Effects of a high DC magnetic field on spin reorientation in dysprosium-yttrium iron garnets at low temperatures	AIP Advances 9, (2019) 035326. https://doi.org/10.1063/1.5079559 catégorie A
4	M. Lahoubi, and A. Boutaba	High Temperature Magnetic Properties of Dysprosium Iron Garnet (DyIG) Revisited. A Simple Mean-Field Analysis	Proceedings of the 4th Intern. Symp. Mater. Sustainable Development ISMSD-2019, Boumerdes Nov. 12-14, Algeria, (2019), Vol. 1: Nano Technology and Advanced Materials, pp. 162-173 (2020), ISBN 978-3-030-43267-6 ISBN 978-3-030-43268-3 (eBook) https://doi.org/10.1007/978-3-030-43268-3_14

Liste-des-revues-scientifiques-de-Categorie-A-2021_compressed.pdf 204 / 355 - 80% +

7904	JOURNAL OF MAGNESIUM AND ALLOYS	KEAI PUBLISHING LTD	2213-9567	2213-9567
7905	JOURNAL OF MAGNETIC RESONANCE	ACADEMIC PRESS INC ELSEVIER SCIENCE	1090-7807	1096-0856
7906	JOURNAL OF MAGNETIC RESONANCE IMAGING	WILEY	1053-1807	1522-2586
7907	JOURNAL OF MAGNETICS	KOREAN MAGNETICS SOC	1226-1750	2233-6656
7908	JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS	ELSEVIER	0304-8853	1873-4766
7909	JOURNAL OF MAMMALIAN EVOLUTION	SPRINGER	1064-7554	1573-7055
7910	JOURNAL OF MAMMALOLOGY	OXFORD UNIV PRESS INC	0022-2372	1546-1542
7911	JOURNAL OF MAMMARY GLAND BIOLOGY AND NEOPLASIA	SPRINGER/PLENUM PUBLISHERS	1083-3021	1573-7039
7912	JOURNAL OF MANAGED CARE & SPECIALTY PHARMACY	ACAD MANAGED CARE PHARMACY	2376-0540	2376-1032
7913	JOURNAL OF MANAGEMENT	SAGE PUBLICATIONS INC	0149-2063	1557-1211

Liste-des-revues-scientifiques-de-Categorie-A-2021_compressed.pdf 223 / 355 - 80% +

8629	JOURNAL OF SULFUR CHEMISTRY	TAYLOR & FRANCIS LTD	1741-5993	1741-6000
8630	JOURNAL OF SUPERCOMPUTING	SPRINGER	0920-8542	1573-0484
8631	JOURNAL OF SUPERCONDUCTIVITY AND NOVEL MAGNETISM	SPRINGER	1557-1939	1557-1947
8632	JOURNAL OF SUPERCRITICAL FLUIDS	ELSEVIER	0896-8446	1872-8162
8633	JOURNAL OF SUPERHARD MATERIALS	AIIFERTON PRESS INC	1063-4676	1934-9408

Liste-des-revues-scientifiques-de-Categorie-A-2021_compressed.pdf 15 / 355 - 83% +

503	AIN SHAMS ENGINEERING JOURNAL	ELSEVIER	2090-4479	2090-4495
504	AIP ADVANCES	AMER INST PHYSICS	2158-3226	2158-3226
505	AIR QUALITY ATMOSPHERE AND HEALTH	SPRINGER	1873-9318	1873-9326
506	AIRCRAFT ENGINEERING AND AEROSPACE TECHNOLOGY	EMERALD GROUP PUBLISHING LTD	1748-8842	1758-4213
507	AJAR-AFRICAN JOURNAL OF AIDS RESEARCH	NATL INQUIRY SERVICES CENTRE PTY LTD	1608-5906	1727-9445

ii) Publications se rapportant à la même thématique, dont l'une dans une revue indexée selon les critères de la DGRSDT 2021 et l'autre dans une revue indexée Scopus

1	M. Lahoubi, A. Boutaba, X. Wang, and W. Wang	Characteristic Features of the Anomalous Magnetic Properties of Some Mixed Terbium–Yttrium Ferrite Garnets at Low Temperatures	IEEE Trans. Magn., Vol. 57, No. 2, Feb. (2021) 2200605. catégorie A
2	M. Lahoubi, and A. Boutaba	Anomalies in the magnetic properties of some terbium-yttrium iron garnets at low temperatures	IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 757 (2020) 012070. catégorie B

iii) Communications Internationales dont une Nationale en lien direct avec la thèse

1	M. Lahoubi, A. Boutaba, and V. Varazashvili	Experimental Investigations of the Low Temperature Anomalies in DyIG	6th Intern. Conf. on Superconductivity and Magnetism- ICSM2018, Antalya, Turkey, April 29- May 04, (2018).
2	M. Lahoubi, A. Boutaba, and W. Wang	High DC field magnetization of $Dy_2Y_1Fe_5O_{12}$ single crystal at low temperatures	6th Intern. Conf. on Superconductivity and Magnetism- ICSM2018, Antalya, Turkey, April 29- May 04, (2018).
3	A. Boutaba, M. Lahoubi, V. Varazashvili, and S. Pu	Magnetic, magneto-optical and specific heat studies of the low temperature anomalies in the magnetodielectric DyIG ferrite garnet	9th Joint European Magnetic Symposia (JEMS) Conference 2018, Abstract no.: A-1706, Mainz, Germany, 3 rd to 7 th Sept., (2018).
4	A. Boutaba, M. Lahoubi, and W. Wang.	Effects of a high DC magnetic field on spin reorientation in dysprosium-yttrium iron garnets at low temperatures	2019 Joint MMM Intermag Conference, Washington, DC, USA, Abstract no.: AN-01, Session AN Multiferroics and complex oxides I,14-18 January, (2019).
5	A. Boutaba and M. Lahoubi	Mean Field Analysis of the High Temperature Magnetic Properties of DyIG in high DC fields	4th Intern. Symp. Mater. Sustainable Development ISMSD-2019, Boumerdes Nov. 12-14, Algeria, (2019).



Review Articles

Magnetic, magneto-optical and specific heat studies of the low temperature anomalies in the magnetodielectric DyIG ferrite garnet

Assia Boutaba^a, Mahieddine Lahoubi^{a,*}, Vera Varazashvili^b, Shengli Pu^c^a Badji Mokhtar-Annaba University, Department of Physics, Laboratory L.P.S., Annaba 23000, Algeria^b Ivane Javakishvili Tbilisi State University, Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry, Tbilisi 0179, Georgia^c University of Shanghai for Science and Technology, College of Science, Photonics Research Laboratory, Shanghai 200093, China

ARTICLE INFO

Keywords:

Dy₃Fe₅O₁₂

Ferrimagnetism

Spin reorientation

Low temperature Belov point

Field induced phase transition

ABSTRACT

Measurements of magnetization and Cotton Mouton effect (CM) under external magnetic field (H_{ex}) combined with specific heat experiments at $H_{ex} = 0$, were performed on dysprosium iron garnet Dy₃Fe₅O₁₂ (or DyIG) single crystals. The low-temperature dependences of some magnetic, magneto-optical and thermodynamic quantities, such as spontaneous magnetization, both magnetic and CM susceptibilities and the excess specific heat due to the contribution of the Dy³⁺ ions only, give rise to the appearance of two types of anomalies. The first one which is related to the 'low temperature paraprocess' effect, occurs in the region of the 'Belov point' T_B predicted at 42 K. Whereas the second one, which is due to the previous first-order spin reorientation phase transition, takes place at $T_{SR} = 15$ K. The easy axis of magnetization defined by the resultant iron sublattice magnetization vector \mathbf{M}_{Fe} , which remains along the $\langle 111 \rangle$ direction above T_{SR} , changes spontaneously below T_{SR} and becomes aligned along the low symmetry angular $\langle u u w \rangle$ phase. The results are analyzed taking into account those reported earlier, such as the negative magnetodielectric property for $H_{ex} < 10$ kOe and the Schottky effect which are related to the anomalies observed respectively in the temperature dependences of the dielectric constant at T_{SR} and the excess specific heat near T_B .

1. Introduction

The rare earth iron garnets with general formula RE₃Fe₅O₁₂ or REIGs (where RE is a trivalent rare earth ion or the yttrium) have been extensively studied over the last four decades and lot of theoretical and experimental works on bulk properties have been reported in the renowned review articles [1–4 and references therein]. The REIGs which were first synthesized by Bertaut and Forrat [5] were found to have a cubic crystallographic structure containing eight molecules per unit cell with lattice parameters of about 12 Å and described by the space group Ia $\bar{3}$ d – (O_h¹⁰) No. 230. The first magnetization measurements of different REIGs reported for polycrystalline materials by Pauthenet in his famous thesis [6] have well illustrated the Néel theory of ferrimagnetism [7]. They were followed some years later by similar experiments carried out by Belov et al. [8] on polycrystalline specimens and on ultrapure single crystals by Geller et al. [9] and Harrison et al. [10].

In the point of view of applications, the REIGs exhibit a strong potential in various fields of science and technology. Their extraordinary magnetic and optical properties make them attractive materials for a wide range of applications ranging from optical communications, in the

field of magnetic storage, magnetic recording, magnetic field sensor and magneto-optical devices based on photonic and magneto-photonic crystals [11–13] to magnetic refrigeration process due to the magnetocaloric effect [14].

The magnetodielectric (MD) effect is defined as a change in the dielectric permittivity by an applied external magnetic field. This MD effect itself is very attractive for practical applications and was observed in some materials due to magnetoelectric (ME) coupling which consists in inducing the electric polarization in an applied external magnetic field, or vice versa, inducing the magnetization in an applied electric field. REIGs, as nontraditional materials towards magnetoelectricity, have been beyond the mainstream of the intensive research. However, an interest in REIGs was renewed after the recent discovery of the ME and MD effects in TbIG and DyIG at low temperatures and in surprisingly low external magnetic fields, $H_{ex} \leq 10$ kOe [15–18]. These ferrimagnets have attracted significant attention at this juncture with regard to their enhanced bulk properties. From the recent works related to the magnetic and thermodynamic properties of TbIG single crystals [19,20], it appears in this regard, that the accurate measurements of magnetization and specific heat have contributed greatly to our better

* Corresponding author.

E-mail addresses: mlahoubi@hotmail.fr, mlahoubi@gmail.com (M. Lahoubi).

understanding of the mechanisms behind these MD and ME effects knowing that the origin of such effects in the REIG crystals still remains a puzzle [15]. The case of the Dy^{3+} ion is particularly appealing if we consider the anomalous temperature dependence of the static value of the dielectric constant, $\epsilon(T)$ reported by Song et al. [16]. In fact, a peak-like anomaly was observed at a transition temperature of about 17 K on the temperature dependence of $\epsilon(T)$ at zero H_{ex} with AC electric field, E applied on a single crystal along the $\langle 110 \rangle$ direction. A second feature was also reported with the measurement of the corresponding negative MD effect, $[\Delta\epsilon/\epsilon](T)$ of about 1% for $H_{ex} = 10$ kOe and applied along the $\langle 111 \rangle$ direction. Similar results were found in the measurements of $\epsilon(T)$ with E applied along the $\langle 100 \rangle$ direction with a peak anomaly at 16 K and a negative MD effect for $H_{ex} < 10$ kOe and applied along the $\langle 011 \rangle$ direction [17,18]. The cusplike anomaly revealed at 17 K [16] in the temperature dependence of the magnetic susceptibility, $\chi(T)$ defined as M/H_{ex} measured along the direction $\langle 111 \rangle$ for zero field cooling and $H_{ex} = 1$ kOe field cooling, was interpreted as the results of the long-range noncollinear magnetic ordering of the Dy^{3+} moments which form the so called ‘double-umbrella’ structure revisited previously by one of us [21 and refs. therein]. Whereas, the sharp minimum occurred at 16 K in the temperature derivative of magnetic susceptibility, $d\chi_{Hex}(T)/dT$ with $\chi_{Hex}(T) = M(T)/H_{ex}$ and $H_{ex} = 1$ kOe applied along the $\langle 011 \rangle$ direction, was received a different interpretation from Rogers et al. [17] and Kang et al. [18] who considered that significant ferromagnetic interactions between the Dy^{3+} ions should appear below 16 K. It must be noted that this transition temperature at 16 or 17 K in both $\epsilon(T)$ and $\chi(T)$ coincides with the previous transition temperature, T_{SR} predicted theoretically and confirmed experimentally at 12–16 K [22–26]. It was found that a spontaneous first-order spin reorientation (SR) phase transition occurs from the high-symmetry $\langle 111 \rangle$ phase at high temperature to the low symmetry angular $\langle u u w \rangle$ phase below T_{SR} . Measurements carried out on single crystal and polycrystalline samples belonging to the substituted dysprosium-yttrium iron garnet $Dy_xY_{3-x}IG$ system showed that the transition temperature was found almost independent of the Dy concentration, x with a value equal to 13.5 ± 1.5 K [27]. The different interpretations of the observed MD effects were based on the field induced change from canted to a coaxial spin structure as well as the magnetic domain rotation [16] or on the magnetic reordering of the Dy^{3+} ions only [17,18] without taking into account the change of the net iron sublattice magnetization vector M_{Fe} during the SR phase transition. Therefore, in order to precise the role of the SR phase transition $\langle 111 \rangle \leftrightarrow \langle u u w \rangle$ in the MD effect observed at T_{SR} , we decided to revisit some magnetic and magneto-optical properties of DyIG at low temperatures.

In addition, the study of the connection of the far-infrared spectra of the magnetic exchange resonances and optical phonons to magnetic and dielectric properties of DyIG [17,18] has also revealed an anomalous temperature dependence of the frequency of the ligand-field and crystal-field excitations for $T < 45$ K. This concerns particularly, the region of the ‘low-temperature point’, T_B predicted by Belov [28] and estimated at 42 K from the maxima observed in the temperature dependences of the paraprocess of the forced magnetostriction, $[d\lambda_p/dH_{ex}](T)$ and the paraprocess of magnetic susceptibility, $\chi_p(T)$ [29]. This T_B point, named firstly as the ‘locking-temperature’, was evaluated at a higher value (80 K) from the temperature dependence of the inverse of magnetic susceptibility, $\chi^{-1}(T)$ deduced by isothermal magnetization [6]. Whereas a peak was found at 50 K in the excess of specific heat, $C_p^{ex}(T)$ deduced on the basis of experimental data $C_p(DyIG)$ obtained on polycrystalline sample [30]. Such anomalies can be interpreted partially on the basis of the theoretical and experimental works of Belov on ferrimagnets as REIGs possessing a ‘weak sublattice’ of the most heavy RE^{3+} ions [28]. Without making any microscopic hypothesis, this author has attributed such anomalies to the occurrence of a ‘sharp change of the long-range magnetic order in the ‘weak sublattice’ of the RE^{3+} ions in the crystallographic site {24c}. The

interactions energy of the RE^{3+} ions with the effective exchange field is comparable with the thermal energy and the calculations based of the molecular field approximation yield the following relation:

$$T_B = \frac{\mu_B g_S S (H_{exch})_{eff}}{k_B}, \quad (1)$$

where g_S is the Landé-g factor of the spin S of the RE^{3+} ions and $(H_{exch})_{eff}$, the effective exchange field induced by the ‘strong sublattice’, mainly the Fe^{3+} ions in the (24d) sublattice or by the unidirectional exchange anisotropy of the J_{cd} interactions”. Then, another major unresolved question that we may have to pay specific attention is how one can ascertain the anomalous features due to the T_B point only knowing that the Schottky effect causes anomaly in the same temperature region. As it was reported previously in the C_p studies of TbIG and DyIG [30], this Schottky effect seems contributed in part to C_p^{ex} due to Tb^{3+} ions deduced from $C_p(TbIG)$ [19,20] and would be expected to produce a superimposed Schottky contribution in the anomaly revealed in the experimental $C_p(DyIG)/C_p(YIG)$ ratio [31].

2. Experimental details

The flux grown crystals are prepared by the standard $PbO/PbF_2/B_2O_3$ method as already described elsewhere [19,20,31]. The first set of DyIG specimens is composed on two spherical samples, #1 and #2 which will be used for magnetization and specific heat measurements. Their respective diameters are about 4.5 and 3 mm while their weights are equal to 376.82 and 203.08 mg. For magneto-optical experiments, polished plates 300–800 μm thick cut in the $\langle 111 \rangle$ plane (sample #3) are used. The lattice constant, a_c of the cubic cell described by the space group $Ia\bar{3}d - (O_h^{10})$ No. 230 agrees at room temperature with the value of 1.2403(4) nm found previously on powder samples [21,32].

Specific heat, $C_p(T)$ measurements have been carried in the 1.3–300 K temperature range at $H_{ex} = 0$ and the results are overall reported in J/mol K with one mole being equal to 2DyIG formula units. Two experimental setups based on two main measurement techniques at $H_{ex} = 0$ were used and described in details elsewhere [31]. The measuring principle of the first one is based on heating of the sample by an alternating current (AC calorimetry method); the differential calorimeter with continuous heating based on the ‘adiabatic calorimetry’ method is employed for the second one. The two experimental processes, including the $C_p(T)$ measurements and the various corrections, were monitored by computer. The two sets of experimental values match each other within an accuracy better than 2%.

The measurements of the isothermal magnetization, $M(H)$ as a function of the internal magnetic field, H (the external magnetic field H_{ex} minus the demagnetizing field, H_D calculated with the demagnetizing factor of a sphere) have been obtained using two conventional magnetometers. The DC field H_{ex} was produced by two different superconducting magnets up to 70 and 160 kOe. Some measurements were done using the 150 kOe Bitter magnet equipments which have been employed in latter studies of TbIG single crystals [20,33]. The collected $M(H)$ curves are overall reported in $\mu_B/2DyIG$. Two types of measurements were made between 1.44 K and 300 K using the extraction method: firstly, the spherical sample was allowed to rotate freely on itself and secondly, H_{ex} was applied along the $\langle 111 \rangle$ crystallographic direction for which the orientation was checked using the X-ray Laue technique with an accuracy being within less than one degree. The value of the magnetic compensation temperature, T_{comp} for which the total spontaneous magnetization of the ferrite $M_S(T_{comp})$ vanishes was found equal to 218.5 K for both samples #1 and #2 [31], in agreement with that reported in previous single crystal magnetization measurements [34]. Rotation magnetization measurements in the $\langle 110 \rangle$ plane have also been made at $T = 4.2$ K and under a limited external magnetic field $H_{ex} = 35$ kOe. The sample was encapsulated in special sample holders, filled with a methacrylate resin in order to keep it well fixed to support the huge torque that will be developed when

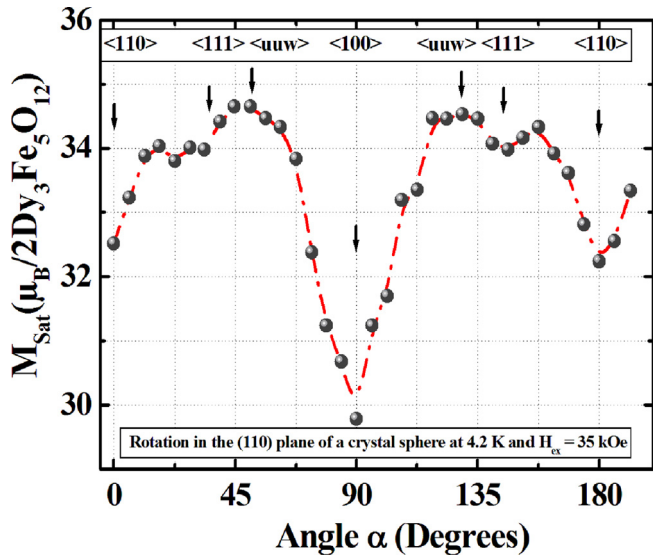


Fig. 1. Saturation magnetization $M_{\text{sat}}(\alpha)$ with α in the (1 1 0) plane at 4.2 K and $H_{\text{ex}} = 35$ kOe.

applying H_{ex} . The sample was mounted in such a way that, by rotation around the $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ direction, any direction lying in the (1 1 0) plane perpendicular to the axis of rotation could be brought parallel to H_{ex} and held there.

The magneto-optical (MO) measurements which are based by magnetic linear birefringence or Cotton Mouton (CM) effect, $\Phi^{\text{CM}}(H_{\text{ex}})$ are obtained between 4.2 K and 300 K. A wavelength of 1.15 μm was used with a wave vector \mathbf{q} parallel to the $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ direction and the angle between the incident light polarization and H_{ex} being equal to 45 degrees. The external magnetic field H_{ex} up to 25 kOe is applied along the $\langle 1 1 1 \rangle$ axis of a single crystal film sample. The value of T_{comp} for which the spontaneous CM effect, $\Phi_{\text{S}}^{\text{CM}}(T_{\text{comp}})$ falls to zero was found in good agreement with that found from magnetization measurements.

3. Results and discussion

3.1. Magnetization

Shown in Fig. 1, is the forced rotation magnetization measured at 4.2 K and at $H_{\text{ex}} = 35$ kOe. At this temperature, this limited value for H_{ex} is not high enough to make the sample single domain and can no longer achieve its saturation of magnetization. Here, one can observe that $M_{\text{sat}}(\alpha)$ presents two flat maxima when α takes a value corresponding of an easy axis of magnetization (EAM) located between the $\langle 1 1 1 \rangle$ and $\langle 1 0 0 \rangle$ axes. The magnetization is rotated from $\langle 1 1 1 \rangle$ towards $\langle 1 0 0 \rangle$ in (1 1 0)-type planes and the positions $M_{\text{sat}}(\alpha)$ at $34.65 \pm 0.05 \mu_{\text{B}} \text{mol}^{-1}$ clearly demonstrate that the angular $\langle uuv \rangle$ directions are the EAMs in this low symmetry phase whereas the $\langle 1 1 1 \rangle$ directions are intermediate axes with $M_{\text{sat}}(\alpha) = 34.05 \mu_{\text{B}} \text{mol}^{-1}$. Then, the $\langle 1 1 0 \rangle$ and $\langle 1 0 0 \rangle$ directions are considered as the hard (or difficult) axes of magnetization according to the occurrence of very sharp minima. These results, which confirms the very large anisotropy of DyIG, appear in good agreement with those reported previously [21–27] and more recently in our magnetization and Faraday rotation results [31].

The $M(H)$ curves, obtained with H up to 70 kOe and applied along $\langle 1 1 1 \rangle$ at four temperatures below T_{SR} (1.44, 4.99, 10, and 15 K), are reported in Figs. 2a–2d, respectively. They are plotted with those measured when the sample is allowed to rotate freely and labeled as ‘free sphere’. A comparative analysis of the curves reveals two distinct magnetic behaviors. When H is maintained aligned along $\langle 1 1 1 \rangle$, there is two parts in the $M(H)$ curves separated by a moderate critical field

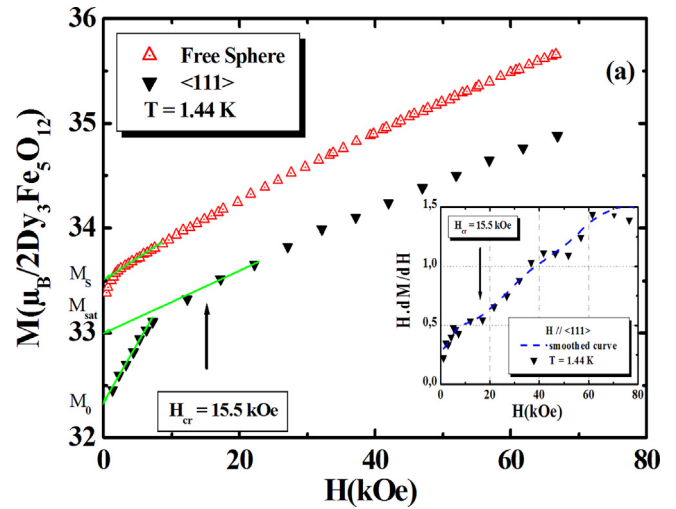


Fig. 2a. $M(H)$ vs H up to 70 kOe at 1.44 K for the case of the free sphere and $H // \langle 1 1 1 \rangle$. The definitions of M_{S} , M_{sat} and M_0 are indicated and the critical field H_{cr} is shown in the inset.

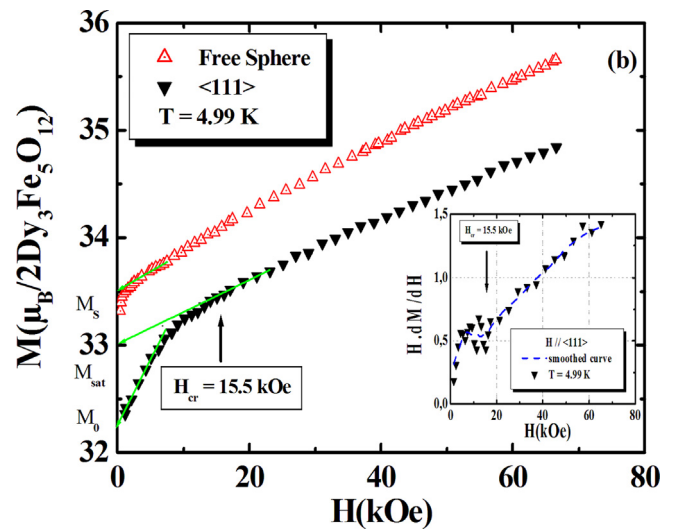


Fig. 2b. $M(H)$ vs H up to 70 kOe at 4.99 K for the case of the free sphere and $H // \langle 1 1 1 \rangle$.

H_{cr} which is well seen on the $H.dM(H)/dH$ versus H curves displayed in the insets of Figs. 2a–2d. By extrapolating down to zero H of each part of $M(H)$ curves, the true spontaneous magnetization M_{S} can be determined at each temperature: the initial spontaneous magnetization which is identified with the unsaturated magnetization M_0 for $H < H_{\text{cr}}$ whereas the forced one can be associated with the saturation magnetization M_{sat} for $H > H_{\text{cr}}$. Field induced phase transitions (FIPTs) [35] occur at H_{cr} from the ‘canted phase’ which is issued from the spontaneous ‘angular phase’, where the EAM labeled by \mathbf{M}_{Fe} lies spontaneously on a low symmetry $\langle uuv \rangle$ direction toward the ‘coaxial phase’ around the high symmetry $\langle 1 1 1 \rangle$ direction which is restored as the preferred orientation of the EAM. In the case of the free sample, when the strength of H increases, we observe a high increase in the $M(H)$ curves which are always greater than those when H is along $\langle 1 1 1 \rangle$, without the occurrence of any transition even at 10 K. At the contrary, at 15 K, i.e., close T_{SR} , a small change occurs in the slope at a transition field, H_t of about 10 kOe. This value takes place well in the transition line of the magnetic phase diagram of the free sample between the canted and the $\langle 1 1 1 \rangle$ coaxial phases, as it was reported previously in fields up to 130 kOe in the T_{SR} –38 K temperature range [26]. Shown in Fig. 3, are the temperature dependences of the calculated quantities,

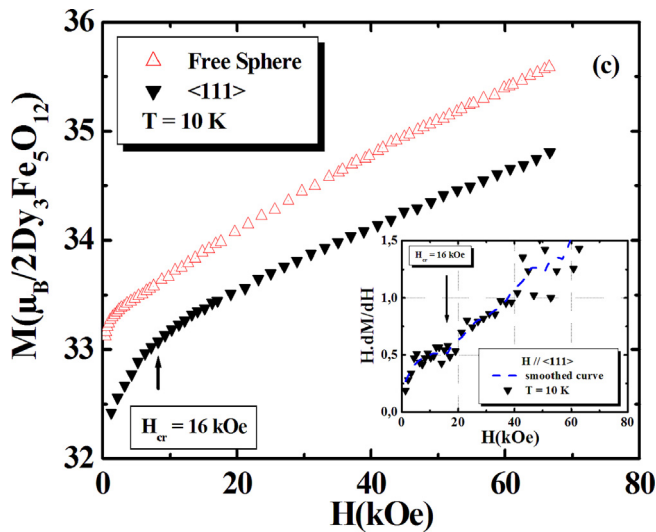


Fig. 2c. $M(H)$ vs H up to 70 kOe at 10 K for the case of the free sphere and $H // \langle 111 \rangle$.

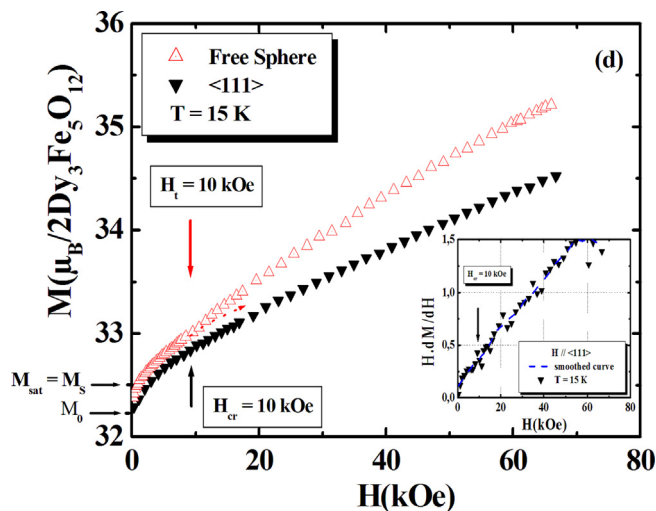


Fig. 2d. $M(H)$ vs H up to 70 kOe at 15 K for the case of the free sphere where a small anomaly is slightly visible in the slope at a field transition, $H_t = 10$ kOe and for $H // \langle 111 \rangle$.

$M_S\langle \text{Free sphere} \rangle - M_{\text{sat}}\langle 111 \rangle$ and $M_S\langle \text{Free sphere} \rangle - M_0\langle 111 \rangle$. We can show a rather sharp jump near T_{SR} as predicted and observed previously in the 13.5–16 K temperature range [22–27,31].

