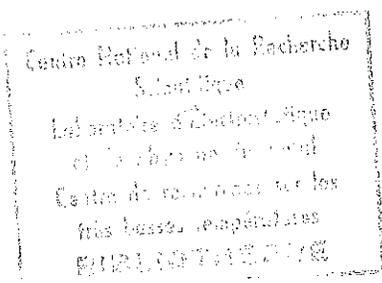


70241
1970/3eC

1970.8
(043) 3^e

N° d'ordre



THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3° CYCLE

PAR

Daniel FRUCHART

Licencié ès Sciences

SUJET :

STRUCTURES MAGNETIQUES DES COMPOSES DU TYPE PEROWSKITE

$Mn_3 Ga N$, $Mn_3 Zn N$, $Mn_3 Ga C$

Soutenu le 21 Septembre 1970, devant la commission d'Examen

JURY

MM. R. PAUTHENET

Président

E. F. BERTAUT

A. MICHEL

J. C. JOUBERT

P. BURLET

Examineurs

Doyen honoraire : Monsieur M. MORET
Doyen : Monsieur E. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	NEEL Louis	Physique Expérimentale
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique Rationnelle
	CHABAUTY Claude	Calcul différentiel et intégral
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	CHENE Marcel	Chimie Papetière
	FELICI Noël	Electrostatique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	BARBIER Reynold	Géologie Appliquée
	SANTON Lucien	Mécanique des Fluides
	OZENDA Paul	Botanique
	FALLOT Maurice	Physique Industrielle
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques
	GALVANI Octave	Mathématiques
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	TRAYNARD Philippe	Chimie Générale
	SOUTIF Michel	Physique Générale
	CRAYA Antoine	Hydrodynamique
	REULOS René	Théorie des Champs
	BESSION Jean	Chimie Minérale
	AYANT Yves	Physique Approfondie
	GALLISSOT François	Mathématiques
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques
	BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie Animale
	PILLET Emile	Physique Industrielle-Electrotechnique
	YOCOZ Jean	Physique Nucléaire Théorique
	DEBELMAS Jacques	Géologie Générale
	GERBER Robert	Mathématiques
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	VAUQUOIS Bernard	Calcul Electronique
	BARJON Robert	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Physique
	SILBER Robert	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique

DREYFUS Bernard
 KLEIN Joseph
 VAILLANT François
 ARNAUD Paul
 SENDEL Philippe
 BARNOUD Fernand
 BRISSONNEAU Pierre
 GAGNAIRE Didier
 Mme KOFLER Lucie
 DEGRANGE Charles
 PEBAY-PEROULA Jean-Claude
 RASSAT André
 DUCROS Pierre
 DODU Jacques
 ANGLÉS D'AURIAC Paul
 LACAZE Albert
 GASTINEL Noël
 GIRAUD Pierre
 PERRET René
 PAYAN Jean-Jacques
 RENARD Michel
 PROFESSEURS SANS CHAIRE

Thermodynamique
 Mathématiques
 Zoologie et Hydrobiologie
 Chimie
 Zoologie
 Biosynthèse de la cellulose
 Physique
 Chimie Physique
 Botanique
 Zoologie
 Physique
 Chimie Systématique
 Cristallographie Physique
 Mécanique Appliquée I.U.T.
 Mécanique des Fluides
 Thermodynamique
 Analyse numérique
 Géologie
 Servo-mécanisme
 Mathématiques Pures
 Thermodynamique

MM. GIDON Paul
 Mme BARBIER M. Jeanne
 Mme SOUTIF Jeanne
 COHEN Joseph
 DEPASSEL R.
 GLENAT René
 BARRA Jean
 COUMES André
 FERRIAUX Jacques
 ROBERT André
 BIARREZ Jean
 BONNET Georges
 CAUQUIS Georges
 BONNETAIN Lucien
 DEPOMMIER Pierre
 HACQUES Gérard
 POLOUJADOFF Michel
 Mme KAHANE Josette
 Mme BONNIER Jane
 VALENTIN Jacques
 REBECQ Jacques
 DEPORTES Charles
 SARROT-REYNAULD Jean
 BERTRANDIAS J. Paul
 AUBERT Guy

Géologie
 Electrochimie
 Physique
 Electrotechnique
 Mécanique des Fluides
 Chimie
 Mathématiques Appliquées
 Electronique
 Géologie et Minéralogie
 Chimie Papetière
 Mécanique Physique
 Electronique
 Chimie Générale
 Chimie Minérale
 Physique nucléaire-Génie Atomique
 Calcul numérique
 Electrotechnique
 Physique
 Chimie
 Physique
 Biologie
 Chimie
 Géologie
 Mathématiques Appliquées
 Physique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. RODRIGUES Alexandre
MORITA Susumu
RADHAKRISHNA

Mathématiques Pures
Physique Nucléaire
Thermodynamique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. LANCIA Roland
Mme BOUCHE Liane
MM. KAHANE André
DOLIQUE Jean Michel
BRIERE Georges
DESRE Georges
LAJZEROWICZ Joseph
LAURENT Pierre
Mme BERTRANDIAS Françoise
LONGEQUEUE J. Pierre
SOHM Jean-Claude
ZADWORNY François
DURAND Francis
CARLIER Georges
PFISTER Jean-Claude
CHIBON Pierre
IDELMAN Simon
BLOCH Daniel
MARTIN-BOUYER Michel
SIBILLE Robert
BRUGEL Lucien
BOUVARD Maurice
RICHARD Lucien
PELMONT Jean
BOUSSARD Jean-Claude
MOREAU René
ARMAND Yves
BOLLIET Louis
KUHN Gérard
PEFFEN René
GERMAIN Jean-Pierre
JOLY Jean René
Melle PIERY Yvette
BERNARD Alain
MOHSEN Tahain
CONTE René
LE JUNTER Noël
LE ROY Philippe

Physique Atomique
Mathématiques
Physique Générale
Electronique
Physique
Chimie
Physique
Mathématiques Appliquées
Mathématiques Pures
Physique
Electrochimie
Electronique
Chimie Physique
Biologie végétale
Physique
Biologie animale
Physiologie animale
Electrotechnique I.P.
Chimie (C.S.U. Chambéry)
Construction mécanique (I.U.T.)
Energétique I.U.T.
Hydrologie
Botanique
Physiologie animale
Mathématiques Appliquées (I.P.G.)
Hydraulique I.P.G.
Chimie I.U.T.
Informatique I.U.T.
Energétique I.U.T.
Chimie I.U.T.
Mécanique
Mathématiques Pures
Biologie animale
Mathématiques Pures
Biologie (C.S.U. Chambéry)
Mesures Physiques I.U.T.
Génie Electrique Electronique I.U.T.
Génie Mécanique I.U.T.

A mes parents.

Je tiens à exprimer ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur A. MICHEL, Directeur du C.E.C.M. de Vitry, qui a bien voulu m'accepter dans son groupe de recherche, et a facilité mon transfert à Grenoble.

J'adresse mes profonds remerciements à Monsieur E.F. BERTAUT, Directeur Scientifique au C.N.R.S., qui a bien voulu m'accueillir dans ses laboratoires, et qui par son aide précieuse et ses conseils efficaces a contribué à la réalisation de ce travail.

Monsieur le Professeur R. PAUTHIENET m'a fait l'honneur de présider ce Jury d'examen. Je le prie d'agréer l'expression de ma reconnaissance.

Je suis très sensible à la présence de Monsieur J.C. JOUBERT, Maître de Conférences, chargé du D.E.A.

Je tiens à remercier Monsieur P. BURIET, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour l'aide et les facilités qu'il m'a apportées lors de mes passages en pile.

Que mon frère Robert, voie dans ce travail un peu de ma reconnaissance et mon admiration fraternelle.

Je remercie tous mes camarades de Vitry, et en particulier ceux qui ont préparé les échantillons, je remercie également les chercheurs et les techniciens des laboratoires du L.E.P.M. et de Diffraction Neutronique qui m'ont toujours assuré une aide efficace et une ambiance amicale.

Enfin, c'est Madame BENAÏOUB, qui a assuré avec beaucoup de soins la dactylographie de cette thèse, je l'en remercie vivement.

PLAN

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I - GENERALITES</u>	2
I - Préparation	
II - Moyens techniques	3
III - Théorie	4
<u>CHAPITRE II - STRUCTURE MAGNETIQUE DE Mn_3GaN</u>	7
I - Introduction	
II - Prévission de la structure	8
III - Interactions et stabilité de la structure	14
<u>CHAPITRE III : STRUCTURE MAGNETIQUE DE Mn_3ZnN</u>	16
I - Introduction	
II - Structure antiferromagnétique "haute température"	17
III - Structure antiferromagnétique "basse température"	18
. Facteur de structure	
. Prévission de la structure par la théorie des groupes	20
. Application de la méthode microscopique	26
IV - Invariant	
<u>CHAPITRE IV : STRUCTURE MAGNETIQUE DE Mn_3GaC</u>	31
I - Introduction	
II - Phase antiferromagnétique	32
III - Phase ferromagnétique	37
IV - Etude thermodynamique de la transition	38
<u>CONCLUSION</u>	41
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	

ERRATA

- Page I Ligne 7 lire : "marquées" .
- Page 24 Ligne 3 lire : "I 422" .
- A partir de la page 24 lire : "site 4c et 8j" .
- Page 29 Ligne 9 lire : "matrice C" .
- Page 29 Ligne 10

$$\underline{C} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline C & \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{array} & 0 \\ \hline \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{array} & C & C \\ \hline 0 & C & -C \\ \hline \end{array}$$

- Page 30 Ligne 4 lire : "échange isotrope" .
- Page 42 Ligne 5 lire : "carbure" .

INTRODUCTION

Le manganèse doit ses propriétés très particulières à sa position centrale dans la première série des métaux de transition, il a sa couche 3d à demi-remplie. La complexité de structure qu'il manifeste encore dans bon nombre de ses combinaisons métalliques, le distingue des éléments voisins. Mais c'est sans doute sous l'aspect de ses propriétés magnétiques qu'il présente la plus grande originalité et le plus d'intérêt. Il occupe dans l'histoire de magnétisme, une place de choix. Rappelons simplement quelques étapes manquées de son empreinte : les alliages d'HEUSSLER ⁽¹⁾, la première preuve directe de l'antiferromagnétisme par diffraction neutronique sur MnO ⁽²⁾, la première structure hélimagnétique découverte dans MnAu₂ ⁽³⁾.

Au cours de ces dernières années, le manganèse s'est de nouveau singularisé par une aptitude exceptionnelle à donner lieu à des transitions magnétiques du premier ordre. A ce point de vue, les composés métalliques du manganèse constituent une série remarquable à la fois par le nombre et la diversité des transitions que l'on y rencontre et qui ont été mises en évidence au cours d'études cristallographiques et magnétiques. Comparativement aux procédés macroscopiques précédents, la diffraction neutronique apporte les renseignements localisés indispensables à la compréhension de ces phénomènes et à l'étude des mécanismes d'interactions magnétiques dans le domaine complexe et encore mal connu des composés métalliques.

Parmi ceux-ci, les composés de type pérovskite ⁽⁴⁾ à ⁽⁵⁾ dérivent de structure de base Mn₄N (*figure 1*). Les résultats apportés par cette méthode d'investigation feront pour trois composés de cette série l'objet de notre exposé.

CHAPITRE I

GENERALITES

I - PREPARATION

Les composés du type $M Nn_3 X$ où M est un métal (Ga, Z, Cu, Sn), où X est soit l'azote, soit le carbone, sont généralement cubiques à la température ambiante. Le groupe d'espace est $Pm\bar{3}m$. Le manganèse occupe le centre des faces, en $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(1/2, 1/2, 0)$; l'azote est en $(1/2, 1/2, 1/2)$ et le métal M en $(0, 0, 0)$. Les échantillons étudiés ont été préparés au C.E.C.M. de Vitry. Ils ont été obtenus par diffusion en phase solide, sous vide, dans des ampoules scellées (29) (30) (33) (35) (36) (38). Suivant la nature des éléments chimiques mis en jeu, de longs et nombreux recuits sont effectués à des températures allant de 350°C à 700°C .

L'évolution de la réaction est suivie par diffraction X et par analyse thermomagnétique.

L'instabilité de ces composés aux hautes températures rend difficile la production de monocristaux.

Ainsi, les études sont rendues plus délicates, les propriétés physiques observées sur poudre ne sont que la traduction moyenne sur toutes les directions de l'espace de l'état du cristal réel.

II - MOYENS TECHNIQUES

Nous utilisons le diffractomètre monitorisé n°1 du réacteur "SILOE" du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

La longueur d'onde utilisée :

$$\lambda = 1,11 \text{ \AA}$$

est obtenue à partir d'un monochromateur de cuivre. Un temps de comptage de trois minutes par point et un pointé toutes les trois minutes d'angle, assurent un compromis acceptable en vue d'obtenir des raies fines permettant des mesures d'intensités précises. Nous utilisons deux compteurs au BF_3 , écartés de cinq degrés d'angle. Devant le premier compteur, nous plaçons des fentes de Soller en cadmium de faible ouverture angulaire

$$\alpha = 8 \text{ minutes}$$

pour une détermination précise des positions angulaires des raies, et devant le second compteur, des fentes d'ouverture plus large

$$\alpha = 20 \text{ minutes}$$

permettant des taux de comptage plus élevés et une meilleure détermination des intensités.

Nous disposons d'un cryostat à double enceinte pour obtenir la température de l'hélium liquide. Avec un vase plus sommaire, sont obtenues, à partir de mélanges de divers solvants maintenus au point de fusion, des températures intermédiaires entre l'ambiante et celle de l'azote liquide. Un contrôle continu de l'aspect du mélange autour de son point de fusion assure une température

stable à environ cinq degrés près.

Par la suite, ce vase a été modifié par l'adjonction au niveau du porte-échantillon d'un petit four réglé à l'aide d'un galvanomètre à double cellule (*Figure 2*). La température peut être stabilisée entre 77K et 550K à $\pm 1,5K$ près.

La mesure de la température de l'échantillon suivie par deux thermocouples au cuivre-constantan situés aux extrémités de l'échantillon se fait sur l'enregistreur MECI utilisé pour suivre les compteurs et le moniteur.

Les résultats imprimés et perforés sur ruban sont corrigés au L.E.P.M. sur ordinateur C.I.I. 510. On fait des corrections de fond continu, du facteur de Lorentz-polarisation, de la contamination éventuelle par les longueurs d'onde harmoniques, et on trace ensuite les diagrammes.

III - THEORIE

Les structures magnétiques seront déterminées sur la base d'une théorie dite "macroscopique" qui traite de la symétrie d'ensemble des éléments magnétiques, et une théorie "microscopique" qui étudie les interactions avec les différents voisins. Nous rappelons brièvement cette théorie développée par E.F. BERTAUT (52) (53) (54).

Méthode macroscopique

Nous considérons que l'hypothèse d'un hamiltonien d'ordre deux, est suffisante pour traduire les interactions magnétiques. Ceci implique que les composantes des spins appartiennent à la même représentation irréductible du groupe d'espace de la structure.

Etant donné un groupe G , un vecteur de propagation \vec{k} (pris pour simplifier à l'intérieur de la première zone de Brillouin) pour appliquer la méthode dite de l'opérateur de projection, il nous faut connaître les représentations irréductibles de G^k , sous groupe de G compatible avec le vecteur \vec{k} . La méthode de l'opérateur de projection donne les vecteurs de base nécessaires à la construction d'invariants. Cette méthode sera exposée en détails lors de l'examen des structures.

La méthode macroscopique montre que les représentations irréductibles de G^k sont (*)

$$\mathcal{D}^{(kv)}(\{\beta|\tau_\beta\}) = \exp(2\pi i \vec{k} \cdot \tau_\beta) \cdot \mathcal{D}^{(v)}(\beta)$$

où $\{\beta|\tau_\beta\}$ désigne selon la notation de KOSTER ⁽⁵⁵⁾ un élément de symétrie de G , β étant la partie rotationnelle de l'élément et τ_β la translation.

L'ensemble des rotations β qui laissent le vecteur \vec{k} invariant est l'un des trente-deux groupes ponctuels, G_o^k . $\mathcal{D}^{(v)}(\beta)$ désigne la représentation numérotée par v du groupe G_o^k .

Méthode microscopique

L'expression la plus générale de l'énergie d'interaction magnétique dans l'hypothèse d'un hamiltonien d'ordre deux est

$$W_{R,R'} = -2 \sum_{\alpha,\beta} A_{\alpha,\beta}(R,R') S_\alpha(R) S'_\beta(R')$$

S et S' sont les spins en R et R' respectivement et α et β désignent x , y ou z

* Ce n'est vrai que pour \vec{k} à l'intérieur de la zone de Brillouin.

Le tenseur d'ordre 9 $A_{\alpha\beta}$ peut être décomposé en parties symétrique et antisymétrique :

$$A_{\text{sym.}} = 1/2 (A_{\alpha\beta} + A_{\beta\alpha})$$

$$A_{\text{antis.}} = 1/2 (A_{\alpha\beta} - A_{\beta\alpha})$$

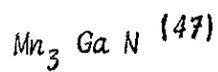
La partie antisymétrique détermine un vecteur de DZIALOSHINSKI-MORIYA, de couplage antisymétrique. La partie symétrique se décompose en un vecteur isotrope et un vecteur anisotrope.

$$W_{RR'} = -2(J_{RR'} S_R S'_{R'} + D_{RR'} (S_R \wedge S'_{R'})) + S_R \phi_{RR'} S'_{R'}$$

Dans la plupart des cas de la série des éléments de transition, c'est l'énergie d'HEISEMBERG-NEEL qui est la quantité dominante, c'est l'énergie d'échange isotrope.

Nous essayons d'interpréter nos résultats par un tel mécanisme.

CHAPITRE II



INTRODUCTION

Les mesures faites à basse température ne mettent en évidence aucun changement de système cristallin.

La précision relative sur le paramètre est de :

$$\frac{\Delta a}{a} = 10^{-4}.$$

A 273K, celui-ci vaut :

$$a = 3.898 \text{ \AA}$$

La courbe de susceptibilité présente à 298K, une augmentation brutale ; il s'agit d'une transition du premier ordre qui s'étale sur environ 5K. Elle se traduit également par une forte augmentation de la résistivité. La maille subit alors une contraction de :

$$\frac{\Delta a}{a} = -3.4 \cdot 10^{-3} \quad (38)$$

Nous avons enregistré deux diagrammes à la longueur d'onde de 1.125 \AA , l'un à 4,2K, l'autre à 360K (*figures 4 et 5*).

Toutes les raies du diagramme à 4,2K s'indexent dans la maille magnétique, sauf quelques raies supplémentaires.

Nous avons mesuré les angles de Bragg des deux réflexions non indexables. Ces angles correspondent aux raies magnétiques (111) et (311) de l'oxyde MnO. Un cliché réalisé à la température de solidification de l'alcool méthylique $T = 158\text{K}$ confirme cette hypothèse. Nous conservons les raies propres à Mn_3GaN , celles de MnO ont disparu car la température de Néel de ce composé est de 140K (*figure 6*). L'indexation des raies de Mn_3GaN nous conduit au vecteur d'onde ou de propagation des spins (2)

$$\vec{k} = (0,0,0)$$

Une étude en fonction de la température, des raies magnétiques, a été réalisée par E. KRÉN à l'Institut Central de Recherche en Physique de Budapest. Elle confirme la transition de premier ordre (*figure 7*).

II - PREVISION DE LA STRUCTURE

a) Par la méthode microscopique : (52) (54)

On construit tout d'abord une matrice hermitique $\zeta(\vec{k})$ dont les éléments $\zeta_{ij}(\vec{k})$ sont donnés par

$$\zeta_{ij}(\vec{k}) = \sum_{R_j} J(R_i, R_j) \exp 2\pi i (R_i - R_j) \cdot \vec{k}$$

Ici \vec{k} est un vecteur de l'espace réciproque de composantes h, k, l ,
 i et j numérotent les trois réseaux de Bravais d'atomes magnétiques, $J(R_i, R_j)$
est l'intégrale d'échange active entre les spins en R_i et en R_j . Le *Tableau I*
présente les différents voisinages des trois sous-réseaux.

La matrice hermitique a la forme

$$\zeta(\vec{k}) = \begin{pmatrix} A & B & C \\ B & A & D \\ C & D & A \end{pmatrix}$$

où

$$A = 2J_2(\cos 2X + \cos 2Y + \cos 2Z) ;$$

$$B = 4J_1 \cos Y \cos Z ;$$

$$C = 4J_1 \cos X \cos Z ;$$

$$D = 4J_1 \cos X \cos Y ;$$

avec

$$X = \pi h, \quad Y = \pi k, \quad Z = \pi l.$$

On cherche des vecteurs propres $T_i(\vec{k})$ et des scalaires λ_i ($i = 1, 2, 3$)
solutions de l'équation matricielle

$$(\zeta(\vec{k}) - \lambda) T(\vec{k}) = 0$$

Ayant trouvé une solution convenable $T(\vec{k})$, on remonte aux spins $S(R_i)$
par la transformation de Fourier inverse :

$$S(R_i) = \sum_k T_i(\vec{k}) \exp(-2\pi i \vec{k} R_i)$$

Les paramètres λ_i de la matrice diagonale (λ) sont à un facteur près les contributions à l'énergie d'échange du spin $S(R_i)$. Pour $k = 0$, la symétrie de la maille est conservée ; les trois sites de manganèse sont alors équivalents et on est ramené à un problème de valeurs propres de la matrice $\zeta(0)$ avec :

$$A = 6 J_2 \quad ; \quad B = C = D = 4 J_1.$$

$\zeta(0)$ est diagonalisée par la matrice

$$Q = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & r & r^* \\ 1 & r^* & r \end{pmatrix}$$

avec $r = \exp 2\pi i/3$.

Notons Q_I, Q_{II}, Q_{III} les trois vecteurs colonnes à trois composantes chacune de la matrice Q et soit Q_j une de ces composantes. Le vecteur spin unitaire

$$\vec{\sigma}_j = \vec{S}_{ji} / S_j$$

est lié à Q_j par

$$\vec{\sigma}_j = 1/2(\xi + i\eta)Q_j + \text{quantité conjuguée}$$

où ξ et η sont deux vecteurs orthonormés.

La solution

$$Q_I = (1, 1, 1)$$

correspond à un plan ferromagnétique avec

$$\lambda_I = 6 J_2 + 8 J_1.$$

Les solutions Q_{II} et Q_{III} appartiennent au type de spins en triangle avec

$$\lambda_{II,III} = 6 J_2 - 4 J_1$$

On a pour

$$Q_{II} = (1, r, r^*)$$

après la transformation de Fourier inverse

$$\vec{\sigma}_1 = \xi ; \vec{\sigma}_2 = \xi \cos 2\pi/3 - \eta \sin 2\pi/3 ;$$

$$\sigma_3 = \xi \cos 2\pi/3 + \eta \sin 2\pi/3$$

Dans le mode Q_{III} dégénéré, σ_2 et σ_3 sont simplement interchangés. On vérifie aisément que :

$$\vec{\sigma}_1 + \vec{\sigma}_2 + \vec{\sigma}_3 = 0.$$

Les études magnétiques et de diffraction neutronique conduisent donc à un mode triangulaire de type Q_{II} (ou Q_{III}). Notons que la théorie microscopique avec les interactions isotropes seules ne permet pas de spécifier les directions de ξ et η .

L'expression du facteur de structure dans un mode triangulaire est :

$$\vec{F}_{hkl} = (-1)^{k+l} \vec{\sigma}_1 + (-1)^{l+h} \vec{\sigma}_2 + (-1)^{h+k} \vec{\sigma}_3$$

ou encore

$$\vec{F}_{hkl} = \vec{\sigma}_1 (-1)^k [(-1)^l - (-1)^h] + \vec{\sigma}_2 (-1)^h [(-1)^l - (-1)^k].$$

b) *Par la méthode macroscopique de la théorie des groupes :* (53)

Dans le groupe ponctuel $m\bar{3}m$ associé à O_h^6 , les éléments E : Identité, 3 en $x \times x$, 4 en $0 \ 0 \ z$, 2' en $x \times 0$, sont choisis comme générateurs des quarante-huit éléments du groupe du cube. Celui-ci possède dix représentations irréductibles : cinq Γ_g et cinq Γ_u ; comme les atomes de manganèse sont ici situés dans des centres de symétrie, l'opération d'inversion a le même effet que les spins (vecteurs axiaux) que l'opération identité ce qui permet de nous limiter aux cinq représentations irréductibles

Γ_{ig} ($i = 1, 2, \dots, 5$). (Γ_1 et Γ_2 sont à une dimension, Γ_3 à deux, enfin Γ_5 et Γ_4 à trois dimensions).

