

T0086
1975/DS

1975.6
(043)D.E.

Numéro ordre C.N.R.S.
A.O 10.689

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

CHRISTIAN VETTIER



SUJET

**ETUDE DE SYSTEMES MAGNETIQUES
A DEUX DIMENSIONS
FeCl₂ et FeBr₂**

Soutenue le 15 septembre 1975 devant la Commission d'Examen

M. L. NÉEL

Président

MM. D. BLOCH
P. CARRARA
B. DREYFUS

Examineurs

Mme M. NAUCIEL-BLOCH

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

M. Michel SOUTIF : Président
M. Gabriel CAU : Vice-président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L' U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-Rhino-Laryngologique
	CHATEAU Robert	Thérapeutique (Neurologie)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumo-Physiologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphillographie
	FAU René	Clinique neurologique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Gécologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Séméiologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	MULLER Jean Michel	Thérapeutique (néphrologie)
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique
	ZISMAN Michel	Mathématiques pures

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BALMSKI Michel	Mathématiques appliquées
	COPPENS Philip	Physique
	CORCOS Gilles	Mécanique

MM.	CRABBE Pierre	CERMO
	DUTTON Guy	CERMAV
	GILLESPIE John	I.S.N.
	SAMPSON Joseph	Mathématiques pures

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique
	CONTE René	Physique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Méd. Préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KUHN Gérard	Physique
	LOISEAUX Jean	Physique nucléaire
	LUU-DUC-Cuong	Chimie Organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle	PIERY Yvette	Physiologie animale
MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	ARMAND Yves	Chimie
	BARGE Michel	Neurochirurgie
	BARJOLLE Michel	M.I.A.G.
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Héléne	Pharmacodynamique

MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Gilbert	Urologie
	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROS Yves	Physique (stag.)
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LEROY Philippe	Mathématiques
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MALLION Jean Michel	Médecine du travail
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
Mme	MINIER Colette	Physique
MM.	NEGRE Robert	Mécanique
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIER Guy	Géophysique
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
MM.	ROBERT Jean Bernard	Chimie-Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. COLE Antony
FARELL César
MOORSANI Kishin

Sciences nucléaires
Mécanique
Physique

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

M. ROCHAT Jacques

Hygiène et hydrologie

Fait à Saint Martin d'Hères, AVRIL 1975

Les travaux faisant l'objet de cette thèse ont été effectués à Grenoble tant au Laboratoire de Magnétisme qu'à L'Institut Laüe-Langevin.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Néel, Prix Nobel de Physique, pour m'avoir accueilli au Laboratoire de Magnétisme, dont il est le Directeur, et pour l'honneur qu'il me fait en présidant le Jury de cette thèse. Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur Dreyfus, Directeur de L'Institut Laüe-Langevin, d'avoir accepté de participer au Jury, témoignant ainsi de l'intérêt qu'il porte aux travaux effectués à l'Institut Laüe-Langevin.

Madame Nauciel-Bloch et Monsieur Carrara ont manifesté un grand intérêt à l'égard de ce travail ; je les remercie vivement d'avoir accepté de faire partie de ce Jury.

D. Bloch a proposé cette étude et en a suivi le développement avec vigilance. Ses conseils et son enthousiasme ont grandement favorisé mon initiation à la recherche. Je lui en suis reconnaissant.

Il va de soi que la réalisation de ce travail n'a été possible que grâce à d'amicales et nombreuses collaborations. Je suis heureux de citer en particulier J. Beille, A. Lefebvre, R. Maury et J. Voiron du Laboratoire de Magnétisme. La mise au point d'appareillages a été rendue possible grâce à la compétence et au dynamisme de J. Paureau. Les nombreuses études par diffusion de neutrons ont été effectuées en collaboration avec W.B. Yelon qui m'a fait amicalement profiter de ses connaissances. A. Draperi, G. Dampne et S. Pelosi ont été souvent sollicités et m'ont toujours grandement aidé. Je les remercie tous très vivement.

Gislaine Menéroud a assuré, avec le sourire, la dactylographie de ce Mémoire ; elle a eu la gentillesse de le réaliser au mieux et le plus rapidement possible.

INTRODUCTION

Bien que les composés antiferromagnétiques isolants aient été étudiés depuis très longtemps tant du point de vue théorique qu'expérimental, la connaissance de leurs diagrammes de phases et de leur comportement critique en présence de champs extérieurs comme les champs magnétiques, les pressions hydrostatiques, les contraintes uniaxiales, est généralement très insuffisante. La dimensionnalité du système de spin joue un rôle important dans la caractérisation de ces diagrammes de phases et des comportements critiques, aussi avons-nous entrepris l'étude expérimentale de composés antiferromagnétiques compressibles et bidimensionnels typiques, FeCl_2 et FeBr_2 , soumis à des champs magnétiques et à la pression hydrostatique.

L'équipe de Physique des solides du Laboratoire de Magnétisme avait déjà réalisé des équipements permettant l'étude des propriétés des solides ferromagnétiques sous pression hydrostatique par mesure d'aimantation, de susceptibilité ou de leur résistivité. Notre travail nécessitant des analyses plus microscopiques, nous avons conçu et mis au point divers dispositifs expérimentaux pour l'étude des solides soumis à des pressions hydrostatiques par les techniques de diffusion de neutrons. Ces méthodes expérimentales, qui constituent des outils assez puissants pour la caractérisation des propriétés des solides, peuvent se développer au sein du Laboratoire de Magnétisme en raison de la proximité des réacteurs de l'Institut Laüe-Langevin et du Centre d'Etudes Nucléaires.

Dans le premier chapitre, nous décrivons les équipements que nous avons mis au point au cours de cette étude : il s'agit essentiellement d'un appareillage de mesure d'aimantation sous champ magnétique et sous pression, et de dispositifs pour l'étude de la diffusion de neutrons dans des conditions de haute pression.

Puis au deuxième chapitre, nous décrivons les principales caractéristiques des composés FeCl_2 et FeBr_2 ; nous présenterons un traitement statistique adapté au caractère anisotrope de ces substances, ce qui nous permettra d'analyser leurs propriétés magnétiques compte tenu des excitations magnétiques collectives.

Dans le troisième chapitre, nous étudierons l'influence d'un champ magnétique sur la transition antiferro-paramagnétique de FeCl_2 et de FeBr_2 . L'observation des diagrammes de phases magnétiques met en évidence l'existence d'un point tricritique pour FeCl_2 , qui avait déjà été observé, alors que le diagramme de phases de FeBr_2 révèle un point de raccordement de lignes de transition dont la nature n'est pas encore bien définie.

Le quatrième chapitre nous permettra de décrire les propriétés cristallines de FeCl_2 tant du point de vue des propriétés élastiques que des changements de structure cristallographique. Nous déterminerons la structure d'une phase de FeCl_2 sous haute pression, $h\text{-FeCl}_2$, qui est isomorphe de FeBr_2 . Par diffusion des neutrons sous pression, nous pourrions déterminer la variation avec la pression des divers paramètres d'échange et d'anisotropie.

La détermination des propriétés magnétiques de FeCl_2 et FeBr_2 sous pression et sous champ magnétique fait apparaître en particulier des lignes critiques. Leur analyse nous permettra, au chapitre V, de vérifier la validité de divers modèles théoriques.

CHAPITRE IMETHODES EXPERIMENTALESI.1 - INTRODUCTION

Afin d'analyser les effets des variations des paramètres cristallins sur les propriétés magnétiques des solides, il fallait pouvoir caractériser avec précision leurs propriétés cristallographiques et magnétiques dans des conditions de haute pression, à des températures variables et sous champ magnétique.

Pour cela, nous avons utilisé, quand elles étaient disponibles, des installations adaptées à l'observation de telles propriétés ; en particulier, nous avons employé des équipements du Service National des Champs Intenses de Grenoble qui nous ont permis, d'une part, la détermination de coefficients élastiques par mesures ultra-sonores, et, d'autre part, l'étude du champ hyperfin par effet Mössbauer sous pression hydrostatique. De plus, les équipements du Réacteur à Haut Flux de l'Institut Laue-Langevin ont été utilisés pour des études de diffusion des neutrons. Il s'agit notamment du diffractomètre à quatre cercles D10 pour les mesures de diffraction, et des spectromètres à trois axes IN2 et IN3 pour les déterminations des excitations collectives.

Nous décrivons ici deux équipements : le premier, réalisé et mis au point en collaboration avec J. Paureau, permet des expériences de diffusion de neutrons sous des pressions hydrostatiques jusqu'à 6 kbar et à des températures comprises entre 4 K et 300 K. Le second appareillage, conçu par J. Beille au Laboratoire, et dont nous avons participé à la mise au point, permet de mesurer des aimantations sous des pressions hydrostatiques jusqu'à 8 kbar et sous des champs magnétiques jusqu'à 65 kOe.

I.2 - LA DIFFUSION DES NEUTRONS DANS LES CONDITIONS DE HAUTE PRESSION

I.2.1 - Généralités

Depuis une dizaine d'années, plusieurs expériences de diffusion élastique ou inélastique par des matériaux soumis à de hautes pressions hydrostatiques ont été effectuées en utilisant diverses techniques (Brugger 1967, Copley 1974, Daniels 1967, Lechner 1966, Litvin 1964, McWhan 1974, Smith 1966, Umehayashi 1968, Worlton 1968). Les moyens mis en oeuvre pour de telles études dépendent de la gamme de pression désirée et de la technique de diffusion des neutrons.

La réalisation d'une enceinte de pression soulève le problème du choix du matériau : il est nécessaire d'utiliser un matériau dont les propriétés mécaniques soient satisfaisantes et qui présente de faibles sections efficaces d'absorption et de diffusion. Nous comparons dans le tableau I.1 certains matériaux utilisés pour la construction d'enceintes de pression, tant du point de vue de leurs qualités mécaniques que de leur transparence aux neutrons. Ainsi, les matériaux les plus couramment utilisés sont l'alumine et les alliages d'aluminium ; les aciers de type maraging ne peuvent être employés que pour la construction d'enceintes à parois minces. De plus, afin de minimiser la diffusion parasite due à la chambre, il convient d'éviter l'emploi d'alliages dont certains constituants présentent de fortes sections efficaces de diffusion.

matériau	$\sigma_{\text{abs.}}$ (barns)	$\sigma_{\text{dif.}}$ (barns)	limite élasticité (hbar)
acier	1,4	11,8	170
bronze béryllium	2,2	8,0	120
alliage titane	3,5	4,0	100
alliage aluminium	0,13	1,5	50
alumine	0,13	1,5	400

Tableau I.1 : Comparaison de matériaux pour la construction d'enceintes de pression. $\sigma_{\text{abs.}}$ et $\sigma_{\text{dif.}}$ sont les valeurs approchées des sections efficaces d'absorption et de diffusion du principal composant ($\lambda = 1,08 \text{ \AA}$).

Les enceintes de pression en alumine se composent de deux parties principales : la cellule en alumine et une frette (figure I.1) ; l'alumine est très résistante à la compression mais très fragile ; il faut donc supporter la cellule de pression par une frette, généralement, en acier. Des fenêtres sont disposées dans la frette afin de laisser passer les flux de neutrons incidents et diffusés (Brugger 1967, Worlton 1968) ; ce type d'enceinte convient pour des mesures de diffusion par la technique du temps de vol : on analyse en énergie (ou en longueur d'onde) le faisceau de neutrons diffusés à angle fixe. On peut aussi utiliser deux frettes symétriques placées de part et d'autre du plan équatorial de la cellule, permettant ainsi une observation complète de la diffusion dans ce plan (McWhan 1974). Ce type d'enceinte est employé pour de très hautes pressions allant jusqu'à 45 kbar, le milieu compresseur étant un solide. L'encombrement de l'enceinte, la nature du milieu compresseur rendent parfois impossibles les études à basse température.

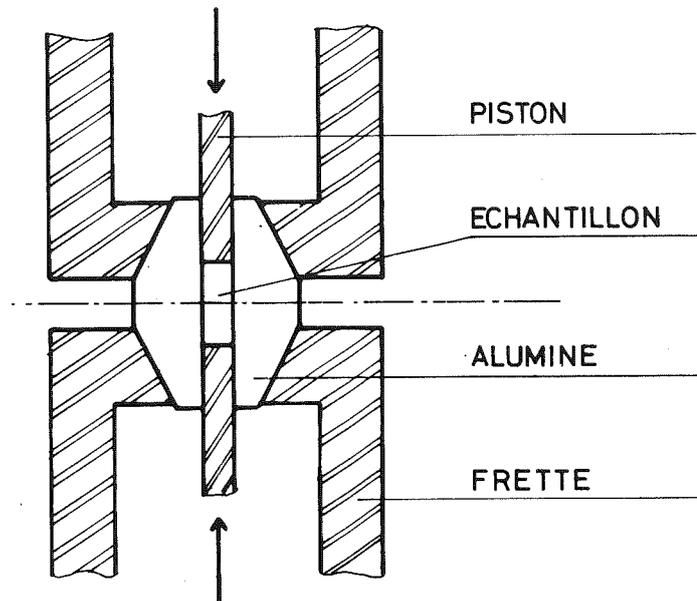


Figure I.1 : Cellule en alumine pour diffusion de neutrons sous très hautes pressions.

La gamme de pression accessible en utilisant des enceintes à parois en alliages d'aluminium est évidemment beaucoup plus restreinte, la pression maximale étant de l'ordre de 10 kbar. Elles sont cependant très utilisées : la faible absorption des faisceaux de neutrons par les parois et surtout l'absence de frettes permettent une exploration assez complète de l'espace réciproque de l'échantillon. De nombreuses expériences ont ainsi été effectuées ; il s'agit d'études par diffraction (Daniels 1967) ou par diffusion inélastique (Blaschko 1974, Copley 1974). Aucune expérience n'a été effectuée à des températures inférieures à 77 K.

Pour mener notre étude, il fallait pouvoir étudier des excitations collectives sous pression hydrostatique à très basse température, et aussi entreprendre des expériences de diffraction sur monocristaux. Compte tenu du domaine de pression à explorer, entre 0 et 6 kbar, nous avons entrepris la réalisation d'enceintes de pression en alliages d'aluminium.

I.2.2 - Cellule pour diffusion de neutrons sous haute pression

Les cellules (Paureau 1975) se composent d'une enceinte de pression autofrettée et d'un pare-éclats (figure I.2). Les chambres de pression ont été réalisées en alliages d'aluminium du type 7075-T6 et 7049-AT6 qui possèdent une résistance mécanique suffisante (tableau I.2).

L'alliage 7075-T6 a été retenu pour les expériences à basse température car il conserve une meilleure ténacité que l'alliage 7049-AT6. Le coefficient linéaire d'absorption pour les neutrons de ces alliages reste faible, de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Le pare-éclats a été construit en alliage 6061-T6 dont la résilience n'est pas affectée aux basses températures. Par contre, le bruit de fond par diffusion incohérente et inélastique est important à température ambiante ; il convient donc de réaliser, à très basse température, des expériences nécessitant un très faible bruit de fond, les expériences de diffusion inélastique par exemple. L'épaisseur de ce blindage a été déterminée (Recht 1970) en supposant a priori une pression de rupture de 7 à 8 kbar.

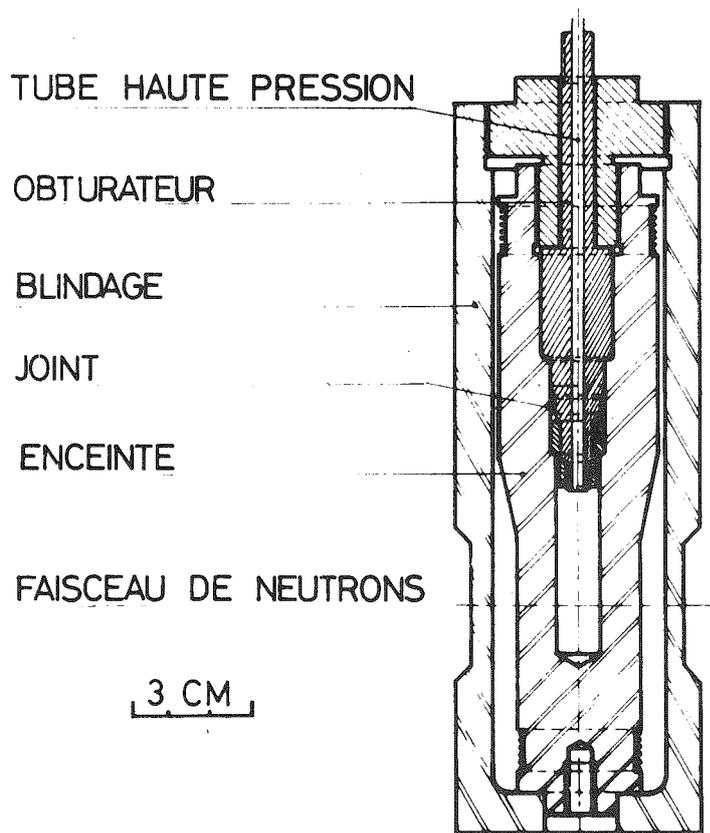


Figure I.2 : Cellule haute pression pour diffusion de neutrons.

La technique de l'autofrettage permet d'augmenter le domaine des déformations élastiques d'une enceinte (Timoshenko 1968). La pression maximale d'autofrettage, P_{am} , vaut $\frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{K^2-1}{K^2} \cdot \sigma_y$, où K représente le rapport du diamètre extérieur de la chambre de

	7075-T6	7049-AT6
limite d'élasticité (hbar)	52	53
résistance à la traction (hbar)	56	61
allongement après rupture (%)	12	5

Tableau I.2 : Caractéristiques mécaniques à T = 300 K des alliages 7075-T6 et 7049-AT6

pression au diamètre intérieur, et σ_y la limite apparente d'élasticité du matériau (Wilson 1968). Cette pression d'autofrettage représente en fait la pression maximale d'utilisation de l'enceinte sans déformation permanente. Nous avons reporté dans le tableau I.3 les valeurs des pressions d'autofrettage, P_{am} , pour différents rapports des diamètres et pour les deux types d'alliages.

K	pression d'autofrettage (kbar)	
	7075-T6	7049-AT6
4		6,9
3	4,5	5,1
2	3,5	3,9
1,9	3,2	3,7
1,7	2,7	3,0

Tableau I.3 : Valeurs de pression maximale d'autofrettage, P_{am} , en fonction du rapport K.

Le système de fermeture (Paureau 1974), permet d'obtenir une étanchéité reproductible à toute température ; il ne comporte qu'un seul joint, en général de cuivre recuit. Sous l'effet de la pression, le joint s'écoule plastiquement entre le siège de l'enceinte et l'obturateur (figure I.3). Ce système de fermeture s'accommode de déformations importantes et permet de réaliser l'étanchéité jusqu'à la rupture de l'enceinte.

I.2.3 - Production et mesure de la pression

Lorsqu'on emploie des cellules de pression en alliages d'aluminium, la transmission de la pression peut se faire de diverses façons : soit en comprimant un liquide dans la cellule à l'aide d'un piston (Sizov 1969, Smith 1969), soit en reliant la cellule à un groupe générateur de pression par un tube capillaire, le milieu trans-

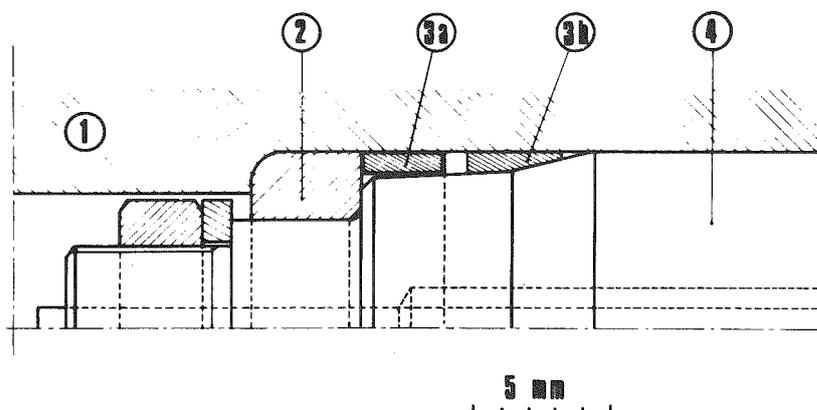


Figure I.3 : Système d'étanchéité

- 1 corps d'enceinte ; 2 bague d'extraction ;
- 3a joint avant écoulement ; 3b joint après écoulement ;
- 4 obturateur.

metteur de pression étant un liquide (Blaschko 1974, Lechner 1966) ou un gaz, en particulier l'hélium (Copley 1974, Schindler 1970, Vettier 1975a, 1975b, Yelon 1974). L'emploi de l'hélium présente de nombreux avantages :

- l'hélium reste fluide à une pression donnée jusqu'à des températures plus basses que toute autre substance ; on peut ainsi appliquer une pression hydrostatique dans un très large domaine de pression et de température.
- Lors de la solidification de l'hélium, la perte de pression le long d'une isochore est très faible et la pression appliquée reste très proche des conditions d'hydrostaticité.

