

Le moment magnétique des grenats $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

X. OUDET

Laboratoire de Magnétisme et d'Optique
de l'Université de Versailles,
45 Avenue des Etats-Unis,
78035 Versailles, France.

ABSTRACT. The calculation of the magnetic moment of the $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnet is made in the framework of Dirac's theory. The coupling between the light and heavy rare earths and the iron lattice is the same but with a contribution of the latter of $2.8\mu_B$ for the garnets of the light rare earths and of $5,0\mu_B$ for that of the heavy rare earths. These results lead to focus the attention on the interpretation of the doublets and the notion of spin. An English version is available on request.

RÉSUMÉ. Le calcul du moment magnétique des grenats $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ est effectué dans le cadre de la théorie de Dirac. Le couplage entre les métaux des terres rares légères ou lourdes et le réseau du fer est le même mais avec une contribution de ce réseau de $2,8\mu_B$ pour les grenats des terres légères et de $5,0\mu_B$ pour ceux des terres lourdes. Ces résultats conduisent à une mise au point sur l'interprétation des doublets et la notion de spin.

1 AVANT-PROPOS

En 1987 avec Georges Lochak nous avons publié un calcul des moments magnétiques atomiques obtenu à l'aide de la théorie de Dirac [4]. Dans ce travail chaque électron qui apporte sa contribution le fait comme s'il était seul dans un atome hydrogénoïde. L'écart entre la théorie et l'expérience est en général inférieur au pour cent en particulier pour les métaux purs dans lesquels il n'y a pas de problème de composition chimique. Par suite le magnétisme peut être regardé comme une spectroscopie quantique de l'électron, d'où son importance pour l'interprétation de la mécanique quantique. L'étude qui suit est relative au cas des grenats de terres rares $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ où il y a deux éléments magnétiques : la terre rare Ln et le fer Fe. De plus le fer occupe deux sites cristallographiques différents. Une

des difficultés est justement que le fer manifeste deux valeurs différentes de moment magnétique dans un des sites suivant la taille de la terre rare. Nous sommes donc loin du cas des métaux purs mais la cohérence avec l'expérience reste encore très supérieure à celle de la théorie actuelle. Ainsi ce travail pose à nouveau la question : comment la mécanique de l'électron lui permet-elle de garder certaines des propriétés de l'atome d'hydrogène? C'est donc avec plaisir que je vois cette étude publiée dans ce numéro des annales de la Fondation Louis de Broglie à l'occasion des soixante dix ans de Georges Lochak qui a tant fait pour la mécanique quantique.

2 INTRODUCTION

Les grenats $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ avec la grande stabilité de leur point de Curie sont un exemple remarquable de ferrimagnétisme avec de nombreux composés différents qui permettent de cerner l'évolution du moment magnétique. Leur découverte eu lieu moins de dix ans après l'hypothèse du ferrimagnétisme proposée par Néel dans son étude des ferrites spinelles [1]. Elle apportait un exemple remarquable de composés présentant une température de compensation propriété qu'il avait prévue dans cette même étude. En effet lorsque la température croît depuis zéro degré Kelvin plusieurs grenats des terres lourdes ont leur moment magnétique à saturation qui décroît, passe par la valeur zéro à une température donnée appelée température de compensation, puis croît à nouveau avant de décroître pour s'annuler définitivement à la température de Curie [2,3]. Cette propriété qui n'existe pas pour les terres légères a conduit à l'hypothèse d'un modèle de couplages différents pour les terres légères et les terres lourdes. Ainsi pour les terres légères le moment magnétique est supposé s'additionner à la résultante des moments du fer tandis que pour les terres lourdes leur moment est supposé se soustraire à ce moment. L'idée sous-jacente vient de ce qu'en se plaçant dans le cadre du couplage Russel-Sanders on suppose pour les terres légères le couplage L+S et pour les terres lourdes le couplage L-S où L et S sont les sommes respectives des moments orbitaux et de spin des électrons de la terre rare. Toutefois ce modèle ne permet pas le plus souvent d'obtenir des résultats corroborés par l'expérience comme le rappelle le tableau 5.