L'axe 3 permute les spins et les coordonnées. Les équations de transformation

$$3\sigma_{1x} = \sigma_{2y} ; 3\sigma_{1y} = \sigma_{2z} \text{ etc...}$$

peuvent s'écrire sous forme d'une matrice d'ordre 9

$$(3) = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ \cdot & \alpha & \cdot \\ \cdot & \cdot & \alpha \\ \alpha & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad \text{où } \alpha = \begin{pmatrix} x & y & z \\ \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \\ 1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

Les transposés de ces matrices engendrent une représentation de dimension 9 du groupe ; les caractères dans Γ sont respectivement :

$$\chi(E) = 9 ; \chi(3) = 0 ; \chi(4) = 1 ; \chi(2') = -1$$

Des relations d'orthogonalité entre caractères, on déduit que seules les représentations irréductibles tridimensionnelles Γ_{4g} (deux fois) et Γ_{5g} (une fois) sont contenues dans Γ .

Vérifions le théorème de la dimension de l'algèbre des représentations

$$d\Gamma = 2 d\Gamma_{4g} + d\Gamma_{5g}$$

Leurs représentations matricielles tridimensionnelles correspondent aux matrices bien connues des transformations d'un vecteur axial et polaire respectivement. Pour construire des combinaisons linéaires $V_j^{(v)}$ des vecteurs spins (56) se transformant selon Γ_{4g} et Γ_{5g} nous avons appliqué l'opérateur de projection

$$\sum_R \Gamma_{ij}^{(v)}(R) \cdot R \text{ aux composantes } \sigma_\beta, j \text{ des spins ; } \beta = 1, 2, 3, j = X, Y, Z.$$

$$V_1^{(4g)} = \begin{pmatrix} \sigma_{1x} \\ \sigma_{2y} \\ \sigma_{3z} \end{pmatrix} ; \quad V_2^{(4g)} = \begin{pmatrix} \sigma_{2x} + \sigma_{3x} \\ \sigma_{3y} + \sigma_{1y} \\ \sigma_{1z} + \sigma_{2z} \end{pmatrix} ; \quad V^{(5g)} = \begin{pmatrix} \sigma_{2x} - \sigma_{3x} \\ \sigma_{3y} - \sigma_{1y} \\ \sigma_{1z} - \sigma_{2z} \end{pmatrix}$$

La condition $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 = 0$ peut être satisfaite dans Γ_{4g} par une combinaison linéaire de $V_1^{(4g)}$ et $V_2^{(4g)}$ soit plus explicitement par :

$$\sigma_{1x} = (\sigma_{2x} + \sigma_{3x}) ; \quad \sigma_{2y} = -(\sigma_{1y} + \sigma_{3y}) ; \quad \sigma_{3z} = -(\sigma_{1z} + \sigma_{2z})$$

Dans Γ_{5g} , la condition $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 = 0$ est satisfaite par un vecteur $V^{(5g)}$ maximal, soit par :

$$\sigma_{2x} = -\sigma_{3x} ; \quad \sigma_{3y} = -\sigma_{1y} ; \quad \sigma_{1z} = -\sigma_{2z}$$

Dans Γ_{4g} , les cosinus directeurs du spin σ_1 sont $+2a$, $-a$, $-a$ avec $a = 1/3$. Dans Γ_{5g} les cosinus directeurs du spin σ_1 sont 0 , b , $-b$,

avec $b = 1/2$. Ceux des spins σ_2 et σ_3 s'en déduisent par permutations circulaires. La *figure 8* illustre les modèles selon Γ_{4g} et Γ_{5g} . La comparaison des intensités observées et calculées décide nettement en faveur du modèle selon Γ_{5g} (*figure 8a*). Ces intensités sont données au *Tableau 2*. Les spins sont alors suivant les axes binaires.

La valeur du moment déduite de nos mesures est alors de

$$M = 1.17 \pm 0.1 \mu_B.$$

Nous avons utilisé le facteur de forme de CORLISS et al. (57). Pour corriger les raies du phénomène thermique, nous avons pris la température de Debye:

$$\theta_D = 330K$$

déduite des mesures de chaleur spécifique réalisées par BONNEROT (58) sur le composé isomorphe Mn_3ZnN .

Nous avons calculé une température de Debye expérimentale

$$\theta_D \text{ exp.} = 380K$$

à partir des mesures d'intensité sur la raie nucléaire pure d'indices (111). Rappelons la valeur de la température de Debye du manganèse γ de structure "voisine" en atome de manganèse (c. f. c., $a = 3.858 \text{ \AA}$), soit

$$\theta_{D(Mn)} = 315K.$$

III - INTERACTIONS ET STABILITE DE LA STRUCTURE

L'invariant le plus simple est le carré du vecteur $v^{(5g)}$. On peut y isoler une somme de carrés \sum_1 et un produit scalaire, $\sum_2 \cdot \sum_1$ et \sum_2 sont

séparément invariants

$$\begin{aligned} \sum_1 \sigma_1^2 + \sigma_1^2 + \sigma_3^2 &= (\sigma_{1x}^2 + \sigma_{2y}^2 + \sigma_{3z}^2) \\ &= \sum_j^3 \sigma_j^2 = (V(4g))^2 \end{aligned}$$

Ici σ_{1x} , σ_{2y} , σ_{3z} sont les composantes observées nulles des spins. On peut alors construire un hamiltonien invariant :

$$H = H_{is}(J_1, J_2) + K(\sigma_{1x}^2 + \sigma_{2y}^2 + \sigma_{3z}^2)$$

Ici H_{is} est l'hamiltonien isotrope correspondant aux interactions d'échange J_1 et J_2 ; K est une constante d'anisotropie positive qui force les composantes σ_{1x} , σ_{2y} , σ_{3z} à être nulles. La minimisation de l'hamiltonien produit exactement la structure observée.

Les conditions de stabilité se traduisent dans la méthode microscopique par l'équation matricielle :

$$M(dk) = (\lambda)s - \xi(ko + dh) \quad (54)$$

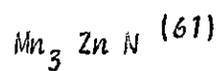
admettant des racines positives.

Ceci revient à comparer les énergies des modes ; ainsi J_1 doit être négative ($\lambda_{II}, \lambda_{III} > \lambda_I$) et J_2 positive.

Des configurations de spins triangulaires ont été signalées dans certains composés de manganèse.

Pour $MnYO_3$ ⁽⁵⁹⁾, il s'agit d'une configuration triangulaire issue de la symétrie hexagonale. Avec Mn_3Rh ⁽⁶⁰⁾, composé cubique, une telle configuration a été justifiée par la théorie de LAIPANI sur les transitions du second ordre.

CHAPITRE III



I - INTRODUCTION

Le composé Mn_3ZnN ⁽⁴³⁾ de paramètre

$$a = 3.902 \text{ \AA}$$

à 300K présente à 183K une transition du premier ordre semblable à la transition observée dans Mn_3GaN . Cette transition se traduit également par une brusque augmentation de la susceptibilité (*Figure 9*), et d'un effet endothermique important. Lors de la montée en température, cette transition s'accompagne d'une contraction brutale de la maille, qui reste cependant cubique :

$$\Delta a = 17/1000 \text{ \AA}$$

A 140K, la courbe de susceptibilité présente une anomalie. Sur un diffractomètre à poudre travaillant à température variable, on a mis en évidence cette transition comme étant également du premier ordre. En montant en température on observe une dilatation de paramètre (*figure 10*)

$$\Delta a = 23/1000 \text{ \AA}$$

A plus basse température, la maille reste cubique à la précision des mesures (qq 10^{-4}) ⁽⁶²⁾. A l'aide de ces résultats obtenus au C.E.C.M. de Vitry, nous

avons réalisé trois diagrammes à la longueur d'onde (figures 11, 12, 13)

$$\lambda = 1.125 \text{ \AA}$$

Le premier diagramme a été enregistré à la température de l'azote liquide, le second à 159K, le dernier à 293K. Sur le cliché intermédiaire, nous avons bien retrouvé l'état magnétique prévu, c'est-à-dire, une structure triangulaire du type Mn_3GaN . Cependant à 77K, nous observons en plus des raies caractéristiques du triangulaire, d'autres raies magnétiques.

Un cliché supplémentaire réalisé à 4,2K est totalement exempt des raies "triangulaires", il ne reste que les réflexions magnétiques où deux indices sur trois sont de même parité dans une maille doublée selon X, Y et Z. (figure 14)

Une étude magnétique des composés $Mn_3Ga_xZn_{1-x}N$ réalisée à Vitry, montre la disparition rapide de la transition AF triangulaire \rightarrow AF "basse température" (62)

Un faible déficit en zinc a le même effet. Nous avons étudié l'évolution des raies magnétiques sur l'échantillon de diffraction neutronique au voisinage de la température de transition trouvée sur un échantillon préparé en très-petite quantité. De 100 K à 150 K, nous n'observons que les raies du type triangulaire et leurs intensités sont constantes dans cet intervalle de température (figure 15). Par la méthode d'extraction radiale, nous avons retrouvé la transition étalée depuis 50K jusqu'à 80K (figure 16).

II - STRUCTURE ANTIFERROMAGNETIQUE "HAUTE TEMPERATURE"

Nous avons retrouvé exactement la même configuration que celle de Mn_3GaN . Le traitement en est donc le même. Le Tableau 3 compare les intensités magnétiques de Mn_3ZnN "haute température" aux intensités magnétiques de Mn_3GaN , et aux intensités magnétiques théoriques.

Une correction de l'effet thermique a été faite d'après les mesures de chaleur spécifique réalisée à Orsay (58).

Le résidu vaut alors

$$R = 6,7\%$$

et la valeur du moment est un peu supérieure à celle de Mn_3GaN .

$$M = 1,21 \pm 0,05 \mu_B.$$

III - STRUCTURE ANTIFERROMAGNETIQUE "BASSE TEMPERATURE"

1 - Facteur de structure

Nous observons les raies de type (maille a,a,a) :

(I) - 2 indices demi-entiers, le troisième entier.

(II) - 1 indice demi-entier, les deux autres entiers.

La plus petite maille magnétique apparaît comme la maille $2a, 2a, a$.

Nous cherchons le facteur de structure magnétique pouvant justifier l'existence des raies observées. Dans la maille magnétique considérée, nous développons tous les vecteurs de propagation possibles pour chacun des sous-réseaux de manganèse. Remarquons que l'ensemble des raies observées laisse apparaître une symétrie quaternaire, que nous imposerons aux différents vecteurs de propagation:

$$a) \quad \vec{k}_1 = (1/2, 1/2, 0) \text{ pour } \vec{S}_1, \vec{S}_2, \vec{S}_3.$$

Alors le facteur de structure magnétique est :

$$\vec{F} = (1-(-1)^k)(1-(-1)^h) \vec{f}(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \vec{S}_3)$$

où \vec{f} est une fonction vectorielle des spins.

Dans ce modèle, les raies du type (I) sont nulles.

$$b) \quad \vec{k}_1 = (1/2, 1/2, 0) \quad \text{pour le sous-réseau } \vec{S}_i,$$

$$\vec{k}_2 = (1/2, 0, 0) \quad \text{pour } \vec{S}_j \text{ et } \vec{S}_k$$

avec $\{i, j, k\} = \{1, 2, 3\}$

$$\vec{F} = (1-(-1)^h) ((1-(-1)^k) \vec{f}_1(\vec{S}_i) + \vec{f}_2(\vec{S}_j, \vec{S}_k))$$

Alors le type de raie (I) est aussi interdit.

$$c) \quad \vec{k}_1 \text{ pour } \vec{S}_k, \vec{k}_2 \text{ pour } \vec{S}_i, \vec{k}_3 = (0, 1/2, 0) \text{ pour } \vec{S}_j.$$

$$\vec{F} = (1-(-1)^h)(1-(-1)^k) \vec{f}_1(\vec{S}_k) + (1-(-1)^h) \vec{f}_2(\vec{S}_i) + (1-(-1)^k) \vec{f}_3(\vec{S}_j)$$

Le type (I) est toujours absent.

Nous devons considérer une maille magnétique plus grande, c'est-à-dire doublée suivant Z. Nous pouvons écrire comme précédemment tous les facteurs de structures possibles avec tous les vecteurs d'onde compatibles avec la maille $2a, 2a, 2a$, appliqués aux trois sous-réseaux.

Nous avons résumé ces résultats dans le *Tableau 4*.

Il ne reste que deux cas favorables.

HYPOTHESE A

\vec{S}_i et \vec{S}_j sont propagés par $\vec{k}_1 = (1/2, 1/2, 0)$ et \vec{S}_k par $\vec{k}_4 = (0, 0, 1/2)$.

Alors

$$\vec{F} = (1-(-1)^h)(1-(-1)^k(1+(-1)^1) i^{k+1} \vec{S}_i + i^{h+1} \vec{S}_j) \\ + (1+(-1)^h)(1+(-1)^k(1-(-1)^1) i^{h+k} \vec{S}_k$$

Parmi les raies du type (II), nous observons la règle d'extinction suivante

$$h + k = 4n + 2.$$

Avec cette hypothèse A, cette condition entraîne que \vec{S}_k est nul, ce qui est à exclure.

HYPOTHESE B

\vec{S}_i, \vec{S}_j sont propagés par \vec{k}_4

\vec{S}_k par \vec{k}_1

$$\vec{F} = (1+(-1)^h)(1+(-1)^k(1-(-1)^1) i^{k+1} \vec{S}_i + i^{h+k} \vec{S}_j) \\ + (1-(-1)^h)(1-(-1)^k(1+(-1)^1) i^{h+k} \vec{S}_k$$

La règle d'extinction supplémentaire est satisfaite si h et k sont pairs, $h + k = 4n + 2$ et si

$$\vec{S}_1 = \vec{S}_2.$$

2 - Prévission de la structure par la méthode macroscopique

Bien que la méthode macroscopique ne soit définie et logique que si le vecteur de propagation magnétique est le même pour tous les sous-réseaux, nous

avons utilisé tout d'abord ce moyen de travail.

Le processus a été développé dans Mn_3GaN , nous ne donnons que les résultats. La symétrie $P4/mmm$ permet de coupler les composantes $\vec{\sigma}_1$ et $\vec{\sigma}_2$ dans la représentation irréductible à deux dimensions Γ_{5u} . Mais les composantes de $\vec{\sigma}_3$ se transforment selon la représentation irréductible (aussi à deux dimensions) Γ_{5g} .

Seul un groupe non centrosymétrique ($P\bar{4}2m$, $P4mm$, $P422$, ...) permet le couplage des composantes de $\vec{\sigma}_1$, $\vec{\sigma}_2$, $\vec{\sigma}_3$, dans la représentation à 2 dimensions Γ_5 . Les trois vecteurs de base (Γ_5 est présente trois fois dans la grande représentation) s'écrivent :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{3x} + \sigma_{3y} \\ \sigma_{3x} + \sigma_{3y} \end{pmatrix} ; \begin{pmatrix} \sigma_{1x} + \sigma_{2y} \\ \sigma_{1x} + \sigma_{2y} \end{pmatrix} ; \begin{pmatrix} \sigma_{1y} + \sigma_{2x} \\ \sigma_{1y} + \sigma_{2x} \end{pmatrix}$$

Remarquons que le premier vecteur de base ne concerne que les composantes de $\vec{\sigma}_3$.

Mais il est possible de travailler dans une maille magnétique plus petite, de paramètres $a\sqrt{2}$, $a\sqrt{2}$, $2a$ (figure 17).

La symétrie quaternaire est plus évidente. Les nouveaux axes et les indices s'écrivent :

$$\vec{OX} = \vec{Ox} + \vec{Oy} ; \vec{OY} = \vec{Oy} - \vec{Ox} ; \vec{OZ} = \vec{Oz}$$

$$H = h + k ; K = h - k ; L = 2l$$

avec h , k , l indices de la maille cristallographique. La maille est anticentrée, de symétrie quadratique I_p . Le groupe d'espace est $I4/mmm$ ou D_{4h}^{17} . Les atomes magnétiques notés 1 et 2 dans la maille élémentaire sont ici en position 8f, et

ceux numérotés par 3 sont en 4c. Le vecteur de propagation valable pour tous les atomes magnétiques est

$$k = (0, 0, 1).$$

Le groupe est symorphique, donc les représentations irréductibles sont celles du groupe ponctuel.

Prenons les éléments E en 0,0,0 ; A_4 en 0,0,Z ; I en 0,0,0 ; A_2 en X,0,0 comme éléments générateurs.

Notons σ_1 le spin en 1/2,0,0 ; σ_2 celui en 0,1/2,0 ; σ_1' celui en 1,1/2,1/2 ; σ_2' celui en 1/2,1,1/2 ; l'antittranslation $\vec{t} = (1/2, 1/2, 1/2)$ fait passer de σ_1 à σ_1' .

Les matrices de transformation des spins du site 4c se réduisent à un sous-espace bidimensionnel selon z et un sous-espace à 4 dimensions selon x et y. La représentation Γ_{4c} issue de ces matrices donne les caractères de classe suivants :

$$\chi_z(4) = 0 ; \chi_z(e) = 2 ; \chi_z(4^2) = 2 ; \chi_z(I) = 2 ; \chi_z(+2x) = -2 ;$$

$$\chi_z(2x \cdot 4^2 z) = -2 ;$$

$$\chi_{x,y}(4) = 0 ; \chi_{x,y}(e) = 4 ; \chi_{x,y}(4^2) = -4 ; \chi_{x,y}(\bar{I}) = 4 ; \chi_{x,y}(2x) = 0 ;$$

$$\chi_{x,y}(2x \cdot 4^2 z) = 0.$$

On déduit que $\Gamma_z(4c) = \Gamma_2 + \Gamma_4$.

$$\Gamma_{xy}(4c) = 2\Gamma_5$$

Comme $T \cdot \vec{\sigma}_i = \vec{\sigma}_i$ et que $\vec{t} \cdot \vec{\sigma}_i = \vec{\sigma}'_i = -\vec{\sigma}_i$, nous écrivons avec le signe - le caractère antitranslatore

$$\Gamma_z(4c) = \Gamma_{2g}^- + \Gamma_{4g}^-$$

$$\Gamma_{x,y}(4c) = 2\Gamma_{5g}^-$$

y est la notation classique de parité par rapport à l'opération centre de symétrie.

De la position 8f, nous pouvons écrire :

σ_1 en 1/4, 1/4, 1/4 ; σ_2 en 3/4, 1/4, 1/4 ; σ_3 en 3/4, 3/4, 1/4 ; σ_4 en 1/4, 3/4, 1/4

σ'_1 en 3/4, 3/4, 3/4 ; σ'_2 en 1/4, 3/4, 3/4 ; σ'_3 en 1/4, 1/4, 3/4 ; σ'_4 en 3/4, 1/4, 3/4

Les opérations de symétrie \vec{t} et T mélangent les indices i (1,2,3,4) et les spins σ et σ' .

Comme précédemment, nous pouvons travailler sur deux sous espaces, l'un d'ordre 8 sous espace attaché à la direction z, l'autre d'ordre 16 lié au plan (x,y).

Il vient :

$$\begin{aligned} \Gamma_z(8f) &= \Gamma_{2g}^+ + \Gamma_{3g}^+ + \Gamma_{5g}^+ + \Gamma_{1u}^- + \Gamma_{4u}^- + \Gamma_{5u}^- ; \\ \Gamma_{x,y}(8f) &= \Gamma_{1g}^+ + \Gamma_{2g}^+ + \Gamma_{3g}^+ + \Gamma_{4g}^+ + 2\Gamma_{5g}^+ \\ &\quad + \Gamma_{1u}^- + \Gamma_{2u}^- + \Gamma_{3u}^- + \Gamma_{4u}^- + \Gamma_{5u}^- \end{aligned}$$

On ne peut coupler les composantes des spins en 4c et en 8f, ni dans le sous espace z, ni dans le sous espace (x,y).

Cependant la suppression du centre de symétrie pourra permettre un tel couplage.

Nous allons faire le même développement dans le groupe I à 22 ou D_4^9 .

$$\Gamma_z(4c) = \Gamma_2^+ + \Gamma_4^+ + \Gamma_2^- + \Gamma_4^- ;$$

$$\Gamma_{x,y}(4c) = 2\Gamma_5^+ + 2\Gamma_5^- ;$$

$$\Gamma_z(8f) = \Gamma_1^- + \Gamma_4^- + \Gamma_5^- + \Gamma_2^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_5^+ ;$$

$$\Gamma_{x,y}(8f) = \Gamma_1^+ + \Gamma_2^+ + \Gamma_3^+ + \Gamma_4^+ + \Gamma_5^+ ;$$

$$\Gamma_1^- + \Gamma_2^- + \Gamma_3^- + \Gamma_4^- + \Gamma_5^- .$$

Le Tableau 5 résume les possibilités de couplage.

Dans Γ_2^- les composantes z des sites 4c peuvent être couplées avec les composantes x et y des sites 8f dans Γ_4^- , il en est ainsi pour les composantes z de 4c avec z, x, y de 8f.

Dans Γ_5^- , nous pouvons coupler les composantes x et y de 4c avec x y z de 8f.

Le facteur de structure magnétique se décompose en deux parties indépendantes, une partie provient du site 8f, l'autre de 4c.

Nous avons écrit un programme en langage ALGOL pour l'ordinateur du laboratoire qui nous a permis de calculer les intensités magnétiques des différents modèles proposés. Faisant varier l'orientation des spins dans l'espace, nous calculons le facteur de véracité :

$$R = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o}$$

où I_o est l'intensité magnétique observée
 I_c " " calculée.

En respectant l'hypothèse B ($\vec{S}_1 = \vec{S}_2$), nous avons très rapidement trouvé un minimum à R. Alors aucune composante n'est admise selon z et le couplage a lieu dans Γ_5 entre les composantes x et y des sites 4c et 8f.

La théorie macroscopique nous donne les vecteurs de base

Site 4c :
$$\begin{pmatrix} \sigma_{1x} - \sigma_{2x} \\ \sigma_{1y} - \sigma_{2y} \end{pmatrix} ;$$

Site 8f :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{1x} + \sigma_{3x} - \sigma_{2x} - \sigma_{4x} \\ -\sigma_{1y} - \sigma_{3y} + \sigma_{2y} + \sigma_{4y} \end{pmatrix}$$

La figure 18 décrit le modèle trouvé. Le Tableau VI compare les intensités observées et calculées.

Avec les onze premières raies, nous avons

$$R = 0,03.$$

Avec douze raies (nous ajoutons la raie (510) difficilement évaluable), le résidu remonte à

$$R = 0,05.$$

Pour arriver ces accords, nous devons prendre

$$M(4c) = 1,03 \mu_B / \text{Manganèse}$$

$$M(8f) = 0,61 \mu_B / \text{Manganèse.}$$

Bien que la composante suivant z soit admise sur le site 8f, à la précision des mesures près les intensités observées n'en indiquent pas l'existence. Cependant nous ne pouvons déterminer l'orientation relative des spins en 4c par rapport à ceux en 8f.

3 - Application de la méthode microscopique

Nous étudions les sites 4c et 8f indépendamment l'un de l'autre, mais en prenant les intégrales d'échanges significatives du système total ; nous décrivons ensuite une matrice de couplage 12×12 .

a - Site 4c

La figure 19 montre ce système isolé. Nous construisons la matrice $\zeta_{4c}(k)$ d'ordre 4

$$\zeta_{4c}(k) = \begin{pmatrix} A & 0 & B & C \\ 0 & A & C & B \\ B & C & A & 0 \\ C & B & 0 & A \end{pmatrix} ;$$

$$\text{où } A = 2 C_{11} (\cos 2X + \cos 2Y) ;$$

$$B = 2 C_{12} (\cos X + \cos Y) ;$$

$$C = 2 C_{12}' \cos Z.$$

où les indices 11, 12, 12' décrivent les indices des atomes impliqués par les intégrales d'échanges C_{ij} , où $X = \Pi h$; $Y = \Pi k$; $Z = \Pi l$.