The $M(H)$ curves measured in higher magnetic fields are displayed in Fig. 4a between 4.2 K and 216.5 K for the case of the free sphere and in Figs. 4b and 4c for $H // \langle 111 \rangle$ in the whole temperature range. They show a nonlinear magnetic behavior, particularly in the region of the T_B point due to the strong low-temperature paraprocess. The field dependence of such curves $M(H)$ in which no measurable hysteresis is observed, can be analyzed in a first approximation using the following expansion:

$$M(H) = M_S + \chi_p \cdot H + b \cdot H^2, \quad (2)$$

where, M_S is identified as the spontaneous magnetization and $\chi_p = \partial M / \partial H$ with the paraprocess magnetic susceptibility obtained by extrapolation at $H = 0$. The second order parameter, b is able to take into account the significant curvature of the curves. In the case of the free sphere, the phases are no more only canted but mixed (coaxial and canted) in the $T_{\text{SR}}-40$ K temperature range with the appearance of a critical field, H_C as it can be expected to occur at 27.5 K in Fig. 4a. The

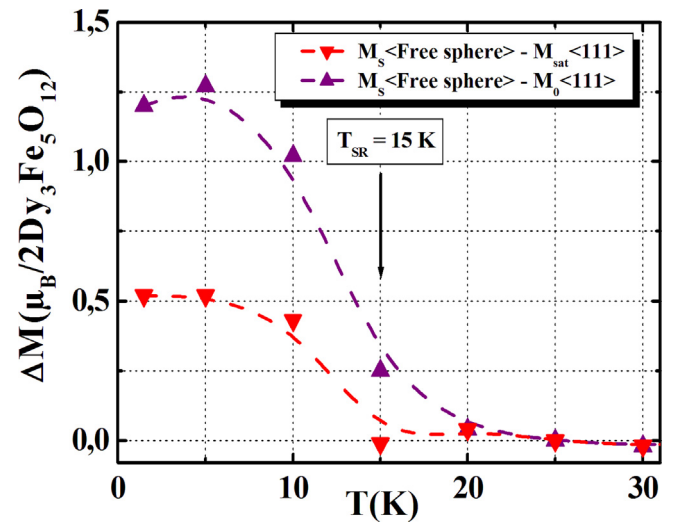


Fig. 3. Temperature dependences of the two differences $M_S\langle \text{Free sphere} \rangle - M_{\text{sat}}\langle 111 \rangle$ and $M_S\langle \text{Free sphere} \rangle - M_0\langle 111 \rangle$ in the range 1.44–35 K.

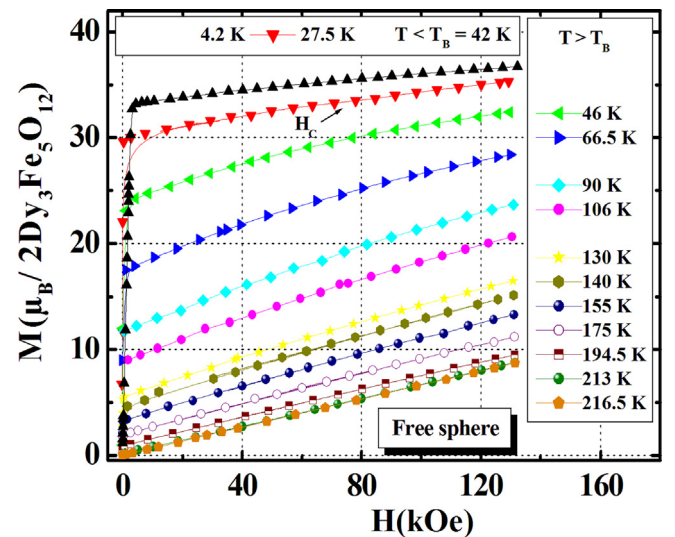


Fig. 4a. $M(H)$ vs H up to 150 kOe for the case of the free sphere in the range 4.2–216.5 K.

temperature dependences of M_S and its derivative, dM_S/dT are displayed in Figs. 5a and 5b for the case of the free sphere and for $H // \langle 111 \rangle$, respectively. These measurements show that dM_S/dT decreases with increasing temperature from liquid helium temperatures and presents close $T_{\text{SR}} = 15$ K a small discontinuity (Fig. 5a) or a small splitting (Fig. 5b). Above T_{SR} , dM_S/dT reaches a pronounced minimum in the region of the T_B point and then increases again with increasing temperature up the region of $T_{\text{comp}} \pm 20$ K where the well-known anomalies due to the FIPTs [35] between the associated collinear and the canted phases are observed, in agreement with that reported previously in high DC magnetic fields [34]. Whereas a broad maximum appears around T_B in the temperature dependence of the curves of the absolute value of the second order parameter $10^{+10}|b|(T)$ related to $b \cdot H^2$ term of Eq. (2) for the case of the free sphere as well as for $H // \langle 111 \rangle$, as it can be seen in Figs. 6a and 6b respectively. Another manifestation of the T_B point can be obtained from the temperature dependence of the paraprocess magnetic susceptibility $10^{+4}\chi_p(T)$ (Figs. 6a and 6b) where a flat maximum appears in the 65–75 K temperature range. The initial magnetic susceptibility $10^{+4}\chi_0(T)$ data deduced previously from the $M(H)$ measurements performed on single crystal film at H_{ex} up to 26 kOe and applied along $\langle 111 \rangle$ [36] are also

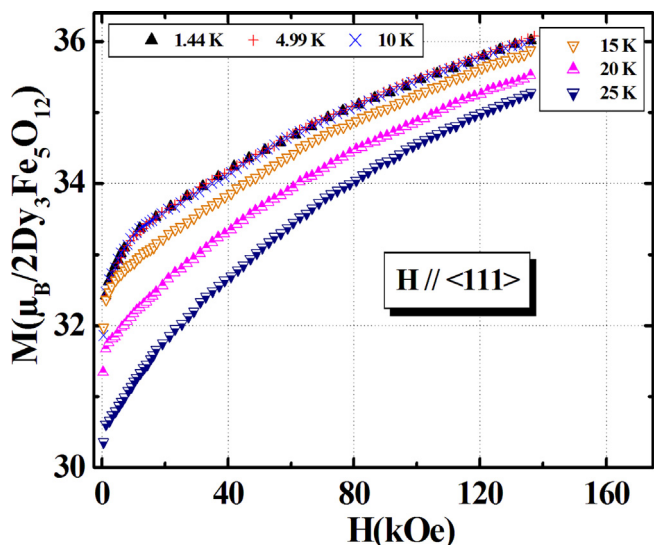


Fig. 4b. $M(H)$ vs H up to 150 kOe and applied along the $\langle 111 \rangle$ axis in the range 1.44–25 K.

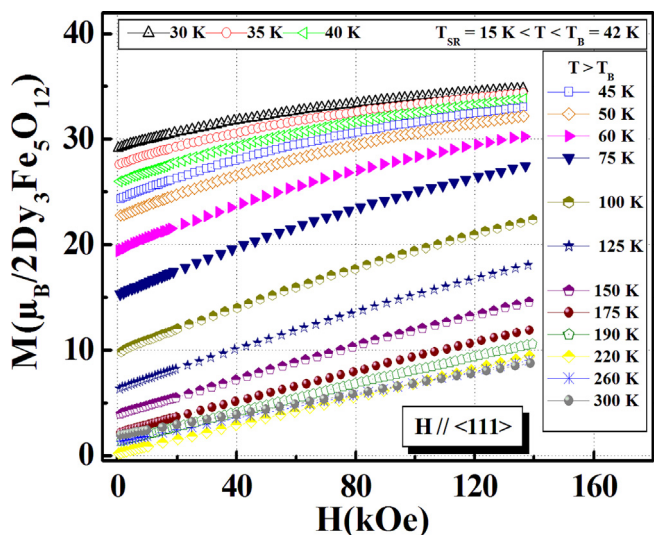


Fig. 4c. $M(H)$ vs H up to 150 kOe and applied along the $\langle 111 \rangle$ axis in the range 30–300 K.

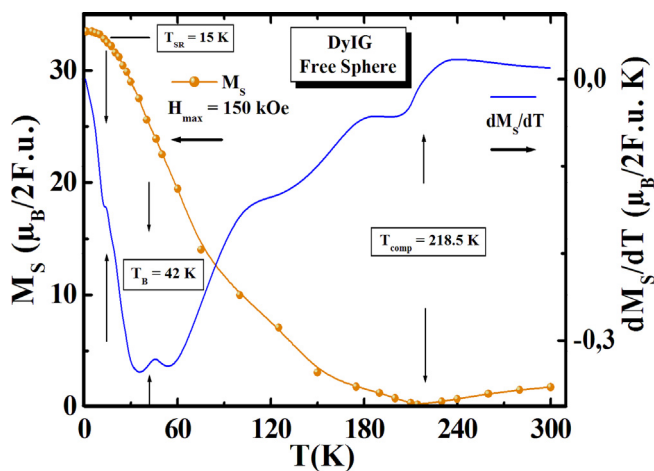


Fig. 5a. $M_S(T)$ and its derivative $dM_S(T)/dT$ vs T for the free sphere in the range 1.44–300 K.

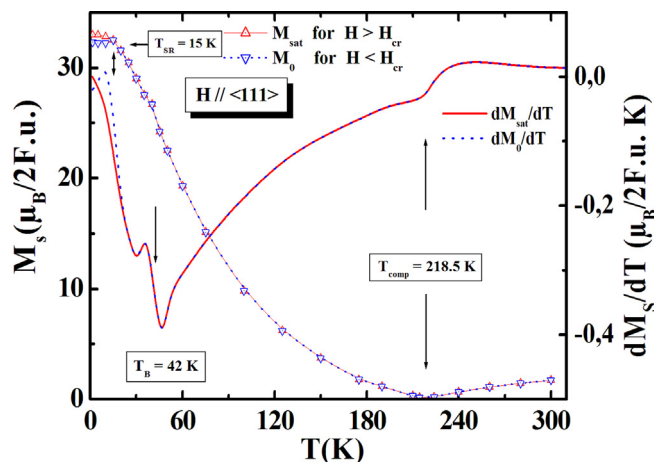


Fig. 5b. $M_S(T)$ and its derivative $dM_S(T)/dT$ vs T for $H // \langle 111 \rangle$ in the range 1.44–300 K.

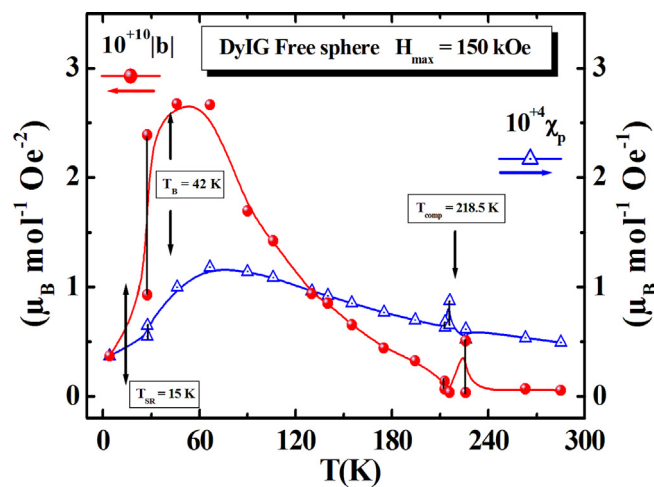


Fig. 6a. Plots of $10^{+4}\chi_p(T)$ and $10^{+10}|b|(T)$ vs T for the free sphere in the range 1.44–300 K.

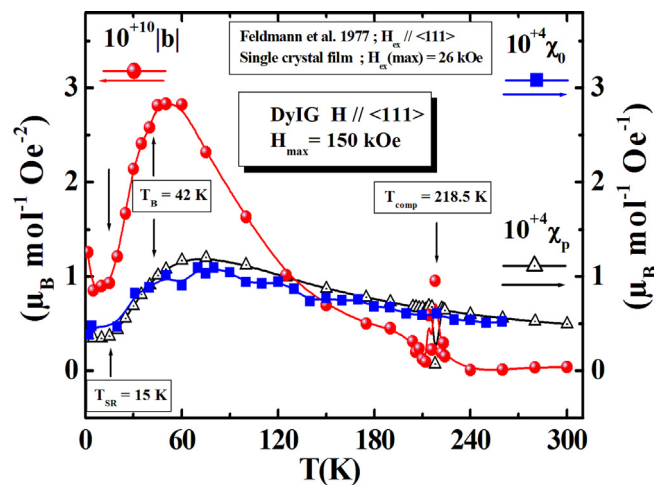


Fig. 6b. Plots of $10^{+4}\chi_p(T)$ and $10^{+10}|b|(T)$ vs T for $H // \langle 111 \rangle$ in the range 1.44–300 K.

reported in Fig. 6b for comparison. One can observe here that the $10^{+4}\chi_0(T)$ curve shows a rather fluctuant profile in the 35–200 K temperature range and exhibits a similar temperature-dependent behavior. Moreover, the broad maximum slightly off center at about 70 K,

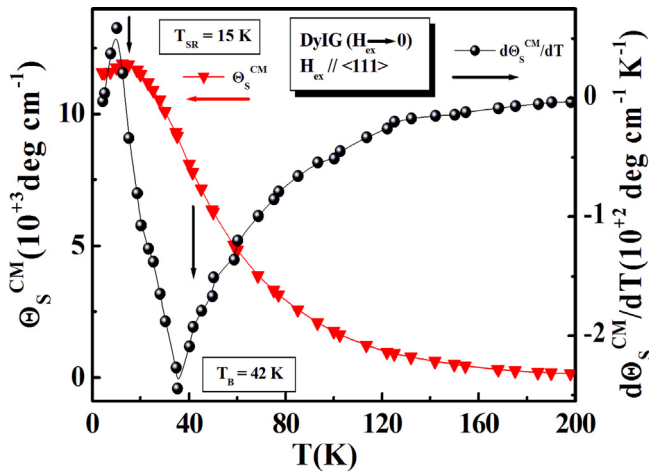


Fig. 7. Spontaneous CM effect $\Theta_S^{CM}(T)$ and its derivative $d\Theta_S^{CM}(T)/dT$ vs T for $H_{ex} // \langle 111 \rangle$.

seems more or less in agreement with that occurred in the $10^{-4}\chi_p(T)$ curve. We complete our discussion by the comparison with the differential susceptibility, $\chi_{ds}(T)$ which was reported more recently on DyIG nanoparticle samples in fields up to 50 kOe [37] (data not reported in Figs. 6a and 6b). The $\chi_{ds}(T)$ data, which are significantly higher by comparison with those found in our paraprocess susceptibility results, provide a similar temperature-dependent behavior in the whole temperature range and reach a maximum at a value below about 50 K.

3.2. Magnetic linear birefringence

Shown in Figs. 7 and 8, are the temperature dependences of the linear magnetic birefringence (MLB) results. The spontaneous CM effect, Θ_S^{CM} which is defined as the MLB associated with the spontaneous ferrite magnetization and its derivative $d\Theta_S^{CM}/dT$ are reported in Fig. 7. The Θ_S^{CM} data, which have been deduced from the $\Theta^{CM}(H_{ex})$ curves (not shown due to the limited length of the paper) by extrapolation to zero $H_{ex} // \langle 111 \rangle$, are in agreement with those reported previously in the first MLB studies [38,39]. We observe in the derivative $d\Theta_S^{CM}/dT$ curve an abrupt peak at a lower value (35 K) for the T_B point. Then, $d\Theta_S^{CM}/dT$ increases with decreasing temperature and reaches a sharp peak in the vicinity of T_{SR} . The collected $\Theta^{CM}(H_{ex})$ curves are analyzed according to a similar development of Eq. (2):

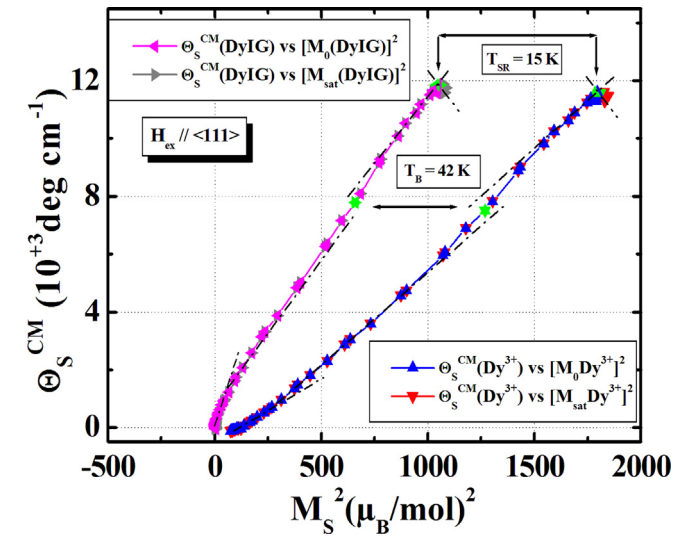


Fig. 9. Variations of $\Theta_S^{CM}(\text{DyIG})$ vs $[M_S(\text{DyIG})]^2$, i.e., $\{[M_0(\text{DyIG})]^2$ and $[M_{\text{sat}}(\text{DyIG})]^2\}$ and $\Theta_S^{CM}(\text{Dy}^{3+})$ vs $[M_S(\text{Dy}^{3+})]^2$, i.e., $\{[M_0(\text{Dy}^{3+})]^2$ and $[M_{\text{sat}}(\text{Dy}^{3+})]^2\}$.

$$\Theta^{CM}(H_{ex}) = \Theta_S^{CM} + (d\Theta^{CM}/dH_{ex}) \cdot H_{ex} + b \cdot H_{ex}^2 \quad (3)$$

The temperature dependences of the CM susceptibility, $d\Theta^{CM}/dH_{ex}$ and the absolute value of the second order parameter, $|b|$ due to the low temperature paraprocess are displayed in Fig. 8. Below 150 K, the CM data place the paraprocess maximum at 34.5 K. This much lower value of the T_B point can be explained as follows: when the temperature decreases, the T_B anomaly seems disturbed when the temperature decreases and approaches T_{SR} where both curves exhibit an inflexion point followed by a significant sharp peak. To get more evidence of this anomalous behavior of the Dy^{3+} sublattice at low temperatures, a parallel evolution of the CM effect with square of the spontaneous magnetization $M_S(\text{Dy}^{3+})$ is calculated. We have reported on Fig. 9 two curves: the first one characterizes the variation of $\Theta_S^{CM}(\text{DyIG})$ as a function of the square of $M_S(\text{DyIG})$, i.e., $\{[M_0(\text{DyIG})]^2$ and $[M_{\text{sat}}(\text{DyIG})]^2\}$, whereas the second one is related to the variation of $\Theta_S^{CM}(\text{Dy}^{3+})$ for the Dy^{3+} ions only as a function of the square of $M_S(\text{Dy}^{3+})$, i.e., $\{[M_0(\text{Dy}^{3+})]^2$ and $[M_{\text{sat}}(\text{Dy}^{3+})]^2\}$. We assume that the CM contribution of the Fe^{3+} sublattices to be independent of the Dy^{3+} ions and given by the CM results taken on YIG [38,39]. The latter case is obtained using the appropriate difference $\Theta_S^{CM}(\text{DyIG}) - \Theta_S^{CM}(\text{YIG})$ for which the $\Theta_S^{CM}(\text{YIG})$ values are taken from the literature data [40]. We observe in the 60–300 K temperature range that each curve is formed by intersection of two linear portions. The change in slope occurs near 125 K, i.e., a characteristic temperature where the Dy^{3+} moments ceases to be collinear, and as the temperature is lowered, the magnetic structure turns into a noncollinear one (double umbrella-type) [21]. Between 60 K and $T_{SR} = 15$ K where the corresponding anomaly appears, a second change in slope occurs via an inflexion point in the vicinity of $T_B = 42$ K, after a third linear portion in the T_{SR} –30 K range. It is easy to see that these three linear portions verify the quadratic evolution of $\Theta_S^{CM}(\text{Dy}^{3+})$ with the Dy^{3+} sublattice magnetization. As discussed by many authors, the CM effect must be correlated to the spontaneous magnetostriction. Similarly, the observed DC field evolution of the CM results can be associated partially to the corresponding forced magnetostriction which induces through the strong magnetostriction [32] the distortion of the crystallographic structure from cubic to rhombohedral and finally to monoclinic below T_{SR} , as it was reported in previous work [25].

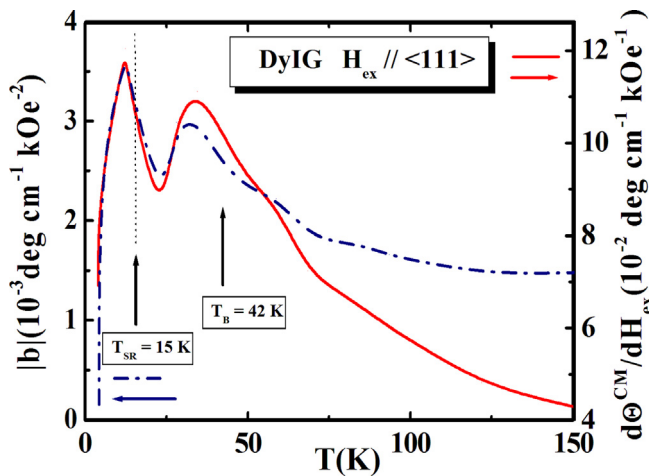


Fig. 8. Temperature dependences of the CM susceptibility $d\Theta^{CM}(H_{ex})/dH_{ex}$ and the absolute value of the parameter $|b|(T)$ related to the $b \cdot H_{ex}^2$ term of Eq. (3) for $H_{ex} // \langle 111 \rangle$.

3.3. Specific heat analysis

The C_p data presented here are based on those measured recently for which preliminary results were reported only [31]. The expected anomalies were revealed in the temperature dependence of the experimental $C_p(\text{DyIG})/C_p(\text{YIG})$ ratio, where the previous C_p data of YIG single crystal sample measured from 5.3 K to 208.6 K [41] have been chosen as the baseline in the phenomenological analysis of the excess magnetic contribution C_p^{ex} to C_p . Thus, C_p^{ex} can be written simply as follows [19,20,30]:

$$C_p^{\text{ex}} = \Delta C_p \approx C_p(\text{DyIG}) - C_p(\text{YIG}) = C_p^{\text{Dy}} + C_p^{\text{sch}}, \quad (4)$$

where C_p^{Dy} , is associated to the contribution of the spontaneous Dy^{3+} -sublattice magnetization whereas C_p^{sch} , characterizes the magnetic non-cooperative electronic Schottky contribution caused by redistribution of the 4f-electrons of the Dy^{3+} ions over excited levels during the increasing of temperature. It must be noted that in $C_p(\text{YIG})$ neither low-temperature point T_B nor Schottky effect are expected due to the fact that the ground state of the diamagnetic ion Y^{3+} is in a S-state. At the contrary, due to the spin-orbit coupling and the crystal-field interactions which are added to the exchange interactions, the magnetic Dy^{3+} ion has a non-zero orbital angular momentum L in addition to its large spin S and other concomitant anisotropy effects having a magnetic non-cooperative origin may occur.

The following features can be observed in the temperature dependences of C_p^{ex} and its smoothed curve plotted in Fig. 10. A large excess is observed below 130 K, the characteristic temperature of the opening of the double umbrella magnetic structure of the Dy^{3+} moments [21] with the occurrence of a flat maximum equal to 83 J/K mol at about 51.5 K, i.e., in the region of the T_B point. With decreasing temperature, the first-order nature of the SR phase transition at zero H_{ex} is well observed by a sudden increase which leads to a peaklike anomaly at $T_{\text{SR}} = 15 \pm 1$ K, in agreement with that observed in the curve of $C_p(\text{DyIG})/C_p(\text{YIG})$ ratio [31]. When the temperature increases above T_B , C_p^{ex} can be dominated by the Schottky effect which is manifested approximately with the $1/T^2$ tendency whereas above 130 K, C_p^{ex} exhibits a plateaulike behavior knowing that the Dy^{3+} moments start to be collinear [21]. After subtracting the $C_p(\text{LuIG})$ data of LuIG polycrystalline sample [30], which is considered as the best isostructural baseline, the C_p^{ex} curve determined from the $C_p(\text{DyIG})$ data

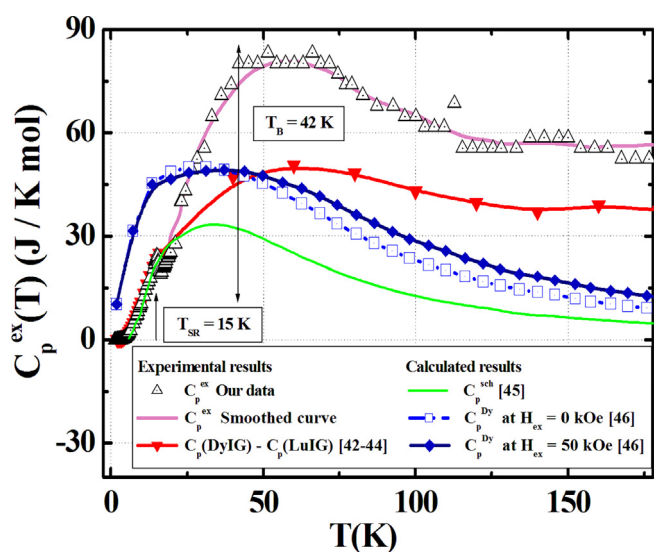


Fig. 10. Temperature dependence of the excess specific heat C_p^{ex} representing the smoothed curve fitted to the experimental data. The results are compared with $C_p^{\text{ex}} = C_p(\text{DyIG}) - C_p(\text{LuIG})$ deduced using previous C_p data obtained on powder samples [42–44] and with the calculated Schottky C_p^{sch} [45] and magnetic C_p^{Dy} at $H_{\text{ex}} = 0$ and 50 kOe [46] contributions.

measured on powder samples [42–44] is plotted in the same Fig. 10 for comparison. A maximum of order of about 53 J/K mol is observed at 60 K, a higher value than that (50 K) reported before [30,44]. The difference in magnitude and temperature of the maximum of C_p^{ex} deduced with the $C_p(\text{YIG})$ data is due probably from the difference between atomic mass of Y and Lu elements for which it has been estimated that Debye temperature for YIG, $\theta_D(\text{YIG})$ should be 15% larger than $\theta_D(\text{LuIG})$. In addition, the anomalies due to both low-temperature point T_B and Schottky effect are overlapped and appear as a type of continuum over the entire C_p^{ex} curves and the anomaly due only to the T_B point is in fact obscured. Therefore, the main difficulty is to find ways for separating the concomitant excesses C_p^{Dy} and C_p^{sch} from each other but no reliable way for separating them was found yet in my knowledge. We report in the same Fig. 10 the curve of the electronic Schottky contribution C_p^{sch} calculated by Moretti and Ottonello [45]. These authors were used the magnetic splitting energies ($\bar{E}_1 = 28.764 \text{ cm}^{-1}$ and $\bar{E}_2 = 72.396 \text{ cm}^{-1}$) in the calculation of C_p^{sch} where a broad maximum was found to reach approximately 33.4 J/K mol at 33 K. They are different with those proposed by Harris and Meyer [42] on the basis of the fit of the experimental data obtained in the 1.9–16 K temperature range where the two inequivalent sites C_j and C'_j for the Dy^{3+} ions were taken into account in the energy level schemes. It was found for the energy and degeneracy of the first excited state, $\bar{E}_1 = 24.7 \text{ cm}^{-1}$ and $\bar{E}'_1 = 40.1 \text{ cm}^{-1}$ whereas for the average energy of several states, the values of $\bar{E}_2 = 60 \text{ cm}^{-1}$ and $\bar{E}'_2 = 65 \text{ cm}^{-1}$ were considered. Shown in the same Fig. 10, is the C_p^{Dy} curve associated with the contribution of the spontaneous Dy^{3+} -sublattice magnetization deduced from the appropriate difference $C_p^{\text{magn}}(\text{DyIG}) - C_p^{\text{magn}}(\text{YIG})$ for which the calculated values of $C_p^{\text{magn}}(\text{DyIG})$ and $C_p^{\text{magn}}(\text{YIG})$ at $H_{\text{ex}} = 0$ and 50 kOe were determined by Ranke et al. [46]. Whereas the anomaly at T_{SR} is not reproduced theoretically, a maximum of about 50 J/K mol appears at a lower value (35 K) of the T_B point for both values of H_{ex} . Lastly, one can note that such maximum was also observed in the temperature dependence of the magnetocaloric (MCE) effect ΔT for a change of H_{ex} from 0 to 16 kOe [46], in agreement with that predicted theoretically by Belov and Nikitin in their famous paper [47] about the distinguishing feature of the T_B point on the MCE effect in some REIGs.

4. Conclusion

We have reported new experimental investigations based on precise measurements carried out on DyIG single crystals at low temperatures. The results of magnetization and Cotton Mouton effect under an external magnetic field H_{ex} with specific heat data obtained at $H_{\text{ex}} = 0$ are reported. Anomalies are observed near $T_{\text{SR}} = 15$ K where the iron spin reorientation phase transition occurs and in the region of low-temperature point $T_B = 42$ K predicted by Belov. Whereas the first-order nature of the T_{SR} anomaly is confirmed, the maximum in the temperature dependence of the excess specific heat C_p^{ex} is explained partly by the T_B point effect. In fact, it could also be caused by the concomitant effect due to the Schottky anomaly which occurs in the same temperature region. Calculations of both magnetic and Schottky contributions based on complementary specific heat under magnetic fields are in progress in order to separate as far as possible these two contributions. For the best understanding of the relationship with the magnetodielectric property, neutron diffraction study will be able to ascertain the true noncollinear magnetic structure of the Dy^{3+} moments which is involved in the region below T_{SR} .

Acknowledgements

This work was supported in part by the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research and in part by a previous joint-cooperation project through the Algerian-French C.M.E.P program between Badji Mokhtar-Annaba University, Annaba, Algeria and Joseph

Fourier University-C.N.R.S., Grenoble, France. P. Lethuillier and J. Voiron, researchers at the Laboratoire Louis Néel, C.N.R.S. – re-organized as the Institut Néel – Grenoble, France, are acknowledged for their technical assistance. Special thanks are presented to Prof. W. Wang (Beijing University of Chemical Technology, School of Science, Beijing, China) for his fruitful collaboration.