Cette difficulté ne doit pas trop surprendre car le ferrimagnétisme est avant tout une hypothèse qualitative qui prévoit l'orientation des différents moments magnétiques et doit faire appel à la théorie des moments magnétiques atomiques pour le calcul du moment à saturation

d'une substance donné. Mais le calcul des moments magnétiques repose sur la compréhension de l'état quantique problème pour lequel la réponse n'a pas reçu jusqu'ici de consensus. En fait l'étude de la notion de spin à l'aide de la théorie de Dirac montre de graves difficultés par rapport à l'approche classique de cette notion. En particulier les terres légères et les terres lourdes correspondent au remplissage progressif des deux sous-couches $4f_{5/2}$ et $4f_{7/2}$ pour la couche 4f. Or la théorie de Dirac montre que les niveaux d'énergie des deux sous-couches d'une même couche correspondent à des corrections relativistes de masse et rien n'indique qu'elles correspondent à des états de spin-up et de spin-down [4]. La difficulté vient de l'hypothèse du spin qui a été proposée en 1925 [5,6] pour interpréter les doublets avant la découverte des équations d'onde de la mécanique quantique 1926 [7] pour celle de Schrödinger et 1928 [8,9] pour celle de Dirac. Mais le spin c'est à dire la rotation propre de l'électron est une propriété de volume et l'étude des propriétés d'un point en mécanique classique ou relativiste ne saurait faire apparaître les propriétés d'un volume. Or les équations de la mécanique quantique dérivent toutes de celles relatives au centre de gravité de l'électron. Par ailleurs l'introduction en mécanique quantique des opérateurs différentiels supposés redonnées, en agissant sur la fonction d'onde, les propriétés du centre de gravité de l'électron, ne peut pas plus faire apparaître la rotation propre. En fait dans une étude récente, nous montrons que les moments cinétiques demi-entiers, attribués jusqu'ici au spin de l'électron, peuvent être interprétés comme une propriété de la rotation orbitale [10].

Cette étude a pour but de montrer que le moment magnétique des grenats $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ calculé dans le cadre développé pour le magnétisme et le paramagnétisme à l'aide de la théorie de Dirac [4,11] avec un même couplage entre les atomes magnétiques mais deux valeurs du moment magnétique du fer en site tétraédrique suivant le composé, conduit à des résultats satisfaisants.

3 LES COUPLAGES MAGNETIQUES

La structure cristalline des grenats se décrit dans le groupe d'espace (Ia3d). Dans cette structure pour une molécule des grenats $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, trois atomes de fer occupent le site tétraédrique 24d et les deux autres le site octaédrique 16a, les trois atomes de terre rare occupent le site dodécédrique 24c et les 12 atomes d'oxygène le site 96h [12]. La première question à résoudre est de déterminer comment les moments magnétiques des atomes des différents sites s'orientent les uns par rapport aux autres.

L'étude des courbes d'aimantation en fonction de la température montre que la température de Curie varie peu autour de 560°K tableau 1. Ce fait d'expérience permet de supposer que la contribution du fer est la plus stable avec un seul type de couplage pour les terres légères et lourdes. L'existence d'un point de compensation pour plusieurs grenats des terres lourdes tel $Gd_3Fe_5O_{12}$ conduit à supposer, comme on l'a fait jusqu'ici [2,3], qu'à 0K la contribution du fer pour ces grenats se retranche de celle de la terre rare. Par ailleurs le grenat $Y_3Fe_5O_{12}$ possède un moment à saturation de $5\mu_B$. Cette valeur s'interprète avec une contribution du fer de $5\mu_B$ dans ses deux sites cristallographiques les moments sur ces deux sites étant antiparallèles.

Tableau 1. Les températures de Curie en degrés Kelvin des grenats $Ln_3Fe_5O_{12}$ [2,3].

Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
578	566	564	568	563	567	556	549	548	549	560

Pour calculer le moment magnétique d'un atome dans un oxyde il nous faut connaître le nombre des électrons susceptibles d'apporter leur contribution magnétique. Nous avons montré dans plusieurs études que les atomes restent neutres quelle que soit leur valence [13,14]. Les électrons susceptibles d'apporter leur contribution magnétique sont donc les électrons 3d pour les atomes de la famille du fer et les électrons 4f pour les atomes de la famille des terres rares. Lorsque ces atomes sont dans un composé chimique avec la valence trois ils gardent l'ensemble des électrons correspondants à leurs positions dans la classification périodique c'est à dire trois électrons de plus que dans la description ionique de la valence et en particulier un électron de plus sur la couche 3d ou 4f.