En contre partie, l'emploi de l'hélium comme milieu transmetteur de pression soulève des difficultés : l'étanchéité à basse température est difficile à réaliser en raison de la fluidité de l'hélium, et la sécurité au voisinage des enceintes est difficile à assurer. En effet, le grand volume de gaz comprimé rend nécessaire l'emploi d'un blindage en cas de rupture de l'ensemble sous pression. De plus, il faut s'assurer que la pression de rupture, déterminée expérimentalement, est notablement supérieure à la pression maximale d'utilisation.

La pression est produite par un système compresseur, d'hélium, à deux étages, le premier permettant d'atteindre des pressions de l'ordre de 2000 bars, le second permettant une multiplication de cette pression jusqu'à 18000 bars. La pression est mesurée à l'aide d'une jauge à résistance de manganine située dans le multiplicateur de pression.

A basse température, l'hélium devient solide à faible pression (Schindler 1970, Spain 1971). Nous avons tracé, figure I.4, le diagramme d'état de l'hélium en fonction de la température et de la pression. L'application

de la pression ne peut se faire correctement que si l'hélium est dans sa phase fluide ; il convient donc d'élever la température de l'ensemble des pressions, au-dessus du point de fusion, à l'aide de fours bobinés sur la cellule (figure I.2) et le long du tube capillaire. Après application de la pression, on refroidit la cellule jusqu'au point de solidification de l'hélium, en établissant un gradient thermique afin d'éviter une solidification de l'hélium dans le tube d'amenée de pression, ce qui entraînerait un refroidissement, non plus à pression constante,

parcours a, mais à volume constant, parcours b. On vérifie l'établissement du gradient de température à l'aide de deux sondes de tempéra-

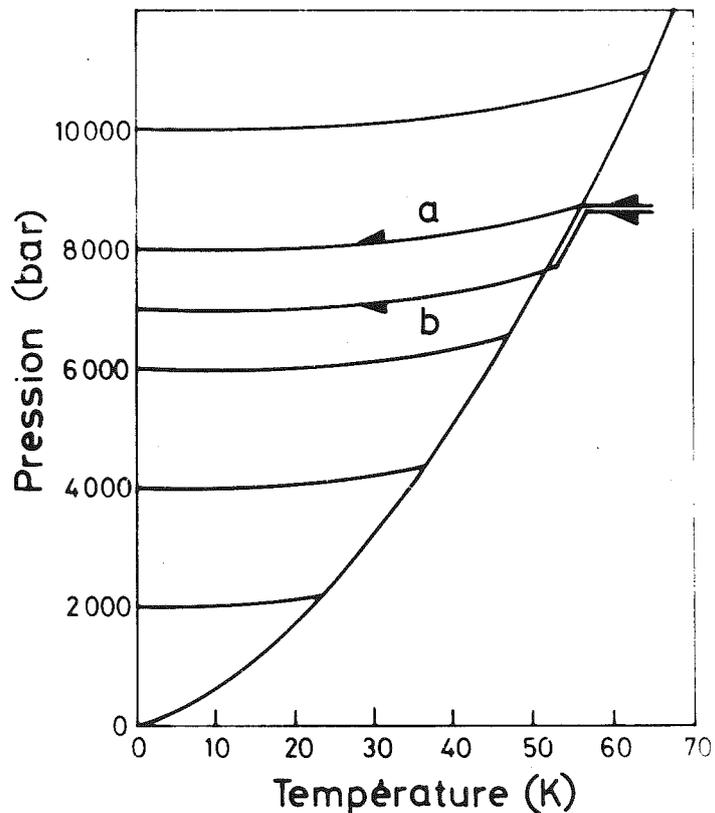


Figure I.4 : Diagramme de phase de l'hélium

a) solidification à pression constante,

b) solidification à volume constant.

rature (diodes AsGa) disposées aux deux extrémités de la chambre. Après solidification de l'hélium dans la cellule de pression, le refroidissement se fait le long d'une isochore de l'hélium solide avec une légère diminution de pression (Spain 1971).

Il est cependant nécessaire de s'assurer de la valeur de la pression à l'intérieur de la chambre aux basses températures ; pour cela, on mesure les déformations des parois au moyen de jauges de contraintes collées à l'extérieur de l'enceinte ; un étalonnage des déformations en fonction de la pression appliquée est d'abord effectué dans la phase fluide de l'hélium, à $T = 300$ K et $T = 77$ K. Les effets de température étant faibles, de l'ordre de 10 %, on peut extrapoler les résultats jusqu'à $T = 0$ K (figure I.5). L'étalonnage ainsi obtenu est en bon accord avec les résultats de I.L. Spain et S. Segall (Spain 1971). L'incertitude sur la valeur de la pression est inférieure à 4 %.

I.2.4 - Essais et performances

Nous avons étudié l'influence de la nature de l'alliage, de la température et du rapport K sur la rupture des enceintes. Après autofrettage à la température ambiante, on a provoqué la rupture des enceintes soit en une seule montée de pression, soit après une vingtaine de cycles entre la pression maximale d'autofrettage et la pression ordinaire.

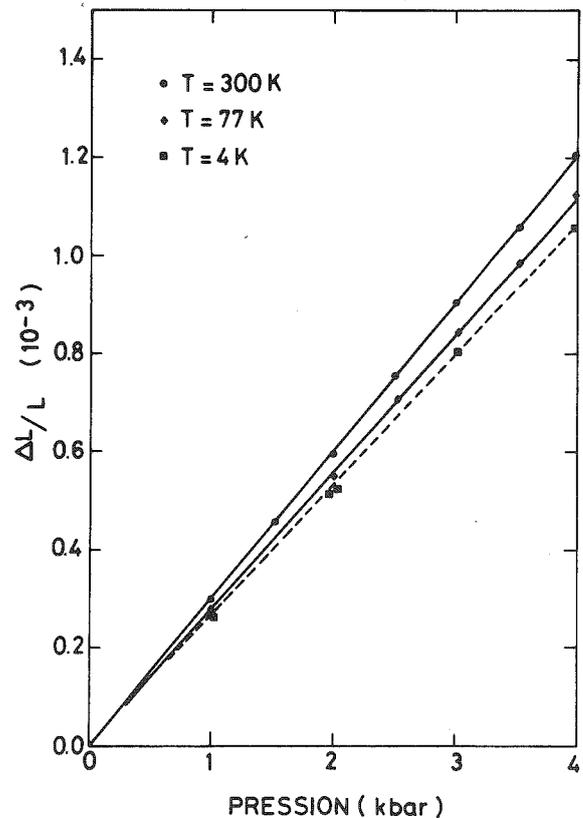
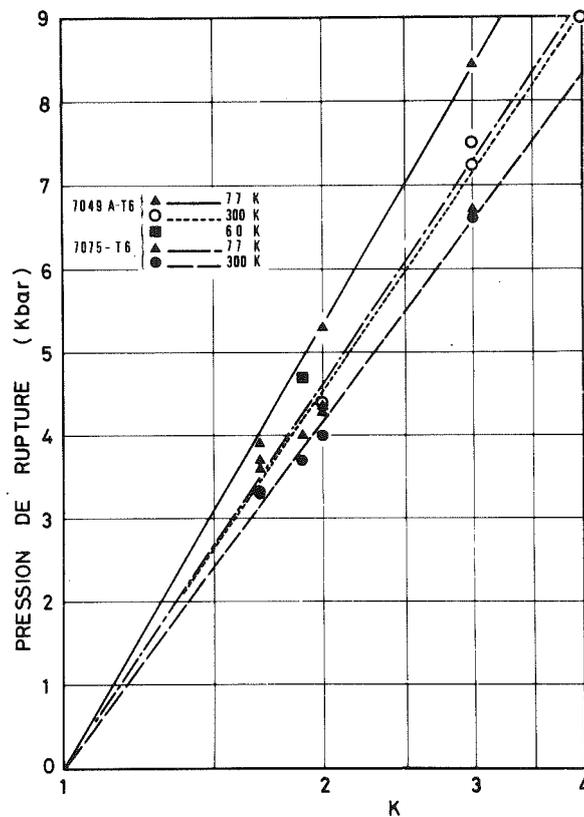


Figure I.5 : Déformation $\Delta L/L$ en fonction de la pression. La courbe en traits discontinus est extrapolée à $T = 0$ K.

Figure I.6 : Pression de rupture pour diverses chambres de pression en alliages d'aluminium. On a utilisé une échelle logarithmique pour K.



Les essais en température ne peuvent être effectués que dans la phase fluide de l'hélium ; les essais de rupture ont été effectués pour $T > 50$ K. Les résultats de ces essais sont reportés sur la figure I.6. Les essais de fatigue ne nous ont pas permis de conclure à une modification significative de la pression de rupture contrairement au résultat de O. Blaschko (Blaschko 1974).

La figure 1.6 montre que la pression de rupture, P_r peut se mettre sous la forme (Tsiklis 1968) :

$$P_r = \bar{\sigma} \text{Log } K$$

où $\bar{\sigma}$ s'interprète comme la valeur moyenne de la contrainte équivalente dans l'épaisseur de l'enceinte ; pour l'alliage 7075-T6 vaut 6,7 kbar à $T = 77$ K et 6 kbar à $T = 300$ K, alors que pour l'alliage 7049-AT6 on observe respectivement 7,7 kbar et 6,7 kbar. Il y a donc augmentation de la résistance apparente lorsque la température diminue.

Cependant, la mesure des déformations à l'aide des jauges de contraintes (figure I.7) indique, d'une part, que le domaine plastique diminue avec la température, et d'autre part, qu'il est plus restreint pour l'alliage 7049-AT6 que pour l'alliage 7075-T6.

Ceci est en bon accord avec les variations de la résistance mécanique et de la ductilité de ces aciers d'aluminium avec la température.

L'éclatement des enceintes en alliage 7075-T6 se produit le long des génératrices du cylindre en trois ou quatre fragments de tailles à peu près égales; l'éclatement est précédé d'une ouverture de l'enceinte due à une rupture par cisaillement. Cette ouverture de l'enceinte provoque généralement la création d'un éclat prismatique au voisinage de la surface intérieure de l'enceinte ; c'est cet éclat qui endommage le plus le part-éclats, sans toutefois

le perforer dans la gamme des pressions étudiées. L'alliage 7049-AT6 étant moins ductile, la rupture des enceintes construites avec ce matériau est caractérisée par une très importante fragmentation, rendant de telles enceintes dangereuses pour des expériences à très basse température, en raison de la faible ductilité de cet alliage.

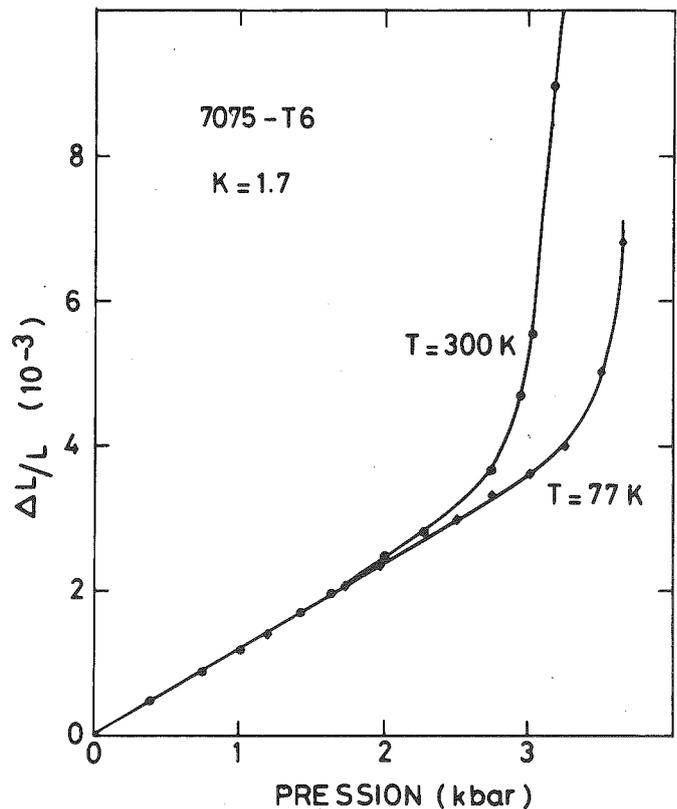


Figure I.7 : Déformations $\Delta L/L$ en fonction de la pression à basse température et à température ambiante.

I.2.5 - Conclusion

Les enceintes à parois en alliage d'aluminium, que nous venons de décrire, permettent d'effectuer des expériences en toute sécurité sur une grande gamme de températures. Ainsi, à basse température, nous avons réalisé des études par diffusion inélastique de neutrons jusqu'à 4 kbar en utilisant une enceinte de rapport $K = 3$ en alliage 7075-T6 (Vettier 1975b) ; à la température ambiante nous avons utilisé des cellules en alliages 7049-AT6 de rapport $K = 4$ et $K = 4,5$ (Vettier 1975a), représentées sur la figure I.8.

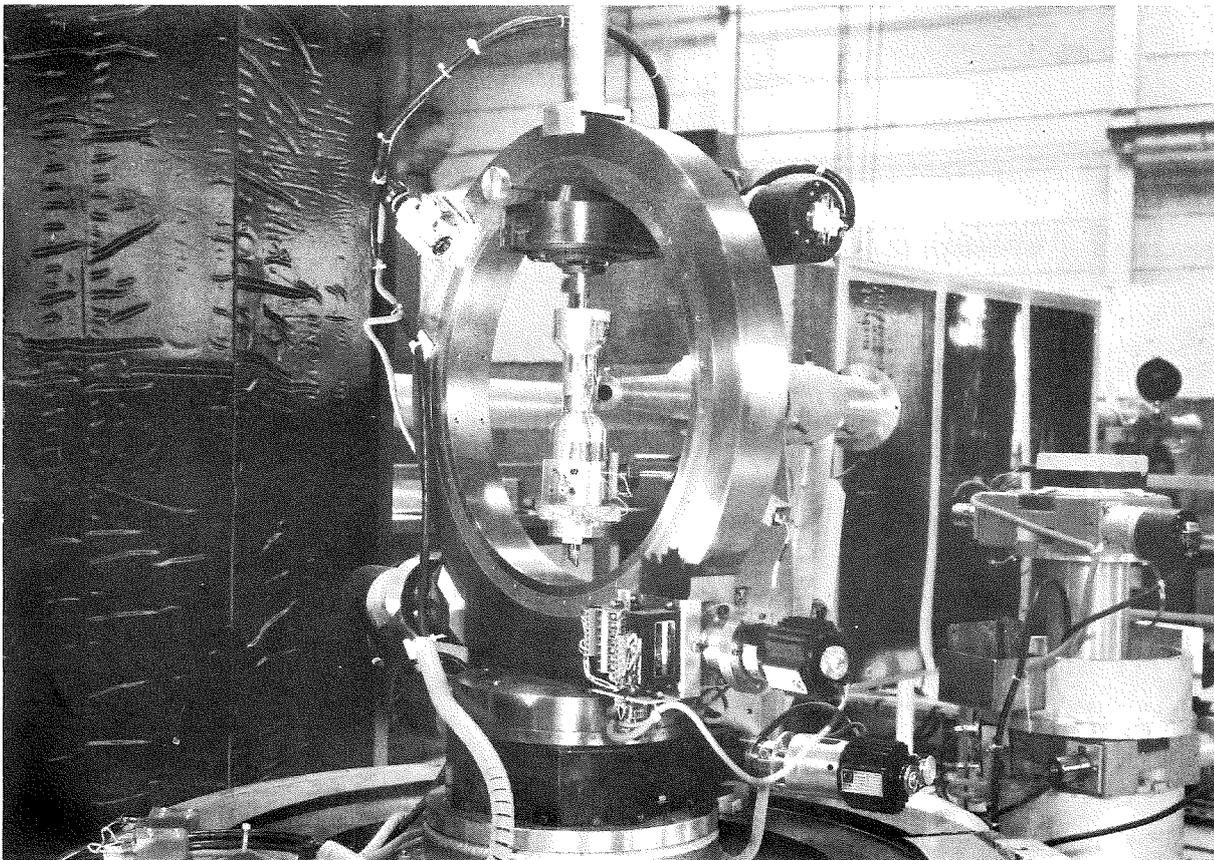


Figure I.8 : Expériences de diffraction neutronique sous haute pression
Diffractomètre D10 de l'Institut Laüe-Langevin.

I.3 - MESURE D'AIMANTATION SOUS PRESSION

Le dispositif expérimental permettant la mesure des aimantations sous pression hydrostatique, en fonction de la température et de champs magnétiques jusqu'à 65 kOe, a été conçu par J. Beille au Laboratoire de Magnétisme (Beille 1972, Beille 1975, Vettier 1972). Il se compose d'un appareillage permettant la mesure d'aimantation et d'un appareillage générateur de pression.

I.3.1 - Mesure des aimantations

L'ensemble cryogénique, représenté sur la figure I.9, comprend un cryostat (g), réservoir d'hélium nécessaire au fonctionnement de la bobine supraconductrice (k) et un anticryostat (f) permettant d'obtenir des températures variables.

- a, b : extracteur
- c, d : support antivibratoire
- e, f : calorimètre et anticryostat
- g : cryostat
- h : gardes d'azote
- i : fluide cryogénique
- j : hélium liquide
- k : bobine supraconductrice
- l, m : bobines de mesure

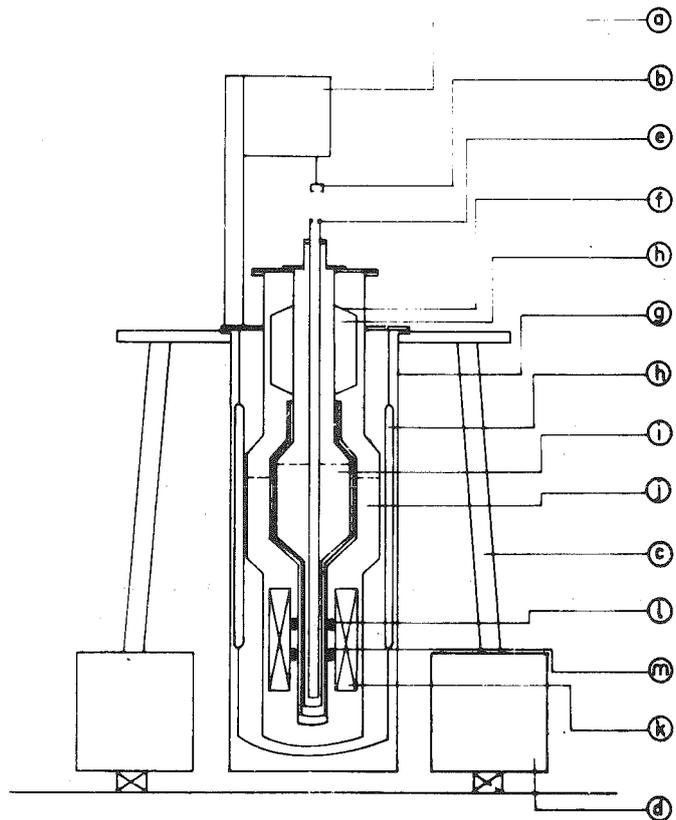


Figure I.9 : Ensemble cryogénique

La bobine supraconductrice est constituée d'un bobinage de fil monobrin de niobium-titane. L'homogénéité du champ magnétique est optimale pour des champs compris entre 20 et 40 kOe ; pour un champ de 30 kOe, elle vaut $3 \cdot 10^{-4}$ sur une distance de 5 cm. Le champ maximum est de 65 kOe. L'étalonnage du champ magnétique a été effectué par comparaison avec un électro-aimant de type Varian.