References

- [1] L. Néel, R. Pauthenet, B. Dreyfus, The rare earth garnets, in: C.J. Gorter (Ed.), *Progress Low Temp. Phys.* 1964, pp. 344–383 Chapter VII.
- [2] A. Paoletti, Physics of magnetic garnets, in: A. Paoletti (Ed.), *Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi, Course LXX, Varenna on Lake Como, Villa Monastero, 27th June-9th July 1977*, 1978.
- [3] M.A. Gilleo, Ferromagnetic insulators: garnets, in: E.P. Wohlfarth (Ed.), *Handbook of Magnetic Materials*, North-Holland Publishing Company, 1980, pp. 1–53 Chapter 1.
- [4] M. Guillot, Magnetic properties of ferrites, in: K.H.J. Buschow, *Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment: Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics*, Series Editors: R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, vol. 3B, VCH Verlagsgesellschaft mbH/VCH Publishers Inc., Weinheim/New York, Part II, Chapter 8, 1994, pp. 4–96.
- [5] F. Bertaut, F. Forrat, *C.R. Acad. Sci. Paris* 242 (1956) 382.
- [6] R. Pauthenet, Thesis, University of Grenoble, France “Les propriétés magnétiques des ferrites d’yttrium et de terres rares de formule $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{M}_2\text{O}_3$ ”, No. 81, 1958, pp.1–38.
- [7] L. Néel, *Ann. Phys.* 3 (1948) 137.
- [8] K.P. Belov, E.V. Talalaeva, G.A. Yarkho, *Sov. Phys. JETP* 25 (6) (1967) 989.
- [9] S. Geller, J.P. Remeika, R.C. Sherwood, H.J. Williams, G.P. Espinosa, *Phys. Rev.* 137 (3A) (1965) 1034.
- [10] F.W. Harrison, J.F.A. Thompson, G.K. Lang, *J. Appl. Phys.* 36 (3) (1965) 1014.
- [11] H. Otmani, M. Bouchemat, T. Bouchemat, M. Lahoubi, W. Wang, S. Pu, *IEEE Trans. Magn.* 51 (11) (2015) 4004604.
- [12] H. Otmani, M. Bouchemat, T. Bouchemat, M. Lahoubi, S. Pu, R. Deghdak, *Photon. Nanostruct. Fundam. Appl.* 22 (2016) 24.
- [13] R. Deghdak, M. Bouchemat, M. Lahoubi, S. Pu, T. Bouchemat, H. Otmani, *J. Comput. Electron.* 16 (2) (2017) 392.
- [14] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *The magnetocaloric effect and its applications*, Institute of Physics, IOP, Series in condensed matter physics, Series Editors: J.M.D. Coey, D. R. Tilley, D.R. Vij, Bristol and Philadelphia, 2003, pp. 1–463.
- [15] N. Hur, S. Park, S. Guha, A. Borissov, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 042901.
- [16] K.M. Song, Y.A. Park, K.D. Lee, B.K. Yun, M.H. Jung, J. Cho, J.H. Jung, N. Hur, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 012404.
- [17] P.D. Rogers, Y.J. Choi, E.C. Standard, T.D. Kang, K.H. Ahn, A. Dubroka, P. Marsik, Ch. Wang, C. Bernhard, S. Park, S.-W. Cheong, M. Kotelyanskii, A.A. Sirenko, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 174407.
- [18] T.D. Kang, E.C. Standard, P.D. Rogers, K.H. Ahn, A.A. Sirenko, A. Dubroka, C. Park, Y.J. Choi, S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 144112.
- [19] M. Lahoubi, W. Wang, V. Varazashvili, *J. Phys.: Conf. Ser.* 827 (2017) 012014.
- [20] M. Lahoubi, *Physica B* 536 (2018) 96.
- [21] M. Lahoubi, W. Younsi, M.L. Soltani, B. Ouladdiaf, *J. Phys.: Conf. Ser.* 200 (2010) 082018.
- [22] G. Aubert, B. Michelutti, *J. Magn. Magn. Mater.* 31–34 (1983) 811.
- [23] M. Lahoubi, A. Kihal, G. Fillion, *Physica B* 284–288 (2000) 1503.
- [24] V.A. Borodin, V.D. Doroshev, T.N. Tarasenko, *Phys. Met. Metall.* 56 (1983) 7.
- [25] R.Z. Levitin, A.S. Markosyan, V.N. Orlov, *Sov. Phys. Solid State* 26 (1984) 841.
- [26] M. Lahoubi, W. Younsi, M.L. Soltani, J. Voiron, D. Schmitt, *J. Phys.: Conf. Ser.* 150 (2009) 042108.
- [27] G.A. Babushkin, V.A. Borodin, V.D. Doroshev, R.Z. Levitin, V.N. Orlov, A.I. Popov, T.N. Tarasenko, *Sov. Phys. JETP* 60 (1984) 564.
- [28] K.P. Belov, *Phys. Usp.* 39 (1996) 623.
- [29] K.P. Belov, V.I. Sokolov, *Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser.* 30 (1966) 1120.
- [30] V.S. Varazashvili, M.S. Tsarakhov, T.B. Mirianashvili, *Russ. J. Inorg. Chem.* 42 (1997) 597.
- [31] A. Boutaba, M. Lahoubi, V. Varazashvili, S. Pu, *J. Supercond. Novel Magn.* (2019).
- [32] F. Sayetat, *J. Magn. Magn. Mater.* 58 (1986) 334.
- [33] M. Lahoubi, W. Wang, *J. Magn. Magn. Mater.* 393 (2015) 437.
- [34] M. Lahoubi, A. Bouguerra, A. Kihal, G. Fillion, *J. Alloys Compd.* 275–277 (1998) 598.
- [35] A.K. Zvezdin, Field induced phase transitions in ferrimagnets, in: K.H.J. Buschow (Ed.), *Handbook of Magnetic Materials*, Elsevier Science, Amsterdam, 1995, pp. 405–543 Chapter 4.
- [36] P. Feldmann, M. Guillot, H. Le Gall, *IEEE Trans. Magn.* 13 (5) (1977) 1574.
- [37] D.T.T. Nguyet, N.P. Duong, T. Satoh, L.N. Anh, T.T. Loan, T.D. Hien, *J. Sci.: Adv. Mater. Devices* 1 (2) (2016) 193.
- [38] M. Guillot, P. Feldmann, H. Le Gall, *J. Magn. Magn. Mater.* 30 (1982) 223.
- [39] M. Guillot, P. Feldmann, H. Le Gall, *J. Magn. Magn. Mater.* 31–34 (1983) 591.
- [40] T.K. Vien, J.P. Jamet, H. Le Gall, R. Krishnan, *Opt. Commun.* 13 (1975) 70.
- [41] M. Guillot, F. Tchéou, A. Marchand, P. Feldmann, R. Lagnier, *Z. Phys. B-Condens. Matter.* 44 (1981) 53.
- [42] A.B. Harris, H. Meyer, *Phys. Rev.* 127 (1962) 101.
- [43] T.B. Mirianashvili, V.S. Varazashvili, K.S. Gavrichev, M.S. Tsarakhov, D.S. Tsagareishvili, *J. Phys. Chem.* 67 (1993) 1721.
- [44] V. Varazashvili, M. Tsarakhov, T. Pavlenishvili, T. Mirianashvili, T. Machaladze, M. Khundadze, N. Lejava, *World Acad. Sci. Eng. Technol.* 68 (2012) 1540.
- [45] R. Moretti, G. Ottonello, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (1998) 1147.
- [46] P.J. von Ranke, B.P. Alho, E.J.R. Plaza, A.M.G. Carvalho, V.S.R. de Sousa, N.A. de Oliveira, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 053914.
- [47] K.P. Belov, S.A. Nikitin, *Phys. Status Solidi* 12 (1965) 453.

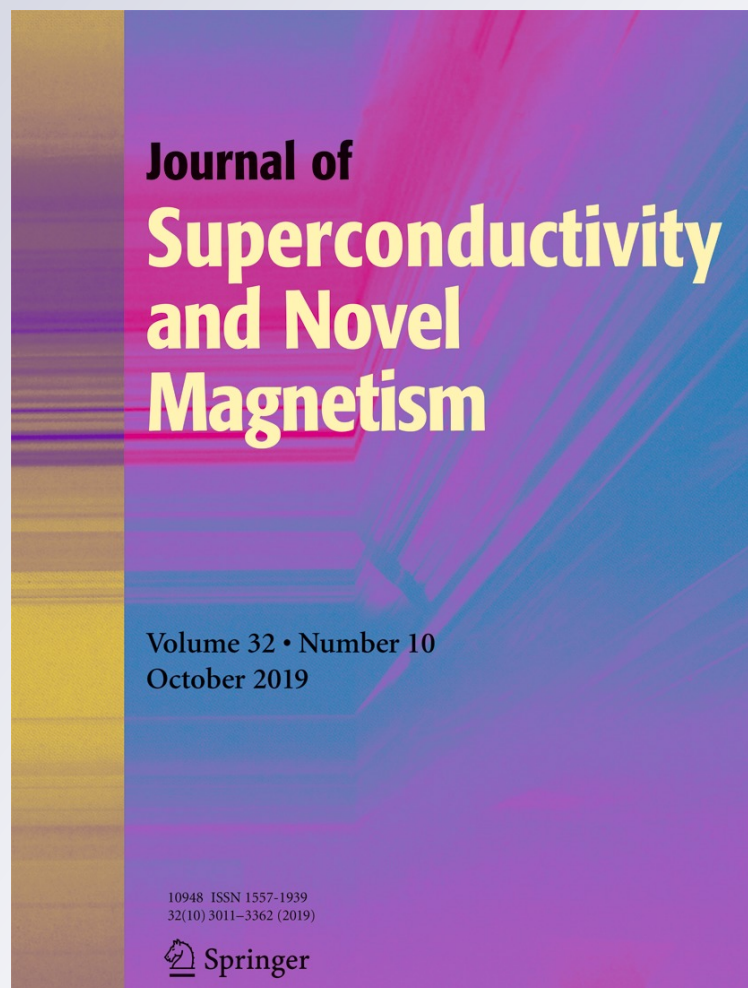
Experimental Investigation on the Low-Temperature Anomalies in Dysprosium Iron Garnet (DyIG)

**Assia Boutaba, Mahieddine Lahoubi,
Vera Varazashvili & Shengli Pu**

**Journal of Superconductivity and
Novel Magnetism**

ISSN 1557-1939
Volume 32
Number 10

J Supercond Nov Magn (2019)
32:3087-3091
DOI 10.1007/s10948-019-5025-4



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Experimental Investigation on the Low-Temperature Anomalies in Dysprosium Iron Garnet (DyIG)

Assia Boutaba¹ · Mahieddine Lahoubi¹ · Vera Varazashvili² · Shengli Pu³Received: 13 May 2018 / Accepted: 16 January 2019 / Published online: 12 February 2019
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

Abstract

The anomalous physical properties of dysprosium iron garnet $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ or DyIG single crystals have been revisited at low temperatures. This paper presents results of experimental investigation based on specific heat, magnetization, and Faraday rotation measurements. The distinguishing features are the occurrence of two types of anomalies in the temperature dependences of some judicious quantities. The first one coincides with the previous first-order spin reorientation transition at $T_{\text{SR}} = 15$ K where the iron sublattice magnetization vector \mathbf{M}_{Fe} changes from the $\langle 111 \rangle$ axis at high temperature toward the low angular $\langle \text{uuw} \rangle$ phases below T_{SR} . The second one takes place around the “low-temperature Belov point” $T_{\text{B}} = 42$ K, confirming what had already been predicted previously about the paraprocess effect in this ferrimagnet. The results are compared with previous findings and discussed taking into account the coexistence of some concomitant phenomena such the magnetodielectric and Schottky effects which cause anomalies, respectively near T_{SR} and T_{B} .

Keywords $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ · Ferrimagnetism · Spin reorientation · Low-temperature Belov point · Paraprocess effect

1 Introduction

The rare earth iron garnets with general formula $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ or REIGs (where RE is a trivalent rare earth ion or the yttrium) are yet attractive materials owing to the active research on multiferroics in the last few years. An interest for $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (TbIG) was renewed after the recent discovery of the magnetoelectric (ME) and magnetodielectric (MD) effects at low temperatures and in surprisingly low external magnetic field $H_{\text{ex}} < 2$ kOe [1]. New studies of bulk properties of TbIG single-crystal samples reported recently [2, 3] were allowing us to gain a further insight into the origin of these ME and MD effects. Among the other REIGs, $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (DyIG) has attracted much attention if we take into account the results

reported by Song et al. [4] such the negative MD effect of about 1% at $H_{\text{ex}} = 10$ kOe applied along the $\langle 111 \rangle$ direction and the occurrence of a peak-like anomaly at 17 K in the temperature (T)-dependence of the dielectric constant $\varepsilon(T)$. Similar MD results with a peak anomaly at 16 K were observed in $\varepsilon(T)$ [5, 6] at $H_{\text{ex}} = 10$ kOe applied along the $\langle 011 \rangle$ direction. This anomaly should be connected with the spontaneous first-order spin reorientation (SR) phase transition $\langle 111 \rangle \leftrightarrow \langle \text{uuw} \rangle$ at $T_{\text{SR}} = 14.5\text{--}16$ K studied before by one of us and others authors ([7] and refs. therein). When decreasing T below 130 K, the so-called “double umbrella” of the Dy^{3+} moments starts to open and becomes more complicated below T_{SR} [8]. At the same time, the lattice is distorted from cubic to rhombohedral symmetry by shrinking the cubic cell along $\langle 111 \rangle$. A previous analysis of X-ray-powder diffraction peak profiles for high-angle reflections has indicated that the evolution in increasing, decreasing, then increasing T of full-width at half-maximum led to a hysteresis phenomenon below 45 K ([9] and refs. therein), i.e., a region where the low- T paraprocess anomaly due to Belov point $T_{\text{B}} = 42$ K occurs ([10] and refs. therein).

We present preliminary results of new specific heat, magnetization, and magneto-optical (MO) measurements carried out on DyIG crystals. This work is aimed to study the coincidence between \mathbf{M}_{Fe} changes in the $\langle 111 \rangle \leftrightarrow \langle \text{uuw} \rangle$ SR transition at T_{SR} and the MD effects observed at 16 and 17 K as

✉ Mahieddine Lahoubi
mlahoubi@hotmail.fr; mlahoubi@gmail.com

¹ Department of Physics, Laboratory L.P.S., Badji Mokhtar-Annaba University, 23000 Annaba, Algeria

² Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry, Ivane Javakishvili Tbilisi State University, 0179 Tbilisi, Georgia

³ College of Science, Photonics Research Laboratory, University of Shanghai for Science and Technology, 200093 Shanghai, China

well as to distinguish the role of T_B point from its concomitant phenomena such the Schottky effect which causes anomaly in the same T -region.

2 Experimental Details

The isothermal magnetization $M(H)$ measurements as a function of the internal magnetic field (H), (H_{ex} minus the demagnetizing field (H_d) calculated with the demagnetizing factor of a sphere) were made at various values of T from 2 to 300 K. The extraction method was used in DC magnetic fields up to 70 kOe on two spherical single crystals of DyIG labeled (#1) and (#2) as in [11], where the specific characteristics are explicitly described. Each sample was allowed only to rotate freely on itself when H_{ex} is applied and the collected $M(H)$ curves are overall reported in Bohr magneton for 2DyIG formula units (μ_B/mol). The measurements of the specific heat $C_p(T)$ are described here in details. They are performed in the 1.3–300 K range using two experimental setups based on two main measurement techniques at $H_{\text{ex}} = 0$, and the results are overall reported in J/mol K with 1 mol being equal to 2DyIG formula units. In the first method called “alternative current calorimetry (A.C.),” the C_p values are recorded on sample (#1) step by step in the whole investigated T -range by varying in increment of 0.05 K from 1.3 to 20 K and 0.1 K from 20 to 30 K for the region around $T_{\text{SR}} = 14.5$ –16 K [7, 8]. Knowing that anomalies could occur in DyIG in the region around $T_B = 42$ K [10] or at 50 K according to previous C_p works [12], several runs with a higher precision have been undertaken between 30 and 70 K. The second set of C_p measurements was performed on sample (#2) using a differential calorimeter with continuous heating on the basis of the “adiabatic calorimetry” method. The increased of T can be made using two speeds (1 and 0.5 K/mn). An exploration manipulation is performed with T rising over the 4.2–300 K range where two increments of 3 K and 5 K have been chosen in the 30–160 K and 160–300 K ranges, respectively. The MO measurements characterized by circular magnetic birefringence or Faraday rotation (FR), $\Phi^{\text{FR}}(H_{\text{ex}})$ ($^\circ/\text{cm}$) were performed under H_{ex} up to 25 kOe applied along $\langle 111 \rangle$ on single-crystal polished platelets labeled (#3). The $\Phi^{\text{FR}}(H_{\text{ex}})$ data were obtained using the He-Ne laser with wavelength $\lambda = 1.15 \mu\text{m}$ in the 4.2–300 K range.

3 Results and Discussion

3.1 Specific Heat

The $C_p(T)$ results are plotted in Fig. 1a, b and compared with those found in the literature data. They are in good agreement with those measured on polycrystalline samples firstly by

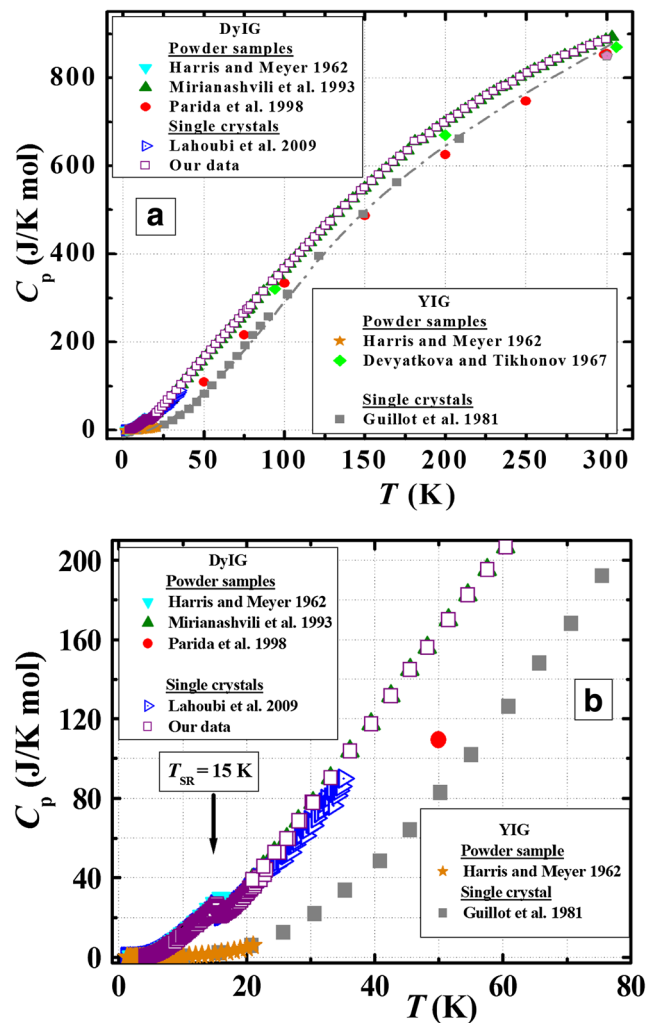


Fig. 1 Plot of $C_p(T)$ versus T in the 1.3–300 K range. The results are compared with those reported previously on powder and single-crystal samples for DyIG and YIG

Harris and Meyer [13] from 1.3 to 16 K and later by Mirianashvili et al. [14] in the 20–320 K range. The comparison with those measured by using the differential scanning calorimetry (DSC) in the 130–300 K range on a powder sample prepared by the citrate-nitrate gel combustion method [15] shows a poor agreement in our entire T -range. $C_p(T)$ varies easily with T and suggesting a sharp first-order phase transition at $T_{\text{SR}} = 15$ K, as it can be seen in Fig. 1b. This value is in good agreement with that found previously from the C_p measurements performed from 1.25 K up to 40 K by one of us same years ago [7] on a single-crystal disk of thickness of about 1 mm, with a few discrepancy of about 10% for $T > 25$ K. The C_p data of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) single-crystal samples measured previously in the 5.3–208.6 K range [16] are also displayed in Fig. 1a. Those measured on YIG polycrystalline samples either in the 1.3–21 K range [13] or from 80 K up to 390 K [17] are combined with those measured using the DSC method in the 300–900 K range on ceramic sample

synthesized by high- T solid state reaction by Varazashvili and co-workers (personal communication). All these C_p (YIG) data are smoothed by spline approximation, and the corresponding values are chosen as the baseline in the calculation of the T -dependence of the C_p (DyIG)/ C_p (YIG) ratio. The curve of this pertinent parameter is plotted in Fig. 2 up to 135 K, i.e., the characteristic value of T where the “double umbrella” structure begins to open around the easy axis of magnetization (EAM) directed along $\langle 111 \rangle$ [8]. The results show the expected anomalies with decreasing T with the occurrence at first of a small maximum at 40.5 K. This anomaly can be attributed in part to the low- T paraprocess effect at the Belov point T_B [10] and in another part to the Schottky anomaly as it was expected for DyIG and other REIGs [2, 3, 11, 12]. Below 40.5 K, a sudden increase is observed at $T_{SR} = 15$ K which is followed by a sharp peak just below T_{SR} ; this is due to the SR transition to the $\langle uuv \rangle$ angular phase, the EAM vector M_{Fe} being situated in the $\{110\}$ plane at an angle to the $\langle 111 \rangle$ direction. Then, this is a first-order phase transition, as is confirmed by the manner of appearance in the C_p (DyIG)/ C_p (YIG) ratio of the anomaly at T_{SR} .

3.2 Magnetization

The curves $M(H)$ are shown in Fig. 3a, b. The magnetic compensation point (T_{comp}) was found in agreement with the literature data (218.5 K for both samples (#1) and (#2)). Close T_{comp} , field-induced phase transitions (FIPTs) between collinear and canted magnetic phases [18] occur in the immediate vicinity of T_{comp} , and the other curves for $T < 135$ K belong to the coaxial phase. The curves show nonlinear field dependence with a significant enhancement in the slope and a slight curvature in the T -region of the T_B point due to the rather strong low- T paraprocess. $M(H)$ are

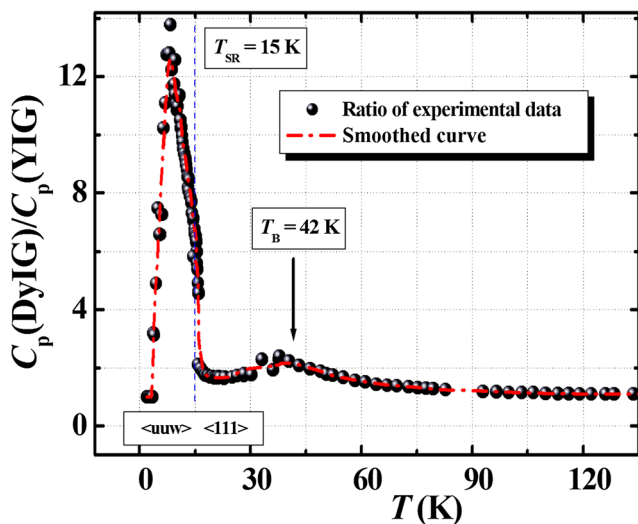


Fig. 2 C_p (TbIG)/ C_p (YIG) ratio versus T up to 135 K and its smoothed curve

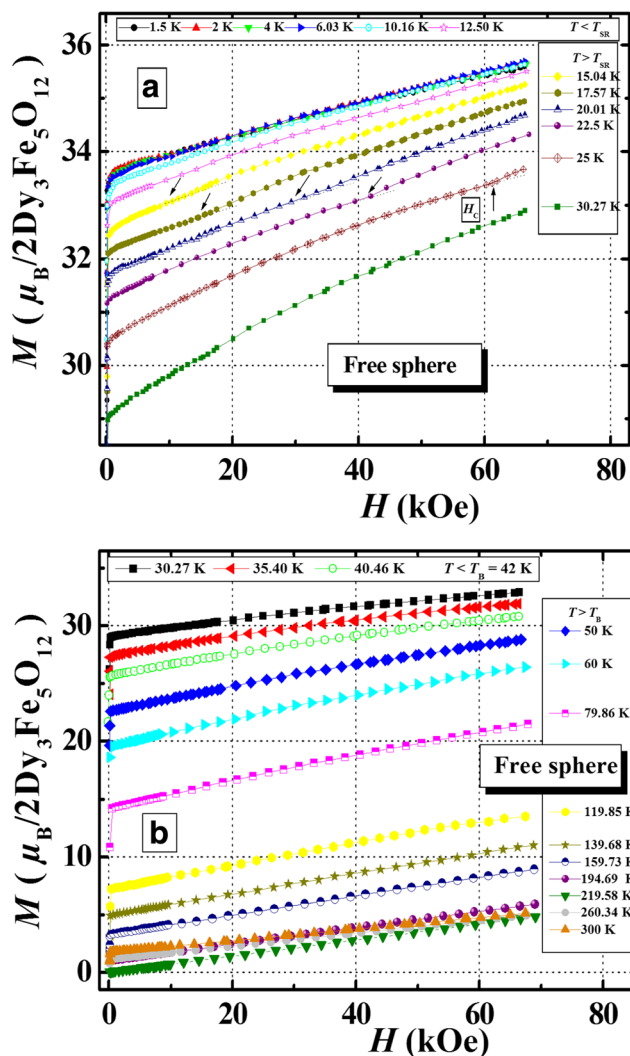


Fig. 3 $M(H)$ versus H up to 70 kOe measured in the 1.5–300 K range

described in a first approximation by the following relation: $M(H) = M_S + \chi_p H + bH^2$, where, M_S is identified as the spontaneous magnetization and $\chi_p = \partial M / \partial H$, the paraprocess magnetic susceptibility obtained by extrapolation at $H = 0$. At 1.5 and 2 K, a rapid saturation of the sample allowed to rotate freely on itself is observed for a few hundred of Oe of H with M_S and χ_p equal respectively to $33.58 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ and $3.9 \times 10^{-2} \mu_B \text{ mol}^{-1} \text{ kOe}^{-1}$. The parameter b of the bH^2 term is able to take into account the significant curvature. Figure 4 depicts $M_S(T)$ and its derivative $dM_S(T)/dT$ versus T . Below the well-known anomaly at $T_{comp} = 218.5$ K due to the FIPTs, it can be seen that $dM_S(T)/dT$ presents a minimum in the region of $T_B = 42$ K and exhibits a sharp peak close $T_{SR} = 15$ K. As predicted by Belov [10], this anomalous behavior can also be observed in the curve of the paraprocess magnetic susceptibility $10^4 \chi_p(T)$ displayed in Fig. 5 where a maximum is observed at a higher value for T_B (60 K). We have plotted, in the same Fig. 5, the curve of the absolute value of

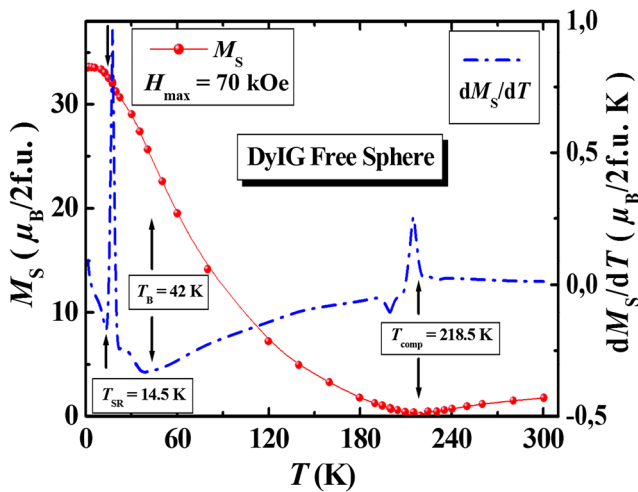


Fig. 4 $M_S(T)$ and $dM_S(T)/dT$ versus T

parameter $10^{+10}|b|(T)$ of the bH^2 term. Another maximum appears in the 40–50 K range with the occurrence of some striking discontinuities in the T_{SR} –30 K range due to the FIPTs which are seen on our $M(H)$ curves of Fig. 3a by a sudden change for a critical field H_c [7].

3.3 Faraday Rotation

The absolute value of the paraprocess FR susceptibility, $|d\Phi^{FR}(H_{ex})/dH_{ex}|$ versus T , is displayed in Fig. 6. A broad maximum occurs at a much higher value for T_B (78 K). It is followed with decreasing T by a pronounced minimum of $2.21^\circ/\text{cm kOe}$ near T_{SR} . The results are compared with $\Phi^{FR}(H_{ex})$ measurements [19] performed in pulsed magnetic fields H_{ex} up to 200 kOe applied on DyIG plates with 100–300- μm -thick cut in the (111) plane from 4.2 to 300 K and $\lambda = 1.15 \mu\text{m}$. An identical behavior is observed with some discrepancies about the positions of the maximum and the

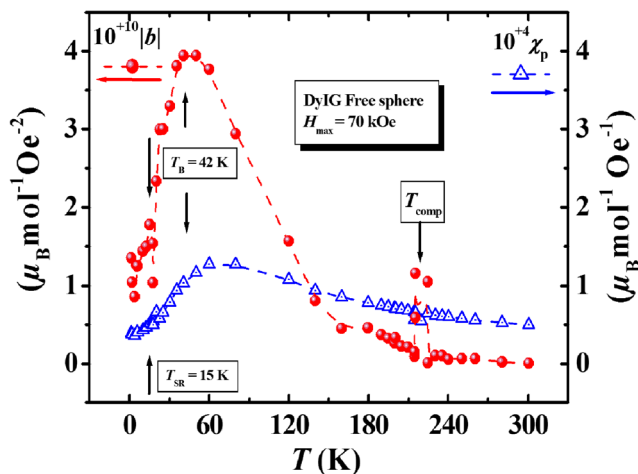


Fig. 5 Temperature dependences of the paraprocess magnetic susceptibility $10^{+4}\chi_p(T)$ and the second order parameter $10^{+10}|b|(T)$ related to bH^2 term

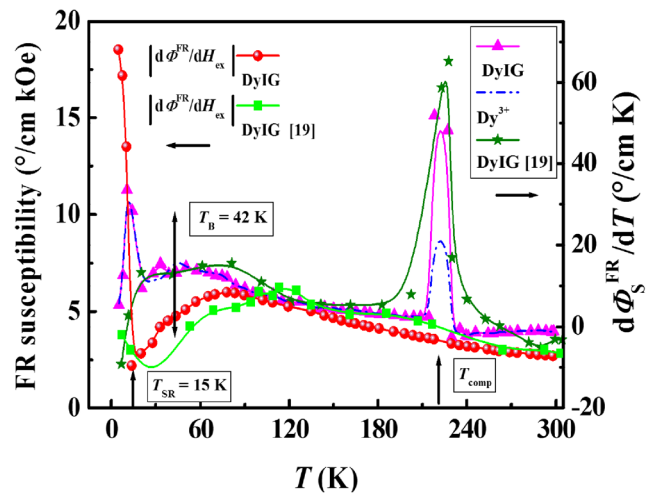


Fig. 6 Temperature dependences of the absolute value of the paraprocess FR susceptibility $|d\Phi^{FR}(H_{ex})/dH_{ex}|$ and the derivative of the spontaneous FR, $d\Phi_S^{FR}(T)/dT$ for DyIG, and Dy^{3+} ions only. The data obtained in pulsed magnetic fields [19] are also reported for comparison

minimum which are located at 113 K and 29 K, respectively. Shown in the same Fig. 6, is the derivative $d\Phi_S^{FR}(T)/dT$ of the spontaneous FR of DyIG ($\Phi_S^{FR}(T)$ curve not shown here). The experimental values of $d\Phi_S^{FR}(T)/dT$ associated with the Φ_S^{FR} contribution of the Dy^{3+} ions only calculated from the difference $\Phi_S^{FR}(\text{DyIG}) - \Phi_S^{FR}(\text{YIG})$ are also displayed in Fig. 6. Below the well-known distinct peak in the T_{comp} region due to the occurrence of FIPTs in the $\Phi^{FR}(H_{ex})$ curves (not presented here due to the length limits of the paper), an extended maximum in the T_B region with a sharp peak close T_{SR} are evidenced in both results. By processing the $\Phi_S^{FR}(T)$ data [19], the $d\Phi_S^{FR}(T)/dT$ curve is plotted in the same Fig. 6. A qualitative agreement is found about the T_B anomaly whereas no jump can be seen close the T_{SR} transition.