La diagonalisation de $\zeta_{4c}(k)$ (avec $X \equiv Y$) et $k = (0,0,1)$ donne les quatre valeurs propres :

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= 4 C_{11} - 2 C_{12} + 4 C_{12} ; \\ \lambda_2 &= 4 C_{11} + 2 C_{12} + 4 C_{12} ; \\ \lambda_3 &= 4 C_{11} + 2 C_{12} - 4 C_{12} ; \\ \lambda_4 &= 4 C_{11} - 2 C_{12} + 4 C_{12} ;\end{aligned}$$

Les vecteurs propres attachés à ces valeurs propres sont T_i , les colonnes de la matrice C qui diagonalise $\zeta_{4c}(k)$.

$$C = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

On remonte aux spins par la transformation de Fourier inverse :

$$\sigma_i = T_i \exp - 2\pi i \vec{R} \vec{k} = T_i \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

La *figure 20* résume les configurations attachées aux quatre valeurs propres.

La configuration observée est générée par λ_3 (*figure 20 c*). En développant la matrice

$$(\lambda_3) - \zeta_{4c}(k+dk)$$

Au voisinage de k , nous trouvons les conditions de stabilité de ce mode.

Alors

$$C_{12} < 0 ; C_{11} > 0 ; C_{12} > 0.$$

b - Site 8f

La *figure 21* montre les intégrales d'échange importantes. La matrice d'interaction s'écrit :

$$\zeta_{8f}(k) = \begin{pmatrix} \underline{0} & \underline{D} & \underline{D} & \underline{F} \\ \underline{D} & \underline{0} & \underline{F} & \underline{D} \\ \underline{D} & \underline{F} & \underline{0} & \underline{D} \\ \underline{F} & \underline{D} & \underline{D} & \underline{0} \end{pmatrix}$$

$$\text{avec } \underline{D} = \begin{pmatrix} \underline{D} & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{D} \end{pmatrix} ; \quad \underline{F} = \begin{pmatrix} \underline{E} & \underline{F} \\ \underline{F} & \underline{E} \end{pmatrix} ;$$

$$\begin{aligned} \text{où } D &= 2\Sigma_{34} \cos X ; \\ E &= 4\Gamma_{36} \cos^2 X ; \\ F &= 2\Gamma_{36} \cos Z ; \end{aligned}$$

Le *tableau 7* présente les voisinages d'un atome du système 8f, les valeurs et vecteurs propres obtenus.

Les modèles attachés à ces valeurs propres sont décrits dans la *figure 22*.

Le mode observé provient de la valeur propre

$$\lambda = 4 F_{36} + 4 F_{34} - 2 F_{36}, \quad (\text{figure 22 a})$$

Avec la colonne des phases ϕ , nous obtenons les spins à partir des vecteurs propres T_i :

$$\phi = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \text{et ici} \quad T = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

c - Description du système total : couplage

La matrice d'interaction totale est

$$Z(k) = \left(\begin{array}{c|c} \zeta_{4c} & \zeta_{cf} \\ \hline \zeta_{cf}^* & \zeta_{8f} \end{array} \right)$$

où ζ_{cf} est la matrice 4 x 8 de couplage des systèmes 4c et 8f.

Un atome du système 8f est placé dans un site de symétrie carrée en atomes 4

Avec le vecteur $k = 0,0,1$, $Z(k)$ est diagonalisé par la matrice C :

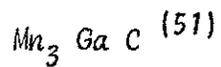
$$C \quad \quad \quad 0$$

où C est la matrice décrite dans l'étude du système 4c.

Les valeurs propres et vecteurs propres sont ceux obtenus dans l'analyse des sites 4c et 8f, mais la présence du coefficient i complexe dans \underline{C} rend les deux systèmes de spins perpendiculaires (*figure 18*).

Mais l'échange symétrique ne suffit pas à expliquer la structure, en effet le carré scalaire du vecteur invariant se réduit aux carrés scalaires des contributions des sites 4c et 8f.

CHAPITRE IV



I - INTRODUCTION

A basse température, Mn_3GaC a un comportement antiferromagnétique (35).
A la température

$$\Theta_T = 164\text{K}$$

une forte aimantation spontanée apparaît qui s'annule à la température de Curie (34) (37) (39) (figure 23)

$$\Theta_F = 248\text{K}.$$

Le passage à l'état ferromagnétique accompagné d'une contraction du paramètre de la maille de

$$\frac{\Delta a}{a} = 4,5 \cdot 10^{-3}$$

est une transition du premier ordre (figure 24).

Dans un champ critique de 170 kOe, il est possible de ramener la transition AF \rightarrow F jusqu'à 77K. (48) (63)

Le moment extrapolé au zéro absolu dans l'état ferromagnétique est de

$$M(\text{Mn}) = 1,3 \pm 0,05 \mu_B.$$

Les spectres Mössbauer d'un échantillon de Mn_3GaC substitué au taux de 1/100 en ^{57}Fe , ont été obtenus à Vitry ⁽⁶⁴⁾. Le spectre paramagnétique réalisé à l'ambiante montre un fort gradient de champ électrique qui s'explique par un environnement de symétrie axiale, et la présence d'atomes de carbone sur cet axe. Les spectres des états ferro- et antiferro- montrent l'existence d'un seul site de manganèse. Nous avons enregistré trois diagrammes sur un diffractomètre monitorisé, successivement à 77K, 193K, 293K, à la longueur d'onde de (figure 26)

$$\lambda = 1,11 \text{ \AA}.$$

II - PHASE ANTIFERROMAGNETIQUE

En plus des raies nucléaires observées à 293K (figure 26), il apparaît à 77K (figure 27) des raies indexables dans une maille doublée selon h, k, l = 2n. Nous observons ainsi un diagramme de type MnO de vecteur de propagation :

$$k = (1/2, 1/2, 1/2).$$

Avec la même numérotation des trois spins dans la maille élémentaire, nous reprenons les mêmes méthodes d'approche pour trouver le mode magnétique en meilleur accord avec l'expérience.

a - Méthode macroscopique

Nous allons opérer avec la symétrie la plus grande soit :

$$Pm3m - O_h^I.$$

L'effet Mössbauer a démontré que la symétrie ternaire est présente dans la symétrie magnétique.

Dans le groupe ponctuel associé à Pm3m, les quarante huit éléments de symétrie peuvent être engendrés par :

E : identité ; A₃ : axe ternaire en x x x ; A₄ : axe quaternaire en 0 0 z, A₂ : axe binaire en x x 0 ; et $\bar{1}$ l'inversion en 0 0 0.

Nous construisons comme pour Mn₃GaN une représentation Γ de dimension 9 de la symétrie présente.

Seules les représentations irréductibles Γ_{2g} , Γ_{3g} , Γ_{4g} , Γ_{5g} figurent dans Γ .

L'opérateur de projection nous conduit aux vecteurs de base suivants :

$$V_{5g} = \begin{pmatrix} S_{3y} + S_{2y} \\ S_{1z} + S_{3x} \\ S_{2x} + S_{1y} \end{pmatrix} ; \quad V_{4g} = \begin{pmatrix} S_{3y} - S_{2z} \\ S_{1z} - S_{3x} \\ S_{2x} - S_{1y} \end{pmatrix}$$

$$V_{3g} = \begin{pmatrix} S_{1x} - \epsilon^* S_{2y} - \epsilon S_{2z} \\ S_{3z} - \epsilon^* S_{1x} - S_{2y} \end{pmatrix} \quad \text{où } \epsilon = \exp \Pi i/3$$

$$V_{1g} = S_{1x} + S_{2y} + S_{3z} ;$$

Maximisant ces vecteurs ⁽⁵⁶⁾, on obtient les modèles résumés dans la figure 28 a.

Le tableau 8 présente les intensités calculées relatives à ces différents modèles.

Aucune de ces possibilités n'est en accord avec l'expérience.

Nous opérons une descente en symétrie jusqu'à obtenir un accord acceptable avec l'expérience. Dans tous les cas, le vecteur de propagation

$$\vec{k} = \left\{ 1/2, 1/2, 1/2 \right\} \text{ a la pleine symétrie du groupe.}$$

$$\underline{P\ 4\ 3\ -\ 0^1}$$

L'opérateur \bar{I} conserve les spins inchangés donc les configurations de spins possibles doivent en général appartenir à des représentations irréductibles paires (indice g). Ici ce groupe ne change rien du résultat obtenu avec $Pn\bar{3}m$.

$$\underline{P\ \bar{4}\ 3\ m\ -\ T_d^1}$$

Dans la représentation issue de la symétrie de la maille, seules sont présentes les représentations irréductibles Γ_{4g} (2 fois) et Γ_{5g} (1 fois). Ce sont des représentations irréductibles à trois dimensions. Ainsi on obtient les vecteurs invariants suivants :

$$V_{4g} = \begin{pmatrix} S_{1x} \\ S_{2y} \\ S_{3z} \end{pmatrix} \quad ; \quad V_{4g'} = \begin{pmatrix} S_{1x} + S_{1y} \\ S_{2x} + S_{2z} \\ S_{3x} + S_{3y} \end{pmatrix}$$

$$V_{5g} = \begin{pmatrix} S_{1y} - S_{1z} \\ S_{2z} - S_{2x} \\ S_{3x} - S_{3y} \end{pmatrix}$$

auxquels correspondent les modèles de la figure 28 b, éliminés au Tableau 8 par comparaison avec l'expérience.

P m 3 - T_h¹ :

Nous n'obtenons qu'une seule représentation irréductible et tridimensionnelle, présente trois fois. Ainsi nous avons les vecteurs :

$$V_{4g} = \begin{pmatrix} S_{1x} \\ S_{2y} \\ S_{3z} \end{pmatrix} \quad ; \quad V_{4g'} = \begin{pmatrix} S_{1z} \\ S_{2x} \\ S_{3y} \end{pmatrix} \quad ; \quad V_{4g''} = \begin{pmatrix} S_{1y} \\ S_{2z} \\ S_{3x} \end{pmatrix}$$

La figure 28c et le Tableau 8 résument respectivement les modèles et les intensités. Nous n'avons pas encore accord.

P 2 3 - T¹ :

Comme P 4 3 pour P m 3 m, P 2 3 n'apporte rien de plus que P m 3.

R $\bar{3}$ m - D_{3d}¹ :

Du groupe R $\bar{3}$ m, il vient les représentations irréductibles suivantes : Γ_{1g} (2 fois), Γ_{2g} (1 fois), Γ_{3g} (3 fois), respectivement à 1, 1 et 3 dimensions.

De Γ_{1g} et Γ_{2g} , on déduit les vecteurs invariants :

$$\begin{aligned} V_{1g}(a) &= S_{2x} - S_{3x} - S_{1y} + S_{3y} + S_{1z} - S_{2z} \\ V_{2g}(a) &= S_{1x} + S_{2y} + S_{3z} \\ V_{2g}(b) &= S_{1z'} + S_{2z'} + S_{3z'} \end{aligned}$$

où $z' = x + y + z$;

De Γ_{3g} , on trouve trois vecteurs du genre

$$V_{3g} \begin{pmatrix} S_{1x} + \alpha S_{3z} + \alpha^* S_{2y} \\ S_{2y} + \alpha^* S_{3z} + \alpha S_{1x} \end{pmatrix} ;$$

où $\alpha = \exp 2\pi i / 3$

Les modèles sont résumés dans la *figure 28d*, les intensités dans les *Tableaux 8 et 9*. Le bon accord avec l'expérience est donné par le modèle 1g. Il est décrit par une succession de plans ferromagnétiques à spins alternant dans la direction (1 1 1), axe d'antiferromagnétisme. La valeur calculée du moment est de

$$M = 1.8 \pm 0.1 \mu_B / \text{Mn}.$$

La structure magnétique montre de très grandes analogies avec celle de MnO, l'atome en 0,0,0 manquant, la direction des spins étant ici suivant la direction (1,1,1).

Comme la représentation irréductible Γ_{2g} est unidimensionnelle et réelle, on peut trouver un groupe de Shubnikov pour la symétrie magnétique de la structure ce groupe est $R\bar{3}m'$. Le miroir m' est un anti-miroir.

Nous avons cherché à déceler une éventuelle déformation rhomboédrique de la maille cristalline.

Nous avons étudié à basse température le profil et l'évolution d'une raie, d'indices 311, ayant une intensité suffisante et située aux grands angles.

La *figure 29* donne l'évolution du paramètre en fonction de la température. La transition du premier ordre est accompagnée d'une contraction brutale du paramètre sur un intervalle de 5° environ.

Nous retrouvons les résultats de l'étude dilatométrique antérieure réalisée à VITRY. (Figure 24)

Au voisinage de la température de l'hélium liquide, nous avons noté un affaiblissement de la hauteur de la raie étudiée en même temps qu'un élargissement à mi-hauteur, qui correspondent à une déformation rhomboédrique de :

$$\epsilon = 4,5 \text{ minutes d'arc.}$$

Toutefois on ne peut préciser le signe de la déformation ($\alpha = 90 \pm \epsilon$). Nous avons calculé sur l'ordinateur du laboratoire l'angle minimal où l'on peut préciser le sens de la déformation, il faut au moins :

$$\epsilon > 5,5 \text{ minutes d'arc.}$$

III - ETUDE DE LA PHASE FERROMAGNETIQUE

Les clichés de diffraction neutronique réalisés à 193K et à l'ambiante (figures 25 et 26) diffèrent par l'intensité des raies. Pourtant aucune raie nouvelle n'apparaît à 193K. La symétrie cubique ne permet pas de préciser l'orientation des spins. Des échantillons de poudre, refroidis sous un champ de 2000 à 15 000 oe, mélangés à une glu, ont fourni après séchage de fines aiguilles de micro-cristaux orientés. La technique du cristal tournant n'a pas permis de mettre en évidence une orientation des spins. L'anisotropie magnétique est faible.

Avec la valeur $M = 1.2 \pm 0.1 \mu_B$, on réalise un bon accord entre les intensités observées et calculées (Tableau 10). Le facteur de véracité vaut alors :

$$R = 3.7 \% .$$

Le changement du moment magnétique du manganèse à la transition a été confirmé par une récente étude en R.M.N. des composés Mn_3GaC_{1-x} (50).

IV - ANALYSE MICROSCOPIQUE

La déformation rhomboédrique modifie le voisinage initial d'un porteur de moment. Le *Tableau 11* donne les voisinages cubiques et rhomboédriques du Manganèse

La matrice d'interaction prend la forme

$$\zeta(k) = \begin{vmatrix} A & B & C \\ B & A & D \\ C & D & A \end{vmatrix}$$

où $A = 2J_2(\cos 2Y + \cos 2Z) + 2J_2' \cos 2X ;$

$B = 2J_1 \cos(X-Y) + 2J_1' \cos(X+Y) ;$

$C = 2J_1 \cos(X-Z) + 2J_1' \cos(X+Z) ;$

$D = 2J_1 \cos(Y-Z) + 2J_1' \cos(Y+Z) ;$

où $X = \pi h ; Y = \pi k ; Z = \pi l ;$

J_1 et J_1' sont relatives aux distances respectives

$$a\sqrt{1-\cos\alpha} / \sqrt{2} \quad \text{et} \quad a\sqrt{1+\cos\alpha} / \sqrt{2},$$

J_2 et J_2' à la distance a . (*figure 30*)

Les valeurs propres λ_i du système :

$$(\zeta(k) - \lambda) T(k) = 0$$

sont en symétrie ternaire :

$$\begin{aligned}\lambda_I &= \lambda_{II} = A - B ; \\ \lambda_{III} &= A + 2B\end{aligned}$$

La recherche des configurations stables se traduit par :

$$\frac{\delta\lambda}{\delta k} > 0 \quad ; \quad \frac{\delta^2\lambda}{\delta^2} < 0$$

Appliqué à $\lambda_{I,II}$, ceci nous donne

$$\vec{k}_F = (0,0,0) \text{ vecteur de propagation ferromagnétique.}$$

$$\vec{k}_{AF} = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \text{ vecteur de propagation antiferromagnétique.}$$

Mais l'étude de la stabilité de cette solution, comme des vecteurs propres attachés à cette valeur propre ne peuvent justifier la structure.

Nous aboutissons dans ce cas à un modèle triangulaire antiferromagnétique.

Avec la valeur propre simple

$$\lambda_{III} = 4J_0 + 2(2J_2 + J_2' + 2J_1) \cos 2x$$

nous retrouvons les mêmes vecteurs de propagation

$$\vec{k}_F \text{ et } \vec{k}_{AF}.$$

La stabilité de part et d'autre de la transition impose à l'expression

$$2 J_2 + J_2' + 2 J_1$$

d'être négative dans l'état antiferromagnétique et positive dans l'autre cas.

Nous explicitons ainsi les coefficients du champ moléculaire n et n' introduit dans l'interprétation de GUILLOT et PAUTHENET.

GIVORD (63) a repris ce travail en tenant compte du changement du moment magnétique à la transition antiferro \rightarrow ferromagnétique. Cette étude montre que le mécanisme de l'inversion d'échange proposé par KITTEL pour de telles transitions ne peut s'appliquer à Mn_3GaC . L'entropie de réseau varie à la transition.

$$\Delta S_r = S_r^F - S_r^{A.F.} = \frac{3\alpha}{KD} \frac{\Delta V}{V},$$

vaut dans ce cas

$$\Delta S_r = -3.6 \cdot 10^4 \text{ erg/deg. g.}$$

Avec $\alpha = \frac{1}{3V_T} \frac{dV_T}{dT}$ coefficient de dilatation de la substance non magnétique, D est la masse volumique, K la compressibilité.

Cette variation est négative contrairement à la variation totale d'entropie. Mais la variation de l'énergie magnétique ne suffit pas à expliquer le changement d'état. Une modification de la configuration électronique du manganèse devrait donc être responsable de la transition.

CONCLUSION

Les études de diffraction neutronique effectuées sur les composés Mn_3GaN , Mn_3GaC , Mn_3ZnN confirment les études de diffraction X et les mesures magnétiques, à savoir, une grande variété de structures magnétiques.

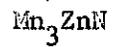
Il faut tout d'abord remarquer dans les modèles trouvés, un abaissement de symétrie, indépendamment ou non d'une déformation cristallographique décelable aux rayons X.

Mn_3GaN a une structure générée directement à partir de la symétrie cubique, cependant elle possède un axe ternaire privilégié. Il semble que ce modèle triangulaire qui existe dans diverses pérovskites soit l'un des plus stables (figure 31). Pour Mn_3GaC , l'abaissement de symétrie constaté par diffraction X se répercute sur la structure magnétique. Bien qu'aucune déformation n'ait été constatée aux rayons X sur Mn_3ZnN , la structure magnétique "basse température" est très anisotrope.

L'un des résultats essentiels dont on doit tenir compte dans l'étude thermodynamique de ces transitions du premier ordre est la variation importante du moment magnétique du manganèse.

Mn_3GaC

AF → F
M = 1,8 μ_B M = 1,2 μ_B



AF(basse température) → AF(triangulaire)

$$\left. \begin{array}{l} M_{\text{III}} = 1,03 \mu_B \\ M_{\text{I,II}} = 0,61 \mu_B \end{array} \right\} \rightarrow M = 1,21 \mu_B$$

En accord avec les études magnétiques, la différence des moments magnétiques du manganèse, du carbone et du nitrure correspondant est en faveur d'un "effet donneur" du métalloïde : le moment du manganèse dans Mn_3GaC est supérieur à celui du manganèse dans Mn_3GaN .

Nous avons été amené à utiliser le facteur de forme (57) du Mn^{++} , le facteur de forme de Mn^0 conduit à un facteur de véracité sensiblement plus élevé. Il serait souhaitable de dresser la carte de spin grâce à une étude sur monocristal par neutrons polarisés, qui ferait apparaître la délocalisation électronique et permettrait de préciser le véritable facteur de forme.

Il est certain que l'étude magnétique de l'ensemble des pérovskites apportera d'utiles informations sur les interactions magnétiques dans ces composés métalliques.

TABIEAU 1.

Voisinage de Mn(0,1/2,1/2) : Reseau 1.

Nombre	Coordonnees	Distance	I. Echange	Reseau
4	(1/2,0,1/2);(1/2,1,1/2) - (-1/2,0,1/2);(-1/2,1,1/2)	2,758 \AA	J1	2
4	(1/2,1/2,0);(1/2,1/2,1) (-1/2,1/2,0);(-1/2,1/2,1)	2,758 \AA	J1	3
6	(1,1/2,1);(-1,1/2,1/2) (0,-1/2,1/2);(0,3/2,1/2) (0,1/2,-1/2);(0,1/2,3/2)	3,898 \AA	J2	1

On ne considere ici que les interactions avec les 1ers et 2emes voisins.

TABIEAU 2.

Intensites magnetiques de Mn₂ Ga N .

h k l	θ BRAGG	Im. Obs.	f ²	Im. Calc. modele 2a	Im. Calc. modele 2b
1 0 0	8,25	1615	0,65	1650	1650
1 1 0	11,755	1175	0,45	4000	1150
1 1 1	14,50	0		0	0
2 0 0	16,84	0		0	0
2 1 0	18,375	1412	0,225	5140	1380
2 2 1	20,75	1100	0,106	2450	900

$$R = \frac{\sum | \text{Im. Obs.} - \text{Im. Calc.} |}{\sum \text{Im. Obs.}} = 0,033 .$$

Im. Obs. = Intensite magnetique observee .

Im. Calc. = " " calculee .

$$\text{Im. Calc.} = 0,29 p F_M^2 q^2 .$$

P= multiplicite .

$$q^2 = \sin^2 \alpha .$$

F_M= facteur de structure magnetique .

TABLEAU 3.

Intensites magnetiques comparees des structures triangulaires de
Mn₃ Zn N et Mn₃ Ga N.

h k l	Im(Ga)	Im(Zn)	Im. Calcule
1 0 0	1615	1600	1650
1 1 0	1175	1270	1150
1 1 1	0	0	0
2 0 0	0	0	0
2 1 0	1412	1280	1300
2 1 1	1100	930	900

Im(Zn) : Intensite magnetique observee sur Mn₃ Zn N.
Im(Ga) : " " " " Mn₃ Ga N.

$$R = \sum | \text{Im. Calcule} - \text{Im(Zn)} | / \sum \text{Im(Zn)} = 0,06 .$$

TABLEAU 4.

Facteurs de structure dans la maille 2a, 2a, 2a.

$$\vec{F} = \vec{A} + \vec{B} + \vec{C}.$$

$$\vec{A} = \sum_{hkl}^{+++} i^{k+1} \vec{S}_1 ; \quad \vec{B} = \sum_{hkl}^{++-} i^{h+1} \vec{S}_2 ; \quad \vec{C} = \sum_{hkl}^{+-+} i^{h+k} \vec{S}_3 .$$

$$\sum_{hkl}^{+++} = (1+(-1)^h) (1+(-1)^k) (1+(-1)^l) .$$

Kx	Ky	Kz	Signes de E h k l		
0	0	0	+	+	+
1/2	0	0	-	+	+
0	1/2	0	+	-	+
0	0	1/2	+	+	-
1/2	1/2	0	-	-	+
1/2	0	1/2	-	+	-
0	1/2	1/2	+	-	-
1/2	1/2	1/2	-	-	-

-spin de la symetrie quadratique anti-centree de $Mn_2 Zn II.$

(groupe d'espace : $I 4_2d$)

Representation irreductible

Site 8f

Site 4c

Γ_1^-

x et y, z

Γ_2^-

x et y

z

Γ_3^-

x et y

Γ_4^-

x et y, z

z

Γ_5^-

x et y, z

x et y

TABIEAU 6.

Intensites magnetiques de $MnZnN$ "basse temperature".

h k l	I.O.	I.M.C.
0 0 1	357	369
1 0 0	245	244
1 1 1	0	0
1 0 2	600	594
0 0 3 et 2 0 1	650	630
2 1 0	235	257
1 1 3	0	0
2 1 2	505	437
2 2 1 et 2 0 3	550	564
1 0 4 et 3 0 0	350	346,5
3 1 1	0	0

I.O. Intensite magnetique observee
 I.M.C. " " calculee et normalisee

TABLEAU 7.

Voisinage de l'atome de manganèse en $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ dans la position 8f.