L'aimantation est mesurée par extraction de l'ensemble enceinte de pression-échantillon entre deux bobines de mesure (l) et (m) plongées en permanence dans l'hélium liquide ; ces bobines ont été étalonnées par la mesure de l'aimantation à saturation d'une sphère monocristalline de nickel (Grangle 1971). Le signal est détecté au moyen d'un voltmètre digital intégrateur ; la sensibilité ainsi obtenue est de $1,885 \cdot 10^{-3}$ u.e.m./digit.

I.3.2 - Enceinte de pression

L'enceinte de pression en bronze-béryllium a été construite selon une technique déjà mise au point au Laboratoire de Magnétisme (Bartholin 1970, Bloch 1965, Chaissé 1971). Elle est représentée sur la figure I.10. L'étanchéité est assurée par des joints à zone non supportée de Bridgman. La pression est transmise par un tube capillaire relié à un générateur de pression ; l'hélium est utilisé comme fluide transmetteur.

La pression est mesurée au moyen d'une jauge à résistance de manganine située dans le générateur. A basse température, on s'assure de la valeur de la pression existant réellement à l'intérieur de la cellule en mesurant les déformations de la cellule à l'aide de jauges de contraintes (p), selon la technique décrite précédemment (paragraphe I.2.3).

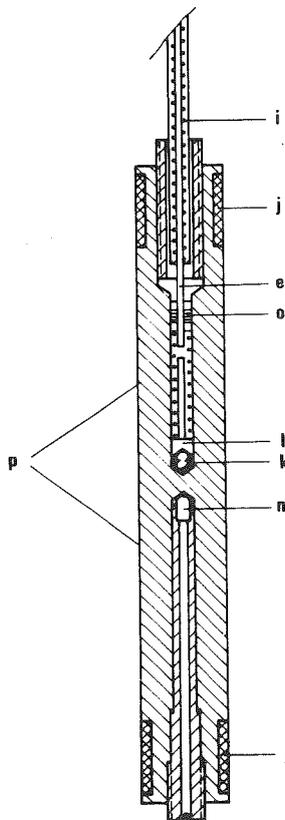


Figure I.10 : Chambre de pression

i, j : fours ; m : diode As-Ga ;
p : jauges de contraintes ;
k : échantillon.

L'alliage de bronze-béryllium utilisé pour la construction de l'enceinte de pression est faiblement magnétique ; mais la source principale de signal parasite dans la mesure des aimantations provient des courants de Foucault induits, lors de l'extraction de l'enceinte, par les inhomogénéités du champ magnétique ; les mesures doivent donc être corrigées de la contribution de la cellule de pression (figure I.11).

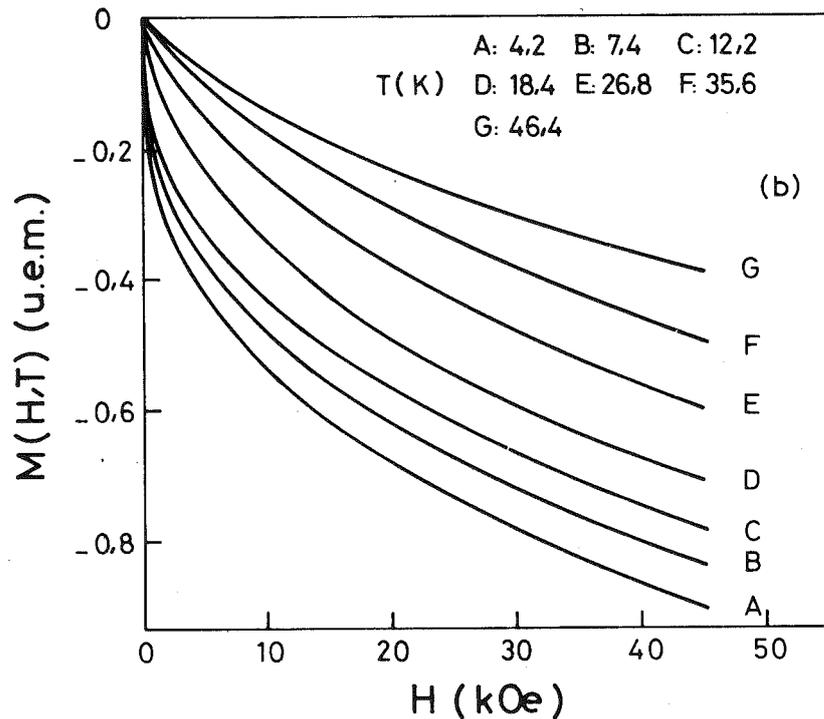


Figure I.11 : Signal parasite dû à la chambre de pression, sous champ magnétique, et pour diverses températures.

Cet ensemble expérimental permet ainsi de mesurer de façon très précise des aimantations en fonction du champ magnétique appliqué, de la température et de la pression. Il faut remarquer que les deux paramètres extérieurs, pression et température, ne sont pas indépendants : dans la phase solide de l'hélium, il est nécessaire d'élever la température afin de modifier la pression à l'intérieur de l'enceinte.

Pour des études de corps faiblement magnétiques, la sensibilité de cet appareillage a pu être augmenté dans un rapport 40 par l'emploi d'un amplificateur du type amplispot.

I.4 - CONCLUSION

Il convient de mentionner les expériences de spectroscopie Mössbauer sous pression hydrostatique jusqu'à 7 kbar que nous avons réalisées au Service National des Champs Intenses. La cellule de pression utilisée (figure I.12) permet aussi de faire des mesures optiques grâce aux fenêtres transparentes qui sont amovibles. Nous avons utilisé des fenêtres en carbure de bore (B_4C) plutôt qu'en béryllium, car celui-ci s'il est presque totalement transparent au rayonnement γ , ne permet pas de dépasser 5 kbar.

Les méthodes expérimentales que nous venons de décrire nous ont permis d'étudier le comportement de matériaux magnétiques sous pression hydrostatique. Par les mesures d'aimantation, nous avons déterminé les propriétés magnétiques statiques alors que par diffusion des neutrons nous avons pu observer les excitations collectives et les propriétés cristallines sous pression hydrostatique.

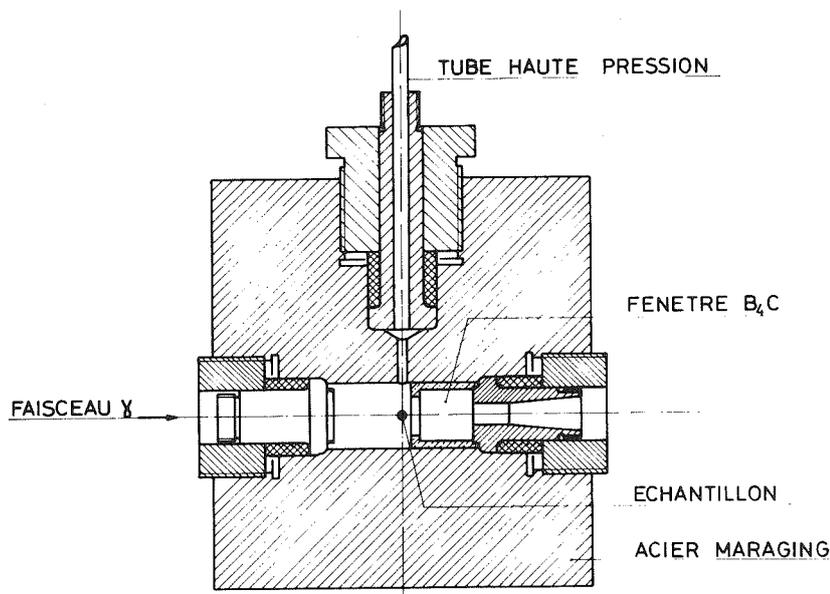


Figure I.12 : Cellule haute pression pour étude en spectroscopie Mössbauer.

R É F É R E N C E S

BARTHOLIN H.

1970, Thèse d'Etat, Université de Grenoble.

BEILLE J., ALBERTS H.L., BARTHOLIN H., BLOCH D. et VETTIER C.

1972, C. R. Acad. Sc. Paris, B275, 719.

BEILLE J.

1975, Thèse d'Etat, Université de Grenoble.

BLASCHKO O. et ERNST G.

1974, Rev. Sc. Instru., 45, 526.

BLOCH D.

1965, Thèse d'Etat, Université de Grenoble.

BRUGGER R.M., BENNION R.B. et WORLTON T.G.

1967, Phys. Lett., 24A, 714.

CHAISSÉ F.

1971, Thèse d'Etat, Université de Grenoble.

COPLEY J.R.D., ROTTER C.A., SMITH H.G., KAMITAKAHARA W.A.

1974, Phys. Rev. Lett., 33, 365.

DANIELS W.B., SHIRANE G., FRAZER B.C., UMEBAYASHI H. et LEAKE J.A.

1964, Phys. Rev. Lett., 18, 548.

LECHNER R.

1966, Rev. Sc. Instru., 37, 1534.

LITVIN D.F. et PONYATOVSKII E.G.

1964, Soviet Phys. Dok., 9, 388.

McWHAN D.B., BLOCH D. et PARISOT G.

1974, Rev. Sc. Instrum., 45, 643.

PAUREAU J.

1974, Brevet en France n° 7433478.

PAUREAU J. et VETTIER C.

1975, Rev. Sc. Instru., à paraître.

RECHT R.F.

1970, 3e Int. Conf. High Press. Aviemore (Ecosse).

SCHINDLER J.E.

1970, Cryogenics, 10, 418.

SIZOV R.A., BOKHENKOV E.L. et SIZOV V.A.

1969, Soviet. Phys., Solid State, 10, 2537.

SMITH F.A., BRADLEY C.C. et BACON G.E.

1966, J. Phys. Chem. Sol., 27, 925.

SMITH F.A. et SPARKS J.T.

1969, J. Appl. Phys., 40, 1332.

SPAIN I.L. et SEGALL S.

1971, Cryogenics, 11, 26.

TIMOSHENKO S.

1966, Résistance des Matériaux, 2e partie, Dunod, Paris, 350.

TSIKLIS D.S.

1968, Handbook of Techniques in High Pressure Research and Engineering, Plenum Press, New York, 50.

UMEBAYASHI H., SHIRANE G., FRAZER B.C. et DANIELS W.B.

1968, Phys. Rev., 165, 688.

VETTIER C., ALBERTS H.L., BEILLE J. et BLOCH D.

1972, C.R. Acad. Sc. Paris, B275, 915.

VETTIER C. et YELON W.B.

1975a, J. Phys. Chem. Solids, 36, 401.

VETTIER C. et YELON W.B.

1975b, Phys. Rev., B11, 4700.

WILSON W.R.D. et SKELTON W.J.

1968, Proc. Instr. Mech. Engtd., vol. 182, 3e partie, 1.

WORLTON T.G. et DECKER D.L.
1968, Phys. Rev., 171, 596.

YELON W.B., COX D.E., KORTMAN P.J. et DANIELS W.B.
1974, Phys. Rev., B9, 4843.

CHAPITRE II

PROPRIETES MAGNETIQUES EN CHAMP NUL :

TRAITEMENT STATISTIQUE ET APPLICATIONS.

II.1 - INTRODUCTION

Les composés FeCl_2 et FeBr_2 sont des composés anisotropes antiferromagnétiques formés de couches de fer séparées par deux plans d'ions chlore (Kanamori 1958, Landau 1933, Néel 1956, Starr 1940, Wilkinson 1959). A très basse température on peut néanmoins les considérer comme des composés ferromagnétiques anisotropes à deux dimensions (Birgeneau 1972, Yelon 1975) ; en effet, le couplage d'échange entre sous-réseaux est beaucoup plus faible que l'échange ferromagnétique et même inférieur à l'anisotropie. Il en résulte un comportement métamagnétique (Jacobs 1964, Jacobs 1967, Néel 1956) : lorsqu'un champ magnétique est appliqué à basse température le long de la direction des moments magnétiques, il se produit pour une valeur suffisante du champ appliqué une transition discontinue entre la phase antiferromagnétique et une phase paramagnétique saturée ; à température plus élevée, mais néanmoins inférieure à la température d'ordre en champ nul T_n , cette transition devient continue. Les changements de phase seront discutés au chapitre III.

Dans ce chapitre, nous nous efforcerons de présenter sous forme cohérente les propriétés magnétiques, en champ nul ou faible, des composés FeCl_2 et FeBr_2 à partir de nos propres résultats expérimentaux complétés par ceux obtenus par d'autres auteurs. Nous décrirons tout d'abord les structures cristallographiques ainsi que les hypothèses communément admises pour l'étude théorique du comportement

magnétique de ces composés. Nous présenterons ensuite un traitement statistique adapté au caractère anisotrope de ces substances. Ce traitement nous permet d'analyser les propriétés magnétiques en relation avec les excitations collectives. Enfin, nous comparerons les résultats des calculs et les données expérimentales. L'étude en champ fort fera l'objet du chapitre III.

II.2 - STRUCTURES ET HYPOTHESES FONDAMENTALES

II.2.1 - Structures cristallographiques et magnétiques

FeCl_2 et FeBr_2 possèdent une structure en couches (Wilkinson 1959) dans laquelle des plans hexagonaux d'ions fer sont séparés par deux couches d'halogènes (figure II.1).

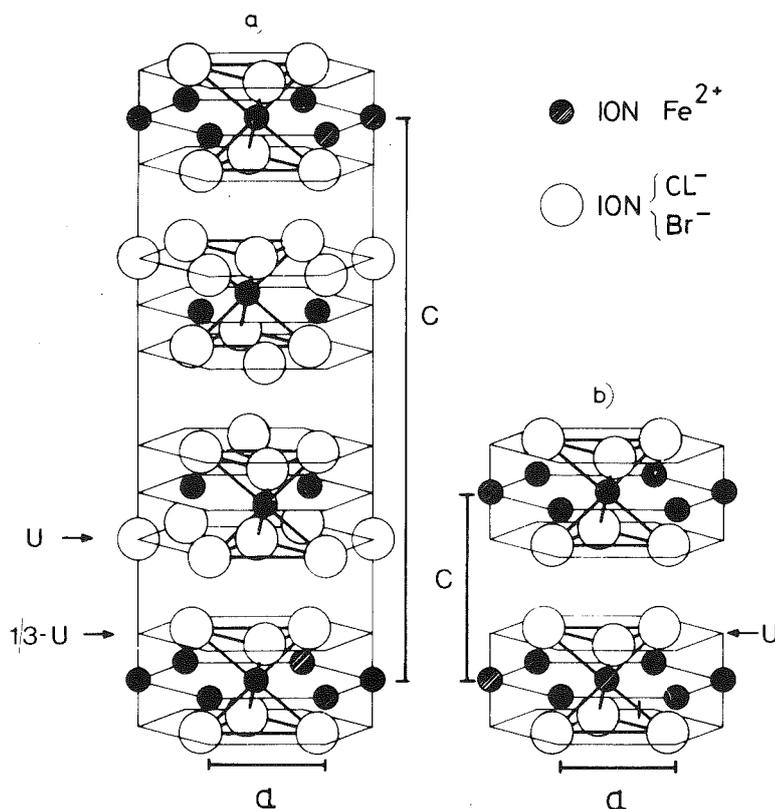


Figure II.1 : Structure cristallographique de FeCl_2 (a) et de FeBr_2 (b).
On a représenté des mailles hexagonales triples pour FeCl_2 .

La symétrie des deux composés est toutefois différente : dans FeCl_2 l'empilement des ions Cl^- est presque cubique compact et la symétrie de la maille élémentaire est alors rhomboédrique (groupe d'espace D_{3d}^5); par contre FeBr_2 possède la symétrie hexagonale (groupe d'espace D_{3d}^3), l'empilement des ions Br^- étant à peu près hexagonal compact.

A basse température, ces composés s'ordonnent antiferromagnétiquement en deux sous-réseaux (Wilkinson 1959) : les moments magnétiques des ions fer sont parallèles entre eux à l'intérieur d'un plan hexagonal et alignés le long de l'axe c. Les moments des plan de fer adjacents sont antiparallèles ; un tel arrangement avait été prévu par Landau (Landau 1933).

II.2.2 - Hamiltonien

La symétrie des sites des ions ferreux est la même pour FeCl_2 et FeBr_2 ($\bar{3}m$). Dans un tel environnement, le champ cristallin peut se décomposer en deux parties ; la principale composante est de symétrie cubique ; il apparaît en outre une composante trigonale d'axe parallèle à l'axe c du cristal, due au léger écart par rapport à l'empilement compact des halogènes, qui peut être traitée comme une perturbation.

L'hamiltonien adapté à l'ion Fe^{2+} dans FeCl_2 et FeBr_2 a été discuté par K. Ono (Fujita 1969, Ono 1964) et R. Alben (Alben 1969). L'état fondamental $3d^6$, 5D , de l'ion libre Fe^{2+} est décomposé par la composante cubique du champ cristallin. Le triplet orbital fondamental $^5T_{2g}$ est soumis à des perturbations très faibles devant le champ cubique ; on peut donc le traiter comme un état 5P de moment orbital fictif $\ell = 1$ (Griffiths 1961). A l'intérieur de cet état 5P , l'hamiltonien auquel est soumis l'ion Fe^{2+} s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_i \lambda \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i - \delta \left[(L_i^z)^2 - \frac{2}{3} \right] - \sum_{i>j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (\text{II.1})$$

en supposant que l'échange entre les spins est isotrope. Nous négligerons les interactions dipolaires dont le rôle a été étudié par P. Carrara (Carrara 1968).

Les expériences d'effet Mössbauer (Fujita 1969, Ono 1964) ont permis une estimation des paramètres λ et δ ; (tableau II.1). R. Alben, en essayant d'analyser de façon cohérente les résultats de susceptibilité perpendiculaire, de résonance et d'aimantation, arrive à des valeurs différentes (Alben 1969). Ces écarts mettent en évidence la difficulté d'une analyse cohérente de l'ensemble des résultats expérimentaux.

Néanmoins, on peut utiliser ces paramètres pour obtenir un schéma de niveaux d'énergie à l'intérieur du triplet T_{2g} . Nous avons représenté figure II.2, les résultats obtenus à l'aide des paramètres donnés par R. Alben. On peut constater que la structure ainsi obtenue représente à peu près un groupement de niveaux de couplage spin-orbite seul, bien que le terme d'anisotropie trigonale soit du même ordre de grandeur que le couplage spin-orbite ; on peut montrer que ceci reste valable tant que δ reste de l'ordre de grandeur de λ (Carrara 1968).

Une telle structure de niveaux permet l'étude des propriétés magnétiques en se limitant au triplet fondamental, à condition que les termes d'échange soient faibles devant l'écart $E(J=2) - E(J=1)$. Ainsi, à basse température, nous nous limiterons au triplet fondamental traité en termes de spin effectif $s = 1$.

	λ cm ⁻¹	δ cm ⁻¹
FeBr ₂ ^a	87	87
FeCl ₂ ^a	95	119
FeCl ₂ ^b	67	88

Tableau II.1 : Valeurs des paramètres d'anisotropie et de couplage spin-orbite
a (Fujita 1969)
b (Alben 1968)

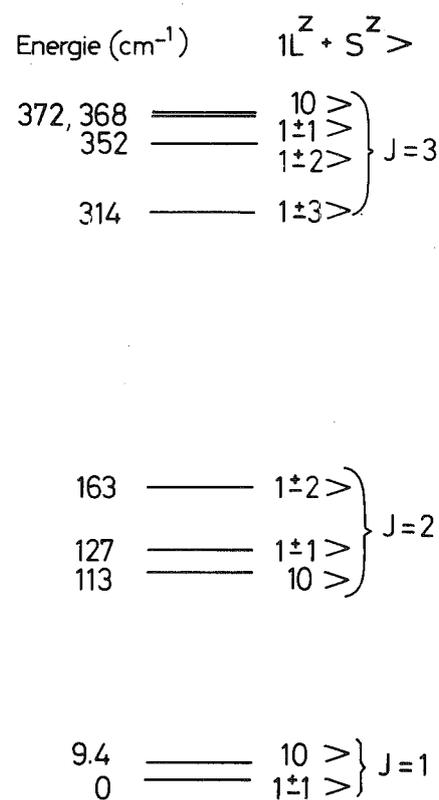


Figure II.2 : Schéma des niveaux d'énergie à un ion pour Fe²⁺, avec $\lambda = 67$ cm⁻¹, $\delta = 88$ cm⁻¹ et $J_{ij} = 0$.