4 Conclusion

This paper describes the results of some specific heat, magnetization, and Faraday rotation measurements performed on DyIG single crystals in order to provide crucial evidence that some anomalies should occur at low temperatures. In summary, we demonstrated that two anomalies can be manifested in the T -dependences of few pertinent physical quantities close $T_{SR} = 15 \text{ K}$ and in the region of the Belov point $T_B = 42 \text{ K}$. The first-order type transition at T_{SR} due to the SR transition $\langle 111 \rangle \leftrightarrow \langle uuu \rangle$ is well confirmed, whereas regarding to the anomalies revealed in the 40–78 K range, we suggest that they could also be caused by the T_B point and by other concomitant effects such the Schottky anomaly. Complementary experimental studies as well as calculations of specific heat of both magnetic and Schottky contributions are needed in order to

ascertain the anomalous features due to the T_B point only and to complete our study about the coincidence of the SR transition and the MD effects observed close T_{SR} .

Acknowledgments In memory of D. Givord who passed away in February 2019. He was the director of the C.N.R.S. 'Laboratoire Louis Néel' in Grenoble (1992–2000). This work is supported by the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria. It is a part of a previous joint-cooperation project through the Algerian–French CMEP program between Badji Mokhtar-Annaba University, Annaba, Algeria, and Joseph Fourier University-C.N.R.S., Grenoble, France. Special thanks are presented to Prof. W. Wang (Beijing University of Chemical Technology, School of Science, Beijing, China) for his collaboration and to Prof. U. V. Valiev (Tashkent State University, Uzbekistan) for his interest in our work.

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

References

- Hur, N., Park, S., Guha, S., Borissov, A., Kiryukhin, V., Cheong, S.W.: Low-field magnetodielectric effect in terbium iron garnets. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 042901 (2005)
- Lahoubi, M., Wang, W., Varazashvili, V.: Magnetization and specific heat studies of the low temperature anomalies in terbium iron garnet $Tb_3Fe_5O_{12}$. *J. Phys. Conf. Ser.* **827**, 012014 (2017)
- Lahoubi, M.: Magnetic study of the low temperature anomalies in the magnetodielectric terbium iron garnet. *Physica B.* **536**, 96–101 (2018)
- Song, K., M., Park Y. A., Lee K. D., Yun B. K., Jung M. H., Cho J., Jung J. H., Hur N.: Magnetodielectric effect via a noncollinear-to-collinear spin reorientation in rare-earth iron garnets. *Phys. Rev. B.* **83**, 012404 (2011)
- Rogers, P.D., Choi, Y.J., Standard, E.C., Kang, T.D., Ahn, K.H., Dubroka, A., Marsik, P., Wang, C., Bernhard, C., Park, S., Cheong, S.W., Kotelyanskii, M., Sirenko, A.A.: Adjusted oscillator strength matching for hybrid magnetic and electric excitations in $Dy_3Fe_5O_{12}$ garnet. *Phys. Rev. B.* **83**, 174407 (2011)
- Kang, T.D., Standard, E.C., Rogers, P.D., Ahn, K.H., Sirenko, A.A., Dubroka, A., Bernhard, C., Park, S., Choi, Y.J., Cheong, S.W.: Far-infrared spectra of the magnetic exchange resonances and optical phonons and their connection to magnetic and dielectric properties of $Dy_3Fe_5O_{12}$ garnet. *Phys. Rev. B.* **86**, 144112 (2012)
- Lahoubi M., Younsi W., Soltani M. L., Voiron J., Schmitt D.: Low temperature spin reorientation in dysprosium iron garnet. *J. Phys. Conf. Ser.* **150**, 042108 (2009)
- Lahoubi, M., Younsi, W., Soltani, M.L., Ouladdiaf, B.: Anisotropic magnetic properties of dysprosium iron garnet (DyIG). *J. Phys. Conf. Ser.* **200**, 082018 (2010)
- Sayet, F.: Huge magnetostriction in $Tb_3Fe_5O_{12}$, $Dy_3Fe_5O_{12}$, $Ho_3Fe_5O_{12}$, $Er_3Fe_5O_{12}$ garnets. *J. Magn. Magn. Mater.* **58**, 334–346 (1986)
- Belov, K.P.: Ferrimagnets with a 'weak' magnetic sublattice. *Physics-Uspokhi.* **39**, 623–634 (1996)
- Boutaba, A., Lahoubi, M., Varazashvili, V., Pu, S.: Magnetic, magneto-optical and specific heat studies of the low temperature anomalies in the magnetodielectric DyIG ferrite garnet. *J. Magn. Magn. Mater.* **476**, 551–558 (2019)
- Varazashvili, V.S., Tsarakhov, M.S., Mirianashvili, T.B.: Low-Temperature Anomalies in the Magnetic Heat Capacity of Rare Earth Iron Garnets. *Russ. J. Inorg. Chem.* **42**, 597 (1997)
- Harris, A.B., Meyer, H.: Calorimetric determination of energy Levels in rare-earth and yttrium-iron garnets. *Phys. Rev.* **127**, 101–118 (1962)
- Mirianashvili, T.B., Varazashvili, V.S., Gavrichev, K.S., Tsarakhov, M.S., Tsagareishvili, D.S.: Low-Temperature calorimetry of dysprosium ferrogarnet. *J. Phys. Chem.* **67**, 1721 (1993)
- Parida, S.C., Rakshit, S.K.: Singh Ziley. *J. Solid State Chem.* **181**, 101–121 (2008)
- Guillot, M., Tchéou, F., Marchand, A., Feldmann, P., Lagnier, R.: Specific heat in erbium and yttrium iron garnet crystals. *Z. Phys. B-Condens. Matter.* **44**, 53–57 (1981)
- Devyatkova, E.D., Tikhonov, V.V.: Sov. Thermal conductivity and specific heat of yttrium-calcium garnets. *Solid State.* **9**, 604 (1967)
- Zvezdin A. K.: Field induced phase transitions in ferrimagnets. In: Buschow K. H. J. (ed.) *Handbook of Magn. Mater.*, Chap. 4, pp. 405–543. Elsevier Scie, Amsterdam (1995)
- Valiev, U., V., Zvezdin A. K., Krinchik G. S., Levitin R. Z., Mukimov K. M., Popov A. I.: Faraday effect of rare earth iron garnets in strong magnetic fields. *Sov. Phys. JETP.* **58**, 181 (1983)

Effects of a high DC magnetic field on spin reorientation in dysprosium- yttrium iron garnets at low temperatures

Cite as: AIP Advances 9, 035326 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5079559>

Submitted: 31 October 2018 . Accepted: 16 January 2019 . Published Online: 15 March 2019

Tao Zhu, Wei Wang , Mahieddine Lahoubi, and Assia Boutaba



View Online



Export Citation



CrossMark

ARTICLES YOU MAY BE INTERESTED IN

[Deformation of cellular components of bone forming cells when exposed to a magnetic field](#)

AIP Advances 9, 035327 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5079635>

[Intense light scattering by cooperative relaxation of magnetically-aligned organic crystal particles](#)

AIP Advances 9, 035127 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5079678>

[Structural, magnetic and magnetocaloric properties of \$\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{11}\$ \(\$x = 0, 6, 8, 10\$ \) alloys](#)

AIP Advances 9, 035005 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5079547>

AVS Quantum Science

Co-published with AIP Publishing



Coming Soon!

Effects of a high DC magnetic field on spin reorientation in dysprosium- yttrium iron garnets at low temperatures

Cite as: AIP Advances 9, 035326 (2019); doi: 10.1063/1.5079559

Presented: 15 January 2019 • Submitted: 31 October 2018 •

Accepted: 16 January 2019 • Published Online: 15 March 2019



View Online



Export Citation



CrossMark

Tao Zhu,¹ Wei Wang,^{1,a)}  Mahieddine Lahoubi,^{2,a)} and Assia Boutaba²

AFFILIATIONS

¹State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering and School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

²Department of Physics, Laboratory L.P.S., Badji-Mokhtar Annaba University, Annaba 23000, Algeria

Note: This paper was presented at the 2019 Joint MMM-Intermag Conference.

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: wangwei@mail.buct.edu.cn (W. Wang) and mlahoubi@hotmail.fr (M. Lahoubi).

ABSTRACT

In this work, magnetic properties of dysprosium doped yttrium iron garnet single crystals $\text{Dy}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($1 \leq x \leq 3$) are studied in the 2-50 K temperature range under high D.C. magnetic fields H up to 16 T. When the sample is allowed to rotate freely on itself, critical points are observed and form a critical line of second order type which increases linearly with T in the magnetic phase diagram. This line is independent of the content x delimiting a canted phase which is issued from the low symmetry angular $\langle\text{uuw}\rangle$ phase occurring from the spontaneous spin reorientation below $T_{\text{SR}}(H=0) = 14.62$ K. In comparison with the free ion, the observed reduction at 0 K of the Dy^{3+} moments is also discussed.

© 2019 Author(s). All article content, except where otherwise noted, is licensed under a Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>). <https://doi.org/10.1063/1.5079559>

I. INTRODUCTION

Apart from pure dysprosium iron garnet $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (DyIG) which was the subject of several studies, the magnetic properties of the substituted $\text{Dy}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Dy}_x\text{Y}_{3-x}\text{IG}$) system in which Y^{3+} ions were partially replaced by Dy^{3+} ions ($0 < x < 3$) have not received considerable attention. Since the first work devoted to the magnetostriction of diluted samples ($0.005 \leq x \leq 0.1$),¹ numerous investigations have been made, only on samples with small compositions with $x < 1$ ($0.2 \leq x \leq 0.9$), to study the field induced phase transitions which should occur at low temperatures and under high pulsed magnetic fields up to 50 T.²⁻⁴ Previous reports have revealed that, in single crystal, polycrystalline samples of DyIG⁵⁻¹³ and mixed compounds $\text{Dy}_x\text{Y}_{3-x}\text{IG}$ with $0.2 \leq x \leq 3$,¹² a spontaneous first-order spin reorientation (SR) phase transition from a high symmetry $\langle 111 \rangle$ phase to a low symmetry $\langle\text{uuw}\rangle$ angular phase occurs at transition temperature $T_{\text{SR}}(H=0) = 12-16$ K. Also, it

practically pointed out that the SR phase transition is independent of the Dy^{3+} content x at T_{SR} labeled as $T_t(H=0) = 13.5-15$ K.¹² Then, little attention has been paid to the corresponding characteristics of the samples with large compositions ($x \geq 1$). In addition, the previous report¹² contains no detailed experimental information about the effects of high magnetic field on the nature and characteristics of the SR phase transition.

Up to now, the study about the effects of high magnetic field on the SR transition at $T_{\text{SR}}(H=0) = 14.5 \pm 0.5$ K⁹⁻¹¹ has been reported only for DyIG up to 15 T,¹⁰ where the experimental determination of the transition line which is issued from the SR transition was mapped out in the magnetic phase diagram (MPD). In fact, one point of particular interest on this MPD is that the transition line depends directly of the magnetic anisotropy arising from the Dy^{3+} ions due to both crystal field (CF) and exchange field (EF) interactions. Herein, the microscopic CF and EF parameters have great impacts on CF and EF interactions, which are responsible

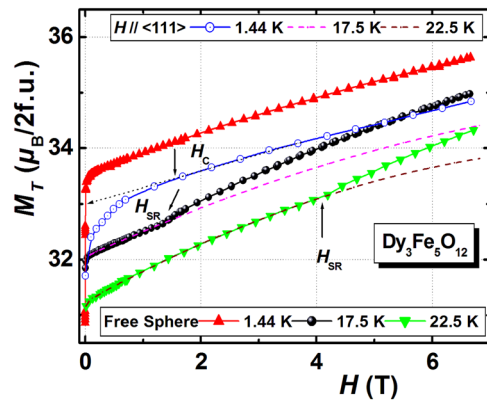


FIG. 1. Magnetization $M_T(H)$ at 1.44, 17.5, and 22.5 K with $H||\langle 111 \rangle$ and in the case of the “free sphere” for $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

for the magnetic behavior. Correspondingly, all the models on CF and EF interactions should be consistent at both low temperature¹⁴ and high temperature.¹⁵ Now, in this study, a series of single

crystals $\text{Dy}_x\text{Y}_{3-x}\text{IG}$ with $x = 1, 1.5, 2,$ and 2.5 are experimentally prepared, and their magnetic behaviors at low temperatures and under high magnetic fields are analyzed in detail.

II. SAMPLES AND EXPERIMENTAL SETUP

Single crystals of $\text{Dy}_x\text{Y}_{3-x}\text{IG}$ with the concentration $x = 1$ (no. 11-2), 1.5 (no. 11-3), 2 (no. 11-4), and 2.5 (no. 11-5) have been grown by the standard method of spontaneous crystallization from the melt¹² at the Moscow State University. The composition of the samples x was determined initially using an X-ray micro-analyzer JXA-5(Japan). The composition was also checked carefully by the specific magnetization of each sample in the low magnetic field range. The specimens are in the form of 3–7 mm long rectangular parallelepipeds with a cross section of about $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$, and their respective weights are equal to 0.19160, 0.15292, 0.40083, and 0.33014 g. The samples were encapsulated in special sample holders. Each sample can rotate freely on itself when H is applied and oriented along the $\langle 111 \rangle$ direction which is considered as the easy axis of magnetization for temperatures above $T_1 = 13.5\text{-}1.5 \text{ K}$.¹²

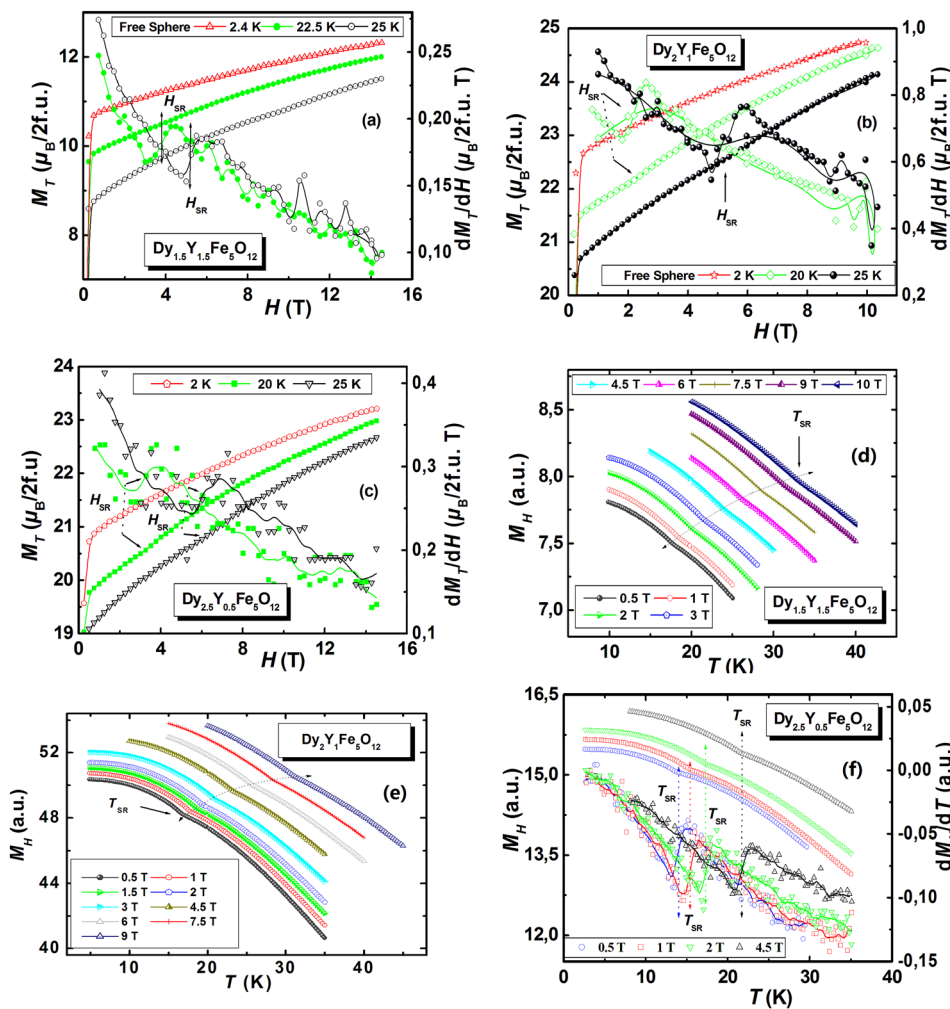


FIG. 2. $M_T(H)$ and its derivative $\{dM_T/dH\}(H)$ above and below $T_{SR}(0)$ in the case of the free sphere: (a) $x = 1.5$, (b) 2, and (c) $x = 2.5$; Magnetization $M_H(T)$ and its derivative $\{dM_H/dT\}(T)$ in the case of the free sphere for (d) $x = 1.5$, (e) 2, and (f) 2.5 in the 2-50 K range.

Magnetization measurements have been carried out by the extraction technique using conventional magnetometers in D.C. magnetic fields H up to 7, 10 and 16 T produced by different superconducting magnets. Isothermal magnetization $M_T(H)$ versus the external magnetic field (H) has been measured at various temperatures (T) between 2 K and 50 K with a rate of about one measure per minute. In order to further examine the scarcely visible anomalies in the $M_T(H)$ curves or in their differential magnetic susceptibilities $\{dM_T/dH\}(H)$, isofield magnetization $M_H(T)$ measurements have been also recorded under a constant magnetic field H at a varied T from 2 K to 50 K, and the corresponding derivatives $\{dM_H/dT\}(T)$ are obtained. The collected $M_T(H)$ curves are overall reported in Bohr magneton for $2Dy_xY_{3-x}IG$ formula units (2f.u.) (μ_B/mol), and the unit of $M_H(T)$ was chosen as arbitrary unit (a.u.). The magnetization data obtained on spherical single crystals of DyIG reported in this work are taken from a recent study.¹⁶

III. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 presents the $M_T(H)$ curves obtained for a spherical single crystal sample of $Dy_xY_{3-x}IG$ ($x = 3$) at 1.44 K, 17.5, and 22.5 K in the magnetic fields H (up to 7 T) aligned along $\langle 111 \rangle$, where two temperatures are above $T_{SR}(0)$ and the “free sphere” was allowed to rotate freely on itself. Herein, the magnetic behavior at 1.44 K is in agreement with that indicated previously for DyIG. Obviously, due to the lower magnetization when H is aligned to $\langle 111 \rangle$, this ternary direction appears as a non-easy axis of magnetization (EAM). In low increasing fields, the magnetic structure become coaxial at a critical field H_C which corresponds to the end of the rotation of the magnetization from the EAM of the $\langle uuv \rangle$ -type direction toward the $\langle 111 \rangle$ direction of the field. The results are consistent with previous reports, which have pointed out that the magnetization is unsaturated in a moderate critical field $H_C \approx 1.2$ T at 1.5 and 5 K.^{9,10} It is known that such a critical field H_C appears when the field induced phase transition (FIPT)¹⁷ occurs between the “canted phase”, which is issued from the spontaneous low symmetry “angular” phase, based on the $\langle uuv \rangle$ -type direction and a “coaxial” phase around the high symmetry $\langle 111 \rangle$ direction. Actually, from Fig. 1, at 17.5 and 22.5 K (above $T_{SR}(0)$), no critical field in the $M_T(H)$ curves can be clearly observed. Here, the direction of the iron sublattice magnetization M_{Fe} lies spontaneously along $\langle 111 \rangle$ which is restored as the EAM as is usual in these ferromagnetic garnets.

It is noted that, at 1.44 K, no anomaly is detected in the free sphere sample, where the magnetization is much larger than that when H is applied along $\langle 111 \rangle$. That means that the sublattices are no more coaxial but canted as predicted from the Néel theory of ferromagnets.¹ Whereas, at 17.5 and 22.5 K, the existence of FIPTs between the $\langle 111 \rangle$ high temperature coaxial phase and the canted phase can be observed in the $M_T(H)$ curves at critical fields H_{SR} . Interestingly, when changing Y^{3+} concentrations ($x = 1.5, 2, 2.5$), similar phenomena on FIPTs are observed in Fig. 2(a), (b) and (c), respectively. Furthermore, at $T > T_{SR}(0)$, the critical field $H_{SR}(T)$ is clearly observed from the differential susceptibility $\{dM_T/dH\}(H)$ obtained by simple numerical differentiation.

As revealed in the case of DyIG,¹⁰ to precisely describe the critical line in the MPD, isofield magnetization $M_H(T)$ curves of

the samples $Dy_xY_{3-x}IG$ ($x = 1.5, 2$, and 2.5) are given in Fig. 2(d), (e), and (f), respectively, which is almost oblique in the (H - T) plane. $M_H(T)$ curves can offer more information on the magnetization process. The corresponding critical temperatures $T_{SR}(H)$ are obtained from a kink in the $M_H(T)$ curves under an exact magnetic field between 0.5 and 9 T. Also, it is clearly observed by the sudden increase on their derivatives $\{dM_H/dT\}(T)$. Correspondingly, as shown in Fig. 2(f), the beginning of the FIPTs is now more distinct and well defined by the inflexion point. All the critical points obtained from either $M_T(H)$ or $M_H(T)$ curves are recorded in the MPD.

Fig. 3 displays the MPD in the (H - T) plane, which is in good agreement with that found previously in DyIG.¹⁰ A linear fit to H - T curve is given, where H increases linearly with T . Here, it can be obtained that $T_{SR}(H = 0)$ is equal to 14.62 ± 0.5 K, and the slope dT_{SR}/dH is 1.86 K/T. Whereas, the SR transition has a first order nature at $H = 0$. The result indicates that, as to the free sphere, the critical line between the single canted phase and the $\langle 111 \rangle$ high temperature phase is a second order type and is independent of the concentration x . So, it is interesting to compare the evolution of other characteristic quantities. Then, Fig. 3(b) shows the relationship between the concentration x with the spontaneous magnetization $M_S(x)$ at 2 and 5 K. Moreover, the change in the magnetic compensation point $T_{comp}(x)$ is included in Fig. 3(b). According to Néel theory, $M_S(x)$ may vanish at the compensation point $T_{comp}(x)$.¹⁸ Here, a linear fit of $M_S(x)$ and a polynomial fit of $T_{comp}(x)$ are performed, where we can deduce a precise value of the critical content $x_{cr} = 0.60 \pm 0.02$ at $M_S = 0$ and $T_{comp} = 0$. The magnetic moment

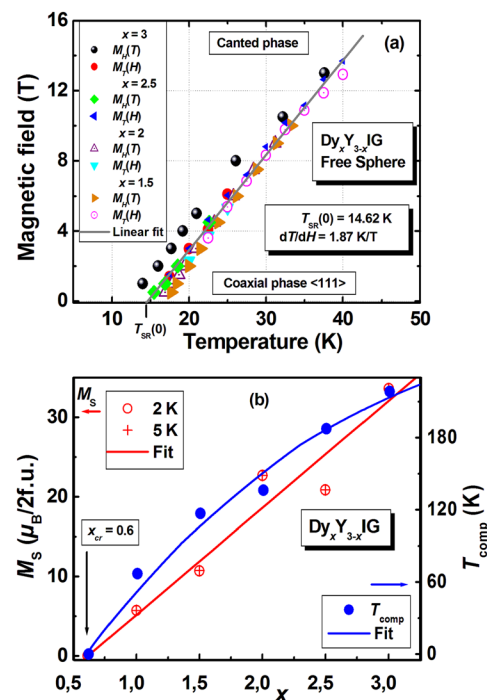


FIG. 3. (a) Magnetic phase diagram in the (H - T) plane in the case of the free sphere; (b) $M_S(x)$ and $T_{comp}(x)$ for $x = 1, 1.5, 2, 2.5$, and 3 .

of the free ion Dy^{3+} is expected to be $10 \mu_B$ at 0 K. Therefore, in $Dy_xY_{3-x}IG$, the magnetic moment of Dy^{3+} reduces by 21.4, 30.85, 18.27, 38.26, and 27.27 %, respectively, for $x = 1, 1.5, 2, 2.5,$ and 3 . Thus, the occurrence of a “double umbrella” structure is confirmed, which is in agreement with that observed previously in neutron powder diffraction for $DyIG$.^{11,19,20}

In terms of CC and EF interactions, these results imply the reasonable amount of orbital angular momentum quenching.^{21,22} As it has been predicted for $x = 3$ ⁹ and for $x = 0.9$,⁴ the interpretation based on the generalized spin Hamiltonian in the hypothesis of the quasi doublet model does not seem to be valid. In fact, the quasi ground state doublet cannot account alone for $\langle uuw \rangle$ as an EAM below T_{SR} . Obviously, the next doublet (or even higher) should be considered, which is probably less than 70 cm^{-1} above the ground state doublet.

IV. CONCLUSION

In summary, we performed a systematic investigation of the magnetic properties of mixed dysprosium-yttrium iron garnets $Y_xDy_{3-x}IG$ ($1 \leq x \leq 3$) by means of magnetization measurements with high degree of resolution at low temperature and high external D.C. magnetic field up to 16 T. The effect of the replacement of nonmagnetic Y^{3+} with Dy^{3+} ion on the MPD is studied when each single crystal sample is allowed to rotate freely on itself. The SR transition has a first order nature at $H = 0$. The results indicate that the critical line between the canted phase, coming from the spontaneous low symmetry angular $\langle uuw \rangle$ phase, and the $\langle 111 \rangle$ high temperature phase should be a second order type. A transition temperature $T_{SR}(H = 0) = 14.62 \pm 0.5 \text{ K}$ is found to be independent of the concentration x . The results are in good agreement with previously reported in $DyIG$ under a high magnetic field up to 15 T and in $Dy_xY_{3-x}IG$ under a very low applied magnetic field ($H < 1 \text{ T}$). It is suggested that further microscopic calculations on these magnetic behaviors should take into account the strong magnetocrystalline anisotropy of the crystal field and the strong anisotropy of the exchange interactions Fe–Dy. By comparison with the free ion, the observed reduction of the Dy^{3+} magnetic moments should be considered in the future calculation. Additionally, the third magnetic anisotropy constant of cubic crystal $K_3 > 0$ is also very important in this substituted $Dy_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ system.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria, partly supported by National Natural Science Foundation of China (No. 11774020), Beijing Natural Science Foundation (No. 2172045) and the Fundamental Research

Funds for the Central Universities (No. JD1801, XK1802-6). It is a part of a previous joint-cooperation project through the Algerian-French CMEP program between Badji Mokhtar-Annaba University, Annaba, Algeria and Joseph Fourier University-C.N.R.S., Grenoble, France. We warmly thank A. Markosyan for providing to the co-project leaders of the grant program No. 95MDU343 (M. Lahoubi and G. Fillion) for providing the specimens of single crystals grown by B.V. Mill, P. Lethuillier, and J. Voiron, researchers at the Laboratoire Louis Néel – reorganized as the Institut Néel – Grenoble, France, are acknowledged for their technical assistance.

REFERENCES

- A. E. Clark, J. J. Rhyne, and E. R. Callen, *J. Appl. Phys.* **39**, 573 (1968).
- A. S. Lagutin, G. E. Fedorov, A. V. Kopylov, J. Vanacken, and F. Herlach, *J.E.T.P. Lett.* **67**, 584 (1998).
- A. S. Lagutin, G. E. Fedorov, A. V. Kopylov, J. Vanacken, and F. Herlach, *Physica B* **246-247**, 520 (1998).
- A. S. Lagutin, G. E. Fedorov, J. Vanacken, and F. Herlach, *J. Magn. Magn. Mater.* **195**, 97 (1999).
- G. Aubert and B. Michelutti, *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34**, 811 (1983).
- V. A. Borodin, V. D. Doroshev, and T. N. Tarasenko, *Phys. Met. Metall.* **56**, 7 (1983).
- R. Z. Levitin, A. S. Markosyan, and V. N. Orlov, *Sov. Phys. Solid State* **26**, 841 (1984).
- V. A. Borodin, V. D. Doroshev, and T. N. Tarasenko, *Sov. Phys. Solid State* **29**, 1477 (1987).
- M. Lahoubi, A. Kihal, and G. Fillion, *Physica B* **284-288**, 1503 (2000).
- M. Lahoubi, W. Younsi, M. L. Soltani, J. Voiron, and D. Schmitt, *J. Phys. Conf. Ser.* **150**, 042108 (2009).
- M. Lahoubi, W. Younsi, M. L. Soltani, and B. Ouladdiaf, *J. Phys. Conf. Ser.* **200**, 082018 (2010).
- G. A. Babushkin, V. A. Borodin, V. D. Doroshev, R. Z. Levitin, V. N. Orlov, A. I. Popov, and T. N. Tarasenko, *Sov. Phys. J.E.T.P.* **60**, 564 (1984).
- D. Vandormael, F. Grandjean, D. Hautot, and G. J. Long, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 1759 (2001).
- W. Wang, R. Chen, and X. Qi, *J. Alloys Compd* **512**, 128 (2012).
- W. Wang, R. Chen, and K. Wang, *IEEE Trans Magn.* **48**, 3638 (2012).
- A. Boutaba, M. Lahoubi, V. Varazashvili, and S. Pu, *J. Magn. Magn. Mater.* **476**, 551 (2019).
- A. K. Zvezdin, “Field induced phase transitions in ferrimagnets,” in *Handbook of Magnetic Materials*, K. H. J. Buschow (Ed.), Elsevier Science, Amsterdam, (1995), Chapter 4, pp. 405–543.
- D. T. T. Nguyet, N. P. Duong, T. Satoh, L. N. Anh, and T. D. Hien, “Magnetization and coercivity of nanocrystalline gadolinium iron garnet,” *J. Magn. Magn. Mater.* **332**, 180 (2013).
- F. Tchéou, E. F. Bertaut, and H. Fuess, *Solid State Commun.* **8**, 1751 (1970).
- S. J. Pickart, H. A. Alperin, and A. G. Clark, *J. Appl. Phys.* **41**, 1192 (1970).
- W. Wang, X. Zhao, J. Zhuang, Y. Zhang, W. Guo, and M. Lahoubi, *J. Magn. Magn. Mater.* **360**, 193 (2014).
- W. Wang, Y. Yue, and G. Liu, *J. alloys compd.* **509**, 1489 (2011).