Le moment magnétique d'un atome est calculé dans le cadre du modèle de Dirac [4]. Il est la somme des moments magnétiques des électrons qui apportent leur contribution. Le moment magnétique d'un électron est :

$$\mu_e = gu\mu_B \quad \text{avec} \quad g = \frac{k}{k + \frac{1}{2}} \quad (1)$$

où μ_B est le magnéton de Bohr u la projection du moment cinétique total sur la direction du champ magnétique. On a $u = m - \frac{1}{2}$ où m est le nombre quantique qui définit la fonction d'onde de l'état quantique de l'électron. g est le facteur de Landé. k est dans la théorie de Dirac le nombre quantique homologue du nombre quantique ℓ de la théorie de

Schrödinger. Dans une même couche il prend les valeurs $k = \ell$ et $k = -\ell - 1$.

Tableau 2. Les différents états quantiques 3d des deux sous-couches $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$. Le nombre m qui définit la fonction d'onde. Le moment angulaire total observable $u = m - \frac{1}{2}$ en unités \hbar et le moment magnétique correspondant $\mu = g u$ en magnéton de Bohr. Les éléments M avec le nombre ν d'électrons 3d. La place de l'élément M est telle que l'électron additionnel est supposé occuper l'état quantique de la colonne.

	$3d_{3/2}$ $k = 2$ $g = 4/5$				$3d_{5/2}$ $k = -3$ $g = 6/5$					
m	2	1	0	-1	3	2	1	0	-1	-2
u	3/2	1/2	-1/2	-3/2	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2
μ	1,2	0,4	-0,4	-1,2	3	1,8	0,6	-0,6	-1,8	-3
M	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Voyons maintenant comment se calcul la contribution du fer. Le fer avec six électrons sur la couche 3d, a une sous-couche $3d_{3/2}$ qui est pleine avec quatre électrons et possède en plus deux électrons sur la sous-couche $3d_{5/2}$ tableau 2. Les contributions magnétiques des électrons $3d_{3/2}$ en théorie de Dirac, sont $0,4\mu_B$ pour deux d'entre eux et $1,2\mu_B$ pour les deux autres. La somme de ces contributions conduit à une valeur de $3,2\mu_B$ valeur observée avec plusieurs composés du chrome qui possède juste ces quatre électrons et aucun autre sur la sous-couche $3d_{5/2}$. En toute rigueur on pourrait s'attendre à ce que les valeurs $0,4\mu_B$ et $-0,4\mu_B$ se neutralisent tout comme les valeurs $1,2\mu_B$ et $-1,2\mu_B$. L'expérience montre que ce n'est pas toujours le cas et la discussion de cet aspect des phénomènes montre qu'il est relatif aux atomes complexes [4]. Une contribution de $5\mu_B$ pour le fer correspond à la contribution maximum possible de $3,2\mu_B$ pour la première sous-couche $3d_{3/2}$, à laquelle s'additionne la contribution magnétique de l'électron additionnel du fer par rapport au manganèse qui a une valeur de $1,8\mu_B$. La contribution de $3,0\mu_B$ de l'électron $3d_{5/2}$ qui apparaît avec le manganèse ne se manifeste pas dans les composés que nous avons étudiés [4,11].

3.1 Les moments magnétiques des grenats des terres lourdes

Compte tenu des remarques faites sur les couplages magnétiques entre les atomes porteurs d'un moment, la valeur du moment magnétique total d'un grenat est donnée par la relation :

$$\mu(Ln_3Fe_5O_{12}) = 3\mu(Ln) - 3\mu(Fe - tétra) + 2\mu(Fe - octa) \quad (2)$$

Avec un moment pour le fer de $5.00\mu_B$ dans les deux sites de cet élément il en résulte pour celui de la terre rare lourde, des valeurs plus faibles que dans le cas des métaux purs. Il y a là une situation à exploiter pour déterminer les contributions respectives des deux sous-couches $4f_{5/2}$ et $4f_{7/2}$.

Considérons alors la succession de ces deux sous-couches. Les électrons $4f_{7/2}$ remplissent la couche 4f après les électrons $4f_{5/2}$. Cette propriété et la présence d'atomes d'oxygène permet de supposer que la diminution du moment des terres rares dans les grenats par rapport au cas des métaux purs vient principalement d'un facteur écran croissant dû aux électrons $4f_{7/2}$ qui contrarient les couplages ferromagnétiques des électrons $4f_{5/2}$ correspondants. Il en résulte la tendance à la neutralité interne de la sous-couche $4f_{5/2}$ au fur et à mesure du remplissage de la sous-couche $4f_{7/2}$.