A l'intérieur de ce triplet, l'hamiltonien (II.1) s'écrit :

$$H^P = - \sum_i D \left[(s_i^z)^2 - \frac{2}{3} \right] - \sum_{i>j} g_z'^2 J_{ij} s_i^z s_j^z + \frac{g_x'^2}{2} J_{ij} (s_i^+ s_j^- + s_i^- s_j^+) \quad (II.2)$$

Le terme D représente l'anisotropie à l'intérieur du triplet $s = 1$; il est relié au champ cristallin par la relation (P. Carrara 1968) :

$$D = \frac{\delta}{10} \quad (II.3)$$

Les coefficients g' sont les facteurs spectroscopiques reliant les éléments de matrice des opérateurs S^α dans la base propre de (II.1) et s^α dans la base propre de s^z avec $s = 1$.

Dans cette approximation, ils dépendent du rapport

$$g_z' \approx 1,5 (1 + 0,1a) \quad g_x' \approx 1,5 (1 - 0,5a) \quad (II.4)$$

en négligeant les termes d'échange dans (II.2).

Nous prendrons comme point de départ de l'étude des propriétés magnétiques de $FeCl_2$ et de $FeBr_2$ l'hamiltonien (II.5) :

$$H^P = - \sum_i D \left[(s_i^z)^2 - \frac{2}{3} \right] - \sum_{i>j} J_{ij} (s_i^z s_j^z + \frac{n}{2} (s_i^+ s_j^- + s_i^- s_j^+)) \quad (II.5)$$

$$\text{avec } n = (g_x'/g_z')^2 \quad \text{et} \quad J_{ij} = g_z'^2 J_{ij}$$

Dans cette étude, nous supposons que le volume reste constant, les paramètres D et J_{ij} étant indépendants de la température.

II.3 - TRAITEMENT STATISTIQUE

Nous utilisons un traitement statistique qui, tenant compte des excitations collectives magnétiques, permet de déterminer les valeurs de certaines grandeurs magnétiques comme l'aimantation, les susceptibilités et les diagrammes de phase magnétique. Nous employons la technique des fonctions de Green, qui fournit, dans l'approximation des phases aléatoires (RPA), des résultats en assez bon accord, dans toute la gamme des températures, avec ceux prévus par d'autres théories plus élaborées mais valables dans un domaine plus restreint de température (Callen 1963).

Depuis quelques années, divers auteurs ont étudié les systèmes magnétiques anisotropes en utilisant la technique des fonctions de Green (Anderson 1964, Duda 1973, Haley 1972, Lines 1967, Micnas 1974, Narath 1965, Tanaka 1972 et 1973). Dans cette approche la principale difficulté provient du traitement des fonctions de Green associées au terme d'anisotropie à un ion $D(s^z)^2$. Nous levons cette difficulté en généralisant le formalisme introduit par S.B. Haley (Haley 1972) pour les composés ferromagnétiques à l'étude des composés anti-ferromagnétiques anisotropes de spin $s = 1$. Après avoir décrit le formalisme utilisé et obtenu les équations donnant les fonctions de Green, nous étudions le spectre des excitations collectives, l'aimantation des sous-réseaux magnétiques, la température d'ordre et les susceptibilités magnétiques (Vettier 1974).

II.3.1 - Equations des fonctions de Green

Considérons un système décrit par un hamiltonien ; soient deux opérateurs A et B ; on appelle fonction de Green l'opérateur $G_{A;B}(t - t')$ (Zubarev 1960) défini par les relations :

$$G_{A;B}(t-t') = \langle\langle A(t) | B(t') \rangle\rangle = -i\theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle \quad (\text{II.6})$$

avec $A(t) = e^{iHt} A e^{-iHt} \langle \dots \rangle = T_r(e^{-\beta H} \dots)$

Il satisfait à l'équation de mouvement :

$$i \frac{dG}{dt} = \delta(t-t') \langle [A(t), B(t)] \rangle + \langle\langle [A, H] | B(t') \rangle\rangle \quad (\text{II.7})$$

La fonction de corrélation peut être déduite de $G_{A;B}(t-t')$.

Introduisant la transformée de Fourier :

$$G_{A;B}(\omega) = \langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega(t-t')} G_{A;B}(t-t') \quad (\text{II.8})$$

on obtient la fonction de corrélation $\langle BA \rangle$ à l'aide de la relation spectrale (Tyablikov 1967) :

$$\langle B(t') A(t) \rangle = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{i} \left[\langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega-i\epsilon} - \langle\langle A | B \rangle\rangle_{\omega+i\epsilon} \right] f(\omega) e^{-i\omega(t-t')} \quad (\text{II.9a})$$

$f(\omega)$ est la fonction de Bose $f(\omega) = (e^{\beta\omega} - 1)^{-1}$ (II.9b)

Il est donc intéressant de déterminer directement $G_{A;B}(\omega)$ qui obéit à l'équation de mouvement :

$$G_{A;B}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B] \rangle + \langle \langle [A, H] | B \rangle \rangle_{\omega} \quad (\text{II.10})$$

Dans le second membre de (II.10), à cause du commutateur, il apparaît des fonctions de Green à plus de deux opérateurs qui elles-mêmes satisfont à une équation du type (II.10), dont le second membre contient des fonctions de Green d'ordre plus élevé. En pratique, il convient de couper cette chaîne d'équations, sauf dans le cas où une identité fonctionnelle permet de réduire les produits d'opérateurs $A_1 A_2 A_3 \dots$ à un seul opérateur.

Dans le cas des systèmes magnétiques, il est intéressant de connaître la fonction de corrélation transverse $s_i^+ s_j^-$; on introduit donc les opérateurs $A_i = s_i^+$ et $B_j = f(s_j^z) s_j^-$. Avec l'hamiltonien (II.5), le second membre de l'équation de mouvement (II.10) contient des termes du type :

$$\begin{aligned} \sum_h J_{hi} \langle \langle s_h^+ s_i^z | B_j \rangle \rangle \quad h \neq i \\ D \langle \langle s_i^+ s_i^z + s_i^z s_i^+ | B_j \rangle \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

Les termes d'échange sont découplés dans l'approximation des phases aléatoires (S.B. Tyablikov 1959) :

$$\langle \langle s_h^+ s_i^z | B_j \rangle \rangle = \langle s_i^z \rangle \langle \langle s_h^+ | B_j \rangle \rangle \quad h \neq i \quad (\text{II.12})$$

Par contre, les termes provenant de l'anisotropie à un ion $D(s_i^z)^2$ ne peuvent être découplés sans faire d'hypothèses sur les corrélations sur un même site.

On s'affranchit de cette difficulté en utilisant les opérateurs standards introduits par S.B. Haley et P. Erdős (Haley 1972). Considérons l'espace propre V_p^i des états de l'ion i de dimension p ; soit $|\gamma^i\rangle$ un état propre de l'ion i , l'opérateur standard $L_{\alpha\beta}^i$ est défini par :

$$\alpha = 1 \dots p \quad L_{\alpha\beta}^i |\gamma^i\rangle = \delta_{\beta\gamma} |\alpha^i\rangle \quad (\text{II.13})$$

Dans la base $|\gamma^i\rangle$ les opérateurs $L_{\alpha\beta}^i$ ont pour représentative

$$L_{\alpha\beta}^i = \begin{vmatrix} 0 & & 0 \\ & \delta_{\alpha\beta} & \\ 0 & & 0 \end{vmatrix} \quad (\text{II.14})$$

Il est clair que les p^2 opérateurs $L_{\alpha\beta}^i$ sont linéairement indépendants et qu'ils forment une base complète de l'espace V_p^i des opérateurs linéaires de V_p^i dans lui-même.

De la définition (II.13), on déduit une règle de multiplication :

$$L_{\alpha\alpha}^i, L_{\beta\beta}^i = \delta_{\beta\alpha}, L_{\alpha\beta}^i \quad (\text{II.15b})$$

et une règle de commutation

$$[L_{\alpha\alpha}^i, L_{\beta\beta}^j] = \delta^{ij} \{ \delta_{\beta\alpha}, L_{\alpha\beta}^i - \delta_{\alpha\beta}, L_{\beta\alpha}^j \} \quad (\text{II.15b})$$

Les opérateurs $L_{\alpha\beta}^i$ produisent les transitions entre les états β et α de l'ion i ; on a donc :

$$L_{\alpha\beta}^{i\dagger} = L_{\beta\alpha}^i \quad (L_{\alpha\beta}^i)^2 = 0 \quad \alpha \neq \beta \quad (\text{II.16})$$

La loi de multiplication (II.15) traduit le fait qu'une nouvelle transition ne peut commencer qu'à partir de l'endroit où la précédente s'est terminée.

A l'aide des fonctions de Green

$G_{\alpha\alpha}^{ij}; \beta\beta, (t-t') = \langle\langle L_{\alpha\alpha}^i(t) | L_{\beta\beta}^j(t') \rangle\rangle$, on peut obtenir les fonctions de corrélations $\langle L_{\beta\beta}^j(t') L_{\alpha\alpha}^i(t) \rangle$. En particulier pour $t' = t$, on a, d'après (II.15) :

$$\langle L_{\beta\beta}^i(t) L_{\alpha\beta}^i(t) \rangle = \delta_{\beta\alpha} \langle L_{\beta\beta}^i(t) \rangle \quad (\text{II.17})$$

La quantité $\langle L_{\beta\beta}^i \rangle = P_{\beta}^i$ représente la probabilité d'occupation du niveau β de l'ion i ; en effet, d'après (II.13) les opérateurs $L_{\beta\beta}^i$ ont pour valeurs propres 0 ou 1 ; de plus

$$\sum_{\beta=1}^p L_{\beta\beta}^i \equiv 1. \text{ On a donc } \sum_{\beta} P_{\beta}^i = 1.$$

Ainsi, ce formalisme permet d'accéder aux probabilités d'occupation des différents niveaux d'énergie et par suite aux propriétés thermodynamiques.

Dans le cas d'un hamiltonien de spin $s = 1$, on utilisera donc 9 opérateurs indépendants $L_{\alpha\beta}^i$. Prenant la base propre de s_z^i comme bas $|\gamma^i\rangle$ (figure II.3), on a :

$$s_z^i = L_{11}^i - L_{33}^i \quad (s_z^i) = L_{11}^i + L_{33}^i$$

$$s_+^i = \sqrt{2} (L_{12}^i + L_{23}^i) \quad (II.18)$$

$$s_-^i = \sqrt{2} (L_{21}^i + L_{32}^i)$$

On exprime l'hamiltonien (II.5) en fonction des $L_{\alpha\beta}^i$

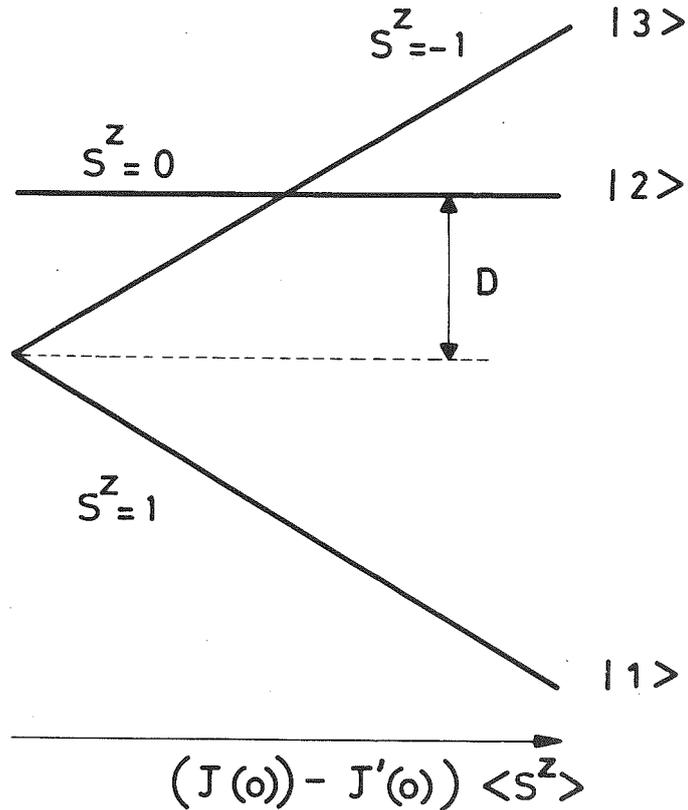


Figure II.3 : Niveaux d'énergie pour $s=1$ dans le modèle du champ moléculaire.

$$H = - \sum_{i,\alpha} h_{\alpha\alpha} L_{\alpha\alpha}^i - \sum_{i>j} \sum_{\alpha\alpha',\beta\beta'} I_{\alpha\alpha',\beta\beta'}^{i,j} L_{\alpha\alpha'}^i L_{\beta\beta'}^j \quad (II.19)$$

avec $h_{11} = h_{33} = D$, $h_{22} = 0$.

$$I_{11,11}^{i,j} = I_{33,33}^{i,j} = J_{ij} \quad I_{11,33}^{i,j} = I_{33,11}^{i,j} = -J_{ij}$$

$$I_{12,21}^{i,j} = I_{12,32}^{i,j} = I_{23,21}^{i,j} = I_{23,32}^{i,j} = \eta J_{ij}$$

Les autres $I_{\alpha\alpha',\beta\beta'}^{ij}$ étant nuls.

Les termes d'anisotropie à un ion s'expriment maintenant sous forme de combinaison linéaire des $L_{\alpha\alpha}^i$. On introduit les fonction de Green (II.6) :

$$G_{\alpha\alpha';\beta\beta'}^{\lambda i;\mu j}(t-t') = \langle\langle L_{\alpha\alpha'}^{\lambda i}(t) \mid L_{\beta\beta'}^{\mu j}(t') \rangle\rangle,$$

où λ et μ désignent les deux sous-réseaux magnétiques. Grâce à la loi de commutation (II.15) et aux définitions (II.18), il n'y a plus de termes d'ordre élevé provenant de l'anisotropie dans le commutateur de (II.10) qui permet de déterminer $G_{\alpha\alpha';\beta\beta'}^{\lambda i;\mu j}(\omega)$

$$\sum_{i,\gamma}^i h_{\gamma\gamma} \left[L_{\alpha\beta}^i, L_{\gamma\gamma}^j \right] = \sum_{\gamma} (\delta_{\gamma\beta} L_{\alpha\gamma}^i - \delta_{\alpha\gamma} L_{\gamma\beta}^i) h_{\gamma\gamma} \quad (\text{II.20})$$

Les termes d'échange seront traités dans la même approximation que dans le cas d'opérateurs de spin (II.12), c'est-à-dire dans l'approximation des phases aléatoires (R.P.A.).

En l'absence de champ magnétique appliqué, les deux sous-réseaux magnétiques sont équivalents ; on peut donc se limiter au calcul des probabilités d'occupation P_{α}^i pour un seul sous-réseau. Pour cela on ne calcule les fonctions $G_{\alpha\alpha';\beta\beta'}^{\lambda i;1j}$ et $G_{\alpha\alpha';\beta\beta'}^{\lambda i;2j}$, à l'aide de l'équation (II.10). On utilise l'invariance par translation des sous-réseaux en posant $P_{\alpha} = P_{\alpha}^i$ (indépendant du site), et en introduisant les transformées de Fourier :

$$\begin{aligned} G_{\alpha\alpha';\beta\beta'}^{\lambda i;\mu j} &= \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{q}} e^{iq(x_{\lambda i} - x_{\mu j})} G_{\alpha\alpha';\beta\beta'}^{\lambda;\mu}(\mathbf{q},\omega) \\ J^{ij} &= \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{q}} e^{iq(x_{\lambda i} - x_{\mu j})} J(\mathbf{q}) \\ J'^{ij} &= \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{q}} e^{iq(x_{\lambda i} - x_{\mu j})} J'(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (\text{II.21})$$

N est le nombre d'ions magnétiques dans le cristal ; J et J' représentent respectivement les paramètres d'échange à l'intérieur d'un sous-réseau et entre sous-réseaux ; \mathbf{q} est un vecteur de la zone de Brillouin magnétique.

Après de nombreux calculs (Vettier 1974) on arrive finalement au système d'équations pour le sous-réseau $(s=1)$:

$$\begin{bmatrix} -D - \omega_0 + F_{12}^1 & F_{12}^1 & -F_{12}^2 & -F_{12}^2 \\ F_{23}^1 & +D - \omega_0 + F_{23}^1 & -F_{23}^2 & -F_{23}^2 \\ F_{23}^2 & F_{23}^2 & +D + \omega_0 - F_{23}^1 & -F_{23}^1 \\ F_{12}^2 & F_{12}^2 & -F_{12}^1 & +D + \omega_0 - F_{12}^1 \end{bmatrix}$$

$$x \begin{bmatrix} G_{12;21}^{1;1}(q, \omega) \\ G_{23;21}^{1;1}(q, \omega) \\ G_{12;21}^{2;1}(q, \omega) \\ G_{23;21}^{2;1}(q, \omega) \end{bmatrix} = \frac{P_{12}}{2\pi} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.22a})$$

$$\begin{bmatrix} +D - \omega_0 + F_{23}^1 & F_{23}^1 & -F_{23}^2 & -F_{23}^2 \\ F_{12}^1 & -D - \omega_0 + F_{12}^1 & -F_{12}^2 & -F_{12}^2 \\ F_{12}^2 & F_{12}^2 & +D + \omega_0 - F_{12}^1 & -F_{12}^1 \\ F_{23}^2 & F_{23}^2 & -F_{23}^1 & -D + \omega_0 - F_{23}^1 \end{bmatrix}$$

$$x \begin{bmatrix} G_{23;32}^{1;1}(q, \omega) \\ G_{12;32}^{1;1}(q, \omega) \\ G_{23;32}^{2;1}(q, \omega) \\ G_{12;32}^{2;1}(q, \omega) \end{bmatrix} = \frac{P_{23}}{2\pi} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.22b})$$

$$\text{et } (\omega - 2\omega_0) G_{13;31}^{1;1}(q, \omega) = \frac{P_{13}}{2\pi} \quad (\text{II.23})$$

On a posé $F_{\alpha\beta}^{1,2} = \eta J^{(\prime)}(q) P_{\alpha\beta}$ avec $P_{\alpha\beta} = P_{\alpha}^1 - P_{\beta}^1$

et $\omega_0 = (J(o) - J'(o)) P_{13}$.

II.3.2 - Spectre d'excitations

Le spectre des excitations est donné par les pôles des fonctions de Green ; il se compose donc d'une excitation E_{2m} d'énergie $2\omega_0$ qui est le pôle $G_{13;31}$ et de deux modes E_m et E_s dont les énergies ω_1 et ω_2 sont les racines du déterminant $D(\omega)$ du système (II.22) :

$$D(\omega) \equiv \omega^4 - 2\left\{D^2 + \omega_0^2 + \frac{1}{2} P_{13}^2 \eta^2 (J^2(q) - J'^2(q)) - \eta J(q)A^+\right\} \omega^2 + (D^2 - \omega_0^2 + \eta J(q)A^-)^2 - \eta^2 J'^2(q)A^{-2} \quad (II.24)$$

avec $A = \omega_0 P_{13} \pm D(1 - 3P_2)$

Ces racines sont doubles ; l'application d'un champ magnétique lèverait cette dégénérescence. Il faut cependant noter que les calculs ne peuvent être poursuivis analytiquement en présence d'un champ.