Abdelbaki Benmounah
Mohamed Tahar Abadlia
Mohamed Saidi
Abdellatif Zerizer *Editors*

Proceedings of the 4th International Symposium on Materials and Sustainable Development

Volume 1: Nano Technology
and Advanced Materials

Editors

Abdelbaki Benmounah
Université M'hamed Bougara Boumerdes
Boumerdès, Algeria

Mohamed Tahar Abadlia
Université M'hamed Bougara Boumerdes
Boumerdès, Algeria

Mohamed Saidi
Faculté de Technologie
Université M'hamed Bougara Boumerdes
Boumerdès, Algeria

Abdellatif Zerizer
Université M'hamed Bougara Boumerdes
Boumerdès, Algeria

ISBN 978-3-030-43267-6

ISBN 978-3-030-43268-3 (eBook)

<https://doi.org/10.1007/978-3-030-43268-3>

© Springer Nature Switzerland AG 2020

This work is subject to copyright. All rights are reserved by the Publisher, whether the whole or part of the material is concerned, specifically the rights of translation, reprinting, reuse of illustrations, recitation, broadcasting, reproduction on microfilms or in any other physical way, and transmission or information storage and retrieval, electronic adaptation, computer software, or by similar or dissimilar methodology now known or hereafter developed.

The use of general descriptive names, registered names, trademarks, service marks, etc. in this publication does not imply, even in the absence of a specific statement, that such names are exempt from the relevant protective laws and regulations and therefore free for general use.

The publisher, the authors and the editors are safe to assume that the advice and information in this book are believed to be true and accurate at the date of publication. Neither the publisher nor the authors or the editors give a warranty, expressed or implied, with respect to the material contained herein or for any errors or omissions that may have been made. The publisher remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

This Springer imprint is published by the registered company Springer Nature Switzerland AG
The registered company address is: Gewerbestrasse 11, 6330 Cham, Switzerland

Contents

Hydrogels with Enhanced Adhesive and Rheological Properties for Transdermal Drug Delivery Systems Design	1
N. Baït, B. Grassl, C. Derail, and A. Benaboura	
Effect of Different Anodizing Bath on Improving the Corrosion Resistance of a 2030 Aluminum Alloy	13
M. Benmohamed, A. Benmounah, and A. Haddad	
Influences the Shape of the Floor on the Behavior of Buildings Under Seismic Effect	26
T. Bensattalah, T. Hassaine Daouadji, and M. Zidour	
Fatigue-Life Prediction of Composite Laminate Under Flexural Loading	43
Abderrezak Bezazi, Abderrahim El Mahi, Boudjema Bezzazi, Gilberto Garcia del Pino, and Fabrizio Scarpa	
Study of the Influence of Operational Parameters on the Adsorption of a Dye by a Potato Peels	53
S. Bouranene, S. Bouacherine, and N. Sedira	
Effects of Rare Earth (Ce, Er, Eu) Doping on Structural and Optical Properties of ZnO Aerogels Synthesized in Supercritical Isopropanol	63
F. Bedhouche, D. Djouadi, A. Chelouche, and A. Soualah	
Identification of Defects and Fatigue of Aluminum Plates by Control of Vibration Characteristics	71
A. Chellil, S. Lecheb, I. Gahlouz, H. Mechakra, T. Djedid, and H. Kebir	
Study of Dynamic Behavior Milling for an Aluminum Alloy Part of Type 6061-T6	86
K. Ikkache, A. Chellil, S. Lecheb, and M. O. Sichaib	

Dynamic Behavior Analysis of FGM Clamped Nano-Plates Based on Elastic Foundations	100
A. Chikh	
Optimization of the Preparation Conditions of the Hydrogels Based on OSA Starch/Gelatin	112
K. Ezzroug, A. Hadjsadok, and N. Moulai-Mostefa	
Preparation of Silica-Carbon Nanotubes Colloidal Solutions: Application to Kevlar® Reinforcement	129
H. Kechit, S. Belkhiri, A. K. Bhakta, and Z. Mekhalif	
Evaluation of Chemical, Thermal Properties and Statistical Analysis of Tensile Properties of Jute Fibers Yarns	140
D. Eddine Kari, A. Benmounah, H. Boumediri, A. Bezazi, A. Toufik Moussai, N. Bouhemame, and B. Bezzazi	
Sol Gel Synthesis and Thermal Treatment Effect on Ce³⁺ Doped GdBO₃ Nanoclusters Obtained in Silica Glass	152
Samia Ladjouzi, R. Tala-ighil, L. Guerbous, and F. Bensouici	
High Temperature Magnetic Properties of Dysprosium Iron Garnet (DyIG) Revisited: A Simple Mean-Field Analysis	162
M. Lahoubi and A. Boutaba	
Influence of the Propagation of a Crack on the Modal Frequencies of the Turbine Blades	174
S. Lecheb, A. Chellil, H. Mechakra, and H. Kebir	
Structural, Optical, Electrical and Mechanical Properties of ZnO Co-doped Ag, Mg Thin Films: Annealing Temperature Effect	184
F. Lekoui, M. Ouchabane, S. Hassani, H. Akkari, D. Dergham, N. Saoula, L. Henni, and S. Abdelmoumen	
ZnO Thin Films Grown by Plasma Sputtering Process for Optoelectronic Applications: Effect of Substrate Type	193
D. Mendil, F. Challali, T. Touam, A. Chelouche, and D. Djouadi	
Natural Frequencies of Functionally Graded Plate Composed of a Mixture of Titanium (Ti-6Al-4V) and Zirconia (ZrO₂)	203
H. Saidi, M. Sahla, and A. Tounsi	
Synthesis of Lead-Free Ceramics of the Perovskite Type for Piezoelectric Applications by Conventional Solid-State Reaction	216
K. Sedda, R. Djafar, K. Boumchedda, F. Boukazouha, and M. Latef	
Structural and Optical Properties Study of ZnO Nanocomposites Electrodeposited on Porous Silicon Substrates	223
N. Selmane and A. Chekneane	

Application of Copper Thin Layer Electrical Resistance Sensor for Corrosion Monitoring in Aggressive Environments 232
S. Yahi, A. Bensmaili, and A. Haddad

Ca-Alginate-Carob Galactomannans Beads to Preserve Viability During Digestive Hostility Transit and Cholesterol Uptake Ability of Probiotic Bacteria 245
H. Ziar, I. Yahla, A. Riazi, and P. Gérard

Author Index 257



High Temperature Magnetic Properties of Dysprosium Iron Garnet (DyIG) Revisited: A Simple Mean-Field Analysis

M. Lahoubi(✉) and A. Boutaba

Faculty of Sciences, Department of Physics, Laboratory L.P.S., Badji Mokhtar Annaba University, 23000 Annaba, Algeria

mlahoubi@hotmail.fr, mlahoubi@gmail.com

Abstract. In this paper, the high temperature magnetic properties of $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (DyIG) spherical single crystals are revisited by means of two types of magnetization measurements in D.C. magnetic fields. At first, isothermal magnetizations are performed in the range 125–300 K as a function of the internal field H up to 30 kOe applied in the case of the freely rotating sample and along the $\langle 111 \rangle$ (easy), $\langle 110 \rangle$ (intermediate), and $\langle 100 \rangle$ (hard) axes of magnetization. Close to the magnetic compensation temperature $T_{\text{comp}} = 218.40$ K, the $M_T(H)$ curves associated to the three axes show no detectable anomaly, behave as the straight lines passing through the origin and the phases are canted. Far away T_{comp} , critical fields H_{C1} less than 3 kOe appear for the non easy axes and the phases are canted for $H < H_{C1}$. For $H > H_{C1}$, the phases become collinear and the curves rejoin the associated one along $\langle 111 \rangle$ which reaches saturation for $H \sim 300$ Oe. There is no effect of the anisotropy in the determination of both spontaneous magnetization and paraprocess susceptibility. Secondly, isofield magnetizations are recorded at fixed external $H_{\text{ex}} = 30$ kOe, while T is varied by steps in the range 205–230 K. The derivatives of the $M_{H_{\text{ex}}}(T)$ curves are used to assign differently the transitions which are observed at critical temperatures T_{C2} between one canted phase and two inverse collinear phases on each side of T_{comp} . Based on the Néel's theory and beyond the Pauthenet's method, molecular field coefficients of the interactions between Fe^{3+} and Dy^{3+} ions and within the Dy^{3+} ions at T_{comp} are found and the question about their discontinuities is discussed with previous results.

Keywords: Dysprosium iron garnet · Ferrimagnetism · Low magnetic field magnetization · Magnetic compensation point · Magnetic anisotropy

1 Introduction

Rare earth iron garnets with the chemical formula $\left\{ \text{RE}^{3+} \right\} \left[\text{Fe}_2^{3+} \right] \left(\text{Fe}_3^{3+} \right) \text{O}_{12}$ (REIGs) where RE^{3+} is a rare-earth ion or the yttrium (cubic structure with space group $\text{Ia}\bar{3}\text{d} - (\text{O}_h^{10}) \text{N}^\circ 230$) constitute an important class of magnetic and magneto-optical (MO) materials. They are promising for a wide range of technological applications such

© Springer Nature Switzerland AG 2020

A. Benmounah et al. (Eds.): ISMSD 2019, *Proceedings of the 4th International Symposium on Materials and Sustainable Development*, pp. 162–173, 2020.

https://doi.org/10.1007/978-3-030-43268-3_14

as MO devices based on photonic and magneto-photonic crystals, Saker et al. (2019). It has long been known that the Néel's theory of ferrimagnetism gives the best illustration of their general magnetic behaviors, Néel (1948). The magnetic properties of the RE^{3+} sublattice in dodecahedral $\{24c\}(222)$ site arise as a result of the strong negative superexchange interactions between the two Fe^{3+} ions in octahedral $[16a](\bar{3})$ and tetrahedral $(24d)(4)$ sites. These interactions orient the sublattice of the Fe^{3+} moments on the $[a]$ sites in an antiparallel direction to the sublattice of the Fe^{3+} moments on the (d) sites, Néel et al. (1964). Then, the interactions between the $\text{RE}^{3+}\{c\}$ and $\text{Fe}^{3+}(d)$ sublattices are negative but weak and the RE^{3+} moments are magnetized in an antiparallel direction to the Fe^{3+} moments and to the resultant magnetization M_{Fe} of the sublattices of the Fe^{3+} moments. The exchange parameters characterizing these interactions are generally determined by assuming in the Néel's model that the molecular field coefficients n_{aa} , n_{dd} , and n_{ad} of YIG are equally suitable for all the other REIG materials. The values of the Néel point T_N being the same for all REIGs, it were found to range between 548 K to 578 K, whatever the nature of the RE^{3+} ion, Pauthenet (1958). The T_N -points appear independent of the weak antiferromagnetic (negative) interactions between the RE^{3+} ions which are described by the molecular field coefficients n_{cc} , Pauthenet (1958), Aléonard (1960). Most of the heavier REIGs present a magnetic compensation temperature T_{comp} at which the spontaneous magnetization M_S is equal to zero. One of the most commonly used method of the molecular field theory, is to take into consideration a mean molecular field coefficient n to define the magnetic interactions between Fe^{3+} and RE^{3+} ions. In this case, the product $n\bar{M}_{\text{Fe}}$ is related to the sum of the specific magnetizations $n_{ac}\bar{M}_a$ and $n_{dc}\bar{M}_d$ of the $\text{Fe}^{3+}[a]$ and $\text{Fe}^{3+}(d)$ sublattices, respectively. The value of n is negative and can be directly deduced from magnetization and magnetic susceptibility experiments.

The molecular field coefficients n , and n_{cc} have been determined for DyIG polycrystalline samples near $T_{\text{comp}} = 220$ K firstly by Pauthenet (1958). From isothermal magnetizations measured in magnetic fields up to 20 kOe at low and high temperatures (2–1000 K), he obtained the variation with temperature of the inverse of the magnetic susceptibility $\chi_p^{-1}(T)$. The superimposed paramagnetism $\chi_p(T)$ frequently called as the 'paraprocess susceptibility' in the Russian terminology, arises only from of the Dy^{3+} moments on the ferrimagnetism of the Fe^{3+} moments, Pauthenet (1958), and the first estimate value of the paramagnetic point $\theta_p = -32$ K was reported. This author has given confirmation that the exchange interactions between the Dy^{3+} ions are negative, but according to this magnitude, one could conclude that these interactions are not explicitly weak, as it has been argued. Later magnetization-data were made on single crystal sphere for a low-field up to 17 kOe applied along the $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ crystallographic axes, mainly in the range 20–300 K, Harrison et al. (1965). At the same time, Geller et al. (1965) have proposed magnetization measurements in the case when the single-crystal sphere was allowed to rotate freely on itself under intermediate fields of 80 kOe. In the magnetization experiments performed in the range 4.2–300 K and under high magnetic fields up to 130 kOe applied along $\langle 111 \rangle$, Clark and Callen (1968) have calculated the coefficient n near T_{comp} using the three-sublattice theory. Feldmann et al. (1977) and Guillot et al. (1978) have reported magnetization and Faraday rotation measured on single crystal plate cut in the (111) plane in low-fields up to 26 kOe applied

along $\langle 111 \rangle$ and in the range 2.6–300 K. These authors have reported discontinuities at T_{comp} for the coefficients n_{ac} , n_{dc} and deduced different values for n , n_{cc} , and θ_p at $T < T_{\text{comp}}$ and $T > T_{\text{comp}}$. They concluded that the results need to be interpreted in terms of appreciable interactions between the Dy^{3+} ions. At the contrary, Belov and Nikitin (1970) concluded that the T_{comp} -point should possess the properties of a phase transition of the first order in the presence of a very low-magnetic field and the exchange interactions between the Dy^{3+} ions are negligibly small.

Meanwhile, it has been reported, that close to T_{comp} , anomalies should occur at a critical field H_{C2} less than 20 kOe in various properties such the magnetocaloric effect ΔE , Belov et al. (1970). The considerable activity in the field of these field induced phase transitions (FIPTs) that began in the mid 1960's has been reviewed by Zvezdin (1995). The existence of such FIPTs which may be of 1st or 2nd order between collinear ($H < H_{C2}$) and canted phases ($H > H_{C2}$) in the high field magnetization processes in REIGs was demonstrated theoretically and experimentally.

This work can be considered as a continuation of previous magnetization measurements performed in high D.C. magnetic fields up to 160 kOe on DyIG for which the magnetic phase diagrams (MPDs) were mapped out in the (H_{C2} -T) plane near T_{comp} , Lahoubi et al. (1998). In addition, the question about discontinuities of the molecular field coefficients occurring close to T_{comp} , Feldmann et al. (1977) and Guillot et al. (1978) which still remains unclarified and the magnetic anisotropy effect in low field will be discussed.

2 Experimental

Magnetizations are performed on selected flux grown crystals prepared by the standard $\text{PbO/PbF}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ method. Their characteristics were specified in details elsewhere in recent studies, Boutaba et al. (2019a, b). Here, two types of measurements are made between 125 K and 300 K using the extraction method. Firstly, the spherical sample was allowed to rotate freely on itself labeled as 'free sphere'. Secondly, the D.C. external magnetic field H_{ex} was applied along $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, and $\langle 100 \rangle$. These orientations were checked using the X-ray Laue technique with an accuracy being within less than one degree. The isothermal magnetization $M_T(H)$ as a function of the internal magnetic field H (H_{ex} minus the demagnetizing field H_D calculated with the demagnetizing factor of a sphere) has been obtained using a conventional magnetometer. The field H_{ex} was produced by a superconducting magnet limited to 30 kOe. The collected $M_T(H)$ curves are overall reported in μ_B/mol , with one mole = 2DyIG or (2F.u.). Magnetization $M_{\text{Hex}}(T)$ were recorded at a constant field $H_{\text{ex}} = 30$ kOe while T is varied step by step from 205 K to 230 K.

3 Results and Discussion

Figures 1(a) and (b) show $M_T(H)$ curves versus H up to 30 kOe above 125 K up to room temperature. It can be seen a superposition of the curves corresponding to the three mean directions and in the case of the 'free sphere'. They are almost identical at each T within an experimental error of 1% for $H > 5$ kOe and cannot be distinguished experimentally.

They show no visible anomaly and no significant anisotropy of magnetization when H increases. Besides this, we should point that the curves along $\langle 111 \rangle$ and those of the ‘free sphere’ reach saturation by a field $H \sim 300$ Oe which is a sufficient field in order that the walls move and completely invade all domains with incorrect magnetizations. This result is consistent with the fact that $\langle 111 \rangle$ appears as the easy axis of magnetization in the whole T-range, in agreement with previous magnetization behaviors, Harrison et al. (1965), Feldmann et al. (1977), Guillot et al. (1978), Lahoubi et al. (1998), Lahoubi et al. (2000), (2009), and (2010).

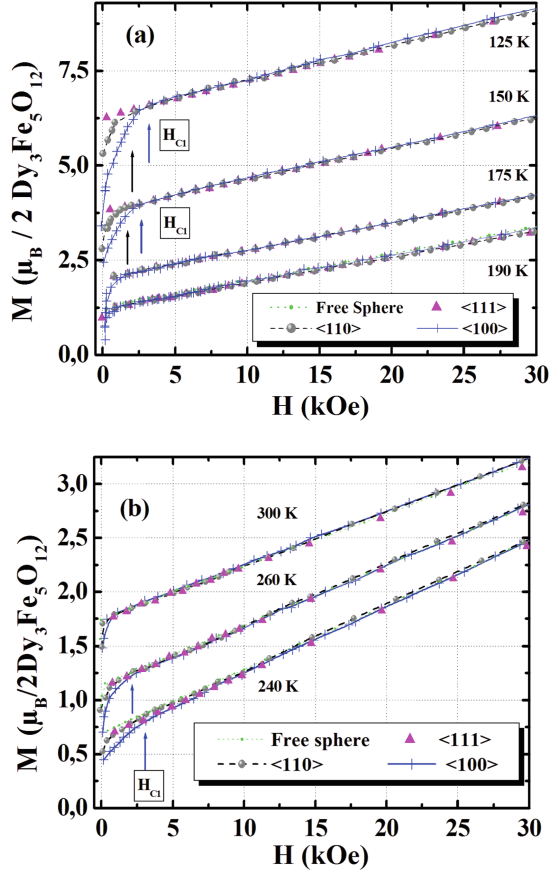


Fig. 1. Isothermal magnetization $M_T(H)$ curve as a function of the internal magnetic field H up to 30 kOe: (a) 125–190 K (b) 240, 260, and 300 K

Whereas, for each curve with H along the intermediate $\langle 110 \rangle$ and hard $\langle 100 \rangle$ axes of magnetization, we observe that an initial part of approach to saturation appears before to rejoin the associated curve along $\langle 111 \rangle$. Actually, after 300 Oe, a curved part is observed and continues with increasing field till the saturation of the sample is reached for a first critical field $H_{C1} \leq 4$ kOe which appears sufficient to achieve the

technical saturation for these non easy directions. We will define the critical field H_{C1} as the field of the kink of the $M_T(H)$ curves along the $\langle 110 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ directions which coincide with that along the $\langle 111 \rangle$ one. Notice that the magnetization processes which occur before the technical saturation of the sample are characteristics of the magnetic anisotropy energy of a cubic crystal. They were studied theoretically by Bar'yakhtar et al. (1978) for cubic ferromagnets and ferrimagnets under a low magnetic field and only the first two anisotropy constants K_1 and K_2 were considered.

Curves $M_T(H)$ close to T_{comp} for the three axes of magnetization are shown in Fig. 2. They are almost linearly field dependent and behave as the straight lines passing through the origin with a mean susceptibility $\chi^+ = \lambda^{-1} = 0.0685 \mu_B/\text{mol kOe}$ and its inverse $\lambda = 14.60 \text{ kOe mol}/\mu_B$.

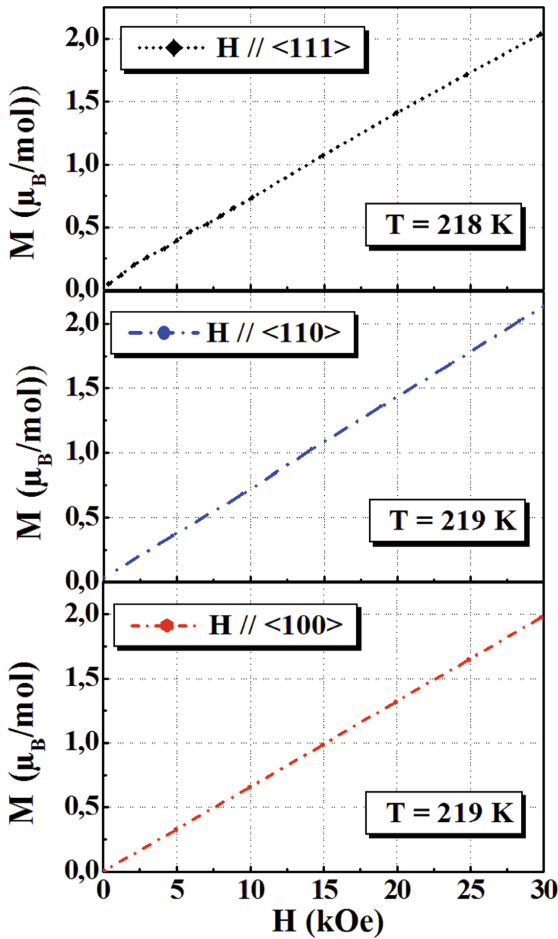


Fig. 2. Isothermal magnetization $M_T(H)$ versus the internal magnetic field H applied along the $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, and $\langle 100 \rangle$ directions and close to T_{comp}

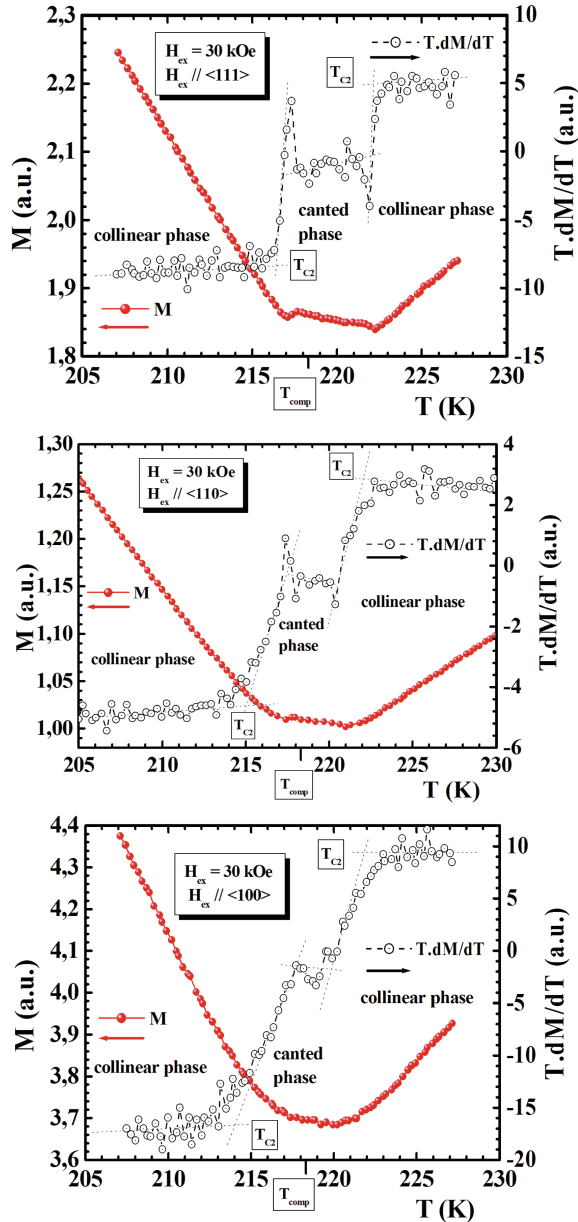


Fig. 3. Isofield magnetization $M_{Hex}(T)$ and its derivative $[T \cdot dM_{Hex}(T)/dT](T)$ versus T around T_{comp} at $H_{ex} = 30$ kOe applied along the three main axes

That means that the sublattices are no more collinear but canted as predicted by the isotropic model. We tried to detect such canted phases in our low D.C. magnetic fields, as it was observed at first in the measurements of the magnetocaloric effect in fields

up to 20 kOe and close to $T_{\text{comp}} \sim 220.5$ K, Belov et al. (1970). It was also shown in earlier investigations that the Faraday effect is very sensitive to the occurrence of such induced canted structures close to $T_{\text{comp}} = 230.2$ K in fields up to 15 kOe applied on single crystal plate cut in the (110) plane, Lisovskii and Shapovalov (1974).

Curves $M_{\text{Hex}}(T)$ as a function of temperature recorded at $H_{\text{ex}} = 30$ kOe are displayed in Fig. 3 with their derivatives $[T.dM_{\text{Hex}}(T)/dT](T)$. Three almost linear parts are observed and the critical temperature T_{C2} associated to $H_{\text{C2}} = H_{\text{ex}}$ can be well defined: the central one around T_{comp} is attributed to the canted phase and two inverse collinear phases on each side.

The critical temperatures T_{C2} can be rather well determined within an error of less than 0.25 K by the associated anomalies observed in the derivatives. The results are interpreted using the theoretical MPDs for a cubic ferrimagnet with the field along $\langle 110 \rangle$, and $\langle 100 \rangle$ in the case of $K_1 < 0$, and $K_2 = 0$, Zvezdin (1995). It was revealed close to T_{comp} and below the critical point O, the existence of the lower part of the second order AA' and BB' lines from the collinear phases into the canted phase. According to these predictions, the H_{C1} -points found far away from T_{comp} in the $M_{\text{T}}(H)$ curves, give evidence for the existence of two lower H_{C1} -lines which should be identified as the extension of the lower part of the H_{C2} -lines in the small 'narrow throat' of the ($H_{\text{C2}}-T_{\text{C2}}$) plane constructed before in the range 50–160 kOe, Lahoubi et al. (1998).

The $M_{\text{T}}(H)$ curves plotted in Figs. 1 and 2 present a linear variation as a function of H and can be well represented for all values of T by the following relation:

$$M_{\text{T}}(H) = M_{\text{S}}(T) + \chi_{\text{p}}(T).H \quad (1)$$

The anomalous $M_{\text{S}}(T)$ variation, with the N-type curve in the Néel' notation and a T_{comp} -point, implies that the part of the symmetrical curve of $M_{\text{S}}(T)$ with respect to the axis for $T > T_{\text{comp}}$ is in the continuation of the curve drawn for $T < T_{\text{comp}}$.

The extrapolation at $H = 0$ allows us to get refined results over the 125–300 K range. For $\langle 111 \rangle$, the true spontaneous of magnetization is M_{S} whereas for the non easy directions, M_{S} is taken as the forced one M'_{S} for $H > H_{\text{C1}}$ when the magnetic structure of the Dy^{3+} moments becomes collinear. Therefore, to have a better interpolation, the values $+M_{\text{S}}(T)$ for $T < T_{\text{comp}}$ and $-M_{\text{S}}(T)$ for $T > T_{\text{comp}}$ have been reported in Fig. 4. $M_{\text{S}}(T) = 0$ at $T_{\text{comp}} = 218.4 \pm 0.4$ K with $\{dM_{\text{S}}/dT\}_{T_{\text{comp}}} = (3.6 \pm 0.1) 10^{-2} \mu_{\text{B}}/\text{mol K}$. The comparison of our refined value of T_{comp} seems in qualitative agreement with the results obtained: on powder sample, 220 ± 2 K Pauthenet (1958) and on single crystals, 215 K Harrison et al. (1965), 226 K Geller et al. (1965), 221 K Pearson (1962), 230.2 K Lisovskii and Shapovalov (1974), 220 and 223 K Feldmann et al. (1977) and Guillot et al. (1978), ~ 220 K Clark and Callen (1968), 223 K Kang et al. (2012).