Nombre	Coordonnées	Distance	I. Ech.	Reseau
4	$\left\{ \begin{array}{l} 3/4 \ 3/4 \ 1/4 \\ -1/4 \ -1/4 \ 1/4 \\ 3/4 \ -1/4 \ 1/4 \\ -1/4 \ 3/4 \ 1/4 \end{array} \right.$	a	F_{36}	6
2	$\left\{ \begin{array}{l} 3/4 \ 1/4 \ 1/4 \\ -1/4 \ 1/4 \ 1/4 \end{array} \right.$	$a\sqrt{2}/2$	F_{34}	4
2	$\left\{ \begin{array}{l} 1/4 \ 3/4 \ 1/4 \\ 1/4 \ -1/4 \ 1/4 \end{array} \right.$	$a\sqrt{2}/2$	F_{34}	5
2	$\left\{ \begin{array}{l} 1/4 \ 1/4 \ 3/4 \\ 1/4 \ 1/4 \ -1/4 \end{array} \right.$	a	F_{36}'	6'

Valeurs et vecteurs propres obtenus par la théorie microscopique.

Numero	Valeur propre	Vecteur propre
1	$4 F_{36} + 4 F_{34} + 2 F_{36}'$	+1 -1 +1 -1 +1 -1 +1 -1
2	$4 F_{36} - 4 F_{34} + 2 F_{36}'$	+1 -1 -1 +1 -1 +1 +1 -1
3	$4 F_{36} + 4 F_{34} - 2 F_{36}'$	+1 +1 +1 +1 +1 +1 +1 +1
4	$4 F_{36} - 4 F_{34} - 2 F_{36}'$	+1 +1 -1 -1 -1 -1 +1 +1
5 et 6	$- 4 F_{36} - 2 F_{36}'$	$\left\{ \begin{array}{l} +1 +1 +1 +1 -1 -1 -1 -1 \\ +1 +1 -1 -1 +1 +1 -1 -1 \end{array} \right.$
7 et 8	$- 4 F_{36} + 2 F_{36}'$	$\left\{ \begin{array}{l} +1 -1 +1 -1 -1 +1 -1 +1 \\ +1 -1 -1 +1 +1 -1 -1 +1 \end{array} \right.$

TABLEAU 8.

Intensites magnetiques calculees des reflexions (111) et (311)
des differents modeles de Mn_3GaC .

Modele	I(111)	I(311)	I(111)/I(311)
2g Oh , 4g(a) Td , 4g(a) Th , 1g(c) D_3d .	0	126	0
3g Oh , 3g D_3d .	98	282	0,35
4g Oh , 5g Td , 2g D_3d .	89	67	1,33
5g Oh , 4g(b) Td .	30	114	0,26
4g(b) Th , 4g(c) Th .	59	102	0,58
1g(b) D_3d .	107	515	0,207
Observe .	105	544	0,193

2g Oh signifie : Representation 2g dans la classe Oh .

TABIEAU 9.

Intensites magnetiques calculees et observees du modele
rhomboedrique antiferromagnetique de Mn₂CaC.

h k l	I. Calculee	I. Observee
1 1 1	105	107
3 1 1	544	515
3 3 1	187	194
3 3 3	99	110
5 1 1		

$$R = \frac{\sum |I.O. - I.C. |}{\sum I.O.} = 0,059 .$$

TABIEAU 10.

Intensites ferromagnetiques de Mn₂CaC.

h k l	I. Calculee	I. Observee
1 0 0	125	100
1 1 0	170	160
1 1 1	710	720
2 0 0	365	368
2 1 0	115	122

$$R=0,037 .$$

Les indices du tableau 9 sont ceux de la maille 2a, 2a, 2a.
" " " " 10 " " " " " a, a, a.

TABIEAU 11.

Voisinage de $M_n(0, 1/2, 1/2)$: Réseau 1.

Nombre	Coordonnées	I. Echange	Réseau
4	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2, 0, 1/2 . \\ 1/2, 1, 1/2 . \end{array} \right.$	J1	2
			3
	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2, 1/2, 0 . \\ 1/2, 1/2, 1 . \end{array} \right.$		2
			3
4	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2, 1/2, 0 . \\ 1/2, 1/2, 1 . \end{array} \right.$	J'1	2
			3
	$\left\{ \begin{array}{l} -1/2, 0, 1/2 . \\ -1/2, 1, 1/2 . \end{array} \right.$		3
			2
4	$\left\{ \begin{array}{l} 0, 1/2, -1/2 . \\ 0, 1/2, 3/2 . \\ 0, -1/2, 1/2 . \\ 0, 3/2, 1/2 . \end{array} \right.$	J2	1
			1
			1
			1
2	$\left\{ \begin{array}{l} 1, 1/2, 1/2 . \\ -1, 1/2, 1/2 . \end{array} \right.$	J'2	1
			1

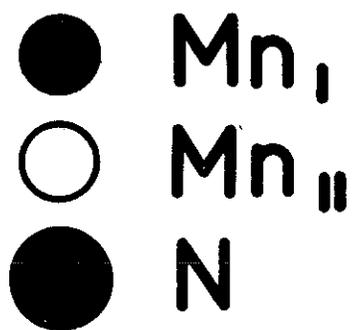
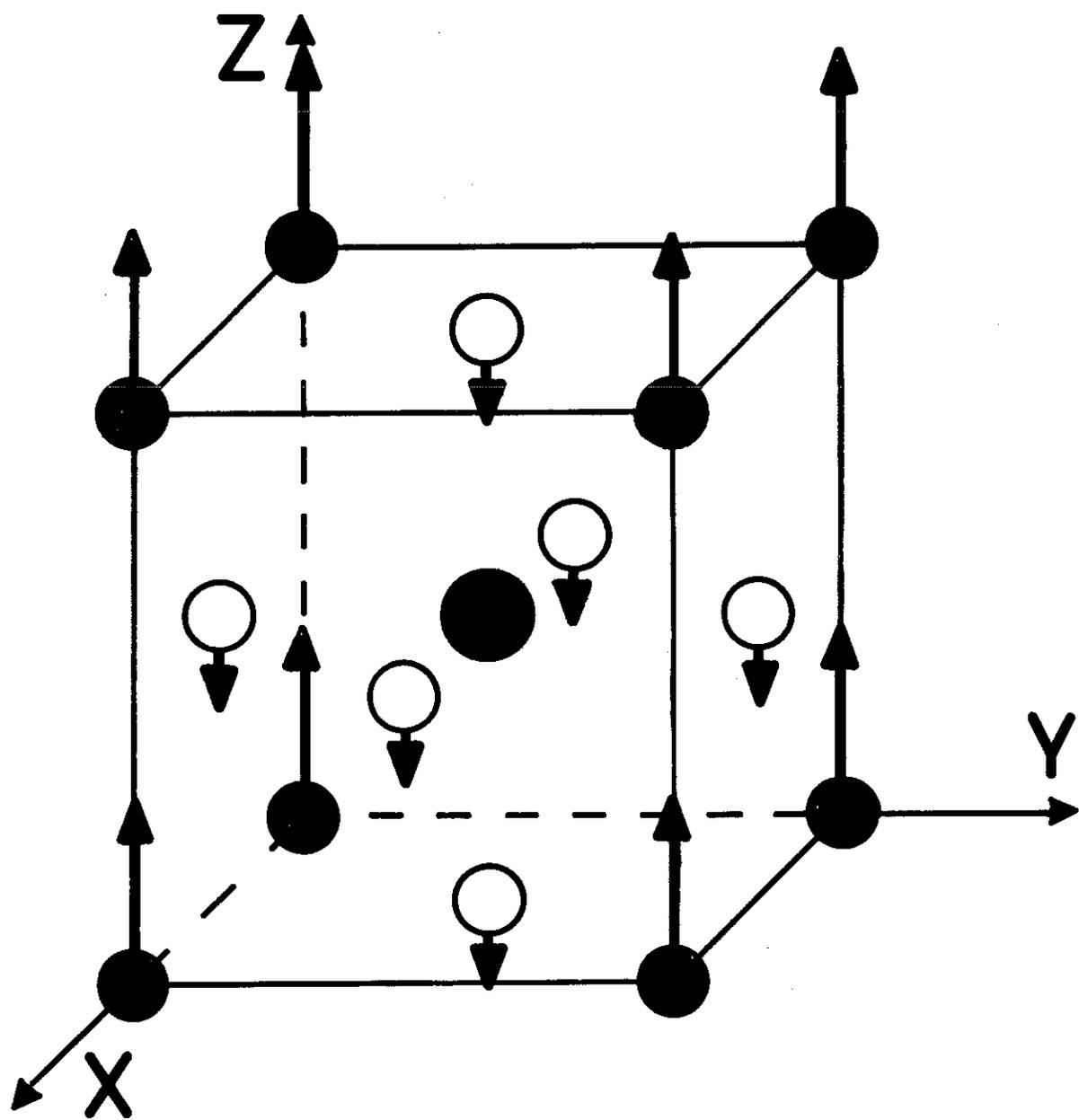
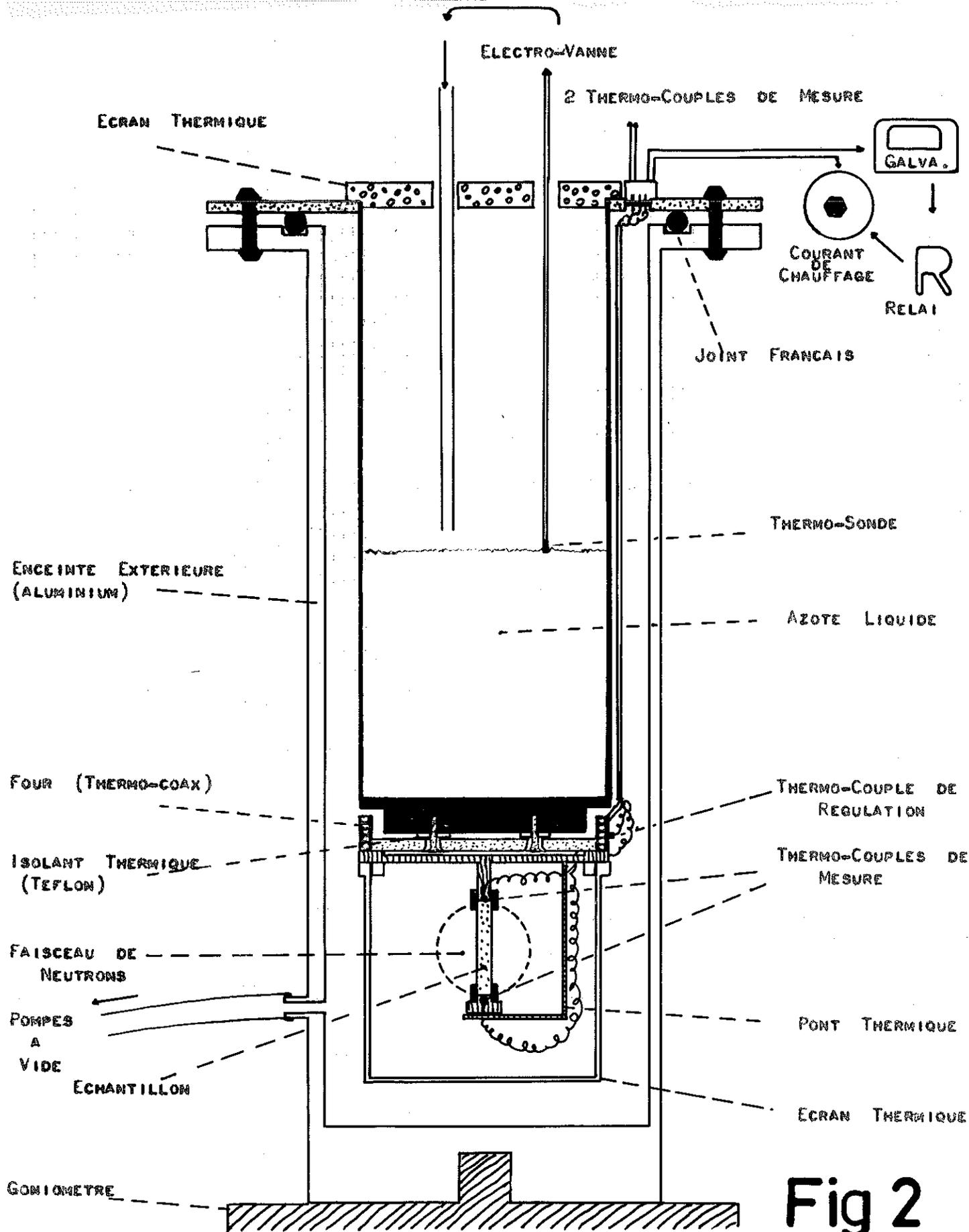


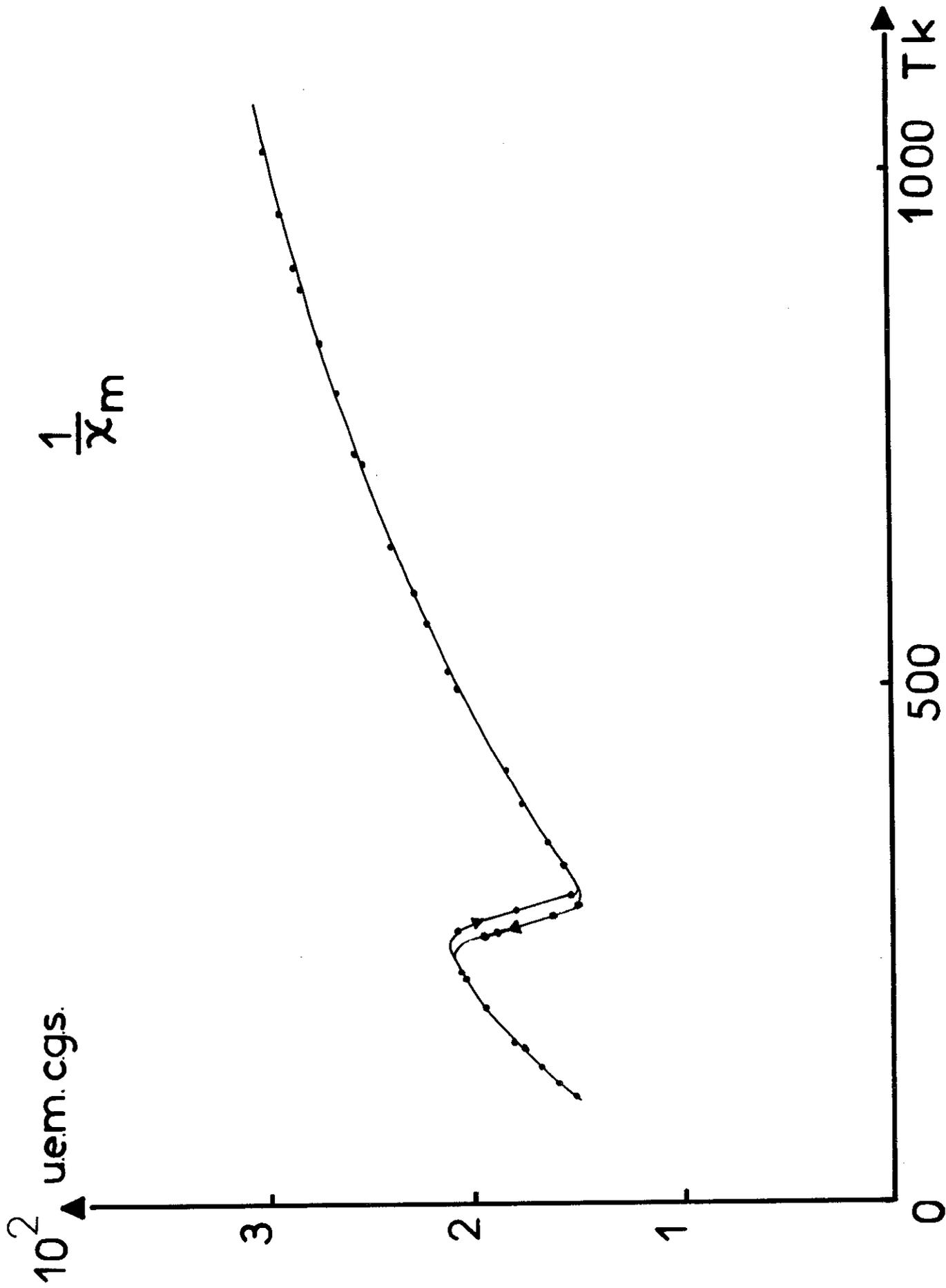
Fig:1

STRUCTURE MAGNETIQUE DE $Mn_{II} N$.



VASE A TEMPERATURE VARIABLE.

Fig 2



SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DE $Mg_3Ga_2N_4$.

Fig. 3

Fig. 4

Mn₃ Ga N : DIFFRACTOGRAMME A 293 K.

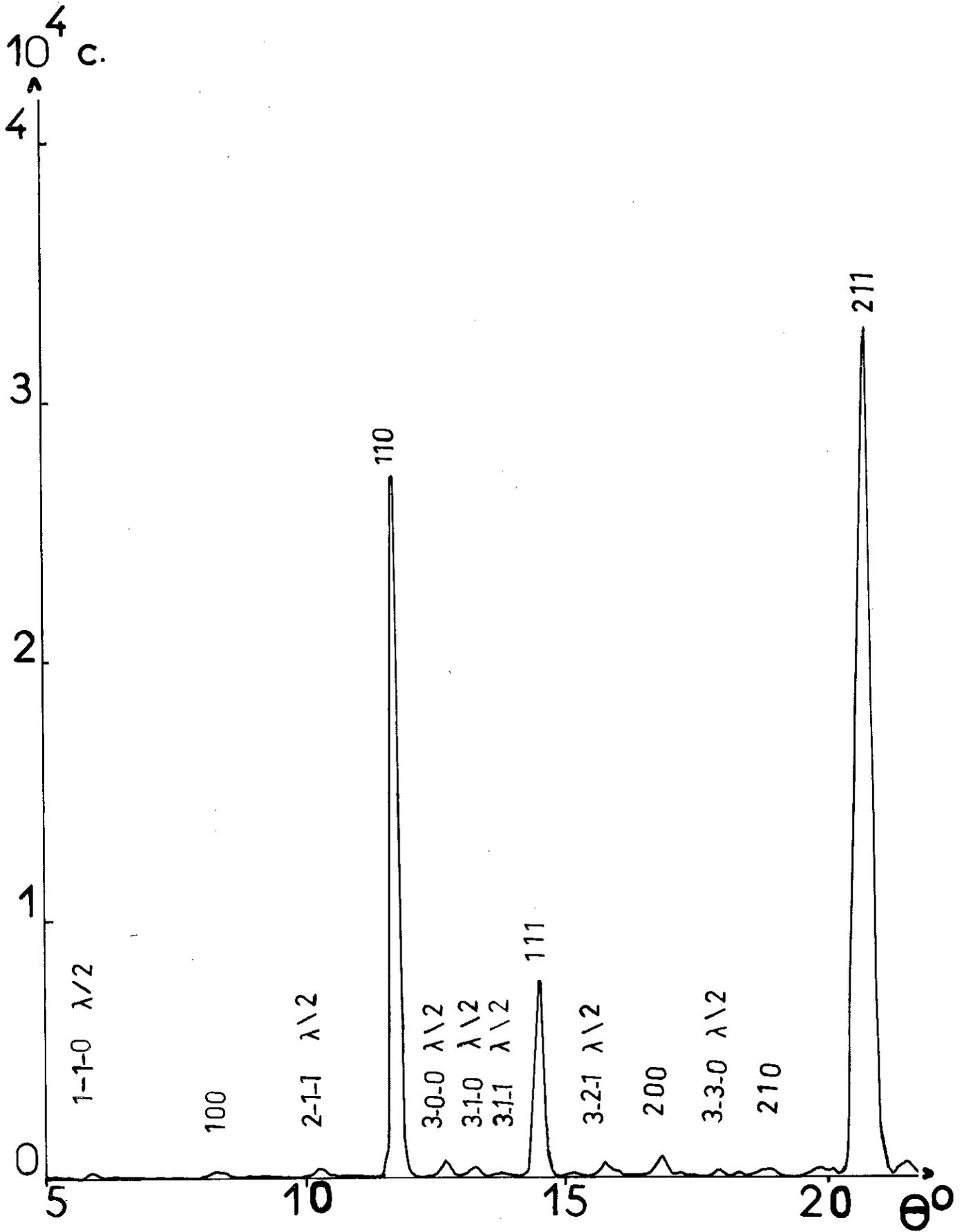
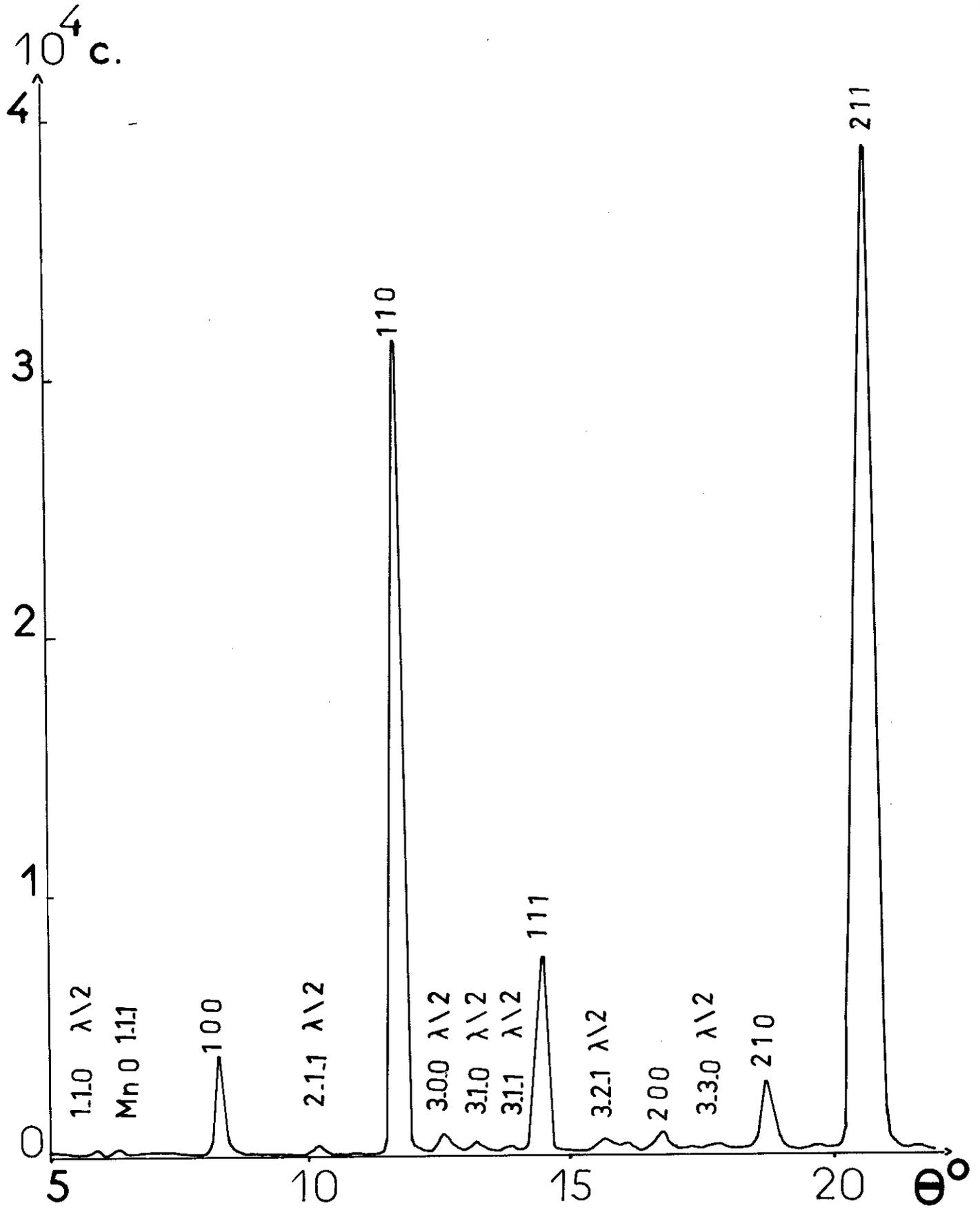


Fig. 5

Mn₃ Ga N : DIFFRACTOGRAMME A 4,2 K.