La première excitation $E_m = 2\omega_0$ correspond à une transition $\Delta s^z = \pm 2$ (figure II.3) ; elle peut donc être considérée comme une excitation faisant intervenir deux magnons. C'est l'approximation des phases aléatoires qui fait qu'elle apparaisse comme étant localisée ; une meilleure approche statistique des termes d'échange introduirait une dispersion. Cette excitation n'intervient dans la thermodynamique du système que pour des fortes valeurs de l'anisotropie (système d'Ising). Deux autres transitions permises avec $\Delta s^z = \pm 1$ sont possibles entre les états localisés à un ion (figure II.3) ; elles correspondent aux modes E_m et E_s dont les énergies ω_1 et ω_2 sont données par (II.24). Nous verrons par la suite que l'on peut écrire la corrélation entre spins sous la forme :

$$\langle s_i^-(0) s_j^+(t) + s_i^+(0) s_j^-(t) \rangle \sim e^{-iq(x_i - x_j)} \sum_{r=1;2} e^{i\omega_r t} (f(\omega_r) + 1) + e^{iq(x_i - x_j)} \sum_{r=1;2} e^{-i\omega_r t} f(\omega_r) \quad (II.25)$$

si les sites i et j appartiennent au même sous-réseau, alors qu'un déphasage de π apparaît si les spins i et j appartiennent à deux sous-réseaux opposés. L'équation (II.25) représente deux mouvements de précession autour de l'axe de quantification z se propageant avec un vecteur d'onde q et de fréquences ω_1 et ω_2 . Ces deux modes sont donc très semblables aux ondes de spin classiques.

La fonction réponse $S(k, \omega)$ peut se mettre sous la forme :

$$S(k, \omega) = \sum_{q, \tau} \delta(k + q + \tau) \sum_{r=1;2} F_r(q) \left\{ f(\omega_r) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\} \delta(\omega \mp \omega_r) \quad (\text{II.26})$$

τ est un vecteur du réseau réciproque magnétique.

Les coefficients $F_r(q)$, qui mesurent l'intensité de chaque excitation, sont les résidus de la susceptibilité transverse dynamique aux pôles ω_1 et ω_2 ; on obtient :

$$F_r(q) = (-1) \frac{Aq \omega_r^2 + Bq}{2\omega_r (\omega_1^2 - \omega_2^2)} \quad (\text{II.27})$$

$$Aq = DZ + \{J(o) - \eta J(q) - J'(o) + \eta J'(q) \cos \tau \rho\} \langle s^z \rangle^2$$

$$Bq = (DZ - \omega_o \langle s^z \rangle) \{ \omega_o^2 - D^2 + \eta (DZ - \omega_o \langle s^z \rangle) (J(q) - J'(q) \cos \tau \cdot o) \}$$

ρ est le vecteur de propagation de la structure antiferromagnétique et $Z = 3 \langle (s^z)^2 \rangle - 2$.

On peut étudier l'évolution en fonction de la température de chacune de ces deux excitations. A très basse température, $\langle s^z \rangle \approx Z \approx 1$, il n'existe qu'un seul mode, E_m , l'intensité du second étant rigoureusement nulle. L'énergie de E_m se déduit de :

$$\omega_1^2 \approx \{D + J(o) - \eta J(q) - J'(o)\}^2 - \eta^2 J'^2(q) \quad (\text{II.28})$$

E_m correspond donc aux ondes de spin en présence d'un champ d'anisotropie $g\mu_B H_A = D(2s - 1)$; ceci est le résultat de l'approximation des ondes de spin en utilisant la transformation de Dyson (Duda 1973).

Le deuxième mode, E_s , est alors sans dispersion ; il correspond à la transition localisée entre les états $s^z = 0$ et $s^z = 1$ du sous-réseau + (figure II.3), il est situé à $\omega_2 = J(o) - J'(o) - D$.

A plus haute température, E_m et E_s coexistent ; de plus pour certaines valeurs relatives des paramètres d'échange et d'anisotropie ils interagissent et se repoussent (figure II.4). L'intensité du second mode, E_s , ne devient importante qu'au voisinage du point de croisement ; elle reste faible dans le reste de la zone de Brillouin. Il se produit donc un mélange du caractère onde de spin localisé des excitations à $T = 0$ K ; ce mécanisme s'accroît lorsque la température

augmente, la nature physique des excitations étant mal définie au voisinage de la température d'ordre.

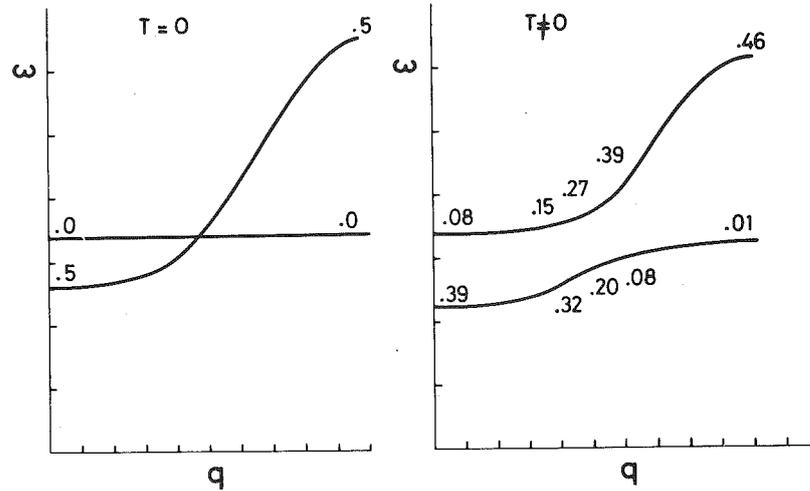


Figure II.4 : Evolution thermique des excitations. On a reporté les valeurs des coefficients $F_r(q)$.

Pour une température T_c , les niveaux à un ion $s^z = 0$ et $s^z = -1$ du sous-réseau + (figure II.3) se croisent ; on montre que pour $T = T_c$, une énergie, ω_2 , et le résidu associé $F_2(q)$ deviennent identiquement nuls ; il ne se produit donc pas d'anomalie des propriétés thermodynamiques du système. Pour des températures supérieures ou égales à la température d'ordre, $\langle s^z \rangle = 0$, les deux excitations subsistent à cause de l'anisotropie :

$$\omega_{1;2}^2 = D\{D - \eta Z(J(q) \mp J'(q))\}$$

$$F_{1;2}(q) = \frac{\pm DZ(\cos \tau\rho \mp 1)}{4 \omega_{1;2}} \quad (II.29)$$

Il y a en fait doublement de la zone de Brillouin ; selon que l'on utilise un schéma de zone paramagnétique ou antiferromagnétique, on observe une ou deux excitations de même intensité.

On peut noter que pour des systèmes isotropes, $D = 0$ et $\eta = 1$, nos résultats se ramènent à ceux des composés antiferromagnétiques classiques (Marshall 1971). De plus il faut rappeler que le formalisme utilisé ne fait pas intervenir de phénomènes à plusieurs magnons ; il n'y a donc pas d'atténuation des excitations par ces interactions ; les excitations sont simplement renormalisées par $\langle s^z \rangle$ et Z .

II.3.3 - Fonctions de corrélation et probabilités d'occupation

A partir des équations (II.22), on obtient une expression unique des fonctions de Green ; les fonctions de corrélation se déduisent à l'aide de la relation spectrale (II.9). On arrive finalement à :

$$\langle L_{21}^1(-q) L_{12}^1(q) \rangle + \langle L_{21}^1(-q) L_{23}^1(q) \rangle = \quad (II.31a)$$

$$P_{12} \left\{ -\frac{1}{2} + (\omega_0 + D - \eta J(q) P_{13}) \beta(q) - (\omega_0 - D) (\omega_0^2 - D^2 - \eta J(q) A^-) \alpha(q) \right\}$$

$$\langle L_{21}^1(-q) L_{12}^2(q) \rangle + \langle L_{21}^1(-q) L_{23}^2(q) \rangle = \quad (II.31b)$$

$$- \eta J'(q) P_{12} \{ P_{13} \beta(q) - (\omega_0 - D) A^- \alpha(q) \}$$

$$\langle L_{32}^1(-q) L_{23}^1(q) \rangle + \langle L_{32}^1(-q) L_{12}^1(q) \rangle = \quad (II.31c)$$

$$P_{23} \left\{ -\frac{1}{2} + (\omega_0 - D - \eta J(q) P_{13}) \beta(q) - (\omega_0 + D) (\omega_0^2 - D^2 - \eta J(q) A^-) \alpha(q) \right\}$$

$$\langle L_{32}^1(-q) L_{23}^2(q) \rangle + \langle L_{32}^1(-q) L_{12}^2(q) \rangle = \quad (II.31c)$$

$$- \eta J'(q) P_{23} \{ P_{13} \beta(q) - (\omega_0 + D) A^- \alpha(q) \}$$

$$\text{avec } \alpha(q) = \frac{1}{2(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left\{ \frac{\coth \beta \frac{\omega}{2}}{\omega_1} - \frac{\coth \beta \frac{\omega}{2}}{\omega_2} \right\}$$

$$\beta(q) = \frac{1}{2(\omega_1^2 - \omega_2^2)} \left\{ \omega_1 \coth \beta \frac{\omega_1}{2} - \omega_2 \coth \beta \frac{\omega_2}{2} \right\} \quad (II.32)$$

De plus, l'équation (II.23) nous conduit à :

$$\langle L_{31}^1(-q) L_{13}^1(q) \rangle = P_{13} \frac{1}{e^{2\beta\omega_o} - 1} \quad (\text{II.33})$$

On inverse alors les transformées de Fourier (II.21) ; en remplaçant les $L_{\alpha\beta}^i$ par les opérateurs de spin avec (II.18), on obtient la fonction de corrélation (II.26). Si on pose $i = j$ dans (II.21) et $t = t'$ dans (II.9), on peut écrire les probabilités d'occupation :

$$P_2 = P_{12} \frac{2}{N} \sum_q \left\{ -\frac{1}{2} + (\omega_o + D - \eta J(q) P_{13}) \beta(q) - (\omega_o - D) (\omega_o^2 - D^2 - \eta J(q) A^-) \alpha(q) \right\} \quad (\text{II.34a})$$

$$P_3 = P_{23} \frac{2}{N} \sum_q \left\{ -\frac{1}{2} + (\omega_o - D - \eta J(q) P_{13}) \beta(q) - (\omega_o - D) (\omega_o^2 - D^2 - \eta J(q) A^-) \alpha(q) \right\} \quad (\text{II.34b})$$

$$P_3 = P_{13} \frac{1}{e^{2\beta\omega_o} - 1} \quad (\text{II.35})$$

A ces relations s'ajoute la condition de normalisation :

$$P_1 + P_2 + P_3 = 1 \quad (\text{II.36})$$

On dispose donc de quatre relations indépendantes pour la détermination de trois quantités P_{α_1} . Dans le cas où l'anisotropie est forte devant les termes d'échange, on est ramené à un système proche du modèle d'Ising ; le mode $E_{2m} = 2\omega_o$ qui correspond à la transition entre les états $s^z = +1$ et $s^z = -1$, est alors prépondérant ; il est donc légitime d'utiliser la relation (II.35) qui, seule fait intervenir ce mode. Par contre, pour de faibles valeurs de l'anisotropie, il convient de ne faire intervenir que les excitations à un magnon contenues dans les relations (II.34) (Murao 1968). Le comportement du système est alors défini par les relations (II.34) et (II.36) ; nous nous limiterons à ce cas qui correspond à FeCl_2 et FeBr_2 .

- ERRATA -

PAGE	LIGNE	
I.7	17	ensemble sous pression
I.9	11	7075-T6 $\bar{\sigma}$ vaut
I.10	9	alliages d'aluminium
I.12	5	mesures d'aimantation
I.15	2	augmentée
II.5	10	rapport $a = \frac{\delta}{\lambda}$
II.9	8	base $ \gamma\rangle$
II.10	16	on ne calcule que les fonctions
	4	deux modes
		de spin-localisé

II.21	24	X autres
II.22	11	on obtient
II.23	11	X //
II.24	0	
II.24	2	
II.25	4	
II.25	30	
II.27	15	
II.27	16	
II.29	11	
II.30	6	
II.31	3	
II.34	12	

Fig. II.8 susceptibilité parallèle
dont nous venons
Wilkinson (1959)
sont représentés
donnent
représentés
supérieur
métamagnétique
probable
faibles

L'aimantation d'un sous-réseau σ et le moment quadrupolaire $Z = 3\langle (s^z)^2 \rangle - 2$ s'expriment en fonction des probabilités :

$$\sigma = P_1 - P_3 \quad Z = 1 - 3P_2 \quad (\text{II.37})$$

On arrive alors à :

$$\sigma = \frac{4\phi}{1+3\phi^2+\psi(2-3\psi)} \quad Z = \frac{1-\psi}{\phi} \sigma \quad (\text{II.38})$$

avec :

$$\phi = \frac{2}{N} \sum_q 2\{(\omega_o - \eta J(q)\sigma)\beta(q) + \omega_o [D^2 - \omega_o^2 + \eta J(q)(\omega_o\sigma - DZ)]\alpha(q)\} \quad (\text{II.39})$$

$$\psi = \frac{2}{N} \sum_q 2D \{ \beta(q) - [D^2 - \omega_o^2 + \eta J(q)(\omega_o\sigma - DZ)]\alpha(q) \}$$

En faisant $D = 0$ et $\eta = 1$ dans le système d'équations précédent, on a :

$$\sigma = \frac{4\phi_o}{1+3\phi_o^2} \quad Z = \frac{4}{1+3\phi_o^2} \quad (\text{II.40})$$

avec :

$$\phi_o = \frac{2}{N} \sum_q \frac{J(o) - J(q) - J'(o)}{\omega(q)} \coth\left(\beta \frac{\omega(q)}{2} \sigma\right)$$

$$\text{et} \quad \omega^2(q) = \{J(o) - J(q) - J'(o)\}^2 - J'^2(q)$$

C'est le résultat classique de l'approximation des phases aléatoires donné par H.B. Callen (Callen 1963) et M.E. Lines (Lines 1964).

La résolution du système (II.38) nécessite l'emploi de méthodes d'analyse numérique. On a représenté, figure II.5, la variation thermique de σ pour un antiferromagnétique de structure cubique simple, en négligeant l'échange J à l'intérieur des sous-réseaux.

A basse température, $T \ll J(o) - J'(o)$, on montre (Vettier 1974) que l'on retrouve les résultats de l'approximation des ondes de spin (Keffer 1966) ;

$$\sigma = 1 - \frac{2}{N} \sum_q -1 + \frac{D + J(o) - J'(o)}{\omega} \coth\beta \frac{\omega}{2}$$

$$\omega^2 = \{D + J(o) - J(q) - J'(o)\}^2 - \eta^2 J'^2(q) \quad (\text{II.41})$$

Le terme d'anisotropie à un ion étant équivalent au champ d'anisotropie $g\mu H_A = (2s-1)D$. A plus haute température il se produit un croisement des niveaux $s^Z = 0$ et $s^Z = -1$ (figure II.3) ; pour cette température T_t , les équations (II.38) divergent car une énergie s'annule (voir paragraphe II.3.2) ; on montre cependant qu'elles admettent la solution :

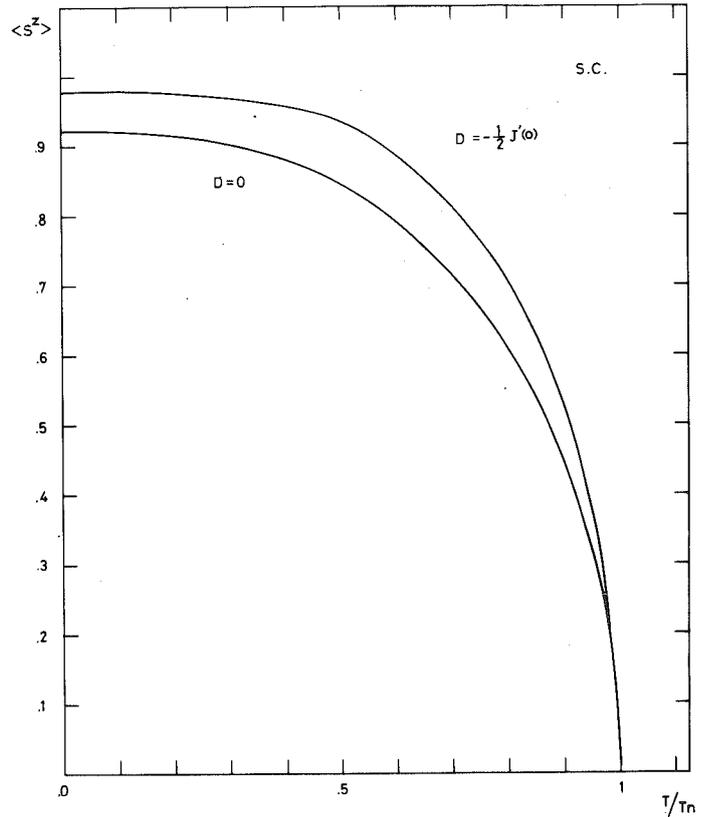
$$\sigma = Z = D / \{J(o) - J'(o)\}.$$


Figure II.5 : Variation thermique de $\sigma = \langle s^Z \rangle$ pour un composé antiferromagnétique cubique simple ($J = 0$).

II.3.4 - Température d'ordre

La température d'ordre, T_n , est définie en faisant tendre σ vers zéro. Posant $\phi = \sigma \cdot \theta$ dans (II.39), on est ramené à résoudre un système de deux équations pour la détermination de T_n et la valeur Z_n de Z pour $T = T_n$:

$$\begin{aligned} \psi_n &= 1 - Z_n \cdot \theta \\ \psi_n &= \frac{1}{3} \left(\frac{4}{Z_n} - 1 \right) \end{aligned} \tag{II.42a}$$

$$\text{avec } \psi_n = \frac{2}{N} \sum_q \frac{D}{2} \left\{ \frac{\coth \beta_n \frac{\omega_1}{2}}{\omega_1} + \frac{\coth \beta_n \frac{\omega_2}{2}}{\omega_2} \right\} \tag{II.42b}$$

$$\theta = \frac{2}{N} \sum_q 2 \left\{ \left[J(o) - \eta J(q) - J'(o) \right] \beta(q) + D \left[D - \eta Z_n J(q) \right] \left[J(o) - J'(o) \right] \alpha(q) \right\}$$

$$\omega_{1;2}^2 = D\{D - \eta Z_n J(q)\} \pm \eta Z_n DJ'(q)$$

$\alpha(q)$ et $\beta(q)$ étant donnés par (II.32).

Pour $D = 0$ et $\eta = 1$ on retrouve la valeur de T_n pour un système isotrope (Lines 1964) :

$$\frac{2}{3kT_n} = \frac{2}{N} \sum_q \frac{J(0) - J(q) - J'(0)}{|J(0) - J(q) - J'(0)|^2 - J'^2(q)} \quad \text{et } Z_n = 0$$

Pour de très faibles valeurs de l'anisotropie, on obtient une variation de T_n en $D^{1/2}$. Pour des valeurs quelconques de l'anisotropie, on doit résoudre numériquement le système (II.42). On a reporté (figure II.6) quelques résultats obtenus.

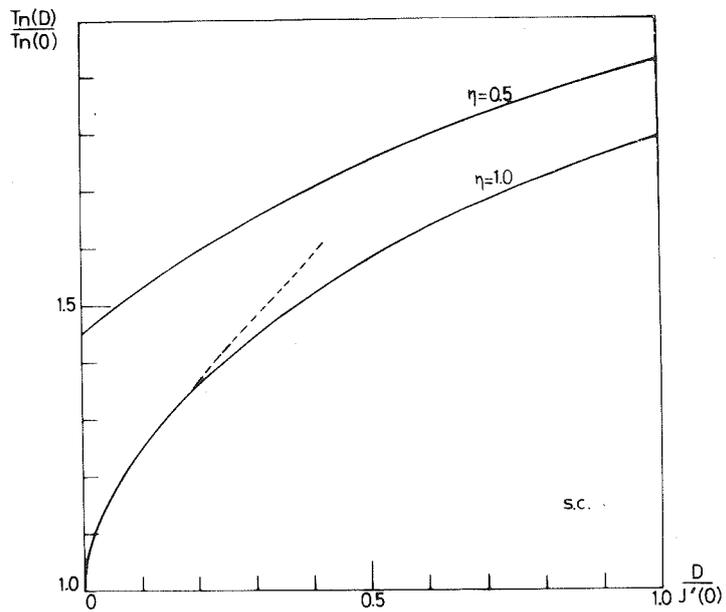


Figure II.6 : Valeurs calculées de $T_n(D)/T_n(D=0)$ en fonction de $D/J'(0)$ pour un antiferromagnétique cubique simple. On a négligé l'échange J . La courbe en pointillé représente les résultats de M.E. Lines (Lines 1967).