The temperature dependences of the reciprocal paraprocess susceptibility χ_{p}^{-1} for the three directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, and $\langle 100 \rangle$ and for the 'free sphere' are reported in Fig. 5. Notice that several values of T in the 210–230 K range are not taken into consideration due to the presence of canted phases. We can see at first, that there is no significant influence of the magnetic anisotropy on the χ_{p}^{-1} -data. These results justify the high temperature approximation which applies satisfactorily in our 125–300 K temperature range. The anisotropy is then reduced to a simple perturbation and the magnetization of the RE^{3+} sublattice \bar{M}_{RE} may be simply described in the molecular field theory based

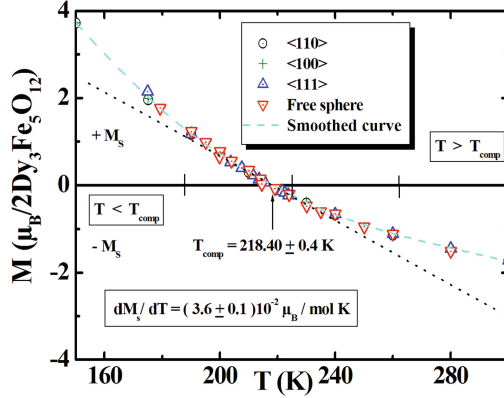


Fig. 4. Thermal variation of the spontaneous magnetizations $\pm M_S$ near T_{comp} as function of temperature

on the Néel's model by a Brillouin function, $B_J(\bar{x}_{\text{RE}})$ for $J = 15/2$ and $\mu_{\text{RE}} = g_J \mu_B J = 10 \mu_B$, the value of the moment of the free Dy^{3+} ion:

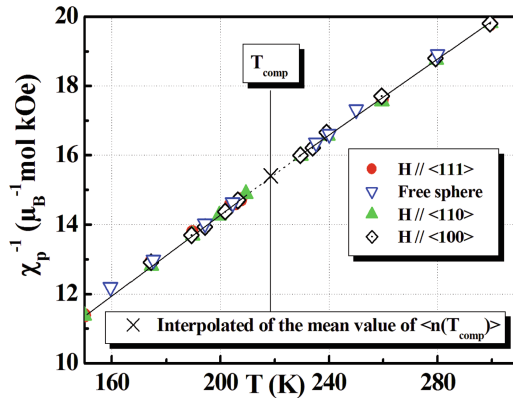


Fig. 5. Temperature dependences of the inverse of the paraprocess susceptibility for $H // \langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, and $\langle 100 \rangle$ and for the 'free sphere'

$$\bar{M}_{\text{RE}} = M_{\text{RE}0} B_J(\bar{x}_{\text{RE}}), \quad (2)$$

$$\text{with } M_{\text{RE}0} = 6 \mu_{\text{RE}} \text{ and } \bar{x}_{\text{RE}} = \mu_{\text{RE}} \bar{H}_{\text{RE}} / k_B T \quad (3)$$

The effective exchange field \bar{H}_{RE} acting on the magnetic moment of the RE^{3+} sublattice is defined as follows:

$$\bar{H}_{\text{RE}} = \left| n \bar{M}_{\text{Fe}} + n_{\text{RE}} \bar{M}_{\text{RE}} + \bar{H} \right|, \quad (4)$$

where, $n\bar{M}_{Fe}$ is the exchange field coming from the Fe^{3+} sublattices and $n_{RE}\bar{M}_{RE}$ the exchange field due to the RE^{3+} - RE^{3+} interactions. Thus, at temperatures high enough such that the following condition is satisfied:

$$\bar{x}_{RE} = \mu_{RE}\bar{H}_{RE} / k_B T \ll 1 \quad (5)$$

We expand $B_{15/2}(\bar{x}_{RE})$ in a series and keep only the first term in the expansion, i.e., we assimilate this function with its tangent at the origin and \bar{M}_{RE} can be written as follows:

$$\bar{M}_{RE} = \frac{M_{RE0}C_{RE}}{T} \bar{H}_{RE}, \quad (6)$$

with C_{RE} , being the theoretical value of the Curie constant. In this high temperature approximation, the value of the susceptibility $(\chi_p)_{T_{comp}}$ at T_{comp} and in the absence of the magnetic field ($H = 0$) arises only from the paramagnetism of the RE^{3+} moments. So, $\ln(T_{comp})$ at T_{comp} is directly related to the value of $(\chi_p)_{T_{comp}}$, Pauthenet (1958):

$$(\chi_p)_{T_{comp}} = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0; T=T_{comp}} = - \frac{1}{|n(T_{comp})|} \quad (7)$$

From the experimental points of the $\chi_p^{-1}(T)$ curve plotted in Fig. 5, it is possible to obtain by interpolation at $T = T_{comp}$ the mean value of the molecular field coefficient $\langle \ln(T_{comp}) \rangle$:

$$\langle |n(T_{comp})| \rangle = 15.40 \pm 0.2 \mu_B^{-1} \text{ kOe mol} \quad (8)$$

This value seems lower than those reported previously: $16.7 \mu_B^{-1}$ kOe mol Pauthenet (1958), $17.9 \mu_B^{-1}$ kOe mol Guillot et al. (1978), but close to $15.8 \mu_B^{-1}$ kOe mol, the value reported by Clark and Callen (1968). The $\chi_p(T)$ curve follows in the first approximation the Curie-Weiss law and the mean value of the paramagnetic temperature $\langle |\theta_p| \rangle$ can be estimated. The method used by Pauthenet (1958) which is based on the linear extrapolation of the $\chi_p^{-1}(T)$ curve at lower temperatures is applied here. In our case, such crude extrapolation gives $\langle |\theta_p| \rangle \sim 50$ K. This estimated value is considerably higher with that reported (32 K). However, our estimate value is in the same order of magnitude with those found by Feldmann et al. (1977) and Guillot et al. (1978) (46 and 60 K) and by Levitin and Snegirev (1982) (57 K). Using the Curie constant C_{RE} in the case of the free Dy^{3+} ion value, $C_{RE} = 6C(Dy^{3+}) = 15.22(6) \mu_B \text{ K kOe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, the mean value of the molecular field coefficient $\langle \ln_{cc}(T_{comp}) \rangle$ can be easily deduced:

$$\langle |n_{cc}(T_{comp})| \rangle = \frac{\langle |\theta_p| \rangle}{C_{RE}} = 3.28(4) \mu_B^{-1} \text{ kOe mol} \quad (9)$$

This value is found between those reported before: $2.1 \mu_B^{-1}$ kOe mol Pauthenet (1958), 2.9 and $3.8 \mu_B^{-1}$ kOe mol Guillot et al. (1978). All these results obtained by linear extrapolation at lower temperatures of the $\chi_p^{-1}(T)$ curve could be affected by the saturation effect. Furthermore, the true high temperature extrapolation for a ferrimagnet

should be made above T_N . The determination of $\ln_{cc}(T_{comp})$ by this way is then greatly overestimated as it has been emphasized firstly by Wolf and Bozorth (1961) in their study of GdIG. It is well-known that the paraprocess susceptibility in the canted phase, $\chi^+ = \lambda^{-1}$ with $\lambda > 0$ varies with temperature as well as with the magnetic field, Lahoubi and Wang (2015), which is forbidden in a two-sublattice model, yet well verified in our case. In fact, the temperature dependence of the molecular field coefficient $n(T)$ arises only from the effect of the thermal expansion on the exchange integrals, Néel (1951):

$$n(T) = n(0)(1 + \gamma T) \quad (10)$$

The values of γ obtained in all REIGs are nearly equal to $-1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, Pauthenet (1958). However, the observed variation for λ as well as for the molecular field coefficient n is in opposite sign and of one order of magnitude higher. Therefore, owing to the relatively high value of T_{comp} , this result indicates that our high temperature approximation could be improved if we take into account the slight decoupling of the two Fe^{3+} sublattices [a] and (d) by using the three-sublattice model, Wang et al. (2012). Tanaka et al. (1983) have reported previously a study of the experimental MPD along the $\langle 111 \rangle$ direction based on magnetization and Faraday rotation measurements in strong pulsed magnetic fields up to 400 kOe. They have calculated the molecular field coefficients, n_{ac} and n_{dc} , respectively between the Fe^{3+} [a] and (d) sublattices and the Dy^{3+} {c} sublattice. They have taken from Anderson (1964), two typical sets of exchange constants of YIG (n_{aa} and n_{dd}) but assuming that $n_{cc} = 0$. A good agreement was found with the calculated MPD but they explained that taking other sets of exchange constants for YIG, different sets of n_{ac} and n_{dc} may also reproduce the experimental MPD. That's why from our point of view, it does not make a sense to take into account the coefficients n_{ac} and n_{dc} since the molecular field method is a relatively simple procedure, knowing that the essence of the mean field assumption is the neglect of correlations between spins. As it was explained for TbIG, Lahoubi and Wang (2015), it is confirmed here that it is necessary to avoid discontinuities observed near T_{comp} in the $\chi_p^{-1}(T)$ curve by Feldmann et al. (1977) and Guillot et al. (1978) for a better determination of the molecular field coefficients, n and n_{cc} .

It is clear that the method used here in the determination of these coefficients is not an ideal technique in the region where the sublattices approach the saturation at low temperatures. For the RE^{3+} sublattice, this happens until T is appreciably in the region of the predicted 'low-temperature of Belov point' T_B , Belov and Nikitin (1965) whose temperature dependence shows linear variation with the spin. This assumption was found in agreement with the idea of Néel et al. (1964) that the exchange field acts only on the spin, while the applied field acts on both the spin and orbital moments. For DyIG, the manifestation of the ferromagnetic-type-paraprocess phenomenon and the occurrence of anomalies in the magnetic, MO and specific heat properties in the region of $T_B = 42 \text{ K}$, Belov (1996) have been demonstrated experimentally recently by Boutaba et al. (2019a, b).

However, a better determination of the molecular field coefficients of TbIG has been reported using a high-field method in D.C. fields up to 200 kOe, Lahoubi and Wang (2015) for which the paramagnetic saturation effects of the Tb^{3+} sublattice have been considered. Based on the magnetization measured on YIG single crystal in high D.C.

fields up to 180 kOe, Pauthenet (1983), the contribution of the differential susceptibility $(\partial M_{YIG}/\partial H)_T$ in high magnetic field to the total susceptibility of TbIG was found not far to be negligible and was taken into account indirectly. In contrast to this determination in low-field magnetization measurements, a good quantitative agreement could be obtained for the molecular field coefficients, n and n_{cc} , and θ_p if the same high-field method will be applied for DyIG.

4 Conclusions

In conclusion, the method which considered here can not claim to provide an exact description of the experimental results obtained from low-field magnetization measurements at high temperatures made on DyIG single crystals. However, a good quantitative agreement could be obtained without any adjustable constants if the above suggestions will be taken into account in further works.

References

- Aléonard, R.: Etude paramagnétique des ferrites d'yttrium et de terres rares de formule $5Fe_2O_3 \cdot 3M_2O_3$. *J. Phys. Chem. Solids* **15**, 167–182 (1960)
- Anderson, E.E.: Molecular field model and the magnetization of YIG. *Phys. Rev.* **134A**, 1581–1585 (1964)
- Bar'yakhtar, V.G., et al.: Experimental and theoretical investigation of spin-reorientation phase transitions in cubic ferromagnets and ferrimagnets in a low magnetic field. *Sov. Phys. JETP* **47**, 315–326 (1978)
- Belov, K.P., Nikitin, S.A.: Zur Theorie der Tieftemperatur-Anomalien in den Ferrit-Branaten seltener Erden. *Phys. Status Solidi* **12**, 453–464 (1965)
- Belov, K.P., Nikitin, A.: Theory of the anomalies of physical properties of ferrimagnets in the vicinity of the magnetic compensation point. *Sov. Phys. JETP* **31**, 505–508 (1970)
- Belov, K.P., et al.: Induced noncollinear magnetic structure in rare-earth ferrite-garnets. *Sov. Phys. JETP* **31**, 1035–1037 (1970)
- Belov, K.P.: Ferrimagnets with a 'weak' magnetic sublattice. *Phys. Usp.* **39**, 623–634 (1996)
- Boutaba, A., Lahoubi, M., Varazashvili, V., Pu, S.: Magnetic, magneto-optical and specific heat studies of the low temperature anomalies in the magnetodielectric DyIG ferrite garnet. *J. Magn. Mater.* **476**, 551–558 (2019a)
- Boutaba, A., Lahoubi, M., Varazashvili, V., Pu, S.: Experimental investigation on the low-temperature Anomalies in dysprosium Iron garnet (DyIG). *J. Supercond. Novel Magn.* **32**, 3087–3091 (2019b)
- Clark, A., Callen, E.: Néel ferrimagnets in large magnetic fields. *J. Appl. Phys.* **39**, 5972–5982 (1968)
- Feldmann, P. et al.: Temperature and field dependences of the magnetic and magneto-optical properties of single crystal dysprosium iron iron garnet. *IEEE Trans. Magn.* **13**, 1574–1576 (1977)
- Geller, S., et al.: Magnetic study of the heavier rare-earth iron garnets. *Phys. Rev. B* **137**(3A), 1034–1038 (1965)
- Guillot, M. et al.: Molecular field coefficients of terbium, dysprosium and holmium iron garnets. *IEEE Trans. Magn.* **14**, 909–911 (1978)
- Harrison, F.W., et al.: Single-crystal magnetization data for anisotropic rare-earth iron garnets at low temperatures. *J. Appl. Phys.* **36**, 1014–1015 (1965)

- Kang, T.D., et al.: Far-infrared spectra of the magnetic exchange resonances and optical phonons and their connection to magnetic and dielectric properties of Dy₃Fe₅O₁₂ garnet. *Phys. Rev. B* **86**, 144112 (2012)
- Lahoubi, M., et al.: Magnetic phase diagrams of dysprosium iron garnet (DyIG) in high dc fields. *J. Alloys Compd.* **598**, 275–277 (1998)
- Lahoubi, M., et al.: Low symmetry phases in rare earth iron garnets at low temperature. *Phys. B* **284–288**, 1503–1504 (2000)
- Lahoubi, M. et al.: Low temperature spin reorientation in dysprosium iron garnet. *J. Phys.: Conf. Ser.* **150**, 042108 (2009)
- Lahoubi, M. et al.: Anisotropic magnetic properties of dysprosium iron garnet (DyIG). *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 082018 (2010)
- Lahoubi, M., Wang, W.: Mean field analysis of the high temperature magnetic properties of terbium iron garnet in strong DC fields. *J. Magn. Magn. Mater.* **393**, 437–444 (2015)
- Levitin, R.Z., Snegirev, V.V.: The magnitude of the rare earth-rare earth exchange interaction in iron garnets. *Sov. Phys. Solid State* **24**, 1613–1615 (1982)
- Lisovskii, F.V., Shapovalov, V.I.: Noncollinearity of sublattices and existence of a domain structure in Dy₃Fe₅O₁₂ near the magnetic-compensation point in strong magnetization fields. *JETP Lett.* **20**, 55–56 (1974)
- Néel, L.: Propriétés magnétiques des ferrites: ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Ann. Phys. (Paris)* **12**(3), 137–198 (1948)
- Néel, L.: Effet de la dilatation thermique sur la valeur de la constante de Curie des ferrites. *J. Phys. Radium* **12**, 258–259 (1951)
- Néel, L., et al.: *The Rare Earth Garnets. Prog. Low Temp. Phys.* (1964). Gorter, C.J. (ed.) vol. 4, Chap. VII, pp. 344–383. North-Holland Publishing Company, Interscience Publishers, Amsterdam, The Netherlands
- Pauthenet, R.: Les propriétés magnétiques des ferrites d'yttrium et de terres rares de formule 5Fe₂O₃.3M₂O₃. Thesis University of Grenoble France, Order N°, vol. 81, pp. 1–38 (1958)
- Pauthenet, R.: High field magnetization in magnetic materials. *High Field Magn.* (1983). Date, M. (ed.), pp. 77–86. North-Holland Publishing Company
- Pearson, R.F.: Magnetocrystalline anisotropy of rare earth iron garnets. *J. Appl. Phys.* **33**, 1236–1242 (1962)
- Saker, K., et al.: Enhancement of magneto-optical properties in magnetic photonic crystal slab waveguide based on yttrium iron garnet. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1310**, 012019 (2019)
- Tanaka, T., et al.: Measurements of Faraday rotation and magnetization of rare-earth iron garnets under pulsed high magnetic fields up to 40 T. *J. Magn. Magn. Mater.* **31–34**, 773–774 (1983)
- Wang, W., et al.: High-temperature magnetic properties of dysprosium iron garnet in strong magnetic fields. *IEEE Trans. Magn.* **48**, 3638–3640 (2012)
- Wolf, W.P., Bozorth, R.M.: Susceptibility of gadolinium iron garnet below the Néel point. *Phys. Rev.* **124**, 449–452 (1961)
- Zvezdin, A.K.: Field induced phase transitions in ferrimagnets. In: Buschow, K.H.J. (ed.) *Handbook of Magnetic*, vol. 9, Chapter 4, pp. 405–543. Elsevier Science, Amsterdam (1995)

Author Index

A

Abdelmoumen, S., 184
Akkari, H., 184

B

Baït, N., 1
Bedhouche, F., 63
Belkhiri, S., 129
Benaboura, A., 1
Benmohamed, M., 13
Benmounah, A., 13, 140
Bensattalah, T., 26
Bensmaili, A., 232
Bensouici, F., 152
Bezazi, A., 140
Bezazi, Abderrezak, 43
Bezzazi, B., 140
Bezzazi, Boudjema, 43
Bhakta, A. K., 129
Bouacherine, S., 53
Bouhemame, N., 140
Boukazouha, F., 216
Boumchedda, K., 216
Boumediri, H., 140
Bouranene, S., 53
Boutaba, A., 162

C

Challali, F., 193
Cheknane, A., 223
Chellil, A., 71, 86, 174
Chelouche, A., 63, 193
Chikh, A., 100

D

Derail, C., 1
Dergham, D., 184
Djafar, R., 216
Djedid, T., 71
Djouadi, D., 63, 193

E

Eddine Kari, D., 140
El Mahi, Abderrahim, 43
Ezzroug, K., 112

G

Gahlouz, I., 71
Garcia del Pino, Gilberto, 43
Gérard, P., 245
Grassl, B., 1
Guerbous, L., 152

H

Haddad, A., 13, 232
Hadsjadok, A., 112
Hassaine Daouadji, T., 26
Hassani, S., 184
Henni, L., 184

I

Ikkache, K., 86

K

Kebir, H., 71, 174
Kechit, H., 129

L

Ladjouzi, Samia, [152](#)
Lahoubi, M., [162](#)
Latef, M., [216](#)
Lecheb, S., [71](#), [86](#), [174](#)
Lekoui, F., [184](#)

M

Mechakra, H., [71](#), [174](#)
Mekhalif, Z., [129](#)
Mendil, D., [193](#)
Moulai-Mostefa, N., [112](#)

O

Ouchabane, M., [184](#)

R

Riazi, A., [245](#)

S

Sahla, M., [203](#)
Saidi, H., [203](#)
Saoula, N., [184](#)

Scarpa, Fabrizio, [43](#)

Sedda, K., [216](#)
Sedira, N., [53](#)
Selmane, N., [223](#)
Sichaib, M. O., [86](#)
Soualah, A., [63](#)

T

Tala-ighil, R., [152](#)
Touam, T., [193](#)
Toufik Moussai, A., [140](#)
Tounsi, A., [203](#)

Y

Yahi, S., [232](#)
Yahla, I., [245](#)

Z

Ziar, H., [245](#)
Zidour, M., [26](#)

PAPER • OPEN ACCESS

Anomalies in the magnetic properties of some terbium-yttrium iron garnets at low temperatures

To cite this article: M Lahoubi and A Boutaba 2020 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **757** 012070

View the [article online](#) for updates and enhancements.

Anomalies in the magnetic properties of some terbium-yttrium iron garnets at low temperatures

M Lahoubi¹ and A Boutaba¹

¹Department of Physics, Laboratory L.P.S., Faculty of Sciences, Badji-Mokhtar Annaba University, Annaba 23000, Algeria

Email: mlahoubi@hotmail.fr & mlahoubi@gmail.com

Abstract. This work is aimed to study the influence of the replacement of the magnetic cations Tb^{3+} by diamagnetic cations Y^{3+} on the ‘low temperature point’, (T_B) predicted by Belov for ferrimagnets with and without magnetic compensation point, (T_{comp}). Isothermal magnetizations, $M_T(H)$ are carried out on single crystals of two mixed terbium-yttrium ferrite garnets $Tb_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ ($x = 1.98$ and 0.37). The measurements are performed in the 1.5-300 temperature range and under DC magnetic field, (H) up to 80 kOe applied along the $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ directions. Using the approximation to the second order with respect to H for the expansion of $M_T(H)$, the specific features are obtained on the basis of the temperature dependences of the spontaneous, (M_S) and saturation, (M_{Sat}) magnetizations, the paraprocess magnetic susceptibility, (χ_p) and the parameter, ($|b|$) of the bH^2 term. For $x = 1.98$, M_S with $H // \langle 111 \rangle$ (the easy axis (EA) of magnetization) and M_{Sat} with $H // \langle 100 \rangle$ (the hard axis of magnetization) exhibit Néel’s curves (N-type) with $T_{comp} = 137$ K and the ferromagnetic-type low-temperature paraprocess. In the area of the T_B^{TbIG} point (58 K) found before for $x = 3$, anomalies occur in the temperature dependences of χ_p and the derivatives, (dM_S/dT) and (dM_{Sat}/dT). Whereas for $x = 0.37$ with $H // \langle 100 \rangle$ which is the EA at 1.5 K up to 40 K certainly, the $M_S(T)$ dependence with a Néel’s P-type curve without a T_{comp} point is revealed. As for $x = 1.98$, there appear likewise in the region of the T_B^{TbIG} point, anomalies in the temperature variation of the corresponding physical quantities but with the manifestation of the antiferromagnetic paraprocess phenomenon. The results obtained for $x = 0.37$ in the case of the free sphere show that $|b|$ undergoes changes at three spin reorientation temperatures, $T_{SR1} = 40$ K, $T_{SR2} = 140$ K, and $T_{SR3} = 232$ K. We found that as T increases, the total spontaneous phase transition occurs in a wide T -range from the $\langle 100 \rangle$ axis via stable and intermediate low-symmetry angular phases of $\langle uuw \rangle$ -type towards the high symmetry phase of the $\langle 111 \rangle$ axis.

1. Introduction

Rare-earth iron garnets (REIGs) are substances with the general formula $RE_3Fe_5O_{12}$ where RE^{3+} is a rare-earth ion or the yttrium (cubic structure with space group $Ia\bar{3}d - (O_h^{10})N^\circ 230$). They constitute so far an important class of magnetic compounds whose fundamental properties are based on three-sublattice ferrimagnets. There is at first a strong negative exchange interaction between the Fe^{3+} ions located on the tetrahedral (d) and octahedral [a] sites. Consequently, the magnetic moments of these two sublattices are oriented antiparallel to each other, and in many cases the [a]-(d) sublattices can be treated as a single resultant iron YIG subsystem for which the temperature dependence of the spontaneous magnetization, ($M_S^{YIG}(T)$) curve exhibits a Weiss-type behavior. In the end of the 50s, the magnetic properties of these materials were studied by Pauthenet [1]. This author has found that the magnetic order in this subsystem gives rise to a Néel temperature ($T_N^{YIG} = 560$ K [1]). The third



sublattice is formed by the RE^{3+} ions which are located on the dodecahedral {c} sites. The magnetic order in this sublattice is produced by the relatively much weaker negative exchange interaction between the {c} and (d) sublattices than the [a]-(d) interaction responsible of T_N^{REIG} (nearly identical for all REIGs) which provide undoubtedly the best illustration of ferrimagnetism. Then, the resultant spontaneous magnetization, ($M_S^{\text{REIG}}(T)$) may vanish at some magnetic compensation temperature, (T_{comp}) lower than T_N , in the heavy REIGs only, such GdIG, TbIG and DyIG for example for which T_{comp} is equal respectively to 290, 246 and 220 K [1]. In the early 60s, Belov proposed a theory based in the molecular-field approximation [2] to explain that the appearance of this particular T_{comp} point is due to the ‘weakly ordered’ RE^{3+} sublattice (later named ‘weak sublattice’), i.e., subject to a weak exchange field $H_{\text{exc}}^{\text{cd}}$ compared to the effective exchange field $H_{\text{exc}}^{\text{ad}}$ induced by the YIG subsystem (mainly by the (d) sublattice). Starting from the lowest temperatures, the spontaneous magnetization of the {c} sublattice, ($M_S^{\text{RE}}(T)$) exhibits an exponential decay with temperature. This behavior differs sharply from that of the YIG subsystem which was later named ‘strong sublattice’. In addition, based on the anomalous temperature dependences of $M_S^{\text{REIG}}(T)$, Belov and Nikitin [3] have predicted in their seminal 1965 paper with GdIG as a prototype, that in ferrimagnets namely ones with a T_{comp} point with N-type curve (in Néel’s notation) must give rise to a ‘low-temperature point’, (T_B) and ‘low-temperature paraprocess’ phenomenon. These predictions were proposed subsequently for a second group of ferrimagnets with M-, and P-type curves, namely ones without a T_{comp} point [2]. The transition at T_B is, in a sense, ‘induced’ by the exchange field $H_{\text{exc}}^{\text{cd}}$ of the neighbouring ‘strong sublattice’. The existence of this T_B point has been discovered in a number of REIGs with heavy RE^{3+} ions, those possessing a T_{comp} point such as GdIG where Gd^{3+} is in $^8\text{S}_{7/2}$ ground state [3] or the group of REIGs with TbIG and DyIG as an example, for which the magnetic moments of their RE^{3+} ions have nonzero orbital angular momentum [4-7]. Based on the magnetization of polycrystalline samples, Pauthenet [1] revealed that the magnetic moments at 0 K of these RE^{3+} ions of this group are much less than the moments of the free ions. Instead of looking for explanation of these differences in the representation of a magnetic model at low temperatures which differs from the ferrimagnetic model, e.g., a Yafet-Kittel model, the results were interpreted using Néel’ suggestion that “there is a quenching of the moment of the RE^{3+} ions due to the influence of a strong asymmetric crystalline field (CF)”. It is worth keeping in mind that some other concomitant effects are well-known to appear at low temperatures where significant deviations from the collinear ferrimagnetic ordering have been interpreted as evidence of a high magnetic anisotropy due to a strong competition between CF and {c}-(d) exchange interactions. As a result, a more complex magnetic structure of the RE^{3+} moments, such as the so-called “double umbrella”, appears at low temperature and was shown by neutron diffraction studies on polycrystalline TbIG and DyIG samples [8-11]. However, the lack of data on T_B for most RE-substituted-YIG compounds, $\text{RE}_x\text{Y}_{3-x}\text{IG}$ is presumably due, in our knowledge, to the fact that no relevant measurements are available. This is the case for the mixed $\text{Tb}_x\text{Y}_{3-x}\text{IG}$ system which has not received considerable attention. Since the first reported paper which was based on the magnetostriction properties of polycrystalline samples with x varying from 3 to 0 [12], high magnetic field measurements have been performed on single crystals [8, 13, 14] for the determination of the magnetic anisotropy and the change of the easy direction of magnetization from $\langle 111 \rangle$ to $\langle 100 \rangle$ when x decreases from 3 to 0.37. Then, subsequent papers have been devoted only to the magnetic and magneto-optical properties of single crystals with a low concentration ($x < 0.65$) at low temperatures and under high magnetic fields to study characteristic features such the jumps in the magnetization and Faraday rotation due to the Jahn-Teller effect which induces an instability of the magnetic structure and the crossing of the levels of Tb^{3+} ions [15-17 and refs. Therein].

2. Experimental

Single crystals of $\text{Tb}_x\text{Y}_{3-x}\text{IG}$ have been grown from a $\text{PbO/PbF}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ solvent using the standard spontaneous nucleation technique (details concerning the preparation method are already described elsewhere [18]) and three compositions have been synthesized: $x = 1.98, 1,$ and 0.37 . They were checked carefully by the specific magnetization method in the low magnetic field range and from the spontaneous magnetization $M_S(T)$ dependences, it appears that there is a T_{comp} point except for $x = 0.37$. The reduction of $T_{\text{comp}}(x)$ with x is found quasi linear, and its value which is constantly lower

than $T_N \sim 560$ K (independently of x) vanishes at the critical content $x_{cr} = 0.725 \pm 0.02$ with $M_S = 0$ and $T_{comp} = 0$. The data reported in this paper concern only compounds with the two following concentrations: $x = 1.98$ and 0.37 . The specimens are in the form of a sphere (diameter of about 3.1 mm) and their respective weights are equal to 0.0413 and 0.08143 g. The samples were encapsulated in special sample holders for the isothermal magnetization measurements, ($M_T(H)$) as a function of the DC external magnetic field, (H). The internal field, (H_i) can be easily obtained by correcting the field H of the amount of the demagnetizing field, (H_D) calculated with the demagnetization factor of a sphere. The collected $M_T(H)$ curves are overall reported in Bohr magneton, (μ_B) per two ($Tb_x Y_{3-x} YIG$) formula units ($2F.u. =$ one mole). Using the extraction technique of a magnetometer, the $M_T(H)$ curves were obtained with H up to 80 kOe from 1.5 K to 300 K. The field H was applied parallel to the principal crystallographic directions successively, $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$. These orientations were checked with an X-ray Laue technique with an accuracy being about one degree and the total misalignment with H in all the experiments is estimated to be less than two degrees in angle. Specific measurements were also performed in the case where the sample is allowed to rotate freely on itself.

3. Results and discussion

The present work gives the principal features. From the temperature dependences of some magnetic characteristics, low-T anomalies occur in the region of the T_B^{TbIG} point estimated at 58 K for the pure TbIG [2, 4, 5]. The ferrites with $x = 1.98$ and 0.37 are stated to belong to the respective classes of ‘strongly anisotropic ferrimagnet’ and ‘weakly anisotropic ferrimagnet’ [19]. The results found for each sample are analyzed separately and if a comparison is required, they will be presented together.

3.1. Low temperature point and paraprocess phenomenon in $Tb_{1.98}Y_{1.02}IG$

In Fig. 1, are reported the $M_T(H)$ curves measured with H applied along $\langle 111 \rangle$ axis which was considered as the easy axis of magnetization [13]. While no measurable hysteresis can be observed, they show a non-linear field dependence up to 80 kOe with a significant negative curvature above and below $T_B^{TbIG} = 58$ K, with the exception of values of temperatures in the neighbourhood of $T_{comp} = 137$ K. It should be remembered that in the vicinity of T_{comp} , field induced phase transitions (FIPTs) between collinear and canted magnetic phases should occur when H falls a lower H limit [19]. At 137 K, $M_T(H)$ does not exhibit any measurable anomaly and is almost linearly field dependent and behaves as the straight line passing through the origin. That means that Tb and Fe sublattices are no more collinear but canted, as it was observed close $T_{comp} = 243.5$ K in the recent study of TbIG [20].

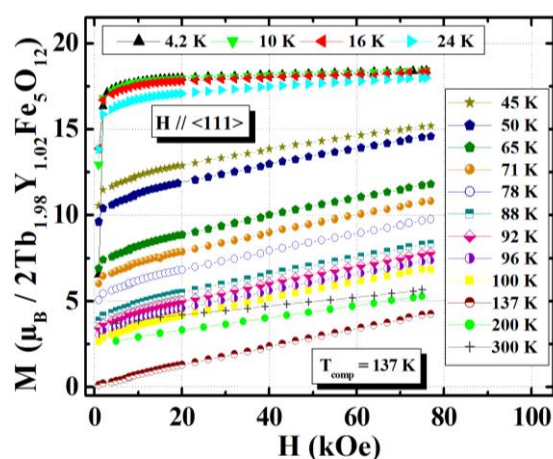


Figure 1. $Tb_{1.98}Y_{1.02}IG$. $M_T(H)$ measured in the 4.2-300 K temperature range with $H // \langle 111 \rangle$.

The variation of $M_T(H)$ with H can be represented in a good approximation by the following quadratic expression [5]: $M_T(H) = M_S(T) + \chi_p(T)H + b(T)H^2$, where $\chi_p(T) = \partial M / \partial H(T)$ and $b(T)$ are identified

respectively with the paraprocess susceptibility and the parameter which should be able to take into account the curvature of the curves. The two magnetic phases (collinear-or coaxial and canted) may appear each one separately or together. The $M_T(H)$ curves present an initial curved portion of approach to technical saturation which can extend up to 15 kOe below 100 K. Based on the least-squares refinement technique, M_S is defined by extrapolation to $H = 0$ from the $H > 15$ kOe part. For $H // \langle 111 \rangle$, M_S is well matched at 4.2 K ($17.77 \mu_B/\text{mol}$) with previous value ($17.90 \mu_B/\text{mol}$) [13].

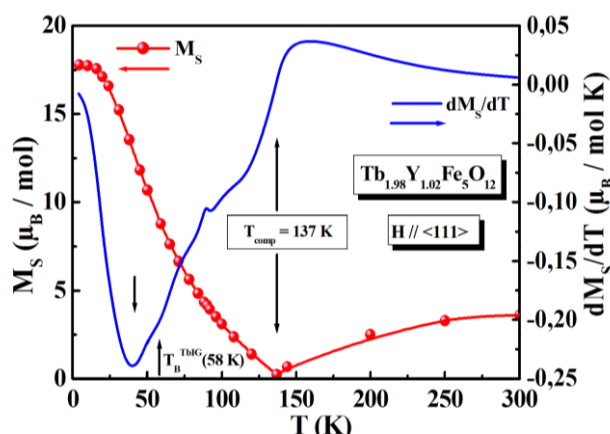


Figure 2. $\text{Tb}_{1.98}\text{Y}_{1.02}\text{IG}$. Temperature dependences of M_S and its derivative dM_S/dT with $H // \langle 111 \rangle$.

The temperature dependences of M_S and its derivative, dM_S/dT are displayed in Fig. 2. As T increases, the $M_S(T)$ curve decreases from 4.2 K and a N-type dependence arises with a T_{comp} point at 137 K.