Pour la sous-couche $4f_{7/2}$ depuis Gd jusqu'à Dy nous supposons une croissance régulière de la contribution de cette sous-couche consécutive à son remplissage avec des électrons ayant des contributions différentes en valeurs absolues. Par contre dès que le remplissage est supérieur à la demi-sous-couche, cas de l'holmium, la sous-couche $4f_{7/2}$ peut voire sa contribution diminuer et nous supposons que c'est cette propriété qui se manifeste depuis Ho jusqu'à Yb. Par rapport aux cas des métaux, la présence d'atomes d'oxygène favorise également cette tendance en contrariant les couplages ferromagnétiques comme pour la sous-couche $4f_{5/2}$.

Gadolinium. Pour déterminer les contributions des deux sous-couches $4f_{5/2}$ et $4f_{7/2}$ du gadolinium, nous procédons comme pour le métal pur. Pour la sous-couche $4f_{7/2}$ nous retenons la contribution de $2,86\mu_B$ comme pour le métal, cela conduit à retenir pour la sous-couche $4f_{5/2}$ une valeur de $4,29\mu_B$ tableau 4. La contribution magnétique d'un atome de gadolinium est par suite la somme de ces deux contributions.

Il importe ici de souligner qu'un autre choix de contribution magnétique de la sous-couche $4f_{5/2}$ conduit pour le gadolinium à des valeurs nettement trop grandes ou trop petites. Par exemple un autre choix possible de contribution pour la sous-couche $4f_{5/2}$ conduit au moins à un écart de $0,43\mu_B$ par atome de terre rare soit pour trois atomes un écart

de $1,29\mu_B$ pour le moment du grenat $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Quant à la sous-couche $4f_{7/2}$ l'ensemble des interprétations, pour les autres grenats, est obtenu sans la contribution de l'électron ayant un moment de $4,00\mu_B$ et qui apparaît avec l'euporium tout comme dans le cas des métaux purs. Cette propriété est la correspondance pour cet électron de la sous-couche $4f_{7/2}$ de celle observée sur la sous-couche $3d_{5/2}$ avec l'électron ayant un moment de $3,0\mu_B$ [11]. La cohérence des valeurs théoriques de $\mu(\text{LnIG})$ est par suite à apprécier sans de cette contribution.

Terbium et dysprosium. Pour la sous-couche $4f_{7/2}$ du terbium et du dysprosium, comme pour les métaux purs, les contributions magnétiques se déduisent de celle du gadolinium en ajoutant à celle-ci le moment magnétique de l'électron supplémentaire par rapport à l'élément précédent, tableau 3 et 4. Ainsi l'électron supplémentaire du terbium apporte une contribution de $1,71\mu_B$ ce qui donne sur $4f_{7/2}$ une contribution de $4,57\mu_B$. Il en résulte pour la contribution de la sous-couche $4f_{5/2}$ la valeur de $3,00\mu_B$. Avec le dysprosium l'électron supplémentaire sur $4f_{7/2}$ possède un moment magnétique de $0,57\mu_B$ ce qui donne sur cette sous-couche une contribution de $5,14\mu_B$. Cette valeur conduit pour la contribution de la sous-couche $4f_{5/2}$ à la valeur de $2,14\mu_B$. Les moments magnétiques résultants sont portés dans le tableau 5.

Tableau 3. Les différents états quantiques $4f$ des deux sous-couches $4f_{5/2}$ et $4f_{7/2}$. Le nombre m qui définit la fonction d'onde. Le moment angulaire total observable $u = m - \frac{1}{2}$ en unités \hbar et le moment magnétique correspondant $m = gu$ en magnéton de Bohr. Les éléments Ln avec le nombre ν d'électrons $4f$. La place de l'élément Ln est telle que l'électron additionnel est supposé occuper l'état quantique de la colonne.