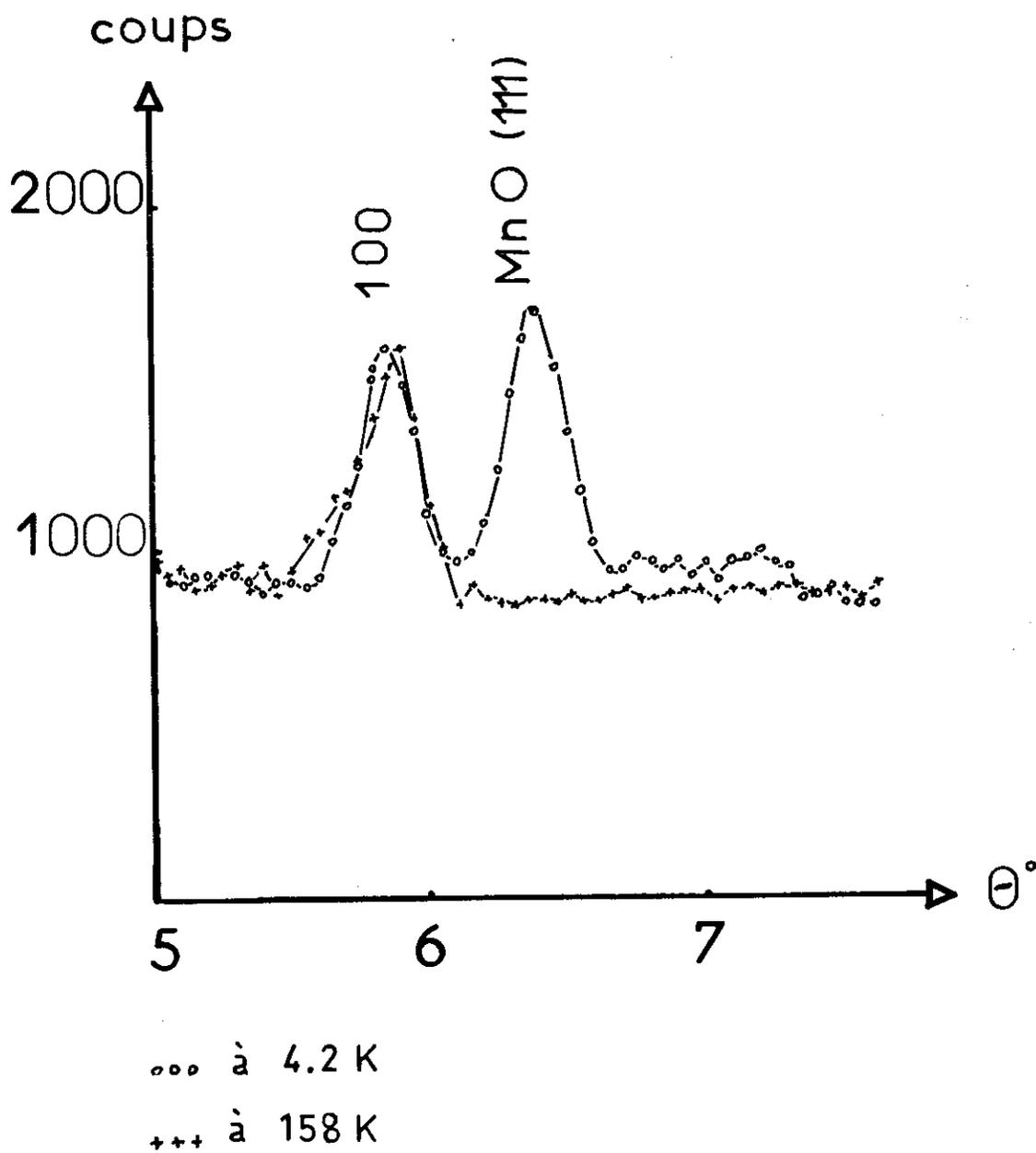


Fig. 6

MISE EN EVIDENCE DE LA PRESENCE DE Mn O.

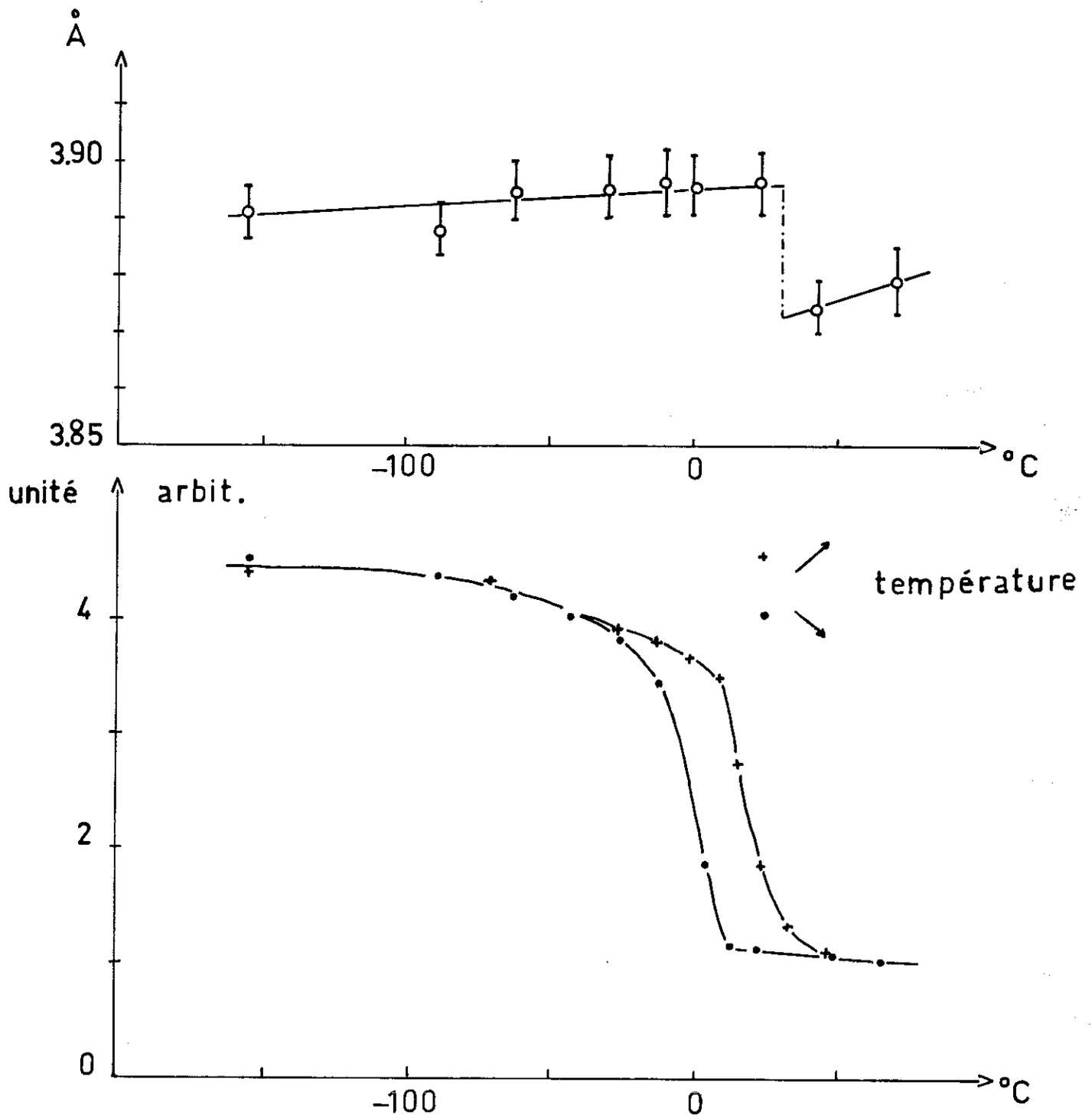
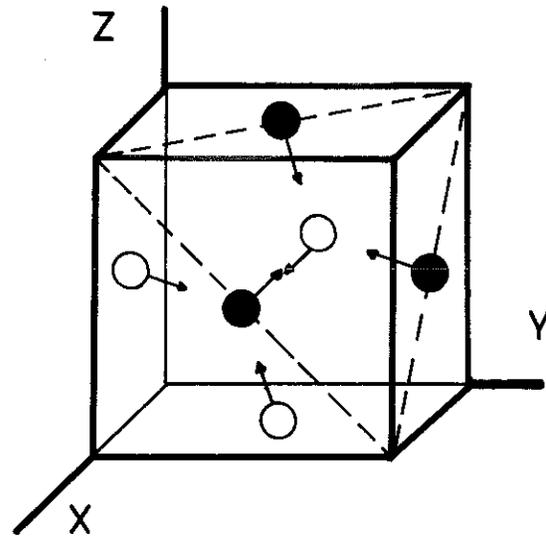
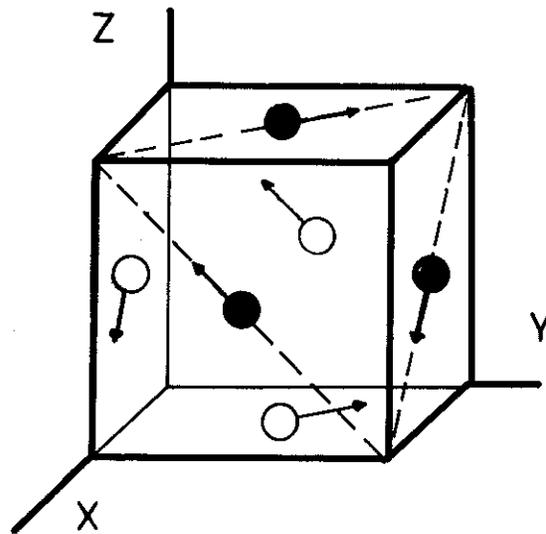


Fig. 7

VARIATIONS DU PARAMETRE DE LA MAILLE ET DE LA TAIE 100.



a



b

Fig. 8

MODELES DONNES PAR LA METHODE MACROSCOPIQUE.

χ_m

10^{-4}
u.e.m. c.g.s.

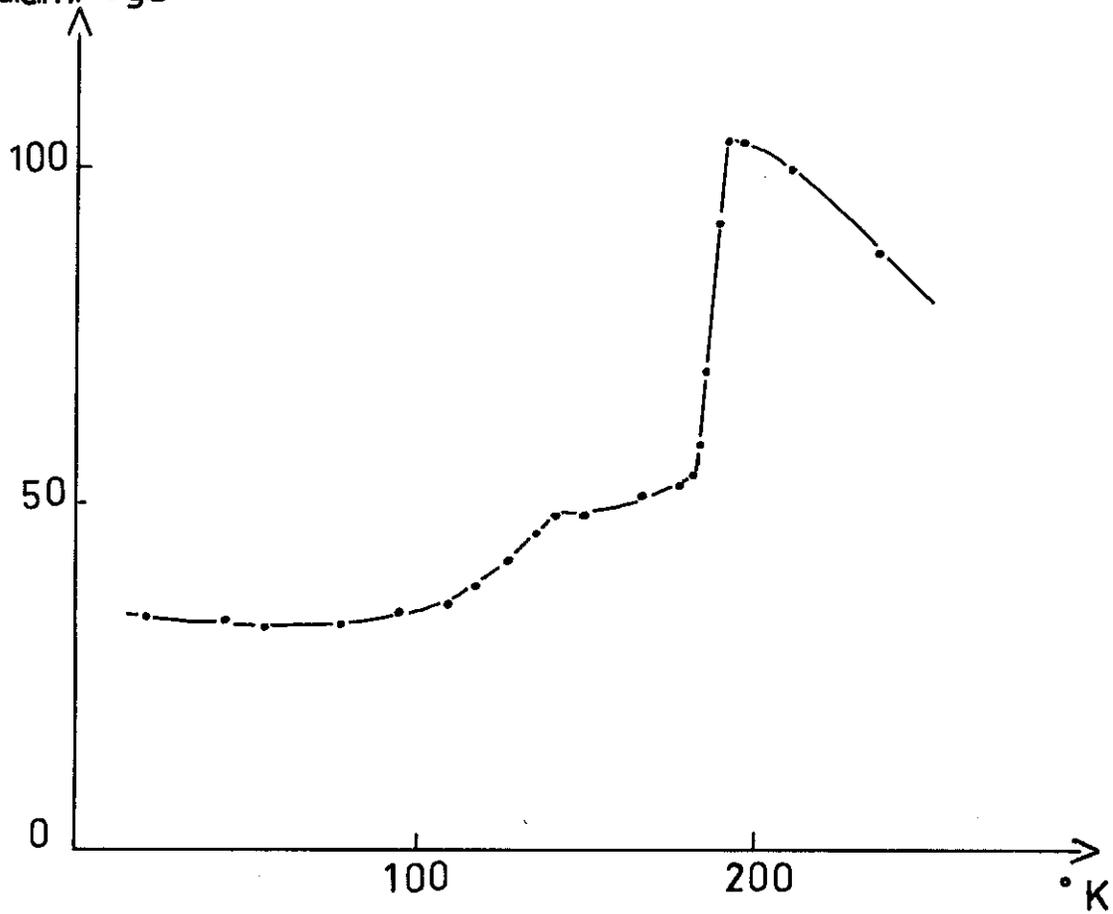


Fig. 9

SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DE Mn_3ZnN .

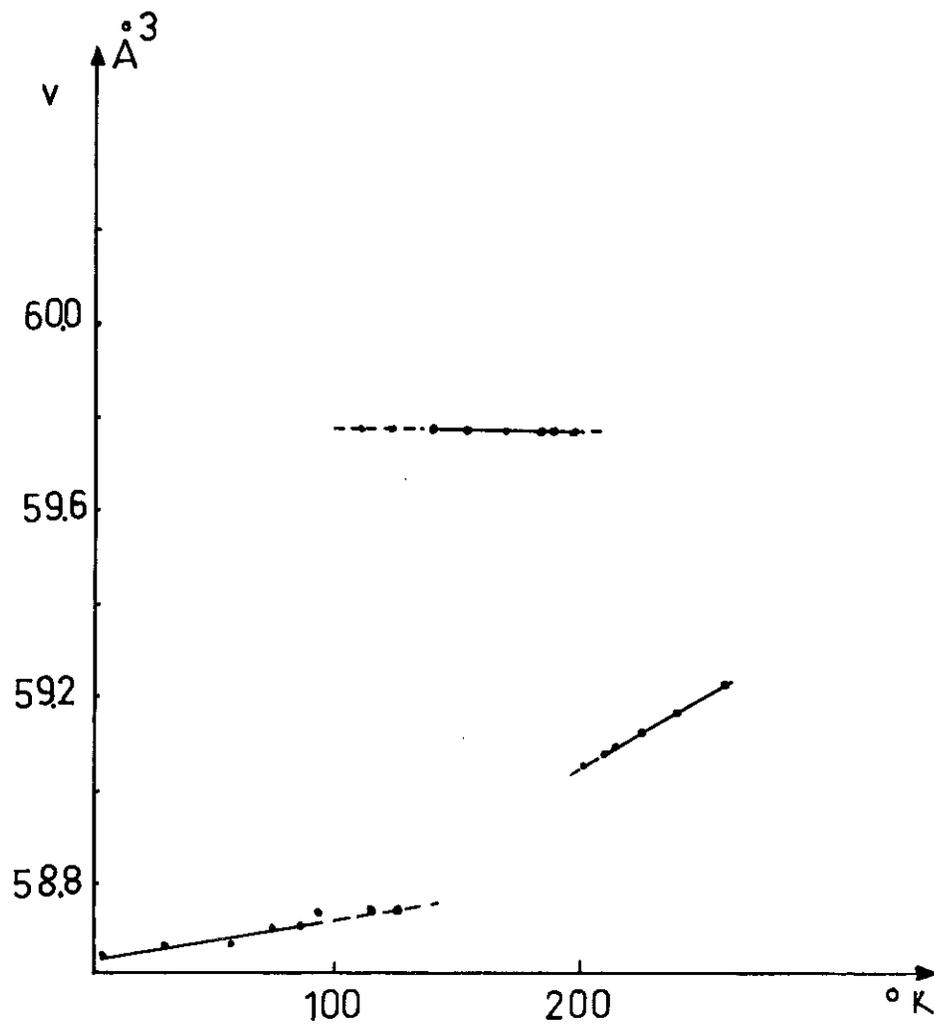
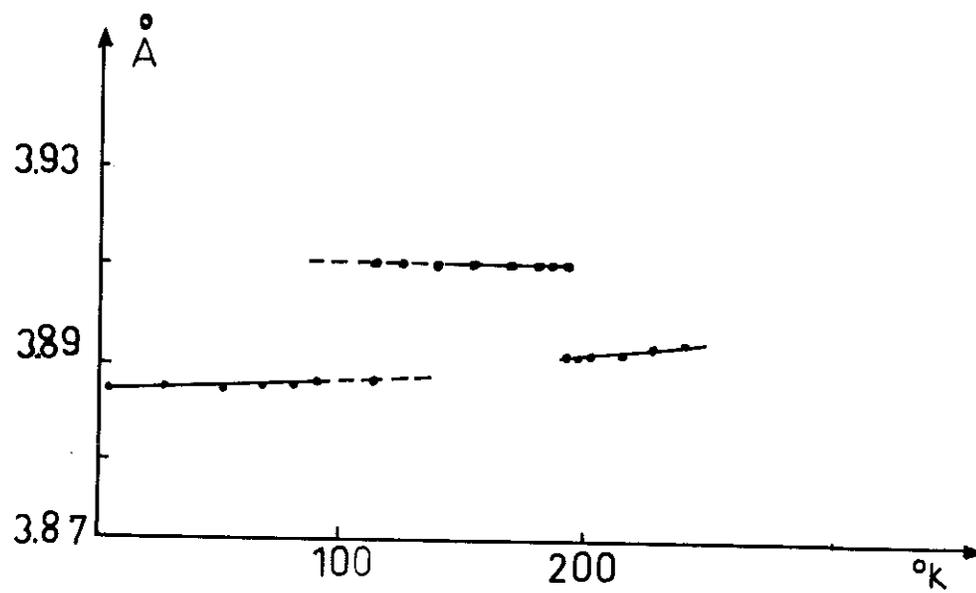


Fig. 10

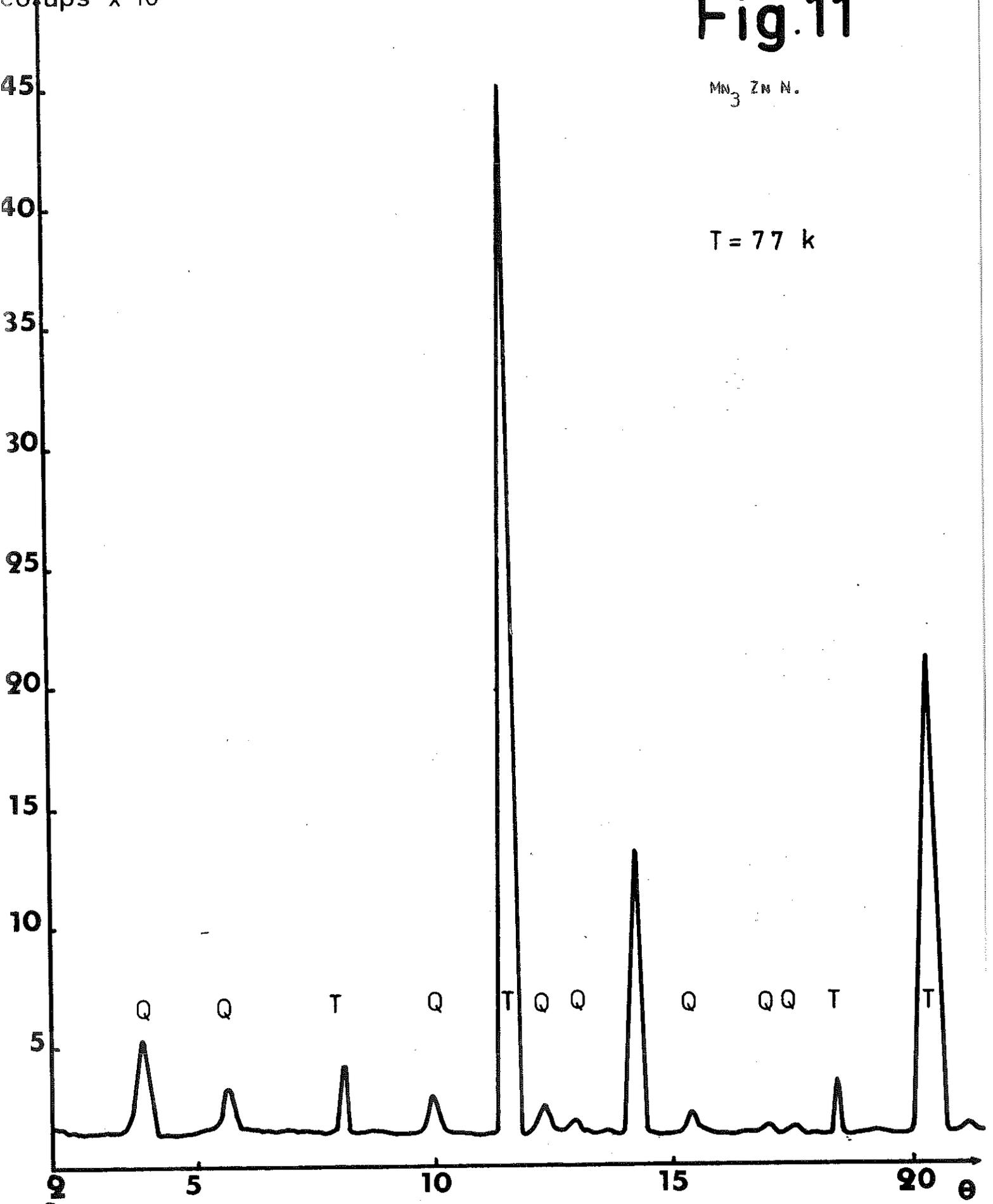
VARIATIONS DU PARAMETRE ET DU VOLUME DE LA MAILLE DE Mn_3ZnN .

counts x 10³

Fig.11

Mn₃ZnN.