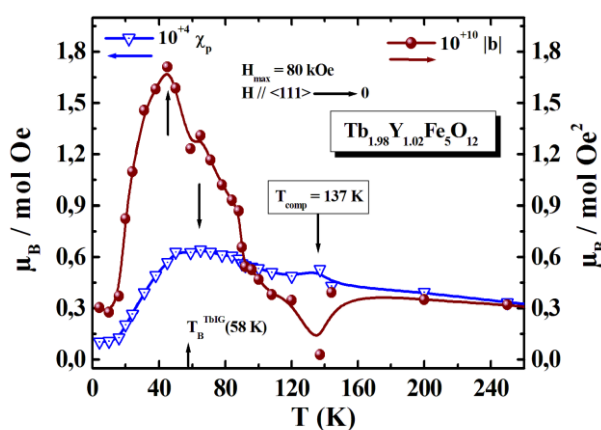


Figure 3. $\text{Tb}_{1.98}\text{Y}_{1.02}\text{IG}$. $\chi_p(T)$ and $|b|(T)$ curves with $H // \langle 111 \rangle$.

Knowing that $M_S(T)$ changes sign on passing through T_{comp} , the dM_S/dT variation shows a discontinuous change because of the effect of the paraprocess. Below T_{comp} , the curve decreases abruptly with decreasing T and reaches a pronounced minimum at ~ 42 K i.e., in the low-part region of T_B^{TbIG} . Then, the curve increases with decreasing T up to 4.2 K. Shown in Fig. 3, are the temperature dependences of both $10^4 \chi_p(T)$ and $10^{10} |b|(T)$ curves. As is evident, and starting below room temperature, they increase when T decreases showing discontinuities near T_{comp} due to FIPTs [19], in agreement with that reported previously in high DC magnetic fields [13]. Below T_{comp} , each curve reaches a maximum respectively, at 65 and 45 K, then, with further decrease of T , diminishes but does not attain zero at $T = 4.2$ K ($10^4 \chi_p(T) = 0.1041 \mu_B/\text{mol Oe}$ and $10^{10} |b|(T) = 0.3040 \mu_B/\text{mol Oe}^2$).

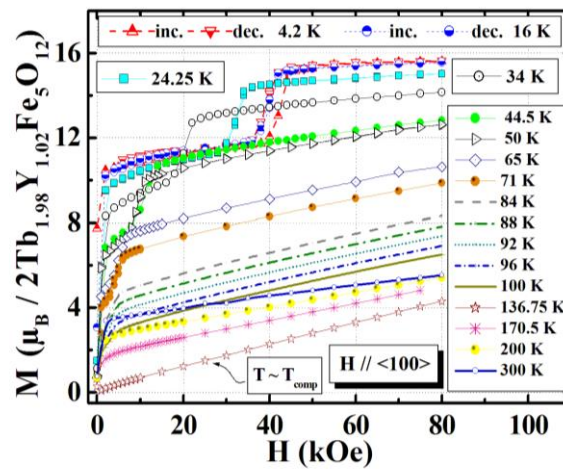


Figure 4. $Tb_{1.98}Y_{1.02}IG$. $M_T(H)$ measured in the 4.2-300 K temperature range with $H // \langle 100 \rangle$.

The $M_T(H)$ curves displayed in Fig. 4 are obtained when H is applied along the $\langle 100 \rangle$ axis which was found as the hard axis of magnetization in the whole temperature range [13, 18].

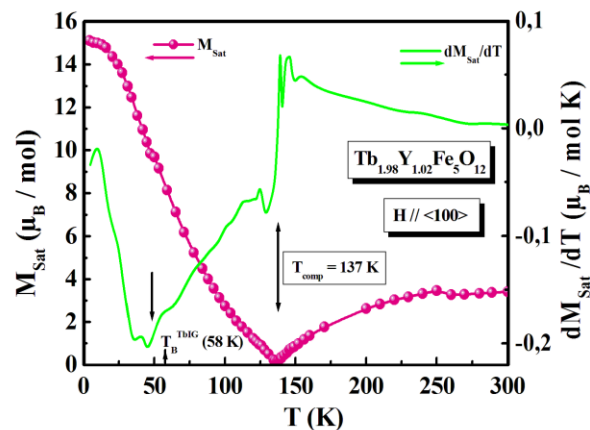


Figure 5. $Tb_{1.98}Y_{1.02}IG$. Temperature dependences of M_{Sat} and its derivative dM_{Sat}/dT with $H // \langle 100 \rangle$.

One FIPT possessing a spin-reorientation phase transition (SRPT) nature from $\langle 111 \rangle$ to $\langle 100 \rangle$ occurs with a magnetization transition, at a transition field, (H_{C1}) in the 4.2-100 K range. The values of H_{C1} are well determined by the anomalies (magnetization jump (ΔM_1) in this case) on differentiated $M_T(H)$ curves with respect to H with ΔM_1 equal to $3.6 \mu_B$ at 4.2 K. Then, the transition line, $H_{C1}(T)$ is separated in two regions by a critical point, (R_1) at $T_1 = 101 \pm 2$ K: the FIPT has a first order nature for $T < T_1$ and should be of second order above T_1 ($\Delta M_1 = 0$) with H_{C1} being defined up to 170 K. Within the relative experimental errors, the observed hysteresis of about 4 kOe at 4.2 K with $H_{C1} = 40 \pm 2$ kOe disappears completely above 16 K. Figs. 5, and 6 present respectively, the temperature dependences of magnetization saturation, (M_{Sat}) and its derivative, (dM_{Sat}/dT) as well as both curves $10^{+4}\chi_p$ and $10^{+10}|b|$ determined at each T for $H > H_{C1}$. It is seen that M_{Sat} shows a similar N-type dependence and dM_{Sat}/dT (Fig. 5) displays a minimum at 44.5 K, i.e. few Kelvin below T_B^{TbIG} , whereas it is seen from a comparative analysis of the $10^{+4}\chi_p$ and $10^{+10}|b|$ data (Fig. 6) that a maximum occurs at 78 and 71 K, respectively, i.e., values higher than T_B^{TbIG} . The 71 K-maximum of the low-T

anomaly is due to the fact that in this direction of the hard axis of magnetization $\langle 100 \rangle$, our high field extrapolation method up to $H = 0$ depends highly from the anisotropy of magnetization, $(M_S \langle 111 \rangle - M_{\text{Sat}} \langle 100 \rangle)(T)$ which presents an inflection point at 45 K (curve not shown). The second 78 K-maximum, can be explained by the following arguments. At $T \ll T_{\text{comp}}$, where the magnetization of the Tb sublattice, (M_{Tb}) is oriented along H , an intensive ferromagnet-type paraprocess occurs, which decreases the magnetic component of the entropy. The magnetic order increases upon application of H since the thermal motion only partially destroys magnetic ordering in the ‘weak’ sublattice at the T_B point. As the spontaneous phase transition at the point T_B appears as an incomplete transition by comparison to the transition at T_N , at $T > T_B$, the high magnetic field H continues to act on the M_{Tb} sublattice and comes into play an effect in the shift of the low-T anomaly at higher values of T .

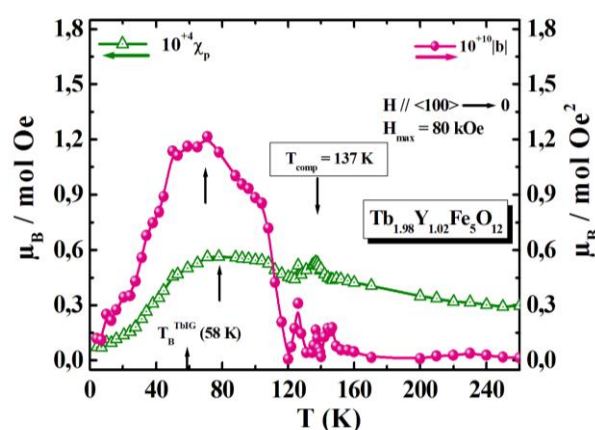


Figure 6. $\text{Tb}_{1.98}\text{Y}_{1.02}\text{IG}$. $\chi_p(T)$ and $|b|(T)$ curves with $H // \langle 100 \rangle$.

3.2. Low temperature point, paraprocess phenomenon and spin reorientation in $\text{Tb}_{0.37}\text{Y}_{2.63}\text{IG}$

Figure 7 illustrates the $M_T(H)$ curves measured with H applied up to 60 kOe along the $\langle 100 \rangle$ direction which was found as the easy axis of magnetization in the 1.5-40 K range certainly and the results presented here are in a natural continuation of those previously published [8, 21].

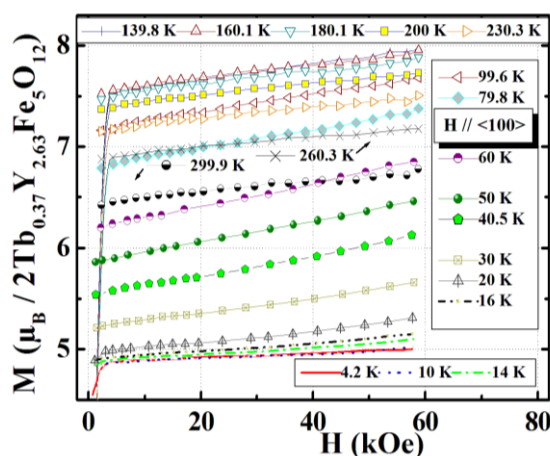


Figure 7. $\text{Tb}_{0.37}\text{Y}_{2.63}\text{IG}$. $M_T(H)$ measured at various values of T from 4.2 K to 300 K with $H // \langle 100 \rangle$.

They are free of hysteresis, without any anomaly or FIPT and show a slight positive curvature which increases near the T_B^{TbIG} point. The temperature dependences of M_S and dM_S/dT are plotted in Fig. 8.

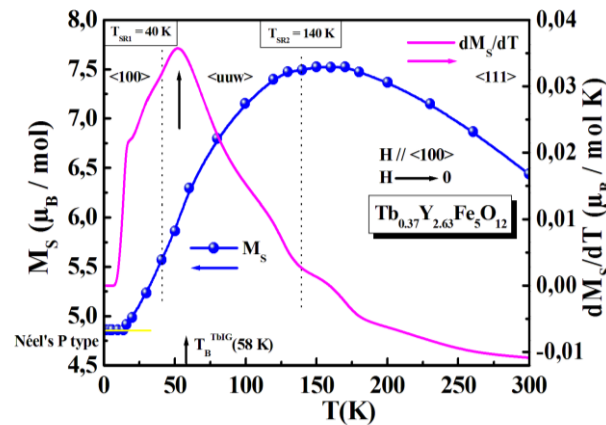


Figure 8. $\text{Tb}_{0.37}\text{Y}_{2.63}\text{IG}$. Temperature dependences of M_S and its derivative dM_S/dT with $H // \langle 100 \rangle$.

As T increases, the $M_S(T)$ curve grows from 1.5 K up to the 150-170 K range and shows a P-type dependence. At the contrary, Below and co-workers [2] have reported that $M_S(T)$ curve has the M-type from the interpolation between 4.2 and 60 K of the data obtained on $\text{Tb}_x\text{Y}_{3-x}\text{IG}$ powder samples with $x = 0.1$ and 0.3. Such dependence of our $M_S(T)$ curve arises when close to 0 K, the ‘weak sublattice’ of the Tb^{3+} moments is ‘well’ ordered. The $M_S(T)$ curve has a nearly ‘horizontal’ portion between 1.5 and 10 K with $M_S = 4.88 \mu_B/\text{mol}$, and the increase of M_S starts at 14 K with $M_S = 4.90 \mu_B/\text{mol}$ and reaches a slightly curved flat maximum ($\sim 7.52 \mu_B/\text{mol}$) in the 130-180 K range. Then, the dM_S/dT versus T shows an abrupt maximum at ~ 53 K due to the effect of the low-T paraprocess and a small anomaly in the region of the flat maximum. As in the case of $\text{Tb}_{1.98}\text{Y}_{1.02}\text{IG}$ with $T_{\text{comp}} = 137$ K, the Tb^{3+} moments which are considered as the ‘weak sublattice’ must give rise to a Néel’s P-type curve without a T_{comp} point. They also account for a low- T_B point and the paraprocess phenomenon. The later must be of an antiferromagnet-type paraprocess because the field vector \mathbf{H} acts to orient the \mathbf{M}_{Fe} vector of the YIG sublattice and hence that of the ‘weak sublattice’ will be oriented opposite to \mathbf{H} .

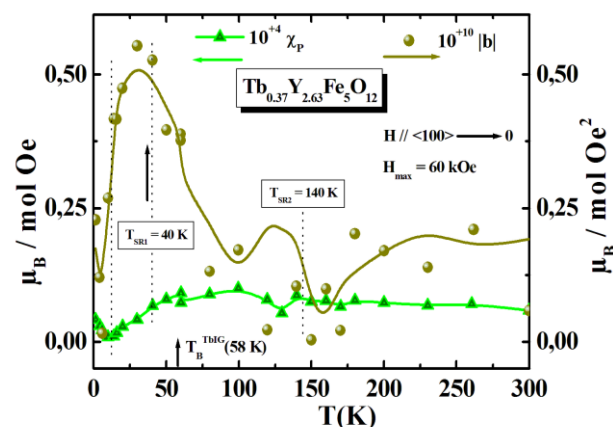


Figure 9. $\text{Tb}_{0.37}\text{Y}_{2.63}\text{IG}$. $\chi_p(T)$ and $|b|(T)$ curves with $H // \langle 100 \rangle$.

Shown in Fig. 9, are the $10^{+4}\chi_p(T)$ and $10^{+10}|b|(T)$ dependences for $x = 0.37$. It is clearly seen that a minimum appears at 14 K in the $\chi_p(T)$ curve which in fact is dictated by the nature itself of the P-type $M_S(T)$ dependence. There is a no well-defined paraprocess susceptibility maximum which is obscured by other concomitant effects over a wide temperature interval beyond and below T_B^{TBIG} . The $|b|(T)$ curve displays a great maximum in the low-T part region of the T_B^{TBIG} point and close $T_{\text{SRI}} = 40$ K, the

temperature of the spontaneous SRPT1 which was revealed in earlier works when this sample was involved [8, 21]. The SRPT1 is related with the lower continuous change from the easy axis of magnetization $\langle 100 \rangle$ to the low-symmetry angular phases of $\langle uuw \rangle$ -type. In the 130-180 K temperature range, the small minimum and the inflection point near $T_{SR2} = 140$ K observed in the $\chi_p(T)$ and $|b|(T)$ curves respectively, are due to the effect of the SRPT2 [8, 21]. This upper continuous change from $\langle uuw \rangle$ to $\langle 111 \rangle$ is found in agreement with the similar one observed at 135 and 160 K respectively for $Tb_xY_{3-x}IG$ samples with $x = 0.26$ and 0.40 [22].

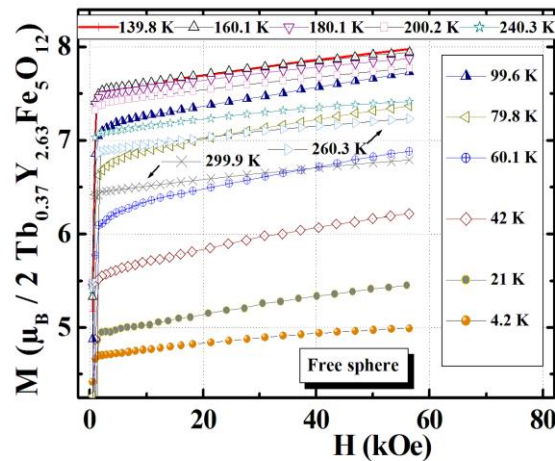


Figure 10. $Tb_{0.37}Y_{2.63}IG$. $M_T(H)$ measured at various values of T from 4.2 K to 300 K in the case of the free rotating sample.

The $M_T(H)$ curves in the case of the free rotating sample are displayed in Fig. 10. They are expected to exhibit similar behavior than that observed for $\langle 100 \rangle$ in Fig. 7. As T increases, the M_S curve plotted in Fig. 11 grows up to the same flat maximum in the 120-180 K range whereas the P-type dependence is not observed again due to the limited data from 4.2 K up to 21 K. The dM_S/dT curve displays the same 53 K-maximum shows in Fig. 8 whereas the small anomaly observed in the 120-180 K range is absent.

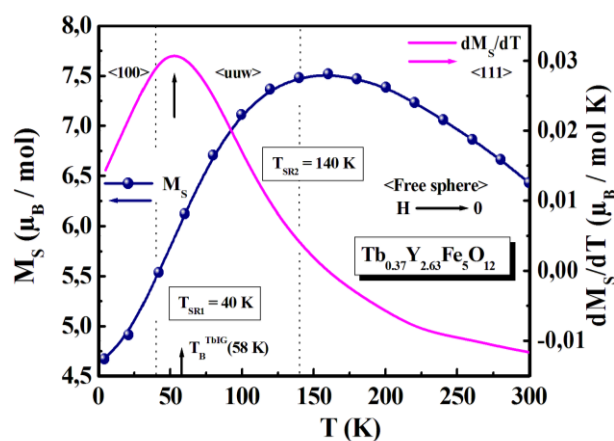


Figure 11. $Tb_{0.37}Y_{2.63}IG$. Temperature dependences of M_S and its derivative dM_S/dT in the case of the free sphere.

In Fig. 12, are reported the temperature dependences of both $10^{+4}\chi_p(T)$ and $10^{+10}|b|(T)$ curves in the case of the spherical crystal of $Tb_{0.37}Y_{2.63}IG$ is allowed to rotate freely on itself when H is applied.

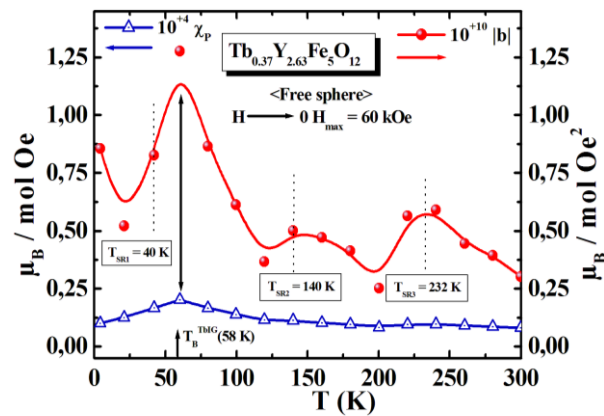


Figure 12. $\text{Tb}_{0.37}\text{Y}_{2.63}\text{IG}$. $\chi_p(T)$ and $|b|(T)$ curves in the case of the free sphere.

Clearly, the situation is notably different with that observed for H parallel to $\langle 100 \rangle$. Maxima are found in the vicinity of the T_B^{TbIG} point for both $\chi_p(T)$ and $|b|(T)$ curves. The $|b|(T)$ data give another experimental confirmation for the SRPT1 at T_{SR1} and SRPT2 at T_{SR2} . Furthermore, there is evidence that another upper change occurs at the 232 K-maximum. We still assume that T_{SR1} is defined as the transition temperature when the spontaneous magnetization $M_S \langle 111 \rangle$ (deduced for $H < H_c$ applied along the hard axis of magnetization $\langle 111 \rangle$) separates from the value of the projection of $M_S \langle 100 \rangle$ on the $\langle 111 \rangle$ direction, $(M_S \langle 100 \rangle / \sqrt{3})$ [21]. In that case, T_{SR2} is defined again as the transition temperature when the difference $M_S \langle 100 \rangle - M_S \langle 111 \rangle$ vanishes [8]. However, it had been reported earlier [22 and refs. Therein] that in $\text{Tb}_x\text{Y}_{3-x}\text{IG}$ sample with a nearly similar composition ($x = 0.40$), a third SRPT3 was observed with another upper change at $T_{\text{SR3}} = 240$ K, in addition with the second SRPT2 at $T_{\text{SR2}} = 160$ K. The same phenomenon was also revealed for samples with $x = 0.2$, and 0.26 with $T_{\text{SR2}} = 135$ K and $T_{\text{SR3}} = 227$ K. Consequently, mention should be made for this experimental fact in support of the occurrence of an SRPT3 at $T_{\text{SR3}} = 232$ K. It was assumed at first that the \mathbf{M}_{Fe} vector may be reoriented to the intermediate difficult axis $\langle 110 \rangle$ at T_{SR3} [23] whereas it was argued in [22] that the SRPT3 occurs at T_{SR3} from another $\langle uuw \rangle$ phase to an $\langle 111 \rangle$ collinear one. We agree with this second interpretation which was found valid on the basis of the magnetic phase diagram (MPD) of cubic materials allowing the first three magnetocrystalline anisotropy constants, (K_1, K_2, K_3) . From the MPD plotted as function of the reduced anisotropy constants, $(K_1' = K_1 / K_3)$ and $(K_2' = K_2 / K_3)$ with $K_3 > 0$ [24], the estimated required conditions $(-0.17 \leq K_1' < 0$ and $K_2' = 0)$ have allowed the existence of the SRPT3 [22]. Concerning the stability of the intermediate $\langle uuw \rangle$ phases which take place between T_{SR1} and T_{SR2} , we use the predictions of the model based on the analytical expressions of K_1, K_2, K_3 as function of the non-zero diagonal tensor components $G_{\alpha = x,y,z}$ representing the Fe-Tb anisotropic interactions in a high temperature approximation [21]. They provided a good explanation on the basis of the estimated values of the ratios (G_x/G_z) and (G_y/G_z) which were found equivalent with the specific required conditions $(-0.75 \leq K_1' \leq 0$ and $0 < K_2' \approx 0)$ [21]. The \mathbf{M}_{Fe} vector, being in an arbitrary direction in one of the cubic $\{(0\bar{1}0)\}$ -type planes, is reoriented continuously in the 40-140 K range. So, the first intermediate $\langle uuw \rangle$ phase takes place up $T_{\text{SR2}} = 140$ K on the basis of a PO-trajectory situated inside the upper CFH area of the MPD near the CF-line [24]. Whereas in the 140-232 K range, another PO-trajectory close the line described by $K_2' = 0$ is selected inside the lower CFH area for the second intermediate $\langle uuw \rangle$ phase. We note that the lack of data on T_{SR1} for samples with $x = 0.2, 0.26$, and 0.40 is presumably due to the fact that no relevant measurements are available [22, 23]. This could be due to the reduced investigated 80-300 K range which was used before in their experiments. We must always remember some several phenomena which occur in the wide T -region between T_{SR1} and T_{SR3} : fast variation of the Tb moment because of the concomitant effects due to the estimated exchange splitting (40 cm^{-1}) and the T_B point; the opening of the ‘square pyramid’ umbrella

of the Tb moments predicted at 4.2 K is suggested to start below $T_a = 80$ K, the temperature of the appearance of the anisotropy of magnetization which reaches a maximum value of one μ_B /mol at 4.2 K [8]; the higher levels states of the Tb^{3+} ions are populated beyond 100 K which change the nature of the anisotropy; during the increase of T, a small but significant variation of $M_{Fe}(T)$ needs to be considered. All these considerations imply that the trajectories become much more complicated than is predicted in the MPD. So, with $K_3 > 0$ varying with T, a large variety of spontaneous SRPTs (first and second order) can occur in the mixed $Tb_xY_{3-x}IG$ system with $x < x_{cr}$.

4. Conclusion

Experimental data based on magnetization $M_T(H)$ measurements carried out on two $Tb_xY_{3-x}IG$ single crystals ($x = 1.98$ and 0.37) are reported. The spontaneous M_S and saturation M_{Sat} magnetizations, the paraprocess susceptibility χ_p and the parameters, dM_S/dT , dM_{Sat}/dT and $|b|$ are obtained using the approximation to the second order with respect to H for the expansion of $M_T(H)$. From the temperature dependences of these physical quantities, it was established that anomalies occur for both Tb content in the same region of the low-temperature point T_B^{TbIG} estimated at 58 K for $TbIG$. The existence of the ferromagnetic- and antiferromagnetic-type low-temperature paraprocess as well as some other concomitant effects is confirmed. For $x = 0.37$ and $H // <100>$, a P-type curve $M_S(T)$ dependence showing a nearly 'horizontal' portion in the 1.5-14 K range is observed. As T increase in the 40-232 K range, three SRPTs are involved in the total spontaneous spin reorientation $<100> \rightarrow <uuv> \rightarrow <111>$.

5. References

- [1] Pauthenet R 1958 Les propriétés magnétiques des ferrites d'yttrium et de terres rares de formule $5Fe_2O_3 \cdot 3M_2O_3$ Thesis University of Grenoble France Order N°. **81** pp.1–38
- [2] Belov K P 1996 *Phys. Usp.* **39** 623
- [3] Belov K P and Nikitin S A 1965 *Phys. Status Solidi* **12** 453
- [4] Lahoubi M Wang W Varazashvili V 2017 *J. Phys.: Conf. Ser.* **827** 012014
- [5] Lahoubi M 2018 *Physica B* **536** 96
- [6] Boutaba A Lahoubi M Varazashvili V Pu S 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **476** 551
- [7] Boutaba A Lahoubi M Varazashvili V Pu S 2019 *J. Supercond. Novel Magn.* **32** 3087.
- [8] Lahoubi M 2012 *J. Physics: Conf. Ser.* **340** 012068
- [9] Lahoubi M 2012 Temperature evolution of the double umbrella magnetic structure in terbium iron garnet *Neutron Diffraction* (Ed. Khidirov I) IntechOpen Chapter 10 pp. 203–230
- [10] Lahoubi M 2015 *J. Phys.: Conf. Ser.* **574** 012099
- [11] Lahoubi M Ouladdiaf B 2015 *J. Magn. Magn. Mater.* **373** 108
- [12] Kiryukhin V P Sokolov V I 1967 *Sov. Phys. JETP* **23** (2) 287
- [13] Guillot M Marchand A Desvignes J M Le Gall H 1989 *Z. Phys. Condens. Matter* **74** 335
- [14] Lahoubi M Wang W Pu S 2015 *Physica B* **476** 129
- [15] Lagutin A S Druzhinina R F 1992 *Sov. Phys. JETP* **75** (6) 1001
- [16] Valiev U V 1994 *Phys. Solid State* **36** (2) 299
- [17] Lahoubi M G Fillion 1997 *J. Phys. IV France* **7** C1-287
- [18] Lahoubi M 1986 Structures magnétiques non colinéaires et transitions de phases dans les grenats ferrimagnétiques de terbium et d'yttrium Thesis Doctorat of State in Physics, University of Grenoble France pp.1–145
- [19] Zvezdin A K 1995 Field Induced Phase Transitions in Ferrimagnets *Handbook of Magnetic Materials* Buschow K H J (Ed.), Elsevier Science, Amsterdam Chapter 4 pp. 405–543
- [20] Lahoubi M Wang W 2015 *J. Magn. Magn. Mater.* **393** 437
- [21] Lahoubi M Kihal A Fillion G 2000 *Physica B* **284-288** 1503
- [22] Tsitskishvili K F et al. 1982 *Sov. Phys. Solid State* **24** (11) 1964
- [23] Baazov N G et al. 1980 *Sov. Phys. Solid State* **22** (1) 162
- [24] Borodin V A Doroshev V D Tarasenko T N 1983 *Fiz. Metal. Metalloved.* **56** (2) 220

Characteristic Features of the Anomalous Magnetic Properties of Some Mixed Terbium–Yttrium Ferrite Garnets at Low Temperatures

Mahieddine Lahoubi¹, Assia Boutaba¹, Xiangyu Wang(王翔宇)^{2,3}, and Wei Wang(王维)^{2,3}

¹Laboratory LPS, Department of Physics, Faculty of Sciences, Badji Mokhtar Annaba University, Annaba 23000, Algeria

²Department of Physics and Electronics, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

³Beijing Key Laboratory of Environmentally Harmful Chemical Analysis, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

This article is devoted to the experimental investigation of the occurrence of the so-called “low-temperature Belov point” T_B predicted previously for the mixed rare earth-yttrium iron garnet compounds $\text{RE}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ possessing or not a magnetic compensation point T_{comp} . Isothermal magnetizations $M_T(H)$ of two single crystals of $\text{Tb}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ with rare-earth (RE) = Tb, and $x = 1.98, 0.37$, were measured in the 4.2–300 K range, using dc magnetic field H up to 100 kOe applied in one or more of the three main crystallographic directions. Anomalies are observed in the region of $T_B^{\text{TbIG}} \approx 58$ K, the previous estimated value for TbIG ($x = 3$), in the temperature dependences of the paraprocess susceptibility χ_p , the parameter $|b|$ of the bH^2 term of the quadratic expansion of $M_T(H)$ curves, and other pertinent magnetic characteristics. For $x = 1.98$ with $T_{\text{comp}} = 137$ K and when H is applied along $\langle 110 \rangle$, the χ_p - and $|b|$ -maxima take place close to T_B^{TbIG} . The anisotropy of the χ_p -data gives evidence for a spontaneous noncollinear structure around the easy axis of magnetization $\langle 111 \rangle$ at 4.2 K. For $x = 0.37$ which has no T_{comp} point and when H is applied along $\langle 100 \rangle$, the χ_p - and $|b|$ -maxima are clearly disturbed by the sign anomalies caused by the noncollinear structure instability mechanism due to the crossing of the Tb^{3+} levels at the critical point $T^* = 16$ K and by the lower continuous change from the easy axis $\langle 100 \rangle$ to a low-symmetry angular phase (uuw) due to the first spontaneous spin reorientation phase transition at $T_{\text{SR1}} = 40$ K. When x decreases from 3 to 0.37, it is found that despite different anisotropy effects of the Tb^{3+} ion, its magnetic moment m_{Tb} close to T_B^{TbIG} is practically constant (~ 4.99 in μ_B per Tb^{3+} ion).

Index Terms—Low-temperature Belov point, magnetic anisotropy, paraprocess susceptibility, terbium–yttrium iron garnets.