II.3.5 - Susceptibilités magnétiques

La susceptibilité transverse dynamique est donnée par la relation (Tyablikov 1967) :

$$\chi_{\perp}(q, \omega) = -N g_x^2 \mu_B^2 \frac{\pi}{2} \sum_{\lambda, \mu} \langle\langle s_{\lambda}^+ | s_{\mu}^- \rangle\rangle_{\omega} \quad (\text{II.44})$$

On exprime $\langle\langle s_{\lambda}^+ | s_{\mu}^- \rangle\rangle_{\omega}$ à l'aide des fonctions $G_{\alpha\alpha'; \beta\beta'}^{\lambda; \mu}(q, \omega)$ déterminées précédemment ; on obtient finalement pour la susceptibilité statique perpendiculaire (Vettier 1974) :

$$\chi_{\perp}(T) = \frac{\omega_0 \sigma - DZ}{\omega_0^2 - D^2 - \eta(\omega_0 \sigma - DZ)(J(o) + J'(o))} Ng_x^2 \mu_B^2 \quad (\text{II.45})$$

σ et Z sont donnés par les relations (II.38) et (II.39).

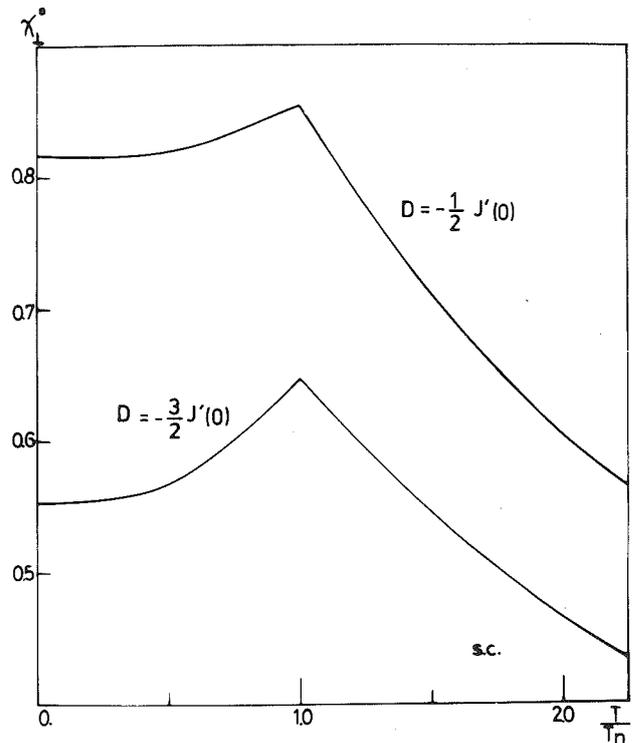
A cause de l'anisotropie à un ion D, la susceptibilité perpendiculaire dans cette approximation RPA dépend de la température dans la phase ordonnée, contrairement au résultat classique pour les systèmes isotropes :

$$\chi_{\perp}(T) = \frac{Ng_x^2 \mu_B^2}{2J'(o)} \quad (\text{II.46})$$

On a représenté sur la figure II.7 la variation thermique de χ_{\perp} pour un antiferromagnétique cubique simple.

Figure II.7 : Variation thermique de la susceptibilité

$\chi_{\perp}^o = \chi_{\perp} \frac{-2J'(o)}{Ng_x^2 \mu_B^2}$ pour un antiferromagnétique cubique simple. L'échange à l'intérieur des sous-réseaux a été négligé.



Dans la phase ordonnée, la susceptibilité augmente avec la température. À $T = 0$ K, en négligeant la contraction de spin on obtient :

$$\chi_{\perp}(o) = \frac{Ng_x^2 \mu_B^2}{D + (1-\eta)J(o) - (1+\eta)J'(o)} \quad (\text{II.47})$$

pour $T = T_n$,

$$\chi_{\perp}(T_n) = \frac{Z_n Ng_x^2 \mu_B^2}{D - Z_n (J(o) + J'(o))} \quad (\text{II.48})$$

Pour de faibles valeurs de l'anisotropie, l'écart entre l'inverse de la susceptibilité à $T = 0$ K et $T = T_n$ est proportionnel à D :

$$\chi_{\perp}^{-1}(0) - \chi_{\perp}^{-1}(T_n) = \frac{1}{4} \frac{D}{Ng_x^2 \mu_B^2} \quad (\text{II.49})$$

Ce résultat est en accord avec celui du champ moléculaire (Fert 1973) :

$$\chi_{\perp}^{-1}(0) - \chi_{\perp}^{-1}(T_n) \approx \frac{D}{3.2Ng_x^2 \mu_B^2}$$

Dans la phase paramagnétique, pour des hautes températures on peut obtenir une valeur approchée de Z :

$$\frac{1}{Z} \approx \frac{3}{2} \frac{kT}{D} + \frac{1}{4} + 0 \left(\frac{D}{kT} \right) \quad (\text{II.50})$$

On en déduit ainsi une loi de Curie-Weiss pour

$$\frac{Ng_x^2 \mu_B^2}{\chi_{\perp}} = \frac{3}{2} \left[kT + \frac{D}{6} - \frac{2}{3} n(J(0) - J'(0)) \right] \quad (\text{II.51})$$

La constante de Curie vaut $2/3$ ($s = 1$) et la température de Curie paramagnétique transverse :

$$\theta_{\perp} = - \frac{D}{6} + \frac{2}{3} n(J(0) - J'(0)) \quad (\text{II.52})$$

La susceptibilité longitudinale peut se calculer à l'aide des fonctions de corrélations longitudinales, mais le formalisme utilisé ne permet pas de calculer ces fonctions. Pour avoir accès à ces corrélations, il faut introduire un champ oscillant le long de la direction de quantification. Ceci donne lieu à des calculs très longs et complexes dans le cas des composés antiferromagnétiques (Lee 1967). Nous avons déterminé la susceptibilité statique en supposant un faible champ statique appliqué le long de l'axe z (Vettier 1975b). Les calculs ne sont analytiquement possibles que si on découple les deux sous réseaux magnétique en négligeant les termes $nJ'(q)$ devant les autres termes d'échange. Les deux sous-réseaux sont alors couplés par un champ d'échange antiferromagnétique. Cette approximation est valable dans le cas de FeCl_2 et de FeBr_2 .

En présence d'un champ magnétique appliqué le long de l'axe z, l'aimantation et le moment quadrupolaire des sous-réseaux deviennent inéquivalents. pour de faibles valeurs du champ on a :

$$\begin{aligned} \text{sous-réseau +} \quad & \sigma \rightarrow \sigma + \delta\sigma & Z \rightarrow Z + \delta Z \\ \text{sous-réseau -} \quad & -\sigma \rightarrow -\sigma + \delta\sigma & Z \rightarrow Z - \delta Z \end{aligned} \quad (\text{II.53})$$

H, $\delta\sigma$ et δZ sont liés par les relations :

$$\delta\sigma = \frac{\chi_{//}}{N g_z \mu_B} H \quad \text{et} \quad \delta Z = z \delta\sigma \quad (\text{II.54})$$

Dans les équations (II.38) on développe ϕ et ψ au premier ordre en $\delta\sigma$:

$$\begin{aligned} \phi &= \phi_0 + \phi_1 \delta\sigma \\ \psi &= \psi_0 + \psi_1 \delta\sigma \end{aligned}$$

On obtient alors un système d'équations implicites pour déterminer $\chi_{//}$ et z :

$$1 = \frac{\phi_1}{\phi_0} \sigma - 2\sigma \frac{3\phi_0 \phi_1 + (1+3\psi_0)\psi_1}{1 + 3\phi_0^2 + \psi_0(2 - 3\psi_0)} \quad (\text{II.55})$$

$$1 = z + \sigma \left(\frac{\phi_1}{\phi_0} + \frac{\psi_1}{1-\psi_0} \right)$$

avec :

$$\phi_1 = \frac{2}{N} \sum_q \{F_q(\omega^+) + F_q(\omega^-)\} \quad (\text{II.56a})$$

$$F_q(\omega^\pm) = \left\{ 1 \mp \eta \frac{J(q)}{\beta_q} \right\} \frac{a^\pm}{kT} f' \left(\frac{\omega^\pm}{kT} \right)$$

$$\mp 2\eta \frac{J(q)}{\beta_q} \left\{ 1 - \eta \frac{J(q)}{\beta_q^2} \sigma (\eta J(q)\sigma - 2zD) \right\} \left\{ 1 + 2f \left(\frac{\omega^\pm}{kT} \right) \right\}$$

$$\psi_1 = \frac{2}{N} \sum_q \{G_q(\omega^+) + G_q(\omega^-)\} \quad (\text{II.56b})$$

$$G_q(\omega^\pm) = \pm \frac{D}{\beta_q} \left\{ \frac{2a^\pm q}{kT} f' \left(\frac{\omega^\pm}{kT} \right) - \frac{\eta J(q)}{\beta_q^2} (\eta J(q)\sigma - 2zD) \left\{ 1 + 2f \left(\frac{\omega^\pm}{kT} \right) \right\} \right\}$$

Nous avons posé $f(x) = \frac{1}{e^x - 1}$

$$\beta_q = \left[4D(D - nZ J(q) + n^2 J^2(q) \sigma^2) \right]^{1/2} \quad (\text{II.56c})$$

$$a_q^\pm = J(0) + J'(0) + \frac{Ng_z^2 \mu_B^2}{\chi_{//}} - \frac{1}{2} nJ(q) \pm \frac{nJ(q)}{2\beta_q} (nJ(q)\sigma - 2zD)$$

Pour de très basses températures, toujours en négligeant les contractions de spin, on obtient une expression analytique de $\chi_{//}$ et de z

$$z = 3 \quad \chi_{//} (T \rightarrow 0) = \frac{Ng_z^2 \mu_B^2}{kT} \frac{2}{N} \sum_q \frac{1}{\text{sh}^2\left(\frac{\omega_q}{2kT}\right)} \quad (\text{II.57})$$

avec $\omega_q = D + J(0) - J'(0) - nJ(q)$

C'est le résultat donné par l'approximation des ondes de spin (Ziman 1952), l'anisotropie à un ion se comportant comme un champ d'anisotropie.

Pour $T = T_n$, $\chi_{//} (T_n) = \frac{Ng_z^2 \mu_B^2}{-2J'(0)}$ et $z = 0$

A haute température les équations (II.55) donnent pour :

$$\frac{Ng_z^2 \mu_B^2}{\chi_{//}} = \frac{3}{2} \left\{ kT - \frac{D}{3} - \frac{2}{3} (J(0) + J'(0)) \right\} \quad (\text{II.58})$$

On retrouve ainsi le résultat du champ moléculaire (Carrara 1968) : la susceptibilité parallèle obéit à une loi de Curie-Weiss avec :

$$\Theta_{//} = \frac{D}{3} + \frac{2}{3} (J(0) + J'(0)) \quad (\text{II.59})$$

L'anisotropie des températures de Curie paramagnétiques est de :

$$\frac{2}{3} (1 - n)(J(0) + J'(0)) + \frac{D}{2}$$

Dans le cas général la détermination de $\chi_{//}$ se fait par calculs numériques. On a reporté quelques résultats figure II.8.

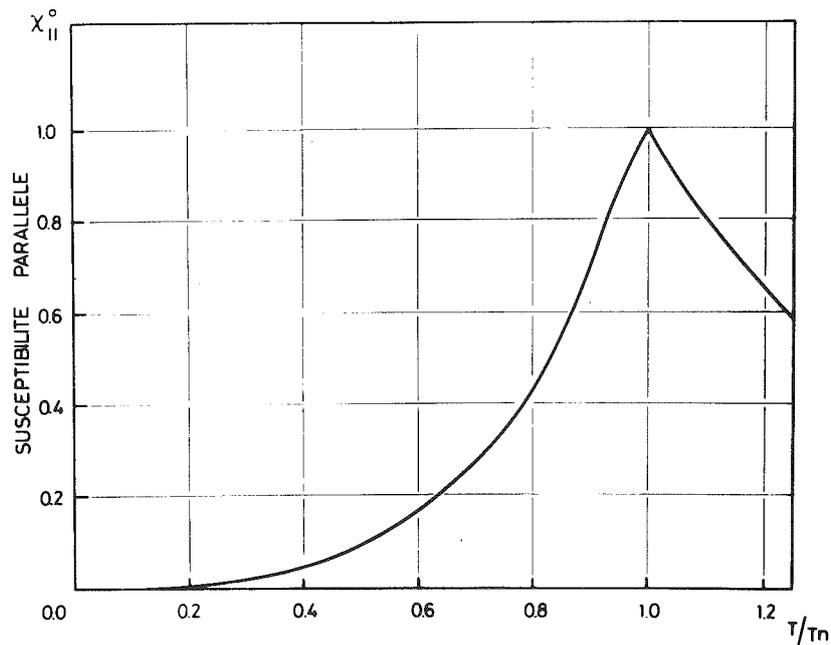


Figure II.8 : Susceptibilité perpendiculaire $\chi_{||}^0 = \chi_{||} \frac{-2J'(0)}{Ng_z \mu_B}$

II.4 - PROPRIETES MAGNETIQUES DE $FeCl_2$ ET $FeBr_2$ EN CHAMP NUL

A l'aide du modèle statistique que nous venons d'exposer quelques éléments, nous allons analyser les comportements magnétiques de $FeCl_2$ et $FeBr_2$. La comparaison entre les résultats expérimentaux et certaines prédictions du modèle pourra nous indiquer quels sont les avantages mais aussi les limites de celui-ci.

Nous allons décrire les études expérimentales réalisées à la pression normale ($P = 1$ bar) en champ magnétique nul ou faible. Nous décrivons tout d'abord les expériences de diffusion inélastique de neutrons effectuées à l'Institut Laue-Langevin, dans le but d'étudier les excitations magnétiques de $FeCl_2$ et $FeBr_2$ (Vettier 1975a, Yelon 1975).

II.4.1 - Propriétés magnétiques à basse température

Nous avons déjà décrit les structures cristallographiques de FeCl_2 et FeBr_2 ; les structures magnétiques, représentées sur les figures II.9, ont été déterminées par M.W. Wilkinson (1959). Dans les deux composés, les plans hexagonaux d'ions fer sont ferromagnétiques, les moments magnétiques étant alignés le long de la direction $(0, 0, \ell)$; l'arrangement des plans successifs est antiferromagnétique. Ces résultats sont en accord avec nos propres expériences mais nous n'avons pas essayé de confirmer avec précision la direction des moments magnétiques.

Pour FeCl_2 , nous utilisons une maille hexagonale, représentée figure II.9, plutôt que la maille primitive rhomboédrique ; ceci permet de fournir une indexation commune à FeCl_2 et FeBr_2 . L'ordre antiferromagnétique, à basse température conduit au doublement de la maille le long de la direction $(0, 0, \ell)$. Tous les points du réseau réciproque seront définis dans cette maille hexagonale doublée. Les plans $(h, 0, \ell)$ du réseau réciproque seront représentés figure II.10, pour ces deux structures, ainsi que les sections de zones de Brillouin par ces plans.

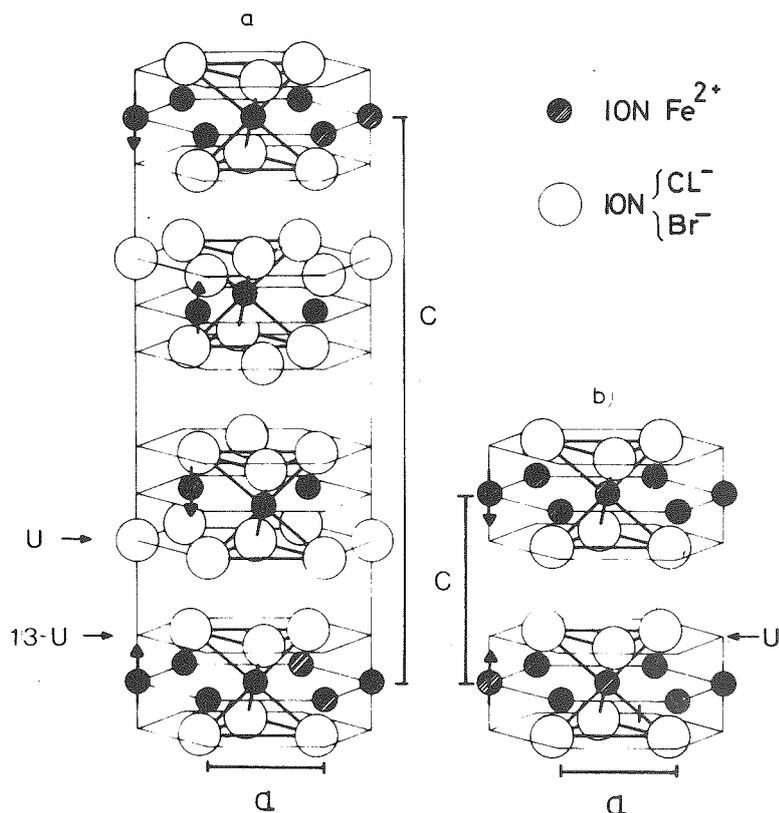


Figure II.9 : Structure magnétique de FeCl_2 (a) et de FeBr_2 (b). La maille magnétique est doublée le long de l'axe c.

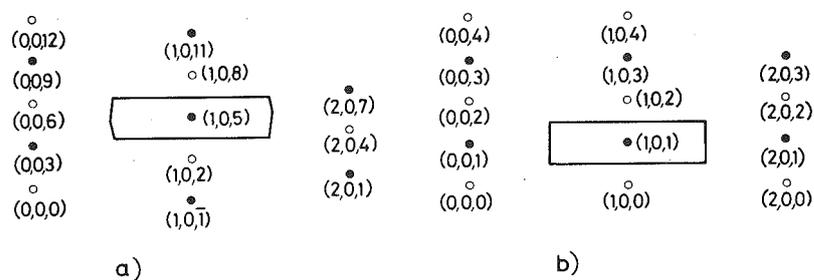


Figure II.10 : Schéma des plans $(h, 0, l)$ pour FeCl_2 (a) et FeBr_2 (a). Les points du réseau réciproque sont indexés à partir des mailles hexagonales doubles. Les cercles représentent les points communs aux réseaux réciproques magnétique et nucléaire.

Toutes les mesures ont été effectuées dans le plan $(h, 0, l)$. Les valeurs des paramètres de maille de FeBr_2 à basse température ont été déduites de celles obtenues par M.K. Wilkinson à température ambiante (Wilkinson 1959) compte-tenu de la contraction thermique observée dans FeCl_2 (Birgeneau 1972, Nasser 1973). Les valeurs des paramètres de maille à $T = 5 \text{ K}$ pour les deux composés sont données dans le tableau II.2.

	FeBr_2	FeCl_2
a	3,750 Å	3.583 Å
c	12,38 Å	34,89 Å

Tableau II.2 : Valeurs des paramètres de maille à basse température.