	$4f_{5/2}$		$k = 3$		$g = 6/7$			
m	3	2	1	0	-1	-2		
u	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2		
μ	2,14	1,29	0,43	-0,43	-1,29	-2,14		
Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm		
ν	1	2	3	4	5	6		
	$4f_{7/2}$		$k = -4$		$g = 8/7$			
m	4	3	2	1	0	-1	-2	-3
u	7/2	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2	-7/2
μ	4,00	2,86	1,71	0,57	-0,57	-1,71	-2,86	-4,00
Ln	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
ν	7	8	9	10	11	12	13	14

Holmium. Pour déterminer les contributions respectives des sous-couches $4f_{5/2}$ et $4f_{7/2}$ de l'holmium remarquons qu'avec le dysprosium la moitié de la deuxième sous-couche est occupée, tableau 3. Nous avons déjà souligné et constaté la tendance de la sous-couche $4f_{5/2}$ à diminuer sa contribution au fur et à mesure du remplissage de la sous-couche $4f_{7/2}$. Nous sommes alors conduit à supposer qu'avec l'holmium l'électron supplémentaire sur la sous-couche $4f_{7/2}$ vient neutraliser la contribution de celui qui apparaît avec le dysprosium. La contribution sur cette sous-couche retombe par suite à la valeur observée avec le terbium soit $4,57\mu_B$. Cette valeur conduit à retenir pour la sous-couche $4f_{5/2}$ une contribution de $1,71\mu_B$. On constate à nouveau une décroissance régulière de la contribution de la sous-couche $4f_{5/2}$ indiquant un rôle d'écran de $4f_{7/2}$ par rapport à $4f_{5/2}$ tableau 4. Ce fait constitue un élément supplémentaire pour apprécier la cohérence des valeurs théoriques.

Tableau 4. La contribution magnétique des terres rares lourdes dans les grenats $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ en magnétons de Bohr. Ces contributions sont des nombres fractionnaires arrondis à 0,01. Par suite la somme de deux de ces nombres peut différer de la même valeur.

	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
$\mu(4f_{5/2})$	4,29	3,00	2,14	1,71	0,86	0,00	0,00
$\mu(4f_{7/2})$	2,86	4,57	5,14	4,57	4,00	1,14	1,71
$\mu(\text{Ln})$	7,14	7,57	7,29	6,29	4,86	1,14	1,71

Tableau 5 Les moments magnétiques des grenats $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pour les terres rares lourdes en magnétons de Bohr. Le moment théorique μ_{th} est celui calculé en se référant à la relation (2). Le moment μ_{th-P} de la théorie actuelle proposée par Pauthenet [3]. Référence pour les données expérimentales μ_{ex} sur monocristaux sont: 12, 15, 16, 17, 18 et 19.

	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
μ_{th}	16,43	17,71	16,86	13,86	9,57	-1,58	0,14
μ_{ex}	15,93	18,20	16,90	13,90	10,2	-1,20	0,00
μ_{ex}	15,75	17,25	16,85	14,05	9,62		0,0
μ_{th-P}	16,00	13,00	10,00	7,00	4,00	1,00	2,00

Erbium, thulium et ytterbium. Considérons d'abord le cas de l'erbium. Du fait de accroissement du remplissage de $4f_{7/2}$ nous supposons que la contribution de la sous-couche $4f_{5/2}$ continue à décroître. Ceci permet de supposer une contribution de $0,86\mu_B$ pour la sous-couche $4f_{5/2}$. Il en résulte alors une contribution de $4,00\mu_B$ pour la sous-couche $4f_{7/2}$ montrant que cette sous-couche tend également à avoir une contribution qui décroît. Pour le thulium nous supposons toujours la décroissance de la sous-couche $4f_{5/2}$. Cela conduit à une contribution nulle de cette sous-couche. Il en résulte alors une contribution de $1,14\mu_B$ pour la sous-couche $4f_{7/2}$ montrant que cette sous-couche tend bien à avoir une contribution qui décroît. Le moment magnétique de $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ s'interprète avec un moment pour l'ytterbium de $1,71\mu_B$ soit $0\mu_B$ et $1,71\mu_B$ pour les contribution respective de $4f_{5/2}$ et $4f_{7/2}$. Avec l'ytterbium nous constatons une remontée de la contribution de la sous-couche $4f_{7/2}$. Il représente la contribution d'un seul électron, tableau 3, contre deux sur la sous-couche $4f_{7/2}$ pour les éléments précédents correspondants au remplissage de la deuxième demi-sous-couche.

Le tableau 5 permet la comparaison du moment magnétique des différents grenats des terres lourdes des valeurs théoriques μ_{th} ainsi obtenues aux valeurs expérimentales μ_{ex} et aux valeurs théoriques μ_{th-P} basées sur l'hypothèse du couplage $L \pm S$ et proposées par Pauthenet en 1958 [3].