T = 77 k



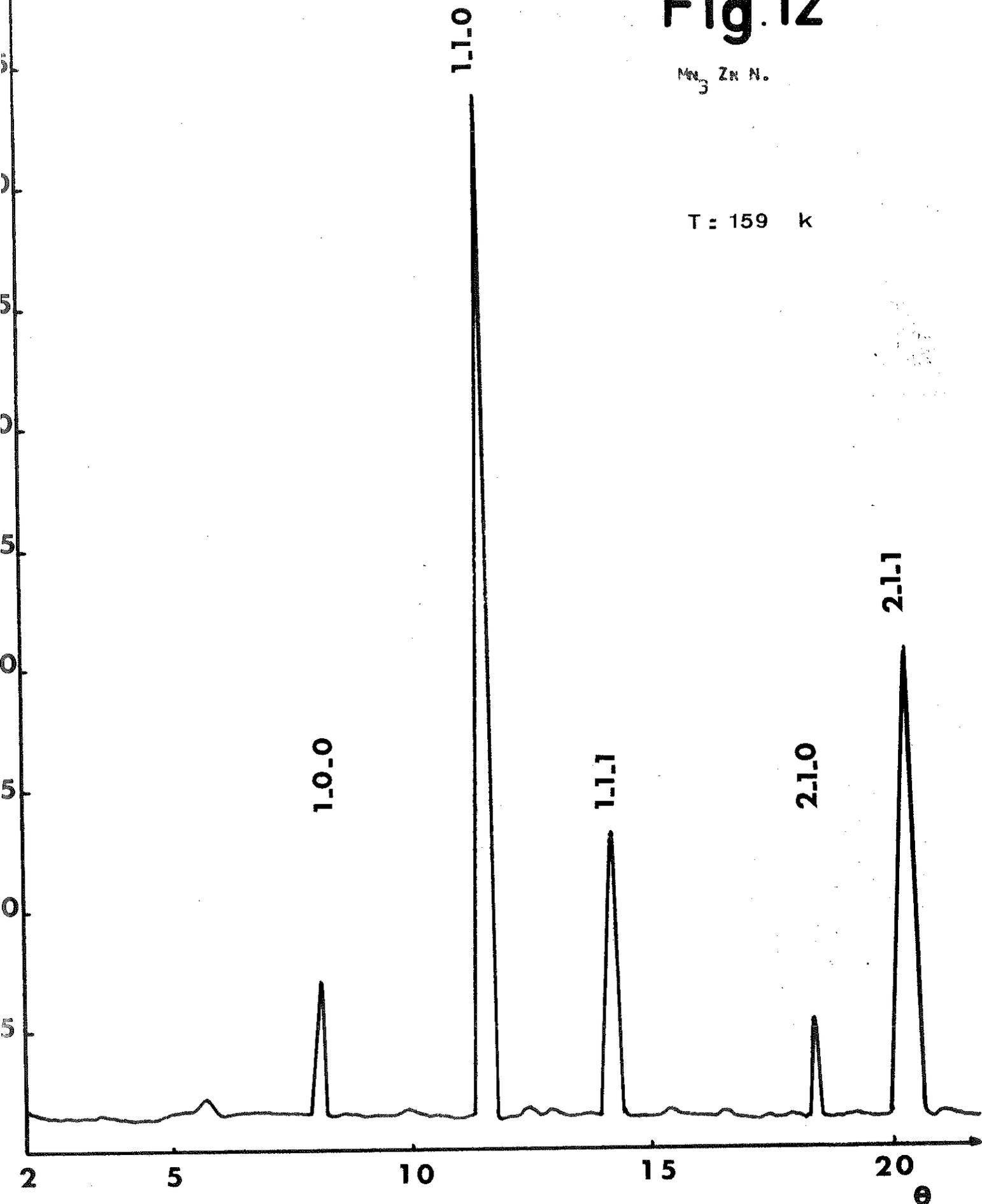
Q: RATE "QUADRATIQUE".
T: RATE "TRIANGULAIRE"

Counts $\times 10^3$

Fig.12

Mg₃ZnN₂

T = 159 K

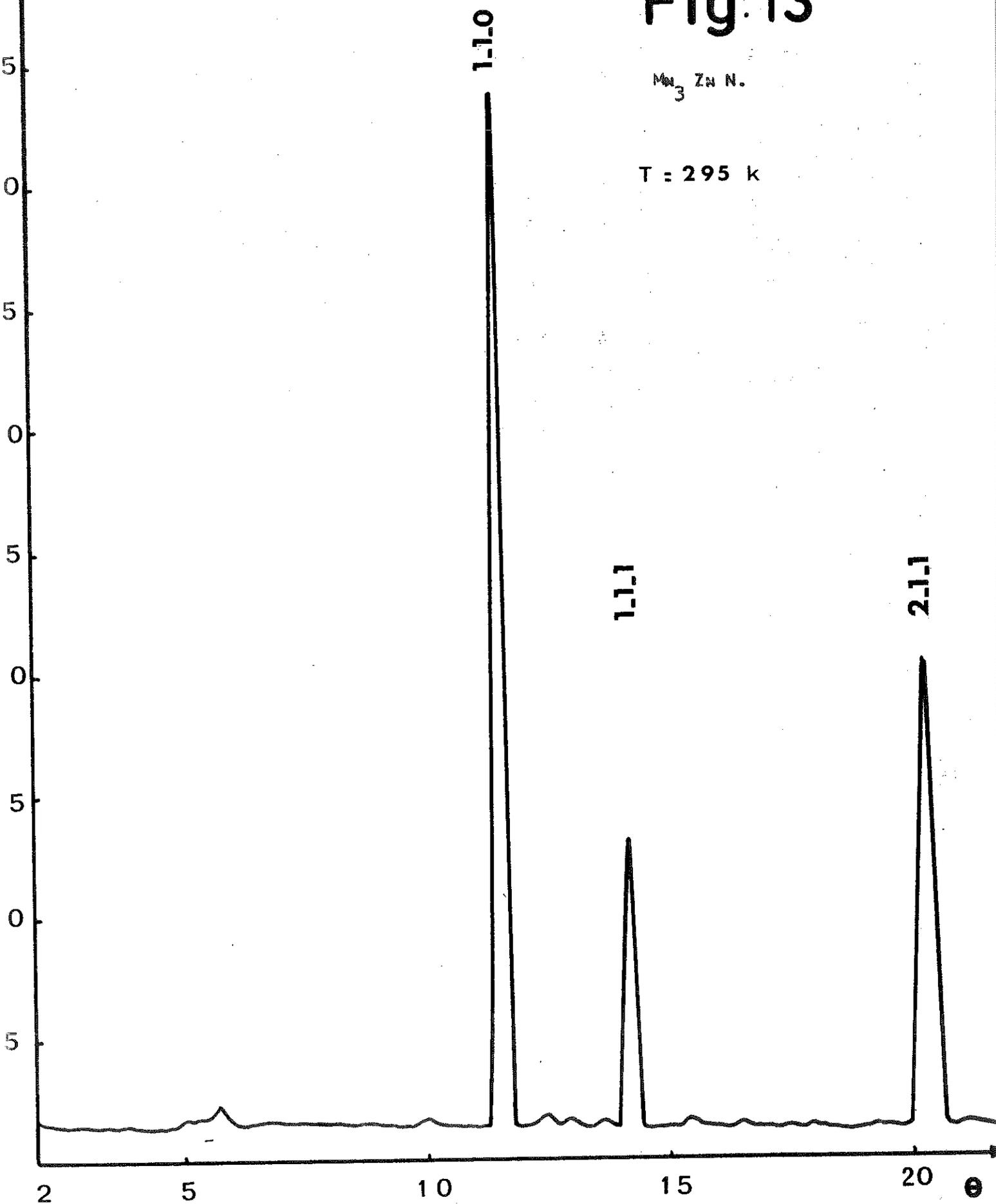


ups $\times 10^3$

Fig.13

Mn₃ZnN.

T = 295 K



Counts $\times 10^3$

Fig. 14

Mn₃ZnN.

T = 4,2 k

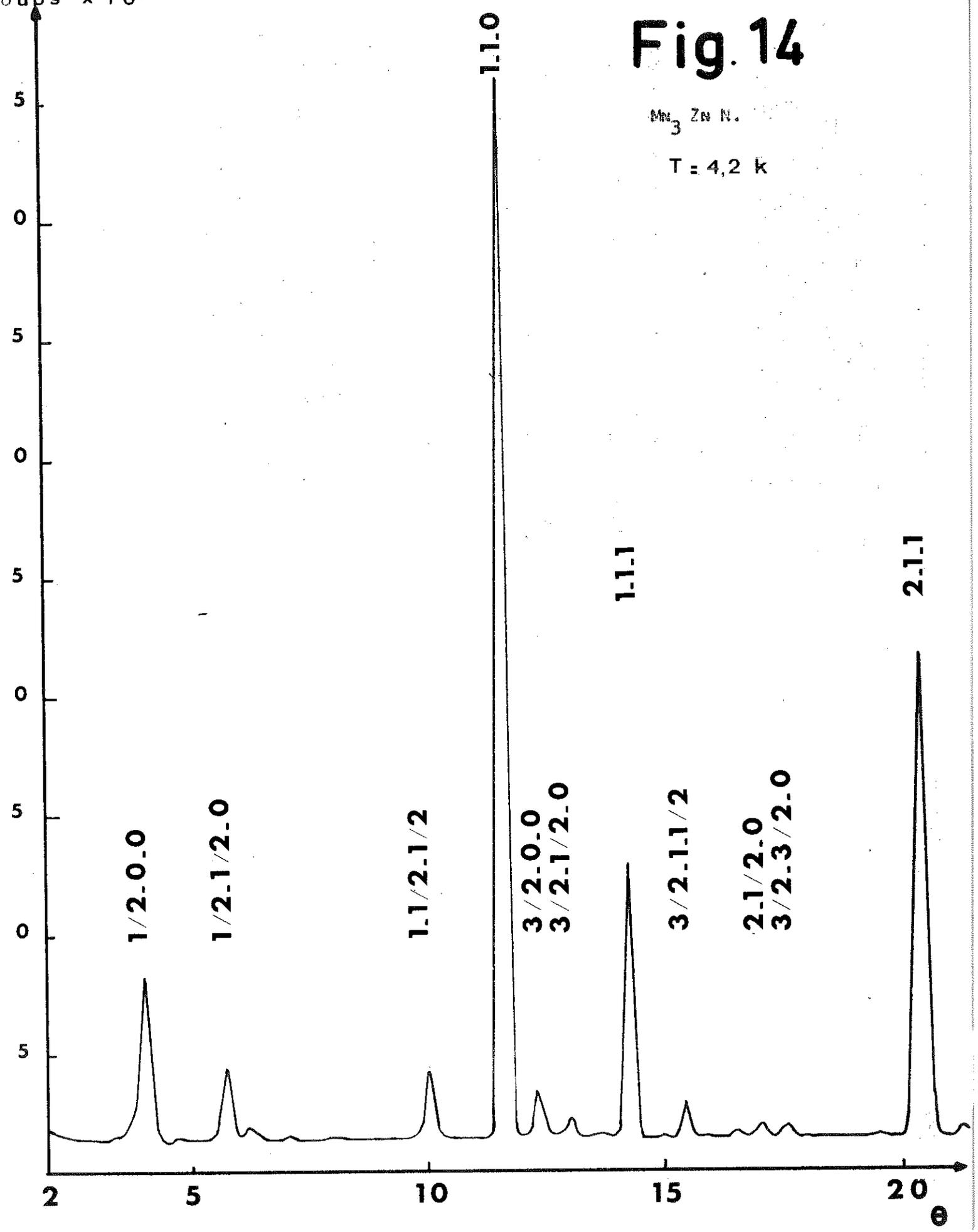
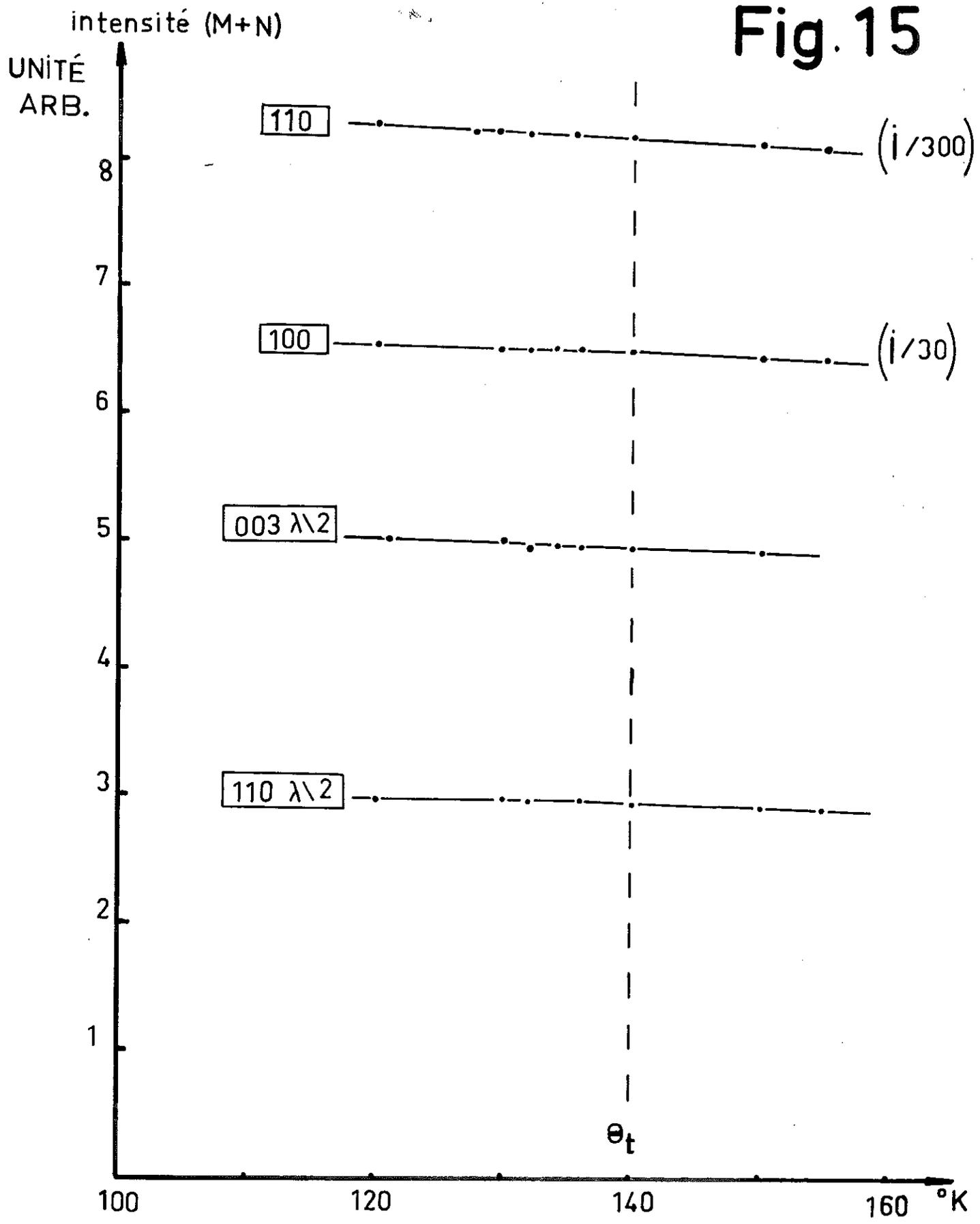


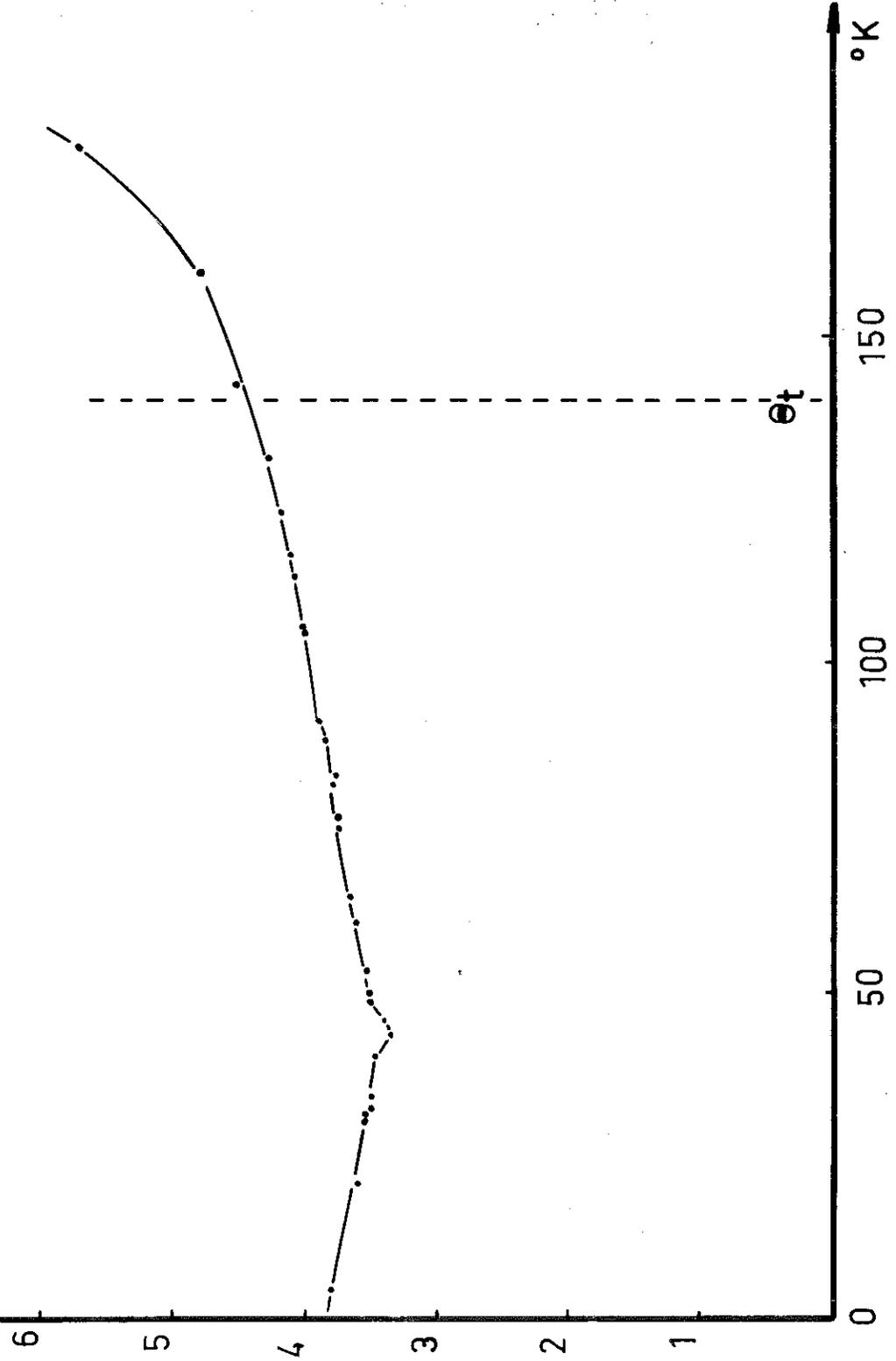
Fig. 15



MISE EN EVIDENCE DE L'ABSENCE DE LA TRANSITION A.F. TRIANGULAIRE \leftrightarrow A.F. QUADRATIQUE A 140 K SUR L'ECHANTILLON PREPARE POUR LA DIFFRACTION NEUTRONIQUE.

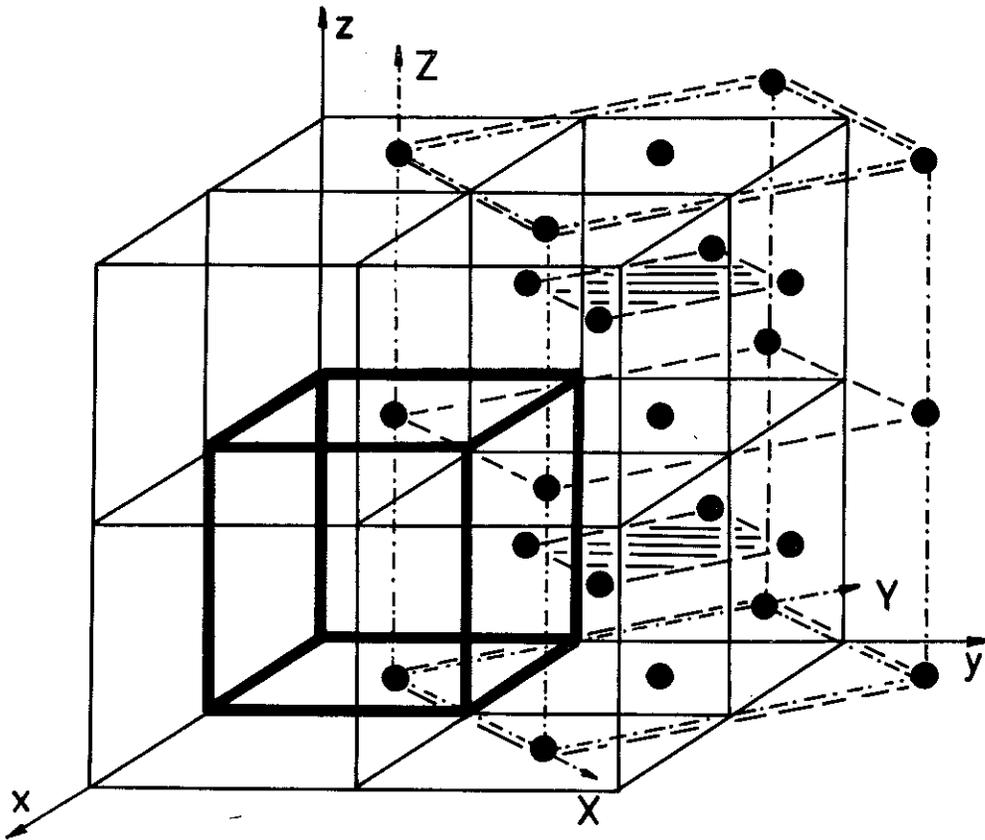
$\chi_M \cdot 10^{-3}$ u.e.m. c.g.s.

Fig. 16



SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DE Mn_3ZnN (ECHANTILLON DE DIFFRACTION NEUTRONIQUE).

Fig.17

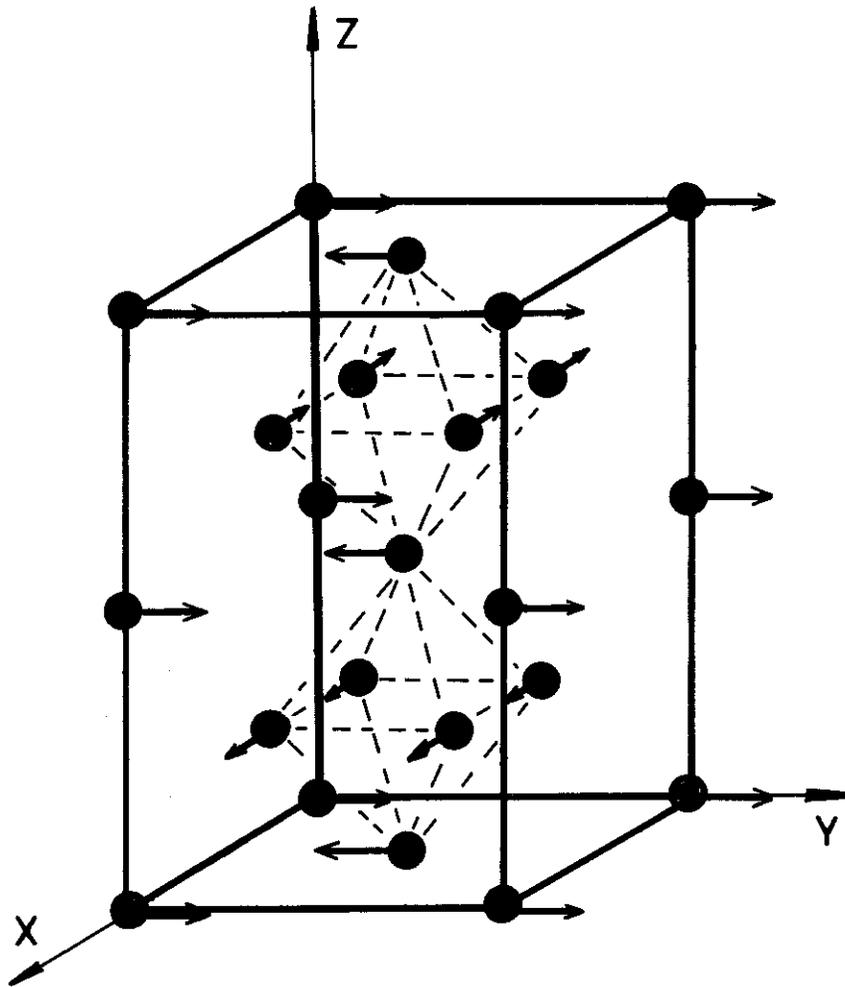


— MAILLE CRISTALLOGRAPHIQUE.

- - - MAILLE $2a, 2a, 2a$.

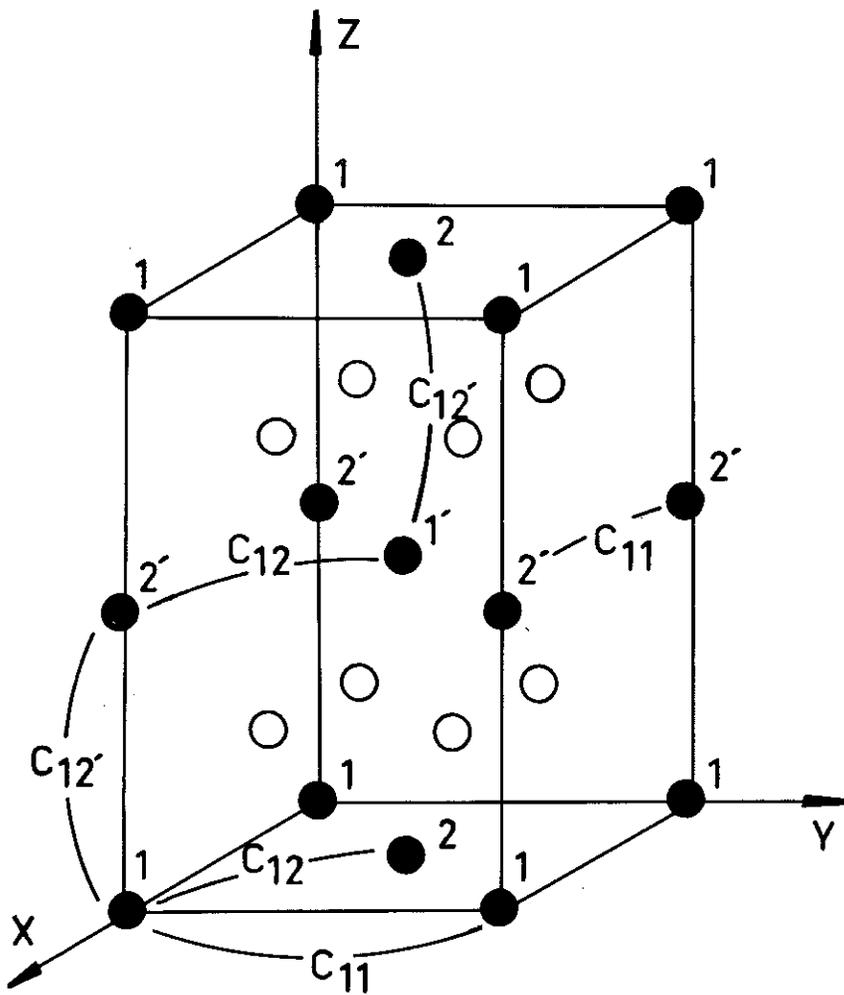
--- MAILLE MAGNETIQUE.