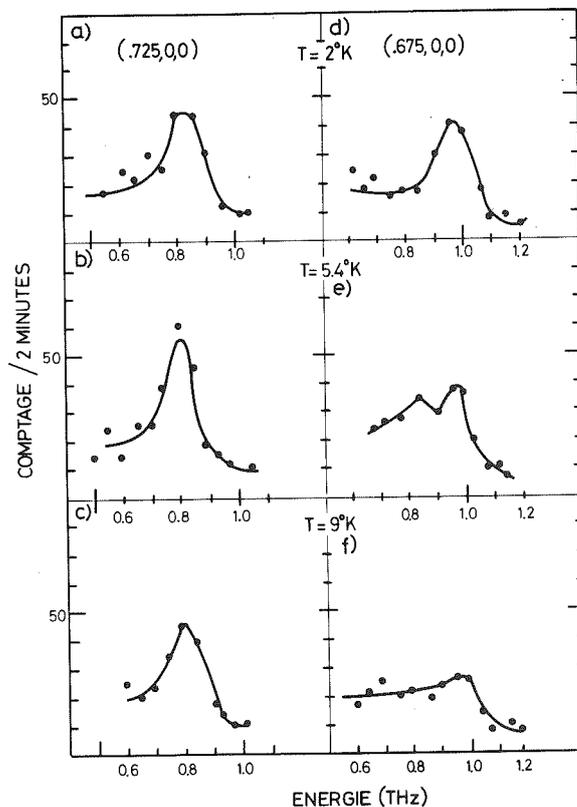
Les expériences concernant FeBr_2 ont été effectuées sur le spectromètre à trois axes IN3 ; on a utilisé un monochromateur en cuivre (1, 1, 1) et un analyseur plan en graphite (0, 0, 2) ; toutes les mesures ont été réalisées avec des neutrons incidents de vecteur

d'onde $k_1 = 2,56 \text{ \AA}$ constant. L'étude de FeCl_2 a été menée sur le spectromètre IN2 ; du graphite pyrolytique (0, 0, 2) a été utilisé à la fois pour les deux monochromateurs et l'analyseur, le vecteur d'onde incident étant de $2,662 \text{ \AA}$.

Les échantillons utilisés ont été taillés dans des cristaux élaborés par S. Legrand à Saclay. Ils se présentent sous la forme de parallépipèdes rectangles de dimensions $4,0 \times 0,8 \times 0,2 \text{ cm}^3$ et $2,3 \times 0,7 \times 0,4 \text{ cm}^3$ respectivement pour FeBr_2 et FeCl_2 , la plus grande face étant perpendiculaire à la direction (0, 0, ℓ). La mosaïque est de l'ordre de 2° pour FeBr_2 et de 1° pour FeCl_2 ; les points de mesure ont été choisis dans le réseau réciproque afin de minimiser l'élargissement en q qui en résulte et aussi pour obtenir une meilleure focalisation. Des mesures effectuées à des points équivalents dans le réseau réciproque donne des valeurs concordantes pour les transferts d'énergie de neutrons.

Des pics de diffusion observés dans FeBr_2 sont représenté figure II.11a,b,c. Ces mesures ont été effectuées au point (0.725, 0, 3) correspondant à un vecteur d'onde réduit $q = (0.275, 0, 0)$.

Figure II.11 : Diffusion des neutrons par les excitations magnétiques dans FeBr_2 au point (0.725, 0, 3) à 2 K, 5,4 K et 9 K (a, b, c) et au point (0.675, 0, 3) aux mêmes températures. Toutes les intensités sont normalisées pour le même temps de comptage ; les temps de comptage réels sont de 8 mn (c,e,f), 4 mn (d), 2 mn (a,b).



A $T = 2$ K, on observe un seul pic de diffusion bien défini correspondant à la création d'une onde de spin. Il en est de même à $T = 5,4$ K et $T = 9$ K sauf au proche voisinage du point $q(0.325, 0, 0)$; dans cette région de la zone de Brillouin, les pics de diffusion s'élargissent et se dédoublent à ces températures (figure II.11 d,e,f). Nous reviendrons sur ce point au paragraphe II.4.2.

Les courbes de dispersion des excitations magnétiques à très basse température, le long des directions $(h, 0, 0)$ et $(0, 0, \ell)$ sont représentées figure II.12.

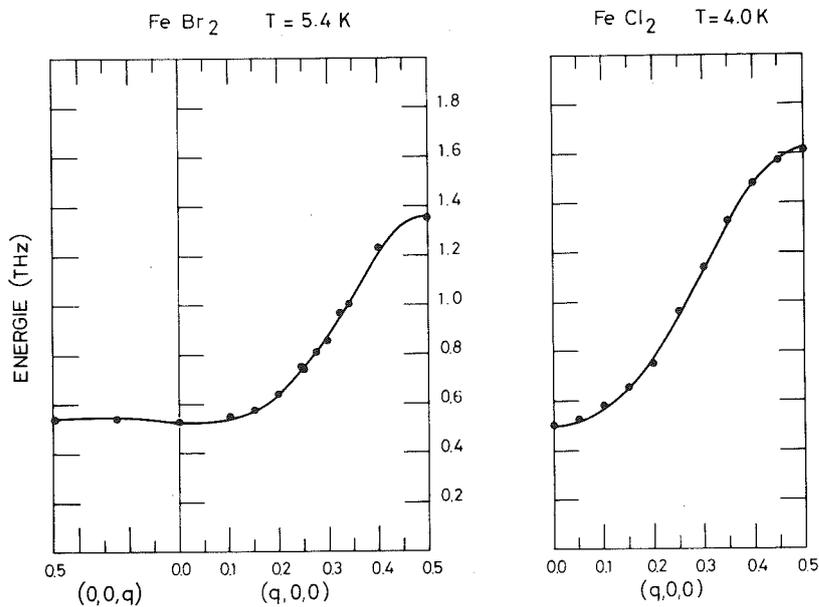


Figure II.12 : Courbe de dispersion des magnons dans FeBr_2 et FeCl_2 à basse température. Les courbes en traits pleins représentent le meilleur ajustement de la relation (II.61). Dans FeCl_2 , les énergies des magnons sont indépendantes de ℓ .

Le saut d'énergie au centre de zone est de $0,50 \pm 0,01$ THz ($24,0 \pm 5$ K) pour FeCl_2 et de $0,53 \pm 0,01$ THz ($25,4 \pm 5$ K) pour FeBr_2 . Nos résultats concernant FeCl_2 sont en bon accord avec les mesures de résonance antiferromagnétique (Johnson 1973, Jacobs 1965) et avec la première détermination de la dispersion des ondes de spin dans FeCl_2 par R.J. Birgeneau (Birgeneau 1972).

On observe dans le cas de FeBr_2 une dispersion très faible le long de la direction $(0, 0, \ell)$. Dans le cas de FeCl_2 , l'énergie des excitations est indépendante de ℓ (Birgeneau 1972). Ainsi dans les deux composés, les excitations magnétiques sont identiques à celles d'un composé bidimensionnel ferromagnétique ; l'échange à l'intérieur d'un plan d'ions fer ferromagnétique domine l'échange entre plans. Cela était déjà acquis pour FeCl_2 . Par contre ce résultat contredit les estimations faites pour les paramètres d'échange de FeBr_2 (Fert 1974, Kincaid 1974, Jacobs 1964) : en effet une analyse, dans l'approximation du champ moléculaire des propriétés magnétiques de FeBr_2 conduit à un couplage entre plans supérieurs au couplage à l'intérieur d'un plan. Nos mesures montrent que cette conclusion était erronée.

Les excitations magnétiques à l'intérieur d'un triplet $s = 1$ en présence d'une anisotropie à un ion $D(s^z)^2$ se réduisent, à basse température, aux ondes de spins. La relation de dispersion est donnée par :

$$\omega^2(q) = (D + J(0) - \eta J(q) - J'(0))^2 - \eta^2 J'^2(q) \quad (\text{II.61})$$

Dans le plan $(h, 0, \ell)$, nous pouvons écrire pour FeCl_2 et FeBr_2 :

$$J(h, 0, \ell) = 2(J_1 + J_2)(1 + 2 \cos 2\pi h) - 2J_2(1 - \cos 4\pi h) \quad (\text{II.62})$$

J_1 et J_2 représentent les interactions d'échange entre les premiers et seconds voisins dans le plan ferromagnétique. Pour décrire l'échange antiferromagnétique entre plans ferromagnétiques, nous nous limiterons aux interactions, J'_1 , entre premiers voisins seulement :

Pour FeCl_2

$$J'(h, 0, \ell) = 2J'_1 \left\{ \cos \frac{\pi \ell}{3} \left(\cos \frac{4\pi h}{3} + 2 \cos \frac{2\pi h}{3} \right) - \sin \frac{\pi \ell}{3} \left(\sin \frac{4\pi h}{3} - 2 \sin \frac{2\pi h}{3} \right) \right\} \quad (\text{II.63a})$$

Pour FeBr_2

$$J'(h, 0, \ell) = 2J'_1 \cos \pi \ell \quad (\text{II.63b})$$

Les équations II.61-63 sont ajustées aux courbes de dispersion expérimentales afin d'obtenir les valeurs des paramètres J_1 , J_2 et D . Le couplage J'_1 ne peut être obtenu à partir de ces expériences, la dispersion le long de la direction $(0, 0, \ell)$ étant trop faible ; on a obtenu sa valeur à partir des mesures de champ de transition métamagnétiques H_c (voir paragraphe III.2) à l'aide de la relation :

$$- J'(0) = g_z \mu_B H_c \quad \text{avec } g_z = 4,0 \pm 0,1 \quad (\text{II.64})$$

On a cependant conservé les équations sous la forme II.61 dans les ajustements afin de vérifier si la faible dispersion s est compatible avec les valeurs de J'_1 .

Le paramètre η a été fixé à $0,78 \pm 0,02$; les expériences de spectroscopie Mössbauer conduisent à $\eta = 0,75$ pour FeBr_2 et $\eta = 0,71$ pour FeCl_2 ; alors que les valeurs des paramètres de champ cristallin et de couplage spin-orbite proposés par R. Alben donnent $\eta = 0,71$ pour FeCl_2 . Notre valeur correspond en fait au meilleur ajustement de la susceptibilité perpendiculaire et de la résonance antiferromagnétique à $T = 0 \text{ K}$.

Les résultats des ajustements sont reproduits dans le tableau II.3 ; ces valeurs des paramètres nous serviront tout au long de notre étude de FeCl_2 et FeBr_2 à la pression normale.

	FeBr_2	FeCl_2
J_1 (K)	$9,3 \pm 0,5$	$10 \pm 0,3$ ($10,1 \pm 0,3$)
J_2 (K)	$- 3,1 \pm 0,3$	$-1,5 \pm 0,1$ ($-1,3 \pm 0,3$)
J'_1 (K)	$- 3,7 \pm 0,3$	$-0,45 \pm 0,06$
D (K)	$10,7 \pm 1,0$	$10,2 \pm 0,5$ ($5,2 \pm 1,0$)
	$(12,5)^a$	$(17,1)^a$

^a(Fujita 1969).

Tableau II.3 : Paramètres de l'hamiltonien de spin effectif (II.5) déterminés à partir des relations de dispersion des magnons à basse température. Les valeurs obtenues par R.J. Birgeneau pour FeCl_2 sont indiquées entre parenthèses.

Les valeurs du paramètre D sont comparées avec celles déduites des mesures d'effet Mössbauer ; bien que les résultats ne comportent pas d'indication d'incertitudes, il est probable que les deux évaluations soient compatibles aux incertitudes expérimentales près. Avec les valeurs de D obtenues et les valeurs de λ données, T. Fujita et K. Ono ont abouti à $\eta = 0,78$ pour FeBr_2 et $\eta = 0,79$ pour FeCl_2 , en bon accord avec notre estimation.

Ainsi les deux composés FeCl_2 et FeBr_2 sont très semblables quant aux valeurs des paramètres d'échange et d'anisotropie ; le paramètre D reste proche de 10 K ; si l'échange entre premiers voisins dans les plans reste du même ordre de grandeur, par contre, l'échange J_2 , antiferromagnétique, est plus fort dans FeBr_2 . L'augmentation de l'échange antiferromagnétique entre plans se traduit par une légère augmentation de l'énergie au centre de zone plutôt que par une augmentation de la dispersion le long de la direction (0, 0, 1).

II.4.2 - Propriétés magnétiques à $T > 0$ K

A - Excitations magnétiques

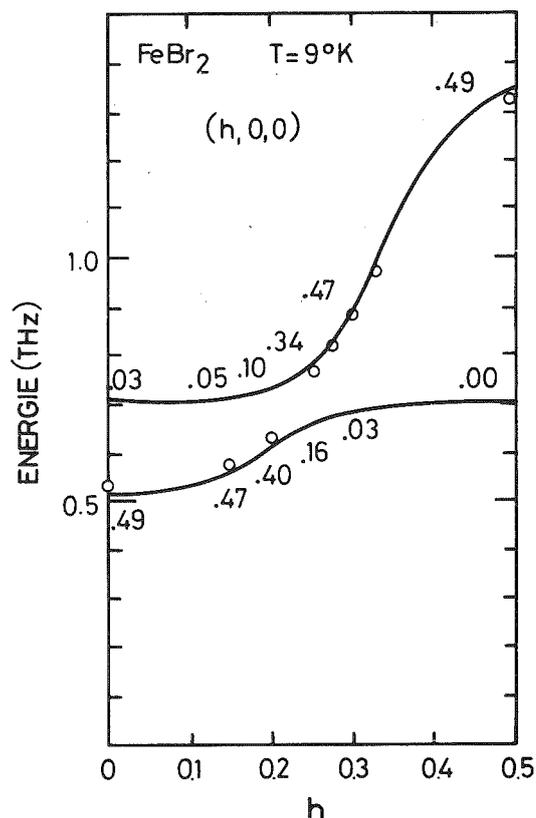
Nous avons étudié le comportement des excitations magnétiques dans FeBr_2 en fonction de la température. Nous avons indiqué (figure II.11) que les pics de diffusion s'élargissaient pour certaines positions du vecteur q ; pour $q = (0,325, 0, 0)$, l'intensité diffusée se déplace du pic de diffusion à 2 K situé à 0,97 THz (46,5 K) vers le second mode situé vers 0,75 THz (36,0 K) (figure II.11 d-f). Le pic de diffusion très voisin en $q = (0,275, 0, 0)$ ne suit pas une telle évolution (figure II.11a-c). Cet effet ne se produit que dans une portion très restreinte de la zone de Brillouin ; le long de la direction (h, 0, 0) il n'apparaît que dans un intervalle de $\pm 0,03 a^*$ autour de la position (0,325, 0, 0).

Cet élargissement des pics de diffusion peut être attribué à plusieurs types d'interactions, en particulier l'interaction magnon-phonon ou l'existence d'un second mode magnétique.

Les interactions magnétoélastiques sont importantes dans les composés comme FeCl_2 et FeBr_2 ; en effet les excitons magnétiques correspondant à des transitions entre les multiplets $J = 1$ et $J = 2$

(voir figure II.2) sont fortement couplés aux phonons optiques (Birgeneau 1972). De plus, une anomalie de la conductivité thermique observée au-dessous de la température d'ordre (Laurence 1971) a été attribuée à un couplage entre les magnons de basse énergie et les phonons acoustiques (Laurence 1973, Lovesey 1974). Nous avons observé les phonons acoustiques dans FeCl_2 à la température ambiante (Yelon 1974) ; à cette température ils ne sont pratiquement pas élargis ; ils ne doivent donc pas contribuer à un élargissement dépendant de la température pour les magnons. De plus un couplage magnon-phonon s'étendrait sur une plus grande partie de la zone de Brillouin.

Il semble donc que nous observons le second mode magnétique que nous avons précédemment introduit (II.3). A l'aide de notre modèle nous avons calculé les énergies et les intensités de neutrons diffusés par les deux modes magnétiques en utilisant les valeurs des paramètres d'échange et d'anisotropie déterminés dans FeBr_2 (figure II.13), à $T = 9 \text{ K}$.



Au point de croisement, $q = (0,25, 0, 0)$, le mode qui correspond aux ondes de spins à basse température, diffuse deux fois moins que la seconde excitation ; dans la zone de croisement l'intensité diffusée se répartit progressivement d'une excitation sur l'autre. Le schéma ainsi obtenu est en bon accord avec les résultats expérimentaux ; les écarts quant à la position exacte, en énergie et en q , qui dépend de façon sensible des valeurs des paramètres J et D , du point de croisement, ne nous semblent pas significatifs.

Figure II.13 : Intensités et énergies à 9 K calculées pour les deux modes magnétiques. Les cercles représentent les positions des pics observés.

L'identification de ce second mode pourrait être confirmée par une étude en Q de l'intensité diffusée par celui-ci, afin de vérifier si le facteur de forme est magnétique ou non, et aussi par des études sous champs magnétiques ; en effet l'application d'un champ magnétique lève la dégénérescence des excitations magnétiques et permet donc de distinguer les contributions magnétiques.

Nous avons mesuré la dispersion des excitations dans FeBr_2 à $T = 2 \text{ K}$ et $T = 9 \text{ K}$; en négligeant la présence du second mode parce qu'il ne se manifeste que dans une région très limitée de l'espace réciproque, nous avons ajusté les équations (II.61-63) aux courbes expérimentales ; les paramètres d'échange et d'anisotropie obtenus sont les mêmes qu'à $T = 5,4 \text{ K}$. Ainsi il n'y a renormalisation ni de l'échange ni de l'anisotropie dans FeBr_2 pour cette gamme de température ($T_n = 14,1 \text{ K}$). Dans FeCl_2 , il n'apparaît qu'une très faible renormalisation d'échange ; la variation thermique des excitations étant due à la renormalisation de l'anisotropie (Birgeneau 1972, Lovesey 1974). Nous avons calculé les énergies des excitations au centre de zone ainsi que les intensités (figure II.14) et nous comparons avec les résultats expérimentaux de K.C. Johnson et A.J. Sievers (Johnson 1973).

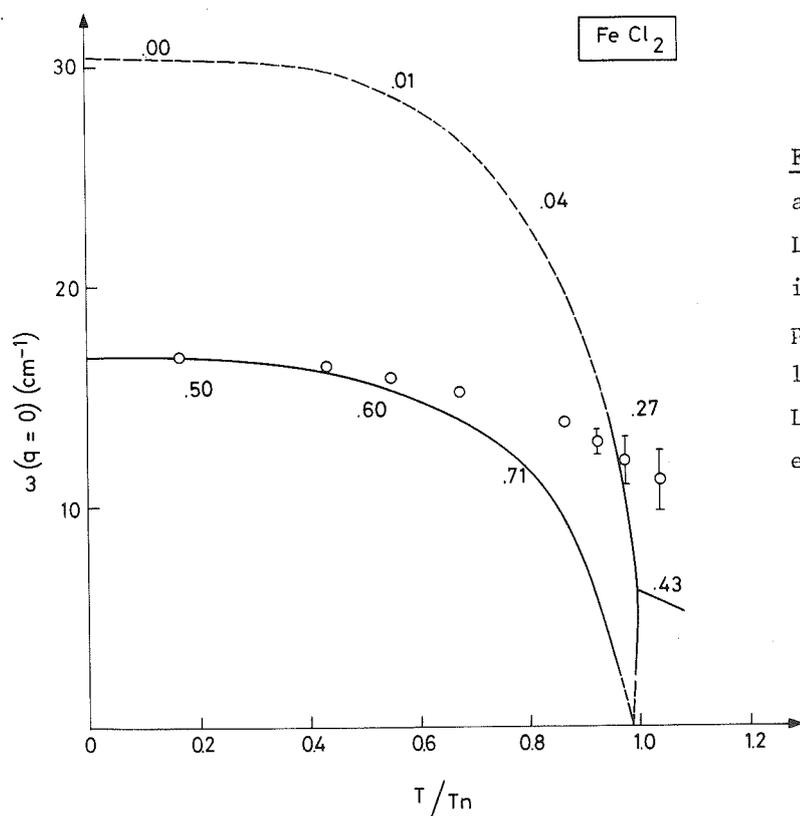


Figure II.14 : Résonance antiferromagnétique dans FeCl_2 . Les courbes et les valeurs des intensités sont calculées. Les pointillés indiquent que l'intensité est très faible. Les cercles sont les valeurs expérimentales (Johnson 1973).

Ces auteurs n'ont pas pu mettre en évidence le second mode magnétique ; en effet l'intensité qui lui est associée reste faible sauf au voisinage de la température d'ordre. Il y a cependant de profonds désaccords entre l'expérience et notre modèle ; d'une part la valeur des énergies dans la phase paramagnétique est plus élevée que prévu : cela conduit à une valeur de l'anisotropie $D = 42$ K beaucoup plus importante que dans la phase ordonnée en supposant que $J(o) - J'(o)$ reste constant. Ceci doit être assez bien vérifié car des expériences effectuées sous pression hydrostatique ont montré que, dans FeCl_2 , l'échange $J(o)$, qui est prépondérant, dépend peu de la pression. Cette augmentation de D ne peut s'expliquer par des phénomènes magnétoélastiques, les effets d'une pression hydrostatique de 4 kbar étant beaucoup plus faible (Vettier 1975a). De plus dans la phase ordonnée, l'énergie du mode qui correspond aux ondes de spin à basse température s'annule ; ceci correspond au croisement des niveaux $s^z = 0$ et $s^z = -1$ (figure II.3).