3.2 *Le moment magnétique des grenats des terres légères et de l'europlum*

Comme nous l'avons rappelé dans l'introduction en théorie de Dirac la différence d'énergie associée aux états quantiques des deux sous-couches d'une même couche est le fait de corrections relativistes de masse et rien n'indique que ces sous-couches correspondent à deux types de couplage de spin. Il faut donc, pour les terres légères, chercher ailleurs l'origine du fait que leur contribution s'additionne à celle du fer. Dans le domaine paramagnétique nous savons que suivant le composé un même élément avec la même valence peut présenter plusieurs valeurs distinctes du moment magnétique pour un même site. Ces valeurs sont souvent au nombre de deux et cette propriété est connue sous le nom spin bas et spin haut. De plus la distance cation-anion est plus grande pour l'élément de spin haut [20].

Dans le cas du moment magnétique d'un composé ferrimagnétique la situation est différente. D'autant plus qu'il s'agit de deux sites différents. Ces remarques conduisent à chercher pour le fer une autre valeur de mo-

ment magnétique que $5\mu_B$. Comme le chrome dans CrTe (voir figure 4, tableau 4 et 6 de la référence [4]) le fer peut par la sous-couche $3d_{3/2}$ posséder un moment magnétique de $2,4\mu_B$. Supposons alors que le moment magnétique du fer du site tétraédrique a cette valeur et la valeur $5\mu_B$ dans le site octaédrique. La particularité pour le fer dans ces grenats est alors de présenter dans un même composé deux contributions distinctes suivant le site cristallographique. La contribution total du fer calculée avec la relation (2), comme lorsque son moment magnétique est de $5\mu_B$ dans les deux sites, donne alors :

$$\mu(Fe_5) = 2\mu(Fe - octa) - 3\mu(Fe - tétra) = 2,80\mu_B \quad (3)$$

Dans ce cas elle s'additionne à la contribution de la terre rare comme on peut le voir en comparant avec la relation (2). Soulignons que les distances fer-oxygène sont plus courte dans le site tétraédrique que dans le site octaédrique. Par suite le moment du fer dans le site tétraédrique étant plus faible que dans le site octaédrique nous retrouvons pour l'aimantation à une température donnée une propriété observée dans le domaine paramagnétique en fonction de la température.

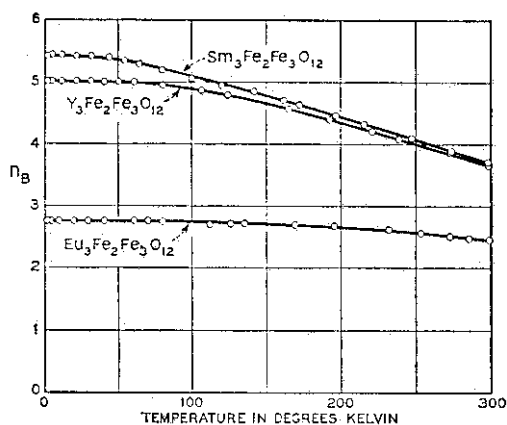


Figure 1: Le moment magnétique en fonction de la température de SmIG, YIG et EuIG d'après Geller et al. [21]. Le moment du grenat d'euporium est le plus stable.

Euporium. La valeur de $2,80\mu_B$ est celle observée avec $Eu_3Fe_5O_{12}$. Or la courbe représentative de la variation de ce moment avec la température montre une très grande stabilité. Le moment magnétique du

grenat d'euporium est en fait le plus stable en température (figure 1) [21]. Ce fait conduit à supposer pour l'euporium dans $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ un moment magnétique nul. Ce résultat est cohérent avec la contribution magnétique des grenats des terres lourdes. En effet la sous-couche $4f_{5/2}$ est pleine avec le samarium. Or une sous-couche pleine peut avoir une contribution magnétique nulle sans que cela soit une règle générale. Les grenats $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ apportent des contre-exemples. Par ailleurs l'électron additionnel de l'euporium par rapport au samarium occupe un état quantique de la sous-couche $4f_{7/2}$ dont le moment magnétique est de $4 \mu_B$. Mais comme nous l'avons vue avec les terres rares lourdes il n'apporte pas sa contribution pour le gadolinium ni les éléments suivants. Il y a donc lieu de penser qu'il y a là une propriété spécifique de cet électron. Nous avons donc l'interprétation du moment magnétique de $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Tableau 6. La contribution magnétique des terres rares légères dans les grenats $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ en magnétons de Bohr.