Fig. 18



STRUCTURE MAGNETIQUE.

Fig. 19



INTEGRALES D ECHANGE SIGNIFICATIVES DU SITE $\frac{1}{2}$ c.

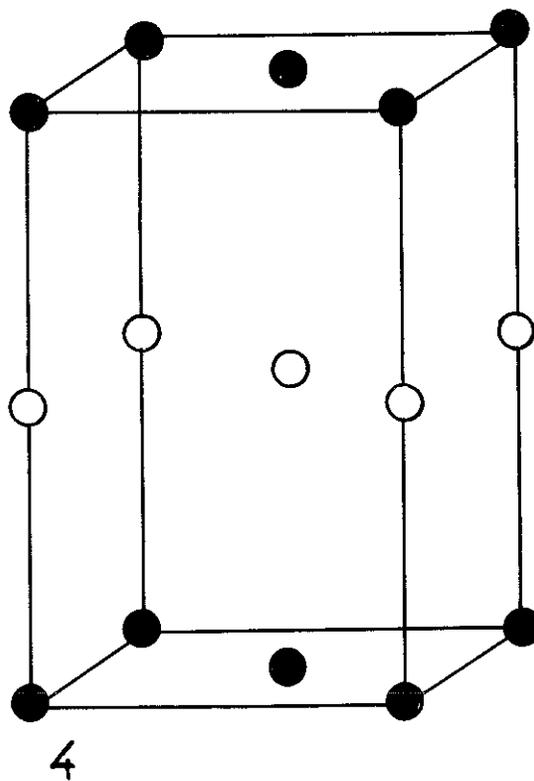
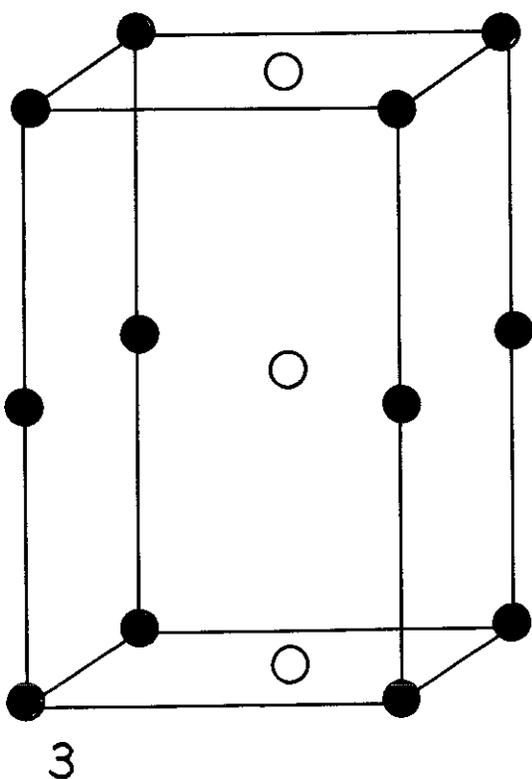
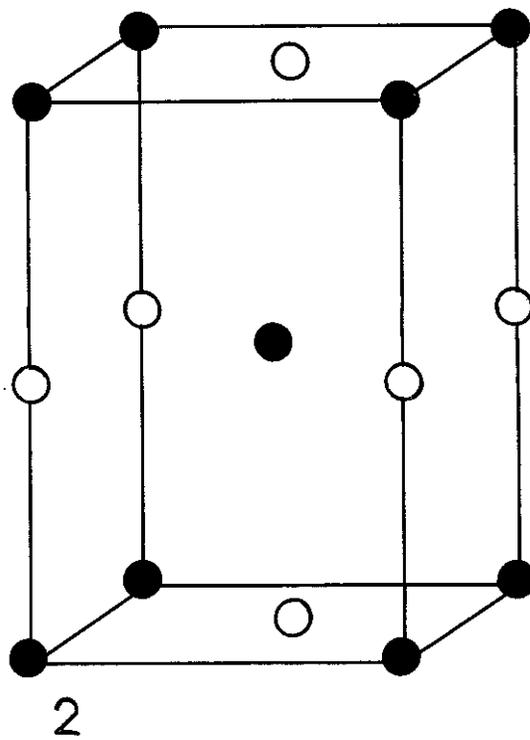
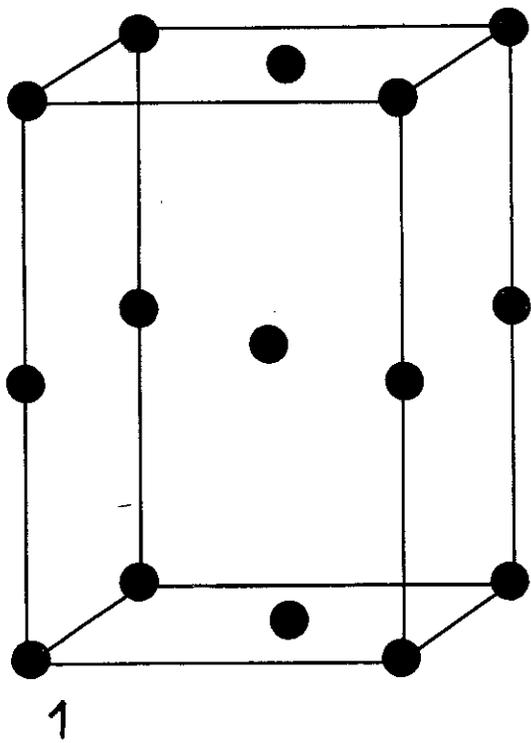
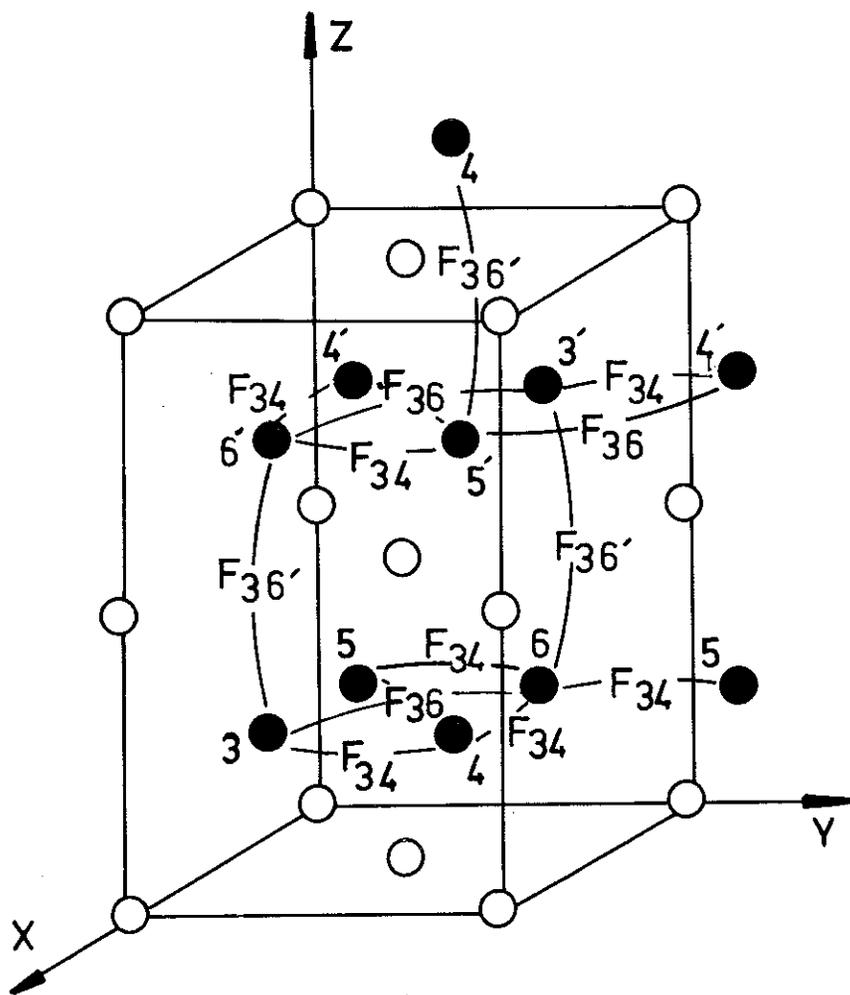


Fig. 20

MODELES DONNES PAR LA METHODE MICROSCOPIQUE - SITE 4c.

Fig. 21



INTEGRALES D ECHANGE SIGNIFICATIVES DU SITE Sp .

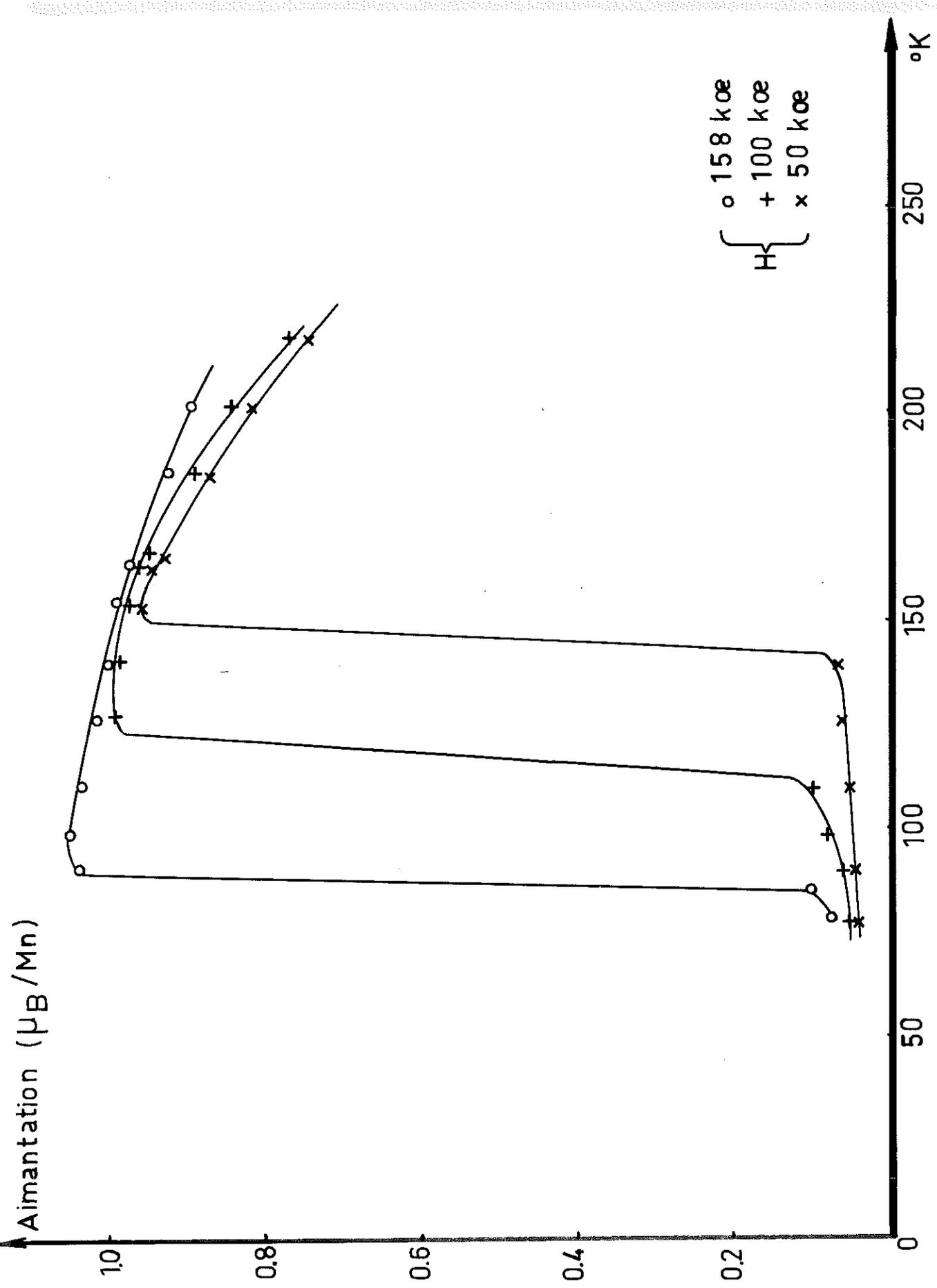
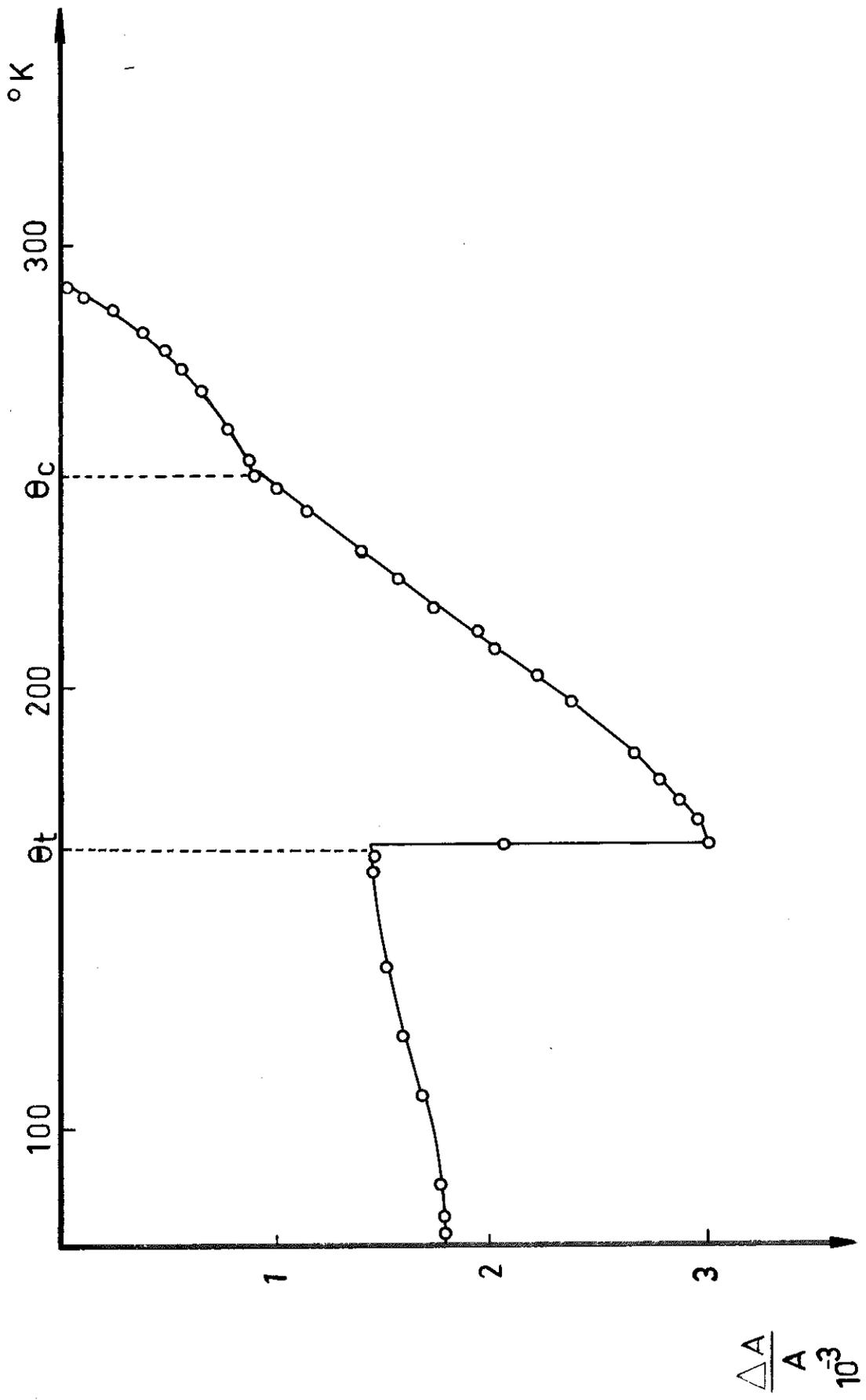


Fig. 23 ETUDE THERMO-MAGNETIQUE DE Mn_3GaC .



ETUDE DILATOMETRIQUE DE Mn_3GaC .