I. INTRODUCTION

FERRIMAGNETS constitute a large group of magnetic materials, which have many technological applications. Along with the spinel ferrites, hexaferrites, and rare-earth (RE)-iron (cobalt) intermetallic compounds, they include the RE (or the yttrium Y ion)-iron garnets, $\{\text{RE}_3^{3+}\}[\text{Fe}_2^{3+}](\text{Fe}_3^{3+})\text{O}_{12}$ (REIGs), which are found particularly interesting at present for their new “spintronic” properties [1]. The magnetic ions in these REIGs are distributed over three crystallographic sites of the paramagnetic cubic space group $Ia\bar{3}d - (O_h^{10})N^{\circ}230$, dodecahedral $\{24c\}$ for the RE^{3+} ions, and octahedral $[16a]$ and tetrahedral $(24d)$ for the Fe^{3+} ions. Their magnetic properties illustrate the Néel’s theory of ferrimagnetism [2] where the magnetization of the RE moments M_{RE} forms a collinear sublattice, antiparallel to the resultant magnetization M_{Fe} of the two Fe sublattices $[a]$ and (d) . In the following, the Néel temperature $T_N = 560 \pm 10$ K in [3] or 550 ± 8 K in [4], being the same for all REIGs, including yttrium iron garnet (YIG). The resultant spontaneous magnetization of an REIG $M_S^{\text{REIG}}(T)$ may vanish at some magnetic compensation temperature T_{comp} lower than T_N , e.g., for TbIG, T_{comp} is equal to 243.5 K [5]. Due to the anisotropy

of both crystalline field and exchange interaction that appear at low temperatures, noncollinear magnetic structures of the RE moments occur along the easy axis of magnetization with sometimes changes of its orientation to another direction during spontaneous spin reorientation phase transitions (SRPTs) [6]. Many attempts have been made to determine the exchange integral parameters J_{ij} that described the superexchange interactions between the three magnetic ions [3], [4]. From a comparative analysis of these negative parameters, it has been deduced that the parameter J_{ad} of the strong exchange interaction between the $[a]$ and (d) sublattices with the exchange field $H'_{\text{ex}} \approx 1700$ kOe produces the T_N -points. The J_{cd} parameter, with the exchange field H_{ex} (e.g., for Gd^{3+} ions in S -state H_{ex} of about 300 kOe), characterizes a much weaker antiferromagnetic interaction between the resultant YIG single sublattice (mainly the $\text{Fe}^{3+}(d)$ ions of the “strong” sublattice) and the $\text{RE}^{3+}\{c\}$ ions of the “weak” sublattice [4], [7]. Then, the antiferromagnetic parameter, J_{cc} whose magnitude is extremely small with $H''_{\text{ex}} \approx 1$ kOe, plays a negligible role in the magnetic ordering of the RE^{3+} ions and can be disregarded. The field H_{ex} acts only on the spin S , while an external field H acts on both spin and orbital moments. Therefore, in the isotropic molecular field approximation, the effective field $(H_{\text{ex}})_{\text{eff}}$ acting on the RE^{3+} moments is given by

$$(H_{\text{ex}})_{\text{eff}} = \frac{2(g_J - 1)}{g_J} H_{\text{ex}} + H \quad (1)$$

with g_J the Landé g -factor of the moment J of the free ion (9 Bohr magneton μ_B). In the early 1960s, Belov [7] and

Manuscript received May 5, 2020; revised July 15, 2020; accepted August 14, 2020. Date of publication August 24, 2020; date of current version January 20, 2021. Corresponding author: M. Lahoubi (e-mail: mlahoubi@hotmail.fr).

Color versions of one or more of the figures in this article are available online at <https://ieeexplore.ieee.org>.

Digital Object Identifier 10.1109/TMAG.2020.3019015

0018-9464 © 2020 IEEE. Personal use is permitted, but republication/redistribution requires IEEE permission.

See <https://www.ieee.org/publications/rights/index.html> for more information.

Belov and Nikitin [8] predicted the existence of the so-called “low-temperature point” T_B in REIGs, namely ones with a T_{comp} point (RE = Gd, Tb, Dy, Ho, and Er) and in the mixed $\text{RE}_x\text{Y}_{3-x}$ IGs possessing or not a T_{comp} point [4]. They assumed in [8] that the energy of interaction of the RE^{3+} ions with the resultant YIG sublattice can be written as follows:

$$E_{\text{ex}}^{c-(a-d)} = -\mu_B g_S S(H_{\text{ex}})_{\text{eff}} \quad (2)$$

where $g_S = 2$ is the g -factor of the spin S of the RE^{3+} ion and $(H_{\text{ex}})_{\text{eff}}$ is equal to H_{ex} at $H = 0$. Based on the hypothesis that (2) is determined not by J but solely by S , their calculations have yielded the following approximate formula of the T_B point that is given within a numerical constant:

$$T_B \propto \frac{\mu_B g_S S(H_{\text{ex}})_{\text{eff}}}{k_B}. \quad (3)$$

It was reported in [4] and [7]–[9] that at T_B , the thermal motion leads to a partial but very sharp disorder in the RE “weak” sublattice of the REIGs cited above. Therefore, anomalies are detected at T_B with maxima in the paraprocess magnetic susceptibility $\chi_p(T)$, the magnetostriction due to the paraprocess $\{d\lambda_p/dH\}(T)$, and in the magnetocaloric effect ΔT for GdIG only. Recent studies have been done on TbIG [10], [11], and some distinguishing features were reported. They are related to the appearance of anomalies in the T -dependences of some pertinent magnetic parameters near $T_B^{\text{TbIG}} \approx 58$ K, the value of T_B estimated before from the χ_p - and $d\lambda_p/dH$ -maxima [4], [9]. However, according to the literature data, there is nothing to ascertain if the partially replacement of the magnetic Tb^{3+} ions ($L = 3$, $S = 3$, $J = L + S = 6$, and $g_J = 3/2$) by nonmagnetic Y^{3+} ions in $\text{Tb}_x\text{Y}_{3-x}$ IG has an influence (or not) on the T_B point.

This article is strictly limited to magnetization data obtained on single crystals with $x = 1.98$ and 0.37 . In the recent preliminary magnetic study in moderate magnetic fields (60 kOe) [12] or in the previous high field magnetization measurements up to 180 kOe [13] on single crystals, no magnetization measurements were reported in the case of $x = 1.98$ with H along the $\langle 110 \rangle$ direction. Meanwhile, the effect of magnetic anisotropy on the intensive low- T ferromagnetic-type paraprocess was not discussed. In addition, the effect of a high field on the antiferromagnetic-type paraprocess for $x = 0.37$ with H along the easy axis $\langle 100 \rangle$ needs to be explored to ensure that recent data obtained in [12] stay consistent.

II. EXPERIMENT

Two synthesized spherical single crystals of $\text{Tb}_x\text{Y}_{3-x}$ IG with $x = 1.98$ and 0.37 have been grown from a $\text{PbO/PbF}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ solvent using a spontaneous nucleation technique. Precise electron microprobe analyses have been performed on the “as-grown” crystals to determine the Tb concentration with uncertainty in x estimated of the order of 2%. Isothermal magnetization measurements $M_T(H)$ are performed as a function of dc external magnetic fields H up to 80 and 100 kOe applied successively along the main crystallographic directions in the 4.2–300 K range. The $M_T(H_i)$ curves are presented versus the internal field H_i . This field can be easily

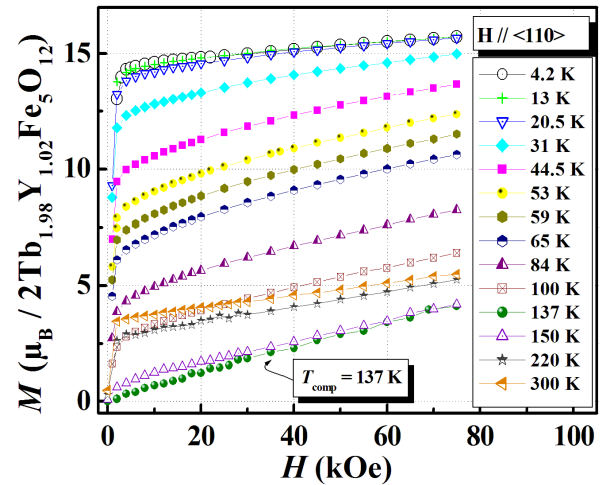


Fig. 1. $\text{Tb}_{1.98}\text{Y}_{1.02}\text{IG}$. Magnetization versus the external magnetic field H applied along the $\langle 110 \rangle$ axis at various values of T in the 4.2–300 K range.

obtained by correcting H of the amount of the demagnetizing field H_D calculated with the demagnetization factor (1/3) of a sphere. The details concerning the characteristics of the samples and their orientations by the X-ray Laue technique and the magnetizations were already described in [12].

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. $\text{Tb}_{1.98}\text{Y}_{1.02}\text{IG}$

The $M_T(H)$ curves are plotted in Fig. 1 for H up to 80 kOe and applied along the $\langle 110 \rangle$ crystallographic direction.

The collected curves in the 4.2–300 K temperature range are overall reported in μ_B per two $\text{Tb}_x\text{Y}_{3-x}$ IG formula units (2F.u. = one mole). They can be represented in a good approximation by the following quadratic expression:

$$M_T(H) = M_S(T) + \chi_p(T)H + b(T)H^2 \quad (4)$$

where $M_S(T)$ and $\chi_p(T)$, are identified, respectively, with the spontaneous magnetization and paraprocess magnetic susceptibility. The parameter $|b|(T)$ of the $b(T)H^2$ term of the expansion of $M_T(H)$ is introduced to consider the curvature property of the curves. A non-linear field dependence up to 80 kOe is observed and leads to a significant negative curvature, especially in the region of the T_B^{TbIG} point with the exception of the region of $T_{\text{comp}} = 137$ K where the well-known field-induced phase transitions (FIPTs) between the associated collinear and canted magnetic phases should occur when H falls a first lower critical field limit [14]. At T_{comp} , the curve does not exhibit any measurable anomaly and shows an almost linearly field dependence and behaves as the straight line passing through the origin. This means that M_{Tb} , the magnetization of the Tb sublattice, and $M_{\text{Fe}} = M_{\text{YIG}}$ are no more collinear (or slightly coaxial) but canted, as it has been observed in [5] close to $T_{\text{comp}} = 243.5$ K of TbIG.

The temperature dependences of $M_S(T)$ and its derivative $dM_S(T)/dT$ are displayed in Fig. 2, whereas both $\chi_p(T)$ and $|b|(T)$ curves are shown in Fig. 3. Despite the initial curvature, a fairly precise value of the true spontaneous magnetization

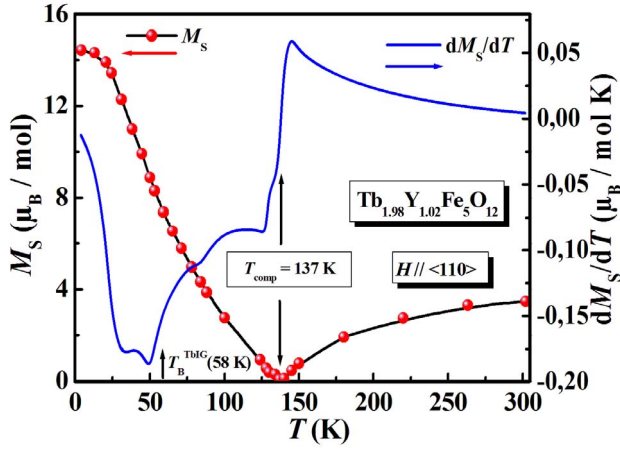


Fig. 2. $\text{Tb}_{1.98}\text{Y}_{1.02}\text{IG}$. Temperature dependences of $M_S(T)$ and its derivative $dM_S(T)/dT$ in the case of the external field H is applied along the $\langle 110 \rangle$ axis.

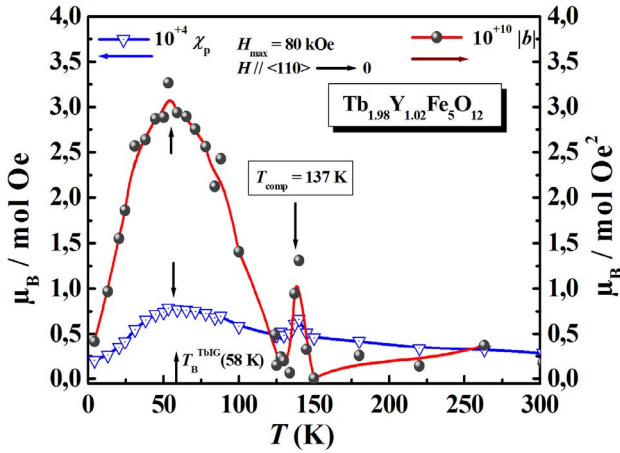


Fig. 3. $\text{Tb}_{1.98}\text{Y}_{1.02}\text{IG}$. Temperature dependences of the paraprocess magnetic susceptibility $\chi_p(T)$ and $|b|(T)$ parameter in the case $H \parallel \langle 110 \rangle$.

M_S can be obtained by extrapolation of the curve from the high field range above 5 kOe. The intersection point between the extrapolated curve and the H_D curve, the one resembling a straight line, gives a well-matched value of M_S at each value of T . At 4.2 K, $M_S^{\langle 110 \rangle} = 14.46 \mu_B/\text{mol}$ agrees well with the projection of $M_S^{\langle 111 \rangle} = 17.77 \mu_B/\text{mol}$ [12] on the $\langle 110 \rangle$ axis: $(2/3)^{1/2} M_S^{\langle 111 \rangle} = 14.51 \mu_B/\text{mol}$. Assuming that $M_{\text{YIG}} = 10 \mu_B/\text{mol}$, $M_{\text{Tb}}^{\langle 111 \rangle} = 27.77 \mu_B/\text{mol}$ gives a reduction of about 22%. The $\langle 110 \rangle$ direction appears as an intermediate axis of magnetization, in agreement with the fact that the $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ directions are, respectively, the easy and hard axes [12], [13]. Further evidence is given for the occurrence at 4.2 K of a spontaneous “umbrella” structure-type around $\langle 111 \rangle$ as in TbIG [11]. The general behavior of $M_S(T)$ is anomalous and decreases as the well-known N -type curve in the Néel’ notation [2] with a T_{comp} point. For $T > T_{\text{comp}}$, \mathbf{M}_{Tb} is opposite to \mathbf{H} , and an antiferromagnetic-type paraprocess takes place. On the contrary, as $T < T_{\text{comp}}$, \mathbf{M}_{Tb} is oriented along \mathbf{H} and an ordinary ferromagnetic-type paraprocess occurs and \mathbf{M}_{Tb} maintains much of its magnetic order for $T > T_B^{\text{TBIG}}$. When T decreases below 300 K,

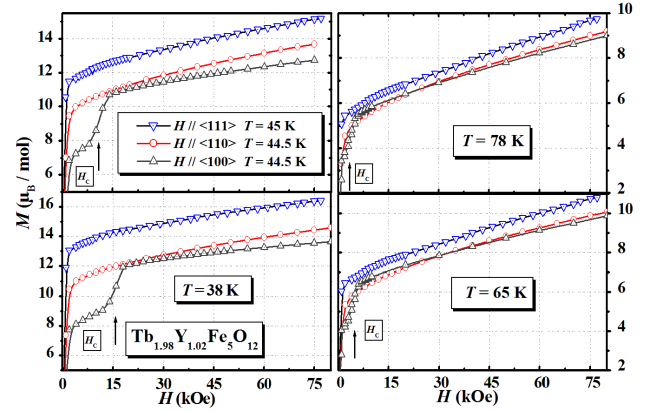


Fig. 4. $\text{Tb}_{1.98}\text{Y}_{1.02}\text{IG}$. $M_T(H)$ versus the external magnetic field H applied along the three main axes at five values of T in the wide region near T_B^{TBIG} .

the derivative dM_S/dT shows a discontinuous change at T_{comp} , knowing that $M_S(T)$ changes sign on passing through T_{comp} , and gives only an indication of the location of the T_B point with the 50 K minimum.

After the discontinuities near T_{comp} due to the existence of FIPTs, both $\chi_p(T)$ and $|b|(T)$ curves show maxima in the 53–59 K range, as it was predicted for the $\chi_p(T)$ parameter only in [7] and [8]. With further decrease of T , they diminish but does not reach zero at 4.2 K with $10^{+4} \chi_p(T) = 0.20(42) \mu_B/\text{mol Oe}$ and $10^{+10} |b|(T) = 0.41(62) \mu_B/\text{mol Oe}^2$.

The reported typical $M_T(H)$ curves measured at four values of T around $T_B^{\text{TBIG}} \approx 58$ K: 38, 44.5, 45, 65, and 78 K with H applied along $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, and $\langle 100 \rangle$ directions are shown in Fig. 4. As T increases from 4.2 K, the anisotropy of magnetization appears mainly between $M_S^{\langle 111 \rangle}(T)$ and the forced one by the field ($H > H_C$) $M_{\text{Sat}}^{\langle 100 \rangle}(T)$ whose values depend highly from the high field extrapolation method. The calculation of the difference between them gives the respective decreasing values 1.70, 1.36, 1.36, 0.52, and 0.40 μ_B/mol . This anisotropy of magnetization, together with other concomitant effects, is to be accompanied by an intensive low-temperature ferromagnetic-type paraprocess. The distinguishing feature is that anomaly should occur in the temperature dependence of the difference $\Delta\chi_p(T)$ around T_B^{TBIG} . According to the three orientations of the field H , its expression can be written as

$$\Delta\chi_p(T) = \chi_p(T)\langle 110 \rangle(\text{or}\langle 111 \rangle) - \chi_p(T)\langle 100 \rangle. \quad (5)$$

As it is seen from Fig. 5, discontinuities occur in $\Delta\chi_p(T)$ on passing through T_{comp} due to the existence of FIPTs with the appearance of a large maximum at 45 K, a lower value of T_B due to the onset of the anisotropy effect at about 100 K.

B. $\text{Tb}_{0.37}\text{Y}_{2.63}\text{IG}$

The $M_T(H_i)$ curves versus the internal field H_i up to 100 kOe applied along $\langle 100 \rangle$ in the 4.2–300 K range are shown in Fig. 6. They present a non-linear variation as a function of H_i and can be well represented by (4) for all values of T .

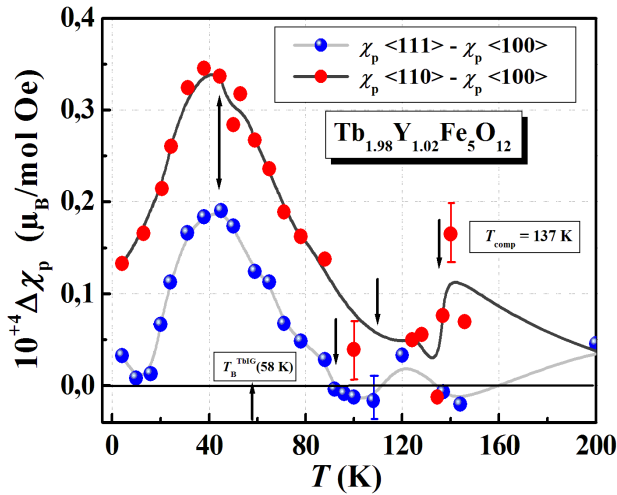


Fig. 5. $\text{Tb}_{1.98}\text{Y}_{1.02}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ IG. Temperature dependences of the two differences $\Delta\chi_p(T)$ calculated between $\chi_p(T)$ data deduced for the three main orientations of H .

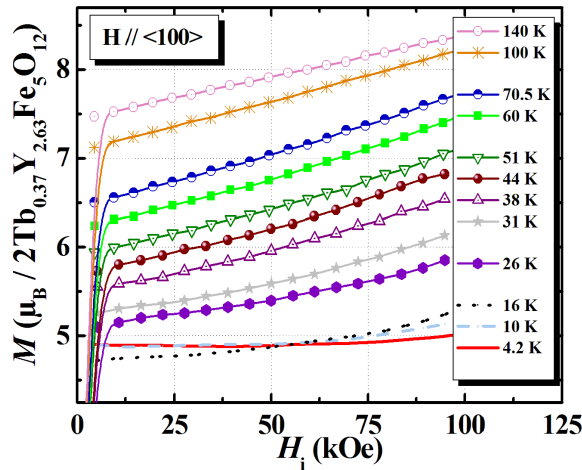


Fig. 6. $\text{Tb}_{0.37}\text{Y}_{2.63}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ IG. Magnetization versus the internal magnetic field H_i applied along the $\langle 100 \rangle$ axis at various values of T in the 4.2–300 K range.

The curves are free of hysteresis with no any anomaly or FIPT and show a slight positive curvature, which increases below 140 K up to 20 K. A crossing point at 55 kOe appears between the curves at 4.2, 10, and 16 K, which is a sign that FIPTs should occur beyond 100 kOe and below a critical temperature $T^* \sim 16$ K. The results are in agreement with the theoretical predictions [14], [15] and with previous magnetizations on single crystal with $x = 0.37$ for H up to 200 kOe applied along $\langle 100 \rangle$ [16].

As it is seen from Fig. 7, Néel's P -type dependence [2] arises in the $M_S(T)$ curve obtained from the high field extrapolation method up to $H_i = 0$. Between 4.2 K and the T^* point, a nearly “horizontal” portion occurs and the value of $M_S = 4.70 \mu_B/\text{mol}$ at 4.2 K. The comparison with previous results obtained on samples with $x = 0.37$ reveals a good agreement with those reported in [6], [12], and [16], whereas a poor agreement is found with those reported before by Guillot *et al.* [13] with M_S equal to $4.20 \mu_B/\text{mol}$ for a powder

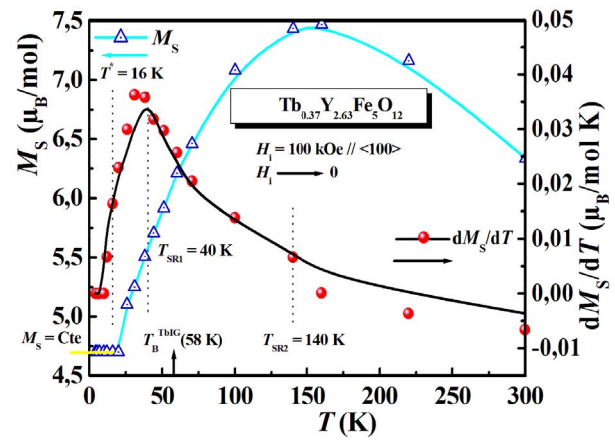


Fig. 7. $\text{Tb}_{0.37}\text{Y}_{2.63}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ IG. Temperature dependences $M_S(T)$ and its derivative $dM_S(T)/dT$ in the case of the internal field H_i is applied along the $\langle 100 \rangle$ axis.

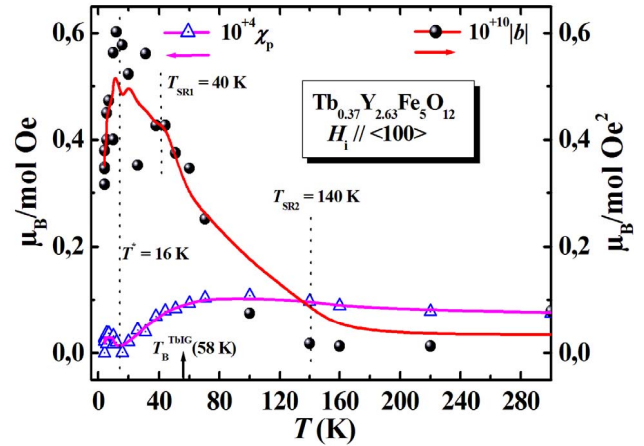


Fig. 8. $\text{Tb}_{0.37}\text{Y}_{2.63}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ IG. Temperature dependences of the paraprocess magnetic susceptibility $\chi_p(T)$ and $|b|(T)$ parameter in the case of $H_i // \langle 100 \rangle$.

sample, 5.17 and $8.24 \mu_B/\text{mol}$ for spherical and disk crystals, respectively.

The value of $M_{\text{Tb}}^{\langle 100 \rangle} = 5.30 \mu_B/\text{mol}$, being smaller than M_{YIG} ($10 \mu_B/\text{mol}$), and a reduction of about 23% is then obtained. Then, $M_{\text{Tb}}^{\langle 100 \rangle}$ is opposed to H_i oriented along $\langle 100 \rangle$, and the spontaneous “square pyramid” structure [6] is “well” ordered. At the T^* point, the noncollinear structure instability mechanism due to the crossing of the Tb^{3+} levels (the magnetic analog of the Jahn–Teller effect) is indeed realized.

The temperature dependences of $\chi_p(T)$ and $|b|(T)$ curves are shown in Fig. 8. Clearly, the small minimum at $T^* = 16$ K must be seen in the $\chi_p(T)$ curve as an effect of the crossing of the Tb^{3+} levels. When T increases from 4.2 K, the maximum observed at T^* in the $|b|(T)$ curve of Fig. 8 is followed by a small inflection point close to $T_{\text{SR1}} = 40$ K, the temperature of the first SRPT1, according to the suggestions reported in [6] and [12]. This SRPT1 is related to the lower continuous change from the easy axis $\langle 100 \rangle$ to a low-symmetry angular $\langle uuw \rangle$ direction, whereas in the 120–160 K range, another very small inflection point is observed in the $|b|(T)$ curve

near $T_{SR2} = 140$ K due to the SRPT2. This upper continuous change from $\langle uuw \rangle$ to $\langle 111 \rangle$ is found in agreement with the similar one observed at 135 and 160 K, respectively, for $x = 0.26$ and 0.40 [17]. We observe that the χ_p - and $|b|$ -maxima are clearly disturbed by the concomitant effects of the two lowest transition points, $T^* = 16$ K and $T_{SR1} = 40$ K. These maxima were revealed at T_B^{TbIG} in the case of the sample that was allowed to rotate freely on itself [12].

When x decreases from 3 to 0.37, the magnetic moment m_{Tb} (μ_B/Tb^{3+} ion) deduced from M_{Tb} near T_B^{TbIG} is found nearly constant: 4.89 at 60.5 K (along $\langle 111 \rangle$), 5.08 at 59 K, and 4.99 at 60 K. Therefore, the partial replacement of the Tb^{3+} ions by Y^{3+} ions in the $Tb_xY_{3-x}IG$ system has no influence on the point $T_B(x) \approx T_B^{TbIG}$, which should be accompanied by further anomalies in the thermal variation of the neutron diffraction parameters, as it was revealed for TbIG [11]. Following Dionne' model [18], a more precise formulation of (3) is expected to provide a calculated value close to T_B^{TbIG} . In fact, the partially quenched orbital moment L by the crystalline field and the Tb-canting effect lead to a slightly similar reduction at 4.2 K. Since the spin S is not influenced by the crystal field, the spin-only approach assumed in [8] is adapted to the reality that L is reduced to L'' , leaving a reduction of J to J'' such that $J'' = L'' + S$. Thus, g_J in (1) and g_S in (2) and in (3) are replaced with the modified g_J'' -factor.

IV. CONCLUSION

In summary, subsequent investigations need to be extended to $RE_xY_{3-x}IGs$ with other RE^{3+} ions and the question to be answered is whether the transition at T_B is of the second order.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported in part by the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research and in part by a joint program research whose major field is "Magnetic Properties of Rare Earth Iron (and non Iron) Garnets under High Magnetic Fields and at Low Temperatures," currently underway between M. Lahoubi (BMAU, Algeria) and W. Wang (BUCT, China).

REFERENCES

- [1] S. M. Zanjani and M. C. Onbaşlı, "Modelling data for predicting new iron garnet thin films with perpendicular magnetic anisotropy," *Data Brief*, vol. 28, Feb. 2020, Art. no. 104937.
- [2] M. L. Néel, "Propriétés magnétiques des Ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme," *Annales de Phys.*, vol. 12, no. 3, pp. 137–198, 1948.
- [3] R. Pauthenet, "Les propriétés magnétiques des ferrites d'yttrium et de terres rares de formule $5Fe_2O_3 \cdot 3M_2O_3$," M.S. thesis, Dept. Sci., Doctorat ès Sci. Phys., Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Univ. Grenoble, Paris, France, 1958, pp. 1–38.
- [4] K. P. Belov, "Ferrimagnets with a 'weak' magnetic sublattice," *Phys.-Uspekhi*, vol. 39, no. 6, pp. 623–634, Jun. 1996.
- [5] M. Lahoubi and W. Wang, "Mean field analysis of the high temperature magnetic properties of terbium iron garnet in strong DC fields," *J. Magn. Mater.*, vol. 393, pp. 437–444, Nov. 2015.
- [6] M. Lahoubi, "Symmetry analysis of the magnetic structures in TbIG and Tb:YIG at low temperature," *J. Phys., Conf. Ser.*, vol. 340, Feb. 2012, Art. no. 012068.
- [7] K. P. Belov, "Nature of low-temperature anomalies in ferrites with compensation points," *Sov. Phys. JETP*, vol. 14, pp. 499–501, Mar. 1962.
- [8] K. P. Belov and S. A. Nikitin, "Zur theorie der tiefemperatur-anomalien in den ferrit-granaten seltener erden," *Phys. Status Solidi (B)*, vol. 12, no. 1, pp. 453–464, 1965.
- [9] K. P. Belov and V. I. Sokolov, "Low temperature magnetic and magnetostrictive properties of rare earth garnet ferrites," *Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser.*, vol. 30, p. 1120, 1966 (*Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz.*, vol. 30, no. 6, p. 1073, 1966).
- [10] M. Lahoubi, W. Wang, and V. Varazashvili, "Magnetization and specific heat studies of the low temperature anomalies in terbium iron garnet $Tb_3Fe_5O_{12}$," *J. Phys., Conf. Ser.*, vol. 827, May 2017, Art. no. 012014.
- [11] M. Lahoubi, "Magnetic study of the low temperature anomalies in the magnetodielectric terbium iron garnet," *Phys. B, Condens. Matter*, vol. 536, pp. 96–101, May 2018.
- [12] M. Lahoubi and A. Boutaba, "Anomalies in the magnetic properties of some terbium-yttrium iron garnets at low temperatures," *IOP Conf. Ser., Mater. Sci. Eng.*, vol. 757, Apr. 2020, Art. no. 012070.
- [13] M. Guillot, A. Marchand, J. M. Desvignes, H. Le Gall, T. Merceron, and M. Guillaud, "High magnetic field properties of mixed terbium-yttrium ferrite garnets," *Zeitschrift Für Physik B Condens. Matter*, vol. 74, no. 3, pp. 335–339, Sep. 1989.
- [14] A. K. Zvezdin, "Field induced phase transitions in ferrimagnets," in *Handbook of Magnetic Materials*, K. H. J. Buschow, Ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 1995, pp. 405–543.
- [15] A. K. Zvezdin, A. A. Mukhin, and A. I. Popov, "Level crossing and instability of magnetic structure in rare Earth iron garnets," *Sov. Phys. JETP*, vol. 45, p. 573, Mar. 1977.
- [16] M. Lahoubi and G. Fillion, "Propriétés magnétiques anisotropes du composé $Tb_{0.37}Y_{2.63}Fe_5O_{12}$," *Le J. de Phys. IV*, vol. 7, no. C1, pp. C1-287–C1-288, Mar. 1997.
- [17] K. F. Tsitskishvili *et al.*, "Existence of a canted phase in terbium yttrium iron garnets," *Sov. Phys. Solid State*, vol. 24, no. 11, p. 1964, Nov. 1982 (*Fiz. Tverd. Tela*, vol. 24, pp. 3456–3458, Nov. 1982).
- [18] G. F. Dionne, "Ferrimagnetism," in *Magnetic Oxides*, G. F. Dionne, Ed. New York, NY, USA: Springer-Verlag, 2009, pp. 151–199.