	Y_2Pr	Y_2Nd	Sm_3	Eu_3
$\mu(4f_{5/2})$	3,86	3,00	0,86	0,00
$\mu(\text{Ln}_3)$	3,86	3,00	2,57	0,00

Tableau 7. Les moments magnétiques en magnétons de Bohr des grenats mixtes $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pour les terres rares légères, l'yttrium et le lutécium. Le moment théorique μ_{th} est celui calculé en se référant à la formule (2). Le moment théorique μ_{th-P} est celui calculé à partir du modèle proposé par Pauthenet [3]. Les références des valeurs expérimentales μ_{ex} sur monocristaux sont : Pr, Nd et Eu [21]; Sm [21,22,16]; Lu [15]; Y [23].

	Y_2Pr	Y_2Nd	Sm_3	Eu_3	Y_3	Lu_3
μ_{th}	6,66	5,80	5,37	2,80	5,00	5,00
μ_{ex}	6,60	5,95	5,43	2,78	5,03	5,07
μ_{th-P}	7,00	8,00	10,00	13,00	5,00	5,00

Néodyme, Praséodyme et Samarium. Le moment magnétique des autres grenats des terres légères s'interprète avec la même valeur de $2,80\mu_B$ pour la contribution totale du fer. Les contributions respectives de la terre rare sont celles portées dans le tableau 6. Pour les grenats $\text{Y}_2\text{NdFe}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Y}_2\text{PrFe}_5\text{O}_{12}$ cela suppose que la contribution totale du fer reste $2,80\mu_B$ indépendamment de la présence de l'yttrium. Il faut

probablement voir là la nécessité pour un même élément, ici le fer, d'avoir dans un même cristal et un même site cristallographique un même moment magnétique. Pour la contribution du praséodyme il est intéressant de noter qu'elle est la somme des contributions des électrons présents sur la sous-couche $4f_{5/2}$ tableau 3. D'après l'hypothèse de remplissage des sous-couches, pour le néodyme l'électron supplémentaire par rapport au praséodyme a une contribution de $0,43\mu_B$ et la sous-couche $4f_{5/2}$ avec quatre électrons possède un électron de plus que la demi sous-couche. Nous constatons que cette situation a pour effet de diminuer le moment magnétique du néodyme par rapport au praséodyme. Enfin le moment magnétique du samarium s'interprète avec une contribution de $0,86\mu_B$ sur la sous-couche $4f_{5/2}$.

4 L'AIMANTATION DE $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Les courbes d'aimantation en fonction de la température des grenats $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ont la propriété de se couper au voisinage de 200K [19]. Dans l'hypothèse où la contribution total du fer est de $5\mu_B$ comme pour les grenats des terres lourdes et où la contribution du samarium s'additionne à celle du fer il y a là un résultat difficile à expliquer. En effet le moment de $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ devrait rester supérieur ou égal à celui de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Par contre dans l'hypothèse où la contribution total du fer est de $2,80\mu_B$ à 0°K pour $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ et de $5\mu_B$ pour $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ il n'y a pas de difficultés pour interpréter cette intersection.

En effet la contribution du fer est la plus stable quelle soit de $5\mu_B$ ou de $2,80\mu_B$ puisque la température de Curie reste sensiblement la même pour les deux types de contributions. Supposons comme pour les grenats ayant une température de compensation que la contribution de Sm décroît plus vite que celle du fer. Dans cette hypothèse il n'est pas surprenant d'observer une intersection. En effet la contribution de Sm devient rapidement inférieure à $2,20\mu_B$ valeur qu'elle devrait avoir à l'intersection des deux courbes si la contribution du fer dans ces deux grenats restait constante avec T. La courbe $\mu(T)$ de $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [21] est due à la seule contribution du fer. Elle montre que $\mu(\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}, 200\text{K})$ est voisin de $2,60\mu_B$. D'après [19] et [21] $\mu(200\text{K})$ de $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sont voisins de $4,35\mu_B$. Ce qui donne pour la contribution des trois atomes de samarium à 200K une valeur voisine de $1,6\mu_B$ soit une décroissance de l'ordre de $1,0\mu_B$, valeur très plausible.

Le crossover corrobore ainsi l'hypothèse d'une contribution du fer dans le site tétraédrique des grenat des terres légères et de celui

d'euporium plus faible que dans les autres.