Fig. 24

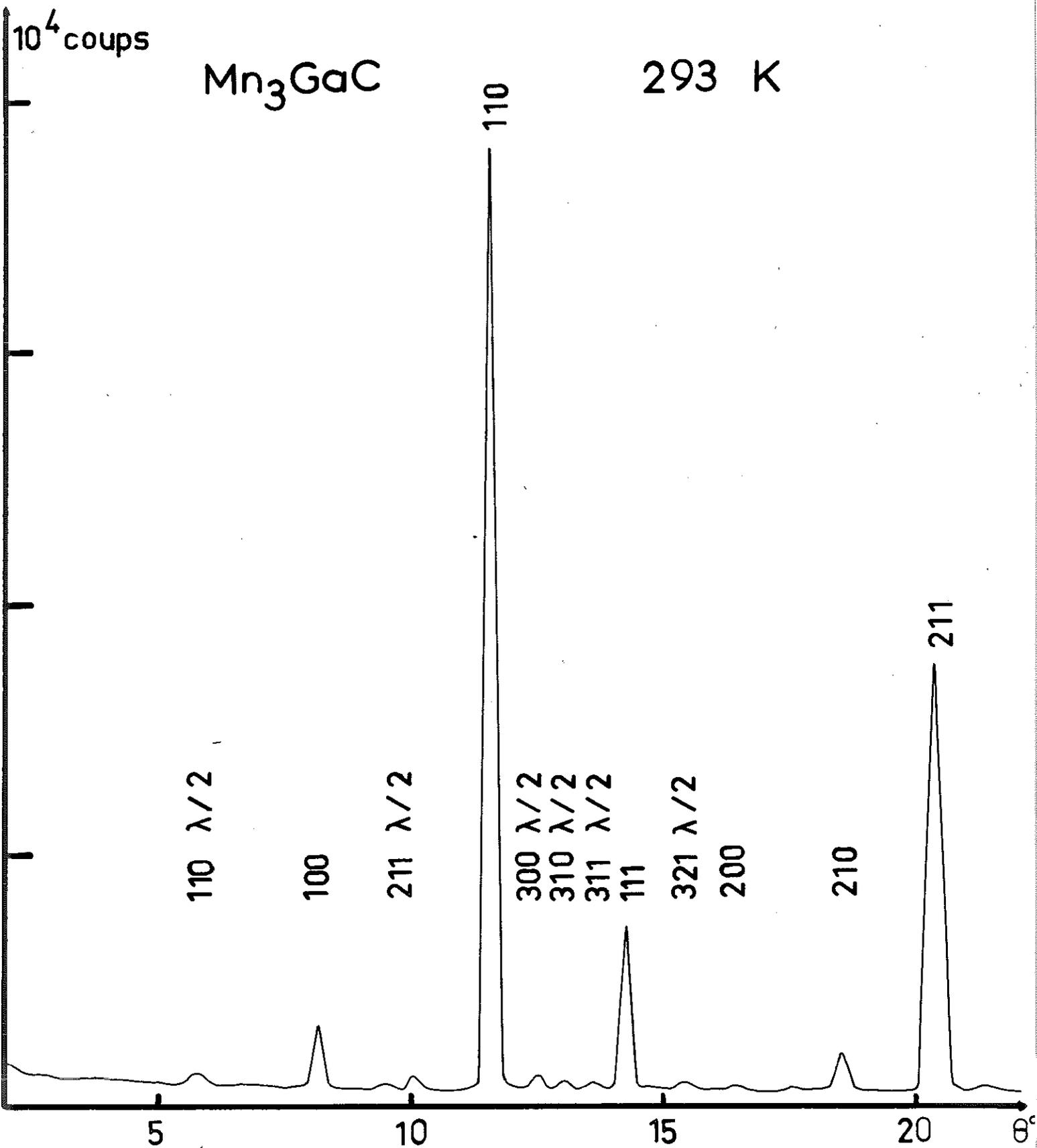


Fig. 25

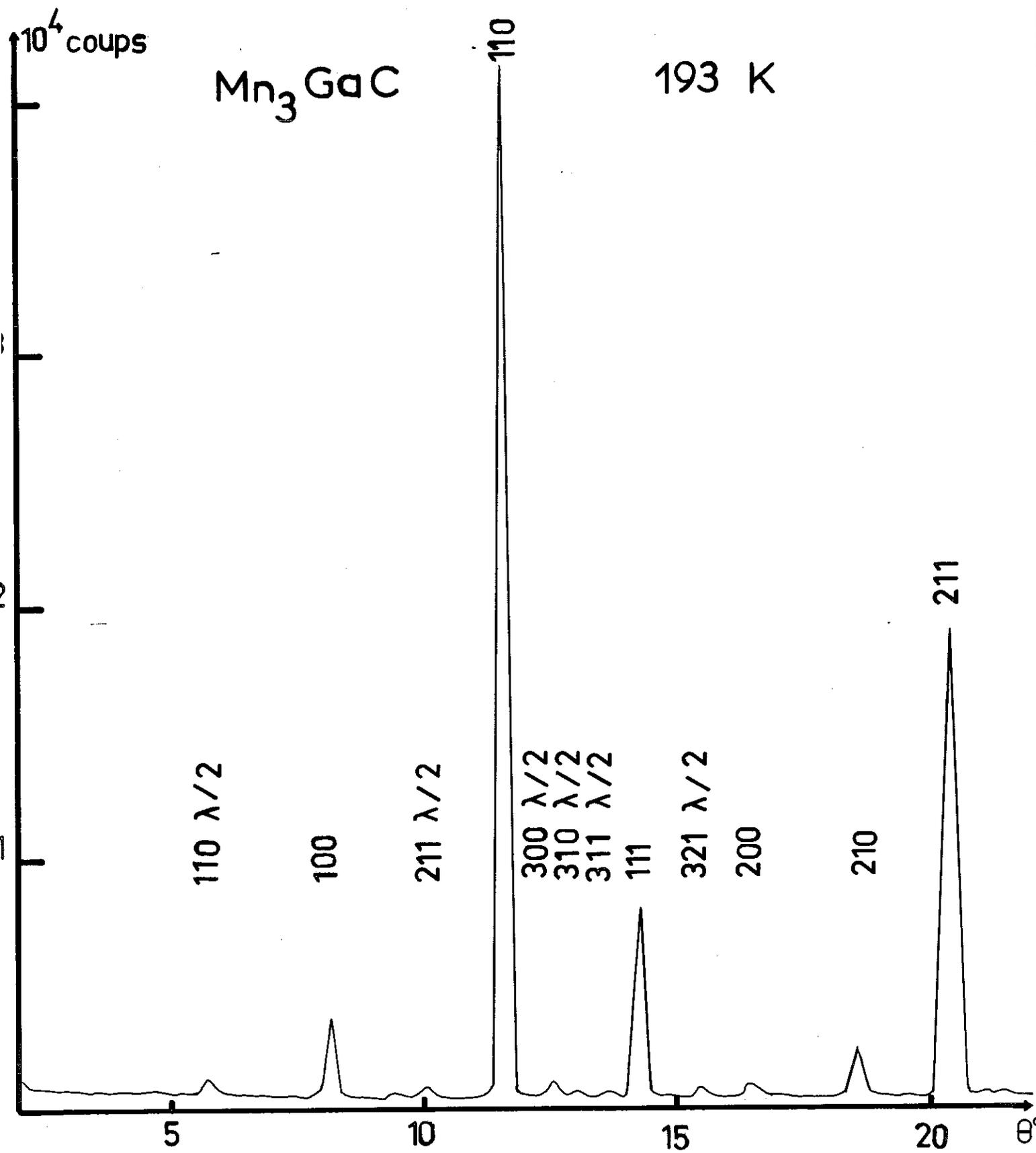


Fig. 26

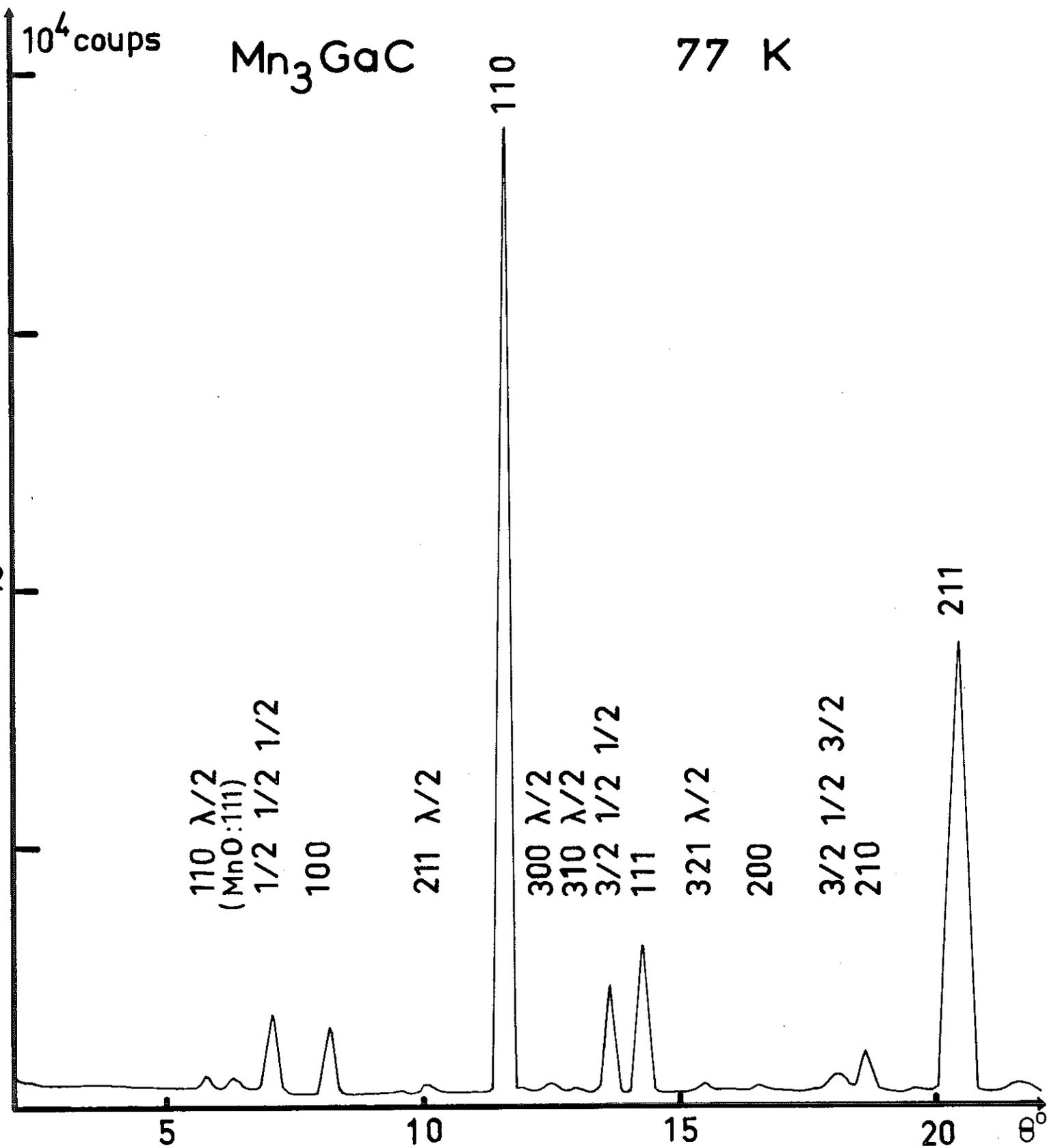


Fig. 27

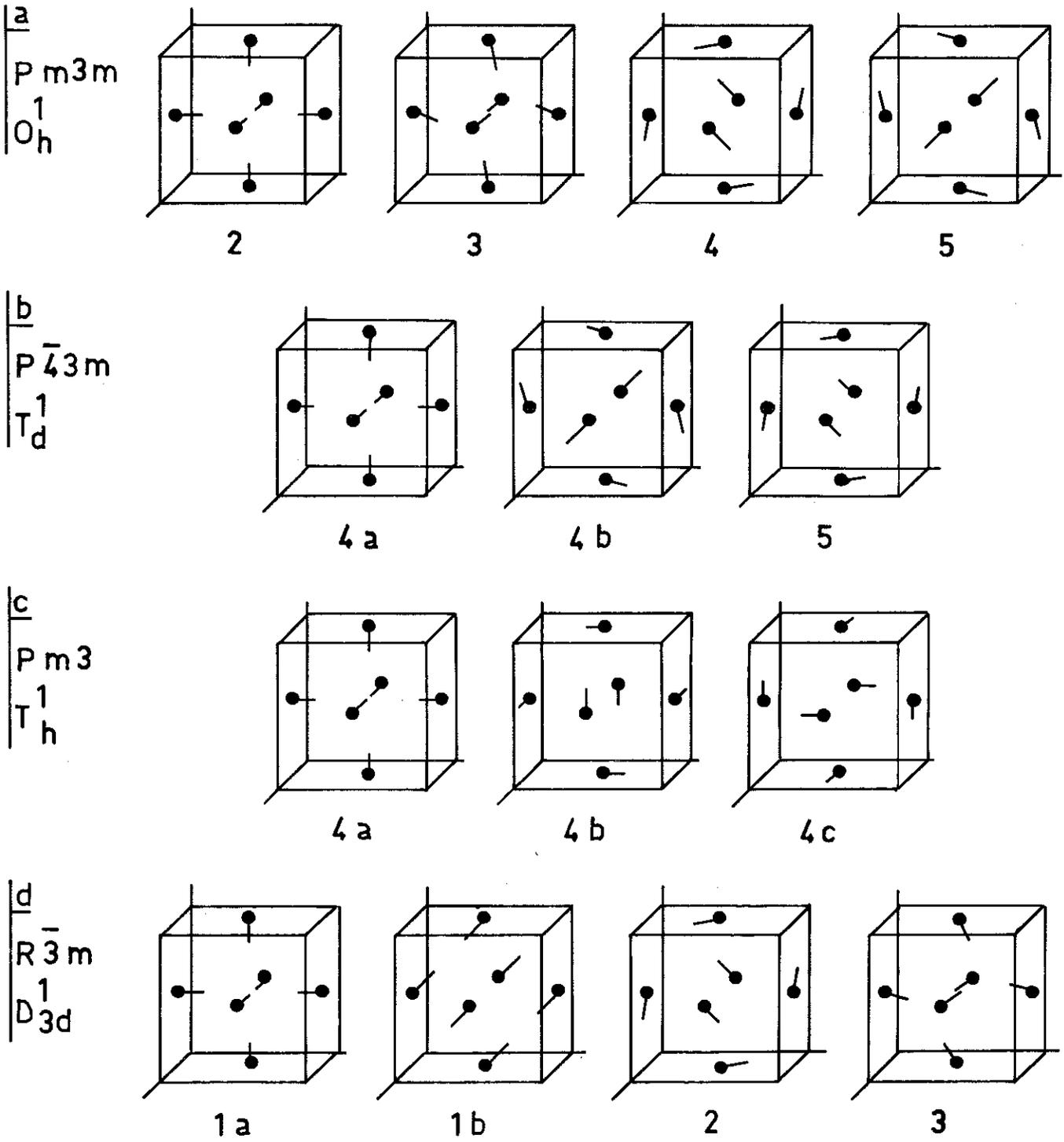


Fig. 28

MODELES MAGNETIQUES DONNES PAR LA THEORIE DES GROUPES.

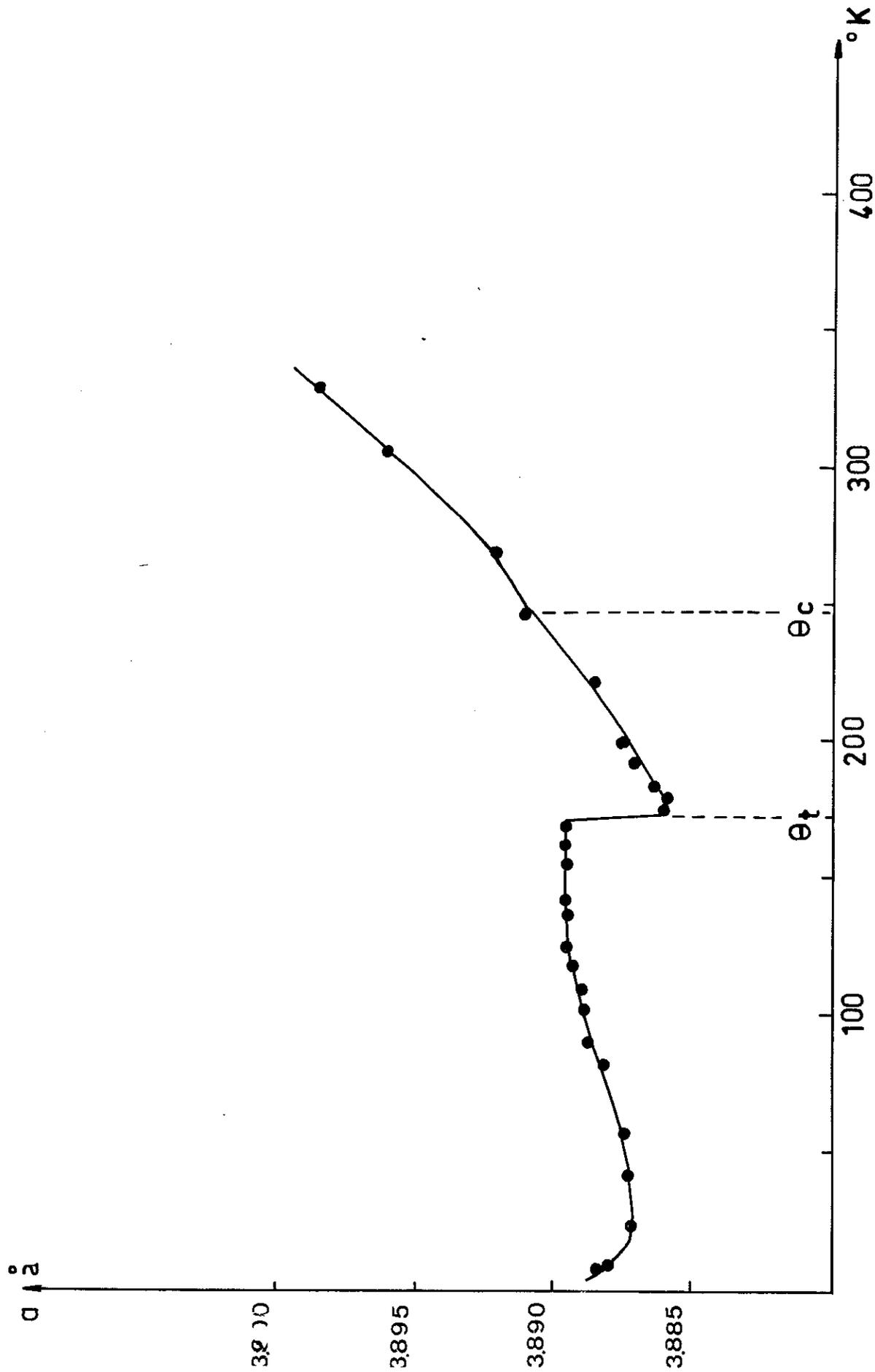


Fig. 29 ETUDE AUX RAYONS X DU PARAMETRE DE Mn_3GaC .

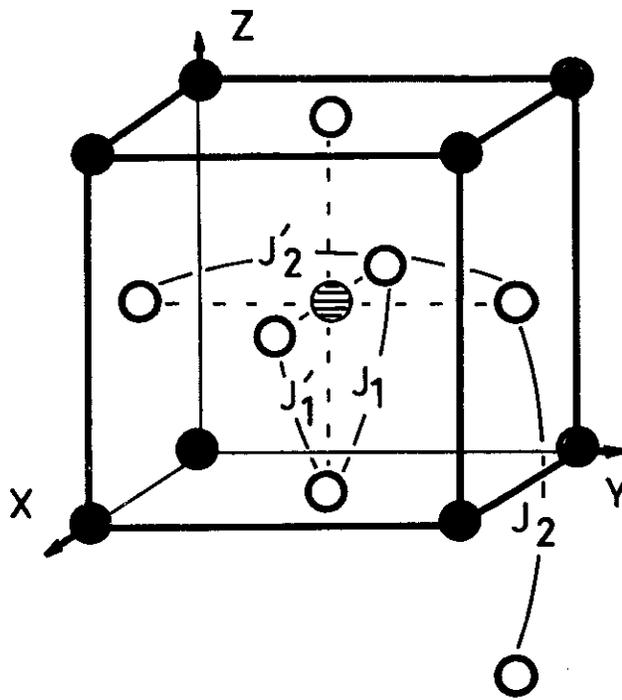
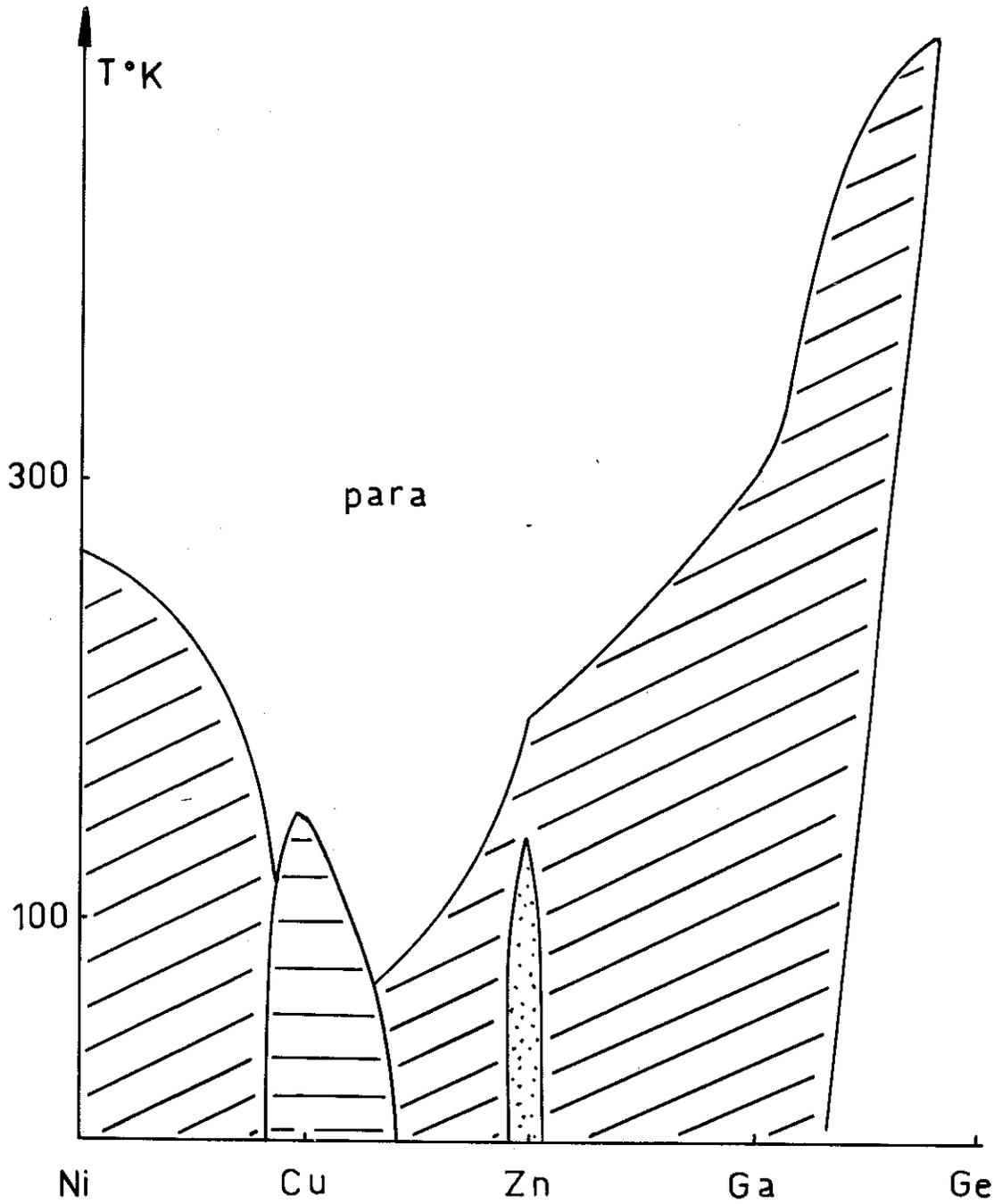


Fig. 30

INTEGRALES D ECHANGE DE Mn_3 GA C.

Fig.31



EVOLUTION DES STRUCTURES ET DES TRANSITIONS MAGNETIQUES EN FONCTION DU NOMBRE D'ELECTRONS DE VALENCE DU METAL M.

REFERENCES

1. - HEUSSLER *Ann. Phys. Lpz.*, 19, 155 (1934)
2. - SHULL, SMART *Phys. Rev.* 76, 1256 (1949)
3. - HERPIN, MERIEL, VILLAIN *C. R. Acad. Sc. Paris*, 249, 1334 (1959)
4. - MORRAL *J. Iron Steel Inst.*, 130, 419 (1934)
5. - JUZA, DENKE, PUFF *Zeit. Eleckt.*, 5, 551 (1953)
6. - MORGAN *J. Metals, N.Y.*, 6, 983 (1954)
7. - BUTTERS, MYERS *Phil. Mag.*, 7, 46, 132 (1955)
8. - BUTTERS, MYERS *Phil. Mag.*, 7, 116, 895 (1955)
9. - WIENER, BERGER *Metals*, 7, 360 (1955)
10. - BROCKHOUSE, MYERS *Can. J. Phys.*, 35, 313 (1957)
11. - HOWE, MYERS *Phil. Mag.*, 8, 2, 554 (1957)
12. - MYERS *Can. J. Phys.*, 35, 819 (1957)
13. - JUZA, PUFF, WAGENKNECHT *Zeit. Eleckt.*, 61, 804 (1957)
14. - JUZA, DENKE, PUFF *Zeit. Eleckt.*, 61, 810 (1957)
15. - HUTTER, STADELMAYER *Acta Metall.*, 7, 415 (1957)
16. - HUTTER, STADELMAYER *Z. Metall.*, 50, 199 (1959)
17. - TAKEI, SHIRANE, FRAZER *Phys. Rev.*, 119, 122 (1960)
18. - STADELMAYER, HARDY *Metall.*, 14, 778 (1960)

19. - MUTTER, STADELMAYER, HARDY Trans. AIME, 218, 859 (1960)
20. - STADELMAYER, HUTTER, KOTHARI Zeit. Metall., 51, 41 (1960)
21. - STADELMAYER, HUTTER, HARDY Zeit. Metall., 51, 210 (1960)
22. - STADELMAYER, HAMMAD Metall., 15, 124 (1961)
23. - STADELMAYER, DUPLESSIS Metall., 15, 763 (1961)
24. - STADELMAYER Z. Metall., 52, 758 (1961)
25. - MEKATA J. Phys. Soc. Japan, 17, 5, 796 (1962)
26. - TAKEI, HEIKES; SHIRANE Phys. Rev., 125, 1893 (1962)
27. - SWANSON Can. J. Phys., 40, 719 (1962)
28. - GOODENOUGH Magnetism and chemical Bond, MII
(Cambridge Mass.), 343 (1963)
29. - BOUCHAUD, FRUCHART Bull. Soc. Chim. Fr., 1579 (1964)
30. - SAMSON, BOUCHAUD, FRUCHART C.R.Acad. Sc. Paris, 259, 392 (1964)
31. - SCHOBEL, STADELMAYER Z. Metall., 55, 378 (1964)
32. - JEITSCHKO, NOWOTNY, BENESOUSKY Mh. Chem., 95, 1040 (1964)
33. - BOUCHAUD, FRUCHART C. R. Acad. Sc. Paris, 261, 458 (1965)
34. - BOUCHAUD, FRUCHART, GUILLOT,
BARTHOLIN, CHAISSE C. R. Acad. Sc. Paris, 261, 655 (1965)
35. - BOUCHAUD, FRUCHART C. R. Acad. Sc. Paris, 261, 458 (1965)
36. - BOUCHAUD, FRUCHART Brevet C.N.R.S. (France) n° 1611 (1965)
37. - BOUCHAUD, FRUCHART, PAUTHENET
GUILLOT, BARTHOLIN, CHAISSE J. Appl. Phys. 37, 3, 971 (1966)
38. - BOUCHAUD, Mme FRUCHART,
LORTHIOIR, FRUCHART C. R. Acad. Sc. Paris, 262, C, 640 (1966)
39. - GUILLOT, PAUTHENET C. R. Acad. Sc. Paris, 263, C, 527 (1966)

40. - GUILLOT Thèse d'Etat, Grenoble (1966)
41. - FRUCHART, BOUCHAUD, Mme FRUCHART Mat. Res. Bull., 2, 1009 (1967)
LORTHIOIR, MADAR, ROUAULT
42. - BOUCHAUD Thèse d'Etat, Univ. de Paris (1967)
43. - MADAR, GILLES, ROUAULT, C. R. Acad. Sc. Paris, 264, C, 308 (1967)
Mme FRUCHART, LORTHIOIR,
FRUCHART
44. - ABE, MATSUURA, MIRAI, HARUNA, J. Phys. Soc. Japan, 22, 558 (1967)
MEKATA
45. - BOLLER Monatsch., 99, 2444 (1968)
46. - BOUCHAUD Ann. Chim., 3, 81 (1968)
47. - BERTAUT, D. FRUCHART, BOUCHAUD, Sol. State Comm., 6, 251 (1968)
FRUCHART
48. - BLOCH Ann. Phys., (1968)
49. - BARBERON, MADAR, Mme FRUCHART Mat. Res. Bull., 5, 1, 1 (1970)
LORTHIOIR, FRUCHART
50. - LE DANG KHOI, Mme FRUCHART, Sol. State Comm., 8, 49 (1970)
FRUCHART
51. - D. FRUCHART, BERTAUT, SAYETAT, Sol. State Comm., 8, 91 (1970)
NASR EDDINE, FRUCHART, SENATEUR
52. - BERTAUT Magnetism : RADO, Vol. 3, Chap. 4
p. 449, Academic Press.
53. - BERTAUT Acta Crystall., A24, 1, 217 (1968)
54. - BERTAUT J. Phys. Chem. Solids, 21, 256 (1961)
55. - KOSTER Sol. State Phys., 5, 173 (1957)
56. - MEINE Group Theory in Quantum Mechanics
Pergamon Press (1960)
57. - HASTINGS, ELLIOTT, CORLISS Phys. Rev. 115, 13 (1956)

58. - BONNEROT *Fac. Sc. Orsay, Comm. personnelle*
59. - BERTAUT, BUISSON, DELAPALME, Proc. Int. Conf. Magn. Nottingham
MERCIER 275 (1964)
60. - KREN, KADAR, PAL, SOLYOM, Phys. Letters, 20, 4 (1966)
SZABO
61. - FRUCHART D., BERTAUT, MADAR, Proc. Int. Conf. Magn., Grenoble (1970)
FRUCHART
62. - MADAR Thèse d'Etat, Univ. Paris (1970)
63. - GIVORS Thèse de 3^{ème} Cycle, Univ. de Grenoble
(1969)
64. - SENATEUR C.E.C.M. Vitry, Comm. Personnelle

Dernière page d'une thèse

vu
Grenoble, le 30.6.70
Le Président de la thèse

J. Vanthems

Vu et permis d'imprimer,
Grenoble, le
Le Doyen de la Faculté des Sciences

Lilly