5 CONCLUSION

Ainsi les valeurs théoriques des moments magnétiques de différents grenats $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ calculées dans le cadre du modèle de Dirac interprètent les valeurs expérimentales avec une précision de l'ordre du pour cent. Cette interprétation est basée sur l'hypothèse d'une contribution différente du fer tétraédrique dans les grenat des terres légères et de celui d'euporium de celle qu'il a dans les autres. Elle a de plus l'intérêt fondamental de montrer que le couplage entre le réseau du fer et celui de la terre rare reste le même que celle-ci corresponde au remplissage de la première ou de la deuxième sous-couche.

Les sous-couches sont les groupes d'états quantique qui donnent naissance aux doublets qui ont été expliqués par l'hypothèse du spin [5,6]. Sous cet angle l'interprétation des doublets est fondamentale. Comme nous l'avons rappelé dans l'introduction les niveaux d'énergie correspondants ne se distinguent que par des corrections relativistes de masse et rien n'indique que ils correspondent à des états de spin-up et de spin-down [4]. Ce résultat est en fait naturel, car l'équation de Dirac, qui établit l'existence des sous-couches, découle d'une relation entre l'énergie, la masse et la quantité de mouvement du centre de gravité de l'électron. Or la rotation propre de l'électron est une propriété de volume et l'étude des propriétés d'un point en mécanique classique ou relativiste ne saurait faire apparaître les propriétés d'un volume. Nous discutons de cet aspect de l'état quantique dans une étude séparée sur "L'état quantique et les doublets" [10]. Ce travail montre en particulier que l'existence de nombres quantique demi-entiers résultent de la rotation orbital.

Références

- [1] Néel L., *Anna. Phys.* 3, 137-198, (1948).
- [2] Pauthenet R., *C.R. Acad. Sci.* , 242, 1859-1862, (1956).
- [3] Pauthenet R., *Ann. Phys.* 8, 424-462, (1958).
- [4] Oudet X. and Lochak G., *J. Mag. Mat.*, 65, 99-122, (1987).
- [5] Uhlenbeck G.E. and Goudsmit S., *Naturwissenschaften* 13, 953, (1925).
- [6] Uhlenbeck G.E. and Goudsmit S., *Nature* 117, 264, (1926).
- [7] Schrödinger E., *Phys. Rev.*, 28, 1049-70, (1926).
- [8] Dirac P.A.M., *Proc. Roy. Soc. A*117, 610-624, (1928).
- [9] Dirac P.A.M., *Proc. Roy. Soc. A*117, 351-361, (1928).
- [10] Oudet X., *Ann. Fondation Louis de Broglie* 25, 1-25,(2000).

- [11] Oudet X., J. Mag. Mag. Mat. 98, 298-332, (1991).
- [12] Bertaut F. et Forrat F., C.R. Acad. Sci. , 242, 382, (1956).
- [13] Oudet X., Ann. Fondation Louis de Broglie, 17, 315-345, (1992). In French English version available on request
- [14] Oudet X., Chemical Papers, 51 (6A), 504-509, (1997).
- [15] Geller S., Remeika J.P., Sherwood R.C., Williams H.J., and Espinosa G.P., Phys. Rev. 137, A1034-A1038, (1965).
- [16] Harrison F.W., Thompson J.F.A., and Tweedale K., Proceeding ICM Nottingham, 664-665, (1964), The Institute of Physics and the Physical Society, 47 Belgrave Square, London, UK.
- [17] Harrison F.W., Thompson J.F.A., and Lang G.K., J. Appl. Phys., 36, 1014-1015, (1964).
- [18] Lahoubbi M., Guillot M., Marchand A., Tcheou F., and Roudault E., IEEE, 20, 1518-1521, (1984).
- [19] Guillot M., and Marchand A., Z. Phys. B, 49, 221-228, (1982).
- [20] Shannon R.D. and Prewitt C.T., Acta Cryst. B25, 925-946, (1968).
- [21] Geller S., Williams H.J., Sherwood R.C., Remeika J.P., and Espinosa G.P., Phys. Rev. 131, 1080-1082, (1963).
- [22] Guillot M., and Marchand A., Nekvasil Y., Tcheou F., J. Mag. Mag. Mat., 31-34, 777-778, (1983).
- [23] Pauthenet R., High Field Magnetism (North-Holland, Amsterdam, 1983) pp. 77-86.

(Manuscrit reçu le 27 avril 2000)