Ainsi à basse température les deux modes ont un caractère bien défini : ondes de spins et excitation quasi-localisée d'énergie $J(o) - J'(o) - D$. A plus haute température, il y a interaction entre ces deux modes et donc hybridation. Le modèle que nous avons introduit est donc inadapté à l'étude des excitations au voisinage de la température d'ordre.

B - Température d'ordre et comportement critique

A partir des valeurs des paramètres d'échange J_1 , J_2 et J'_1 , et d'anisotropie obtenus par l'analyse des excitations magnétiques, nous pouvons calculer, dans notre modèle, les propriétés magnétiques macroscopiques de ces composés, en particulier la température d'ordre et les susceptibilités.

Nous comparons dans le tableau II.4 les valeurs calculées selon la méthode des équations II.42 et les valeurs expérimentales déterminées par mesure de chaleur spécifique (Carrara 1968, Lanusse 1972), par mesures magnétiques (Carrara 1968, Vettier 1973) ou par étude de comportement critique par diffusion des neutrons (Birgeneau 1972).

	T_N (K) expérience	T_N (K) modèle	T_N (K) C.M.
FeCl ₂	23,90 ^a	33,7	39.
	23,55 ^b		
	22,9 ^c		
FeBr ₂	14,2 ^d	27,9	33.
	14,1 ^c		

Tableau II.4 : Valeurs expérimentales et calculées de la température d'ordre a (Carrara 1968) ; b (Birgeneau 1972) ; c (Vettier 1975) ; d (Lanusse 1972).

Nous avons aussi donné pour comparaison les valeurs de T_n obtenues dans l'approximation du champ moléculaire ; il suffit de faire $n = 0$ dans les équations II.42 ; on obtient l'équation :

$$(J(o) - J'(o))\beta_n = 1 + \frac{1}{2} e^{-\beta_n D} \quad (II.64)$$

$$\text{avec } \beta_n = \frac{1}{kT_n}.$$

On constate qu'il existe un écart important entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Deux explications apparaissent : la nature des approximations faites quant à l'hamiltonien du système et les approximations concernant le traitement statistique de celui-ci. Nous avons supposé que l'échange entre les spins réels était isotrope et pouvait être représenté par un hamiltonien d'échange quadratique ; nous avons d'autre part négligé tout couplage entre l'ordre magnétique et le réseau cristallin. De plus nous avons déjà indiqué que le modèle utilisé, qui repose sur l'approximation des phases aléatoires (RPA), n'est pas adapté pour l'étude des excitations au voisinage de la température d'ordre. La valeur de l'approximation RPA pour les systèmes isotropes n'est pas clairement établie et la dimensionnalité doit jouer un rôle ; pour des systèmes tridimensionnels (Tahir-Kheli 1962) les valeurs des températures de transition obtenues dans l'approximation RPA sont en bon accord avec celles obtenues en utilisant les développements haute température (Brown 1955). Par contre pour un système bidimensionnel, K_2NiF_4 , très faiblement anisotrope, on observe d'importants écarts entre les résultats théoriques et les valeurs expérimentales : nos résultats qui se réduisent à ceux de M.E. Lines (Lines 1970) dans le cas d'une très faible anisotropie à un ion, conduisent à $T_n = 130$ K la valeur expérimentale étant de 97,1 K. Nous avons utilisé pour cette détermination les valeurs des paramètres d'échange $J = -112$ K et d'anisotropie $D = 0,85$ K obtenus à partir de la dispersion des ondes de spin à basse température (Skalyo 1969).

Il semble donc que la dimensionnalité soit un paramètre important dans la transition magnétique ; de plus si les excitations sont bidimensionnelles dans FeCl_2 jusqu'au très proche voisinage de T_n (Birgeneau 1972), le comportement critique de l'aimantation des sous-réseaux est tridimensionnel (Yelon 1972). FeCl_2 représente donc un cas intermédiaire entre un système purement tridimensionnel comme KNiF_3 et un composé bidimensionnel comme K_2NiF_4 . En-dessous de la température d'ordre, l'aimantation d'un sous-réseau qui est le paramètre d'ordre en champ nul, suit une loi asymptotique :

$$\sigma(T) = D \left(1 - \frac{T}{T_n}\right)^\beta \quad (\text{II.65})$$

Les coefficients, déterminés expérimentalement, $D = 1,469 \pm 0,003$ et $\beta = 0,286 \pm 0,003$ correspondent à un système d'Ising à 3 dimensions ; cela est confirmé par l'étude de la susceptibilité dynamique qui possède un caractère tridimensionnel dans la zone asymptotique (Yelon 1972). Notre modèle dans l'approximation RPA conduit à $D = 1,49$ et $\beta = 0,47$. La valeur calculée de β diffère peu de celle donnée par le modèle du champ moléculaire pour un système isotrope $\beta = 0,50$. On retrouve ici une défaillance de l'approximation utilisée.

II.4.3 - Susceptibilités magnétiques statiques

Les susceptibilités magnétiques ont été mesurées par de nombreux auteurs (Carrara 1968), Fert 1973b, Vettier 1975b). Les résultats pour FeBr_2 sont donnés sur les figures II.15, 16.

Qualitativement les résultats expérimentaux sont en accord avec les résultats du modèle. Dans la phase paramagnétique, les susceptibilités suivent une loi de Curie pour une gamme de température $kT \ll 2\lambda \approx 140 \text{ K}$ (Carrara 1968). Dans la phase antiferromagnétique, la susceptibilité perpendiculaire, χ_\perp , croît avec la température à cause de l'anisotropie à un ion (voir paragraphe II.3.5).

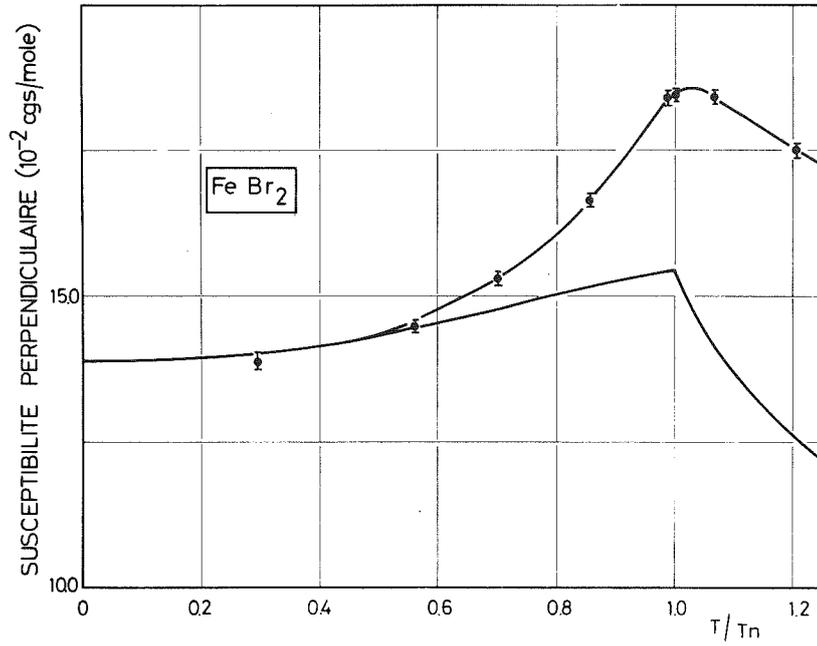


Figure II.15 : Susceptibilité perpendiculaire de FeBr₂.
Comparaison entre les résultats du modèle (courbe continue) et les valeurs expérimentales (Vettier 1975a).

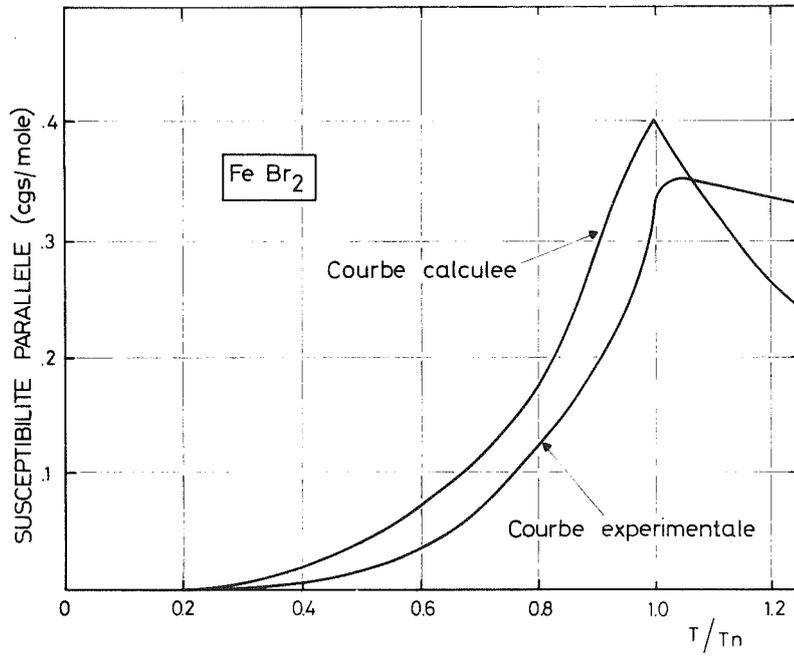


Figure II.16 : Susceptibilité parallèle de FeCl₂. Comparaison entre le modèle et l'expérience (Fert 1973b).

Cependant les températures de Curie paramagnétiques calculées diffèrent des valeurs expérimentales (Tableau II.5) ; ces écarts ne sont pas significatifs car il est difficile de définir une température de Curie paramagnétique dans une gamme de température aussi réduite, pour laquelle l'approximation d'un triplet $s = 1$ isolé reste valable.

	$C_{//}$ (cgs)	$\theta_{//}$ (°K)	C_{\perp} (cgs)	θ_{\perp} (°K)
FeCl ₂	5,2 (5,9)	21 (32)	3,9 (3,9)	9 (26)
FeBr ₂	5,1 (5,9)	3 (27)	3,7 (4,0)	-3 0,5 (21)

Tableau II.5 : Valeurs expérimentales des constantes de Curie et des températures de Curie de FeCl₂ et FeBr₂ (Fert 1973b). Les valeurs calculées sont indiquées entre parenthèses.

C'est au voisinage de la température d'ordre que les écarts sont les plus importants. Dans l'approximation RPA les susceptibilités sont continues à T_n et y présentent un maximum, alors que $\partial\chi/\partial T$ est discontinue ; expérimentalement il n'en est rien : $\partial\chi/\partial T$ est continue à T_n et présente un maximum alors que le maximum de susceptibilité n'est atteint que pour une température supérieure à T_n . Ceci est en bon accord avec les prédictions théoriques du modèle d'Ising à deux ou trois dimensions (Fisher 1962). De plus les valeurs des susceptibilités à T_n diffèrent notablement des valeurs calculées (tableau II.6).

	$\chi_{\perp} (0)$	$\chi_{\perp} (T_n)$	$\chi_{\perp}(0)^{-1} - \chi_{\perp}(T_n)^{-1}$	$\chi_{//} (T_n)$
FeCl ₂	17,2.10 ⁻²	24,4.10 ⁻²	1,7	88 ^a
	(17,0.10 ⁻²)	(19,1.10 ⁻²)	(0,6)	(117)
FeBr ₂	13,7.10 ⁻²	18,5.10 ⁻²	1,7	33 ^b
	(13,9.10 ⁻²)	(15,3.10 ⁻²)	(0,7)	(42)

Tableau II.6 : Valeurs expérimentales des susceptibilités magnétiques (a Carrara 1968, b Fert 1973, Vettier 1975a). Les valeurs calculées sont indiquées entre parenthèses. Les susceptibilités sont données en cgs/mole.

II.5 - CONCLUSION

Nous avons utilisé un modèle qui, dans l'hypothèse des niveaux de champ cristallin groupés en multiplets de spin effectif $s = 1$, permet d'analyser les propriétés magnétiques de FeCl₂ et de FeBr₂. Nous avons pu analyser les excitations magnétiques à basse température ; après avoir obtenu les valeurs des paramètres d'échange et d'anisotropie, nous avons mis en évidence l'existence d'un second mode magnétique en accord avec le modèle utilisé. Si l'accord entre ce modèle et les résultats expérimentaux reste bon à basse température, des écarts apparaissent au voisinage de la température d'ordre ; une raison peut être l'inadaptation de l'approximation RPA au voisinage de points critiques. Mais nous pensons que les hypothèses que nous avons faites concernant les interactions entre les moments réels (voir paragraphe II.2.2) peuvent être responsables en partie de ces désaccords ; de plus nous avons négligé toute interaction magnétoélastique dans cette analyse. Aussi continuerons-nous à utiliser notre modèle pour l'étude des propriétés sous champ magnétique.

R É F É R E N C E S

ALBEN R.

1969, J. Phys. Soc. Japan, 26, 261.

ANDERSON F.B., CALLEN H.B.

1964, Phys. Rev., 136A, 1068.

BIRGENEAU R.J., YELON W.B., COHEN E., MAKOVSKI J.

1972, Phys. Rev., B5, 2607.

BROWN H.A., LUTTINGER J.M.

1955, Phys. Rev., 100, 685.

CALLEN H.B.

1963, Phys. Rev., 130, 890.

CARRARA P.

1968, Thèse d'Etat, Université de Paris.

DUDA A., PUSZKARSKI H.

1973, Phys. Stat. Sol.(b), 58, 543.

FERT A.R., CARRARA P., LANUSSE M.C., MISCHLER G., REDOULES J.P.

1973a, J. Phys. Chem. Solids, 34, 223.

FERT A.R.

1973b, Thèse d'Etat, Université de Toulouse.

FERT A.R., GELARD J., CARRARA P.

1974, J. Phys. Chem. Solids, 35, 261.

FISHER M.E. SYKES M.F.

1962, Physica, 28, 919.

FUJITA T., ITO A., ONO K.

1969, J. Phys. Soc. Japan, 27, 1143.

GELARD J., CARRARA P., FERT A.R.

J. Physique, 35, 163.

GRIFFITHS J.S.

1961, The Theory of Transition Metals Ions (Cambridge U.P. ;
New York), pp. 355-360.

HALEY S.B., ERDOS P.

1972, Phys. Rev., B5, 1106.

JACOBS I.S., LAWRENCE P.E.

1964, J. Appl. Phys., 35, 996.

JACOBS I.S., ROBERTS S., LAWRENCE P.E.

1965, J. Appl. Phys., 36, 1197.

JACOBS I.S., LAWRENCE P.E.

1967, Phys. Rev., 164, 866.

JOHNSON K.C., SIEVERS A.J.

1973, Phys. Rev., B7, 1081.

KANAMORI J.

1958, Prog. Theor. Phys., 20, 890.

KEFFER F.

1966, Hand. Buc Phys. Vol. XVIII/2 (Springer ; Berlin) Chapt. 1.

KINCAID J.M., COHEN E.D.G.

1974, Phys. Letters, 50A, 317.

LANDAU L.

1933, Phys. Z. Sowjet., 4, 675.

LANUSSE M.C., CARRARA P., FERT A.R., MISCHLER G., REDOULES J.P.

1972, J. Physique, 33, 429.

LAURENCE G.

1971, Phys. Letters, 34A, 308.

LAURENCE G., PETITGRAND D.

1973, Phys. Rev., B8, 2130.

LEE K.H., LIU S.H.

1967, Phys. Rev., 159, 390.

LINES M.E.

1964, Phys. Rev., 135A, 1336.

LINES M.E.

1967, Phys. Rev., 156, 534.

LINES M.E.

1970, J. Phys. Chem. Solids, 31, 101.

LOVESEY S.W.

1974, J. Phys. C 7, 2049.

MARSHALL W., LOVESEY S.W.

1971, Theory of Thermal Neutron Scattering (Clarendon Press, Oxford).

MICNAS R.

1974, Phys. Stat. Sol. (b), 66, K75.

MURAO T., MATSUBARA T.

1968, J. Phys. Soc. Japan, 25, 352.

NARATH A.

1965, Phys. Rev., 140A, 854.

NASSER J.A.

1973, Thèse d'Etat, Université de Paris.

NEEL L.

C. R. Acad. Sc. Paris, 242, 1549.

ONO K., ITO A., FUJITA T.

1968, J. Phys. Soc. Japan, 19, 2119.

SKALYO J., SHIRANE G., BIRGENEAU R.J., GUGGENHEIM H.J.

1969, Phys. Rev. Letters, 23, 1394.

STARR C., BITTER F., KAUFMANN A.R.

1940, Phys. Rev., 58, 977.

TAHIR-KHELI R.A., TER HAAR D.

1962, Phys. Rev., 127, 88.

TANAKA T., KONDO Y.

1972, Prop. Theor. Phys., 45, 1815.

TANAKA T., KONDO Y.

1973, J. Phys. Soc. Japan, 34, 934.

TYABLIKOV S.V.

1959, Ukrain. Mat. Zh., 11, 287.

TYABLIKOV S.V.

1967, Methods in Quantum Theory of Magnetism (Plenum Press, New York)
p. 205.

VETTIER C., ALBERTS H.L., BLOCH D.

1973, Phys. Rev. Letters, 31, 1414.

VETTIER C.

1974, J. Phys., C 7, 3583.

VETTIER C., YELON W.B.

1975a, Phys. Rev., B11, 4700.

VETTIER C.

1975b, à paraître.

YELON W.B., BIRGENEAU R.J.

1972, Phys. Rev. B5, 2615.

YELON W.B., SCHERM R., VETTIER C.

1974, Sol. Stat. Comm., 15, 391.

YELON W.B., VETTIER C.

1975, J. Phys. C.

ZIMAN J.M.

1952, Proc. Phys. Soc., A65, 540.

ZUBAREV D.N.

1960, Sov. Phys.-Usp 3, 320.

C H A P I T R E I I I

COMPORTEMENT SOUS CHAMP MAGNETIQUE

III.1 - INTRODUCTION

L'application d'un champ magnétique parallèle à la direction des moments magnétiques dans FeCl_2 et FeBr_2 induit, à basse température une transition discontinue entre la phase faible antiferromagnétique stable en champ et la phase paramagnétique (Jacobs 1964, Jacobs 1967). En champ magnétique nul, cette transition qui est induite par la température est continue à la température de Néel T_n . Dans le plan (H, T) , il existe donc une ligne de transition antiferromagnétique en dessous de T_n , continue et puis discontinue à basse température.

Dans ce chapitre, nous étudierons l'influence du champ extérieur, variable thermodynamique conjuguée de l'aimantation totale, sur la transition antiferro-paramagnétique, de FeCl_2 et FeBr_2 . Les diagrammes de phases magnétiques dans le plan (H, T) , ont été déterminés par mesure d'aimantation à l'aide de l'ensemble expérimental décrit précédemment (paragraphe I.3.1). Après avoir présenté les résultats expérimentaux, nous les analyserons en utilisant les valeurs des paramètres d'échange et d'anisotropie déterminées par diffusion des neutrons (paragraphe II.4.1).

III.2 - DIAGRAMMES DE PHASES MAGNETIQUES

Les mesures d'aimantation, si elles sont un moyen commode de caractérisation des propriétés magnétiques, ne permettent pas toujours une étude précise des phénomènes de transition de phases magnétiques. En effet le paramètre important lors de la transition est le champ interne H_{int} , relié au champ appliqué H_{app} , par la relation

$$H_{int} = H_{app} - 4\pi NM(H_{int}, T) \quad (III.1)$$

$H(H_{int}, T)$ est l'aimantation de l'échantillon et N le coefficient de champ démagnétisant. Pour l'étude de changement de phase, il est nécessaire d'obtenir un champ interne aussi homogène que possible dans tout l'échantillon ; ceci ne peut être réalisé que s'il possède une forme ellipsoïdale.

Les échantillons que nous avons utilisés n'étaient pas de forme ellipsoïdale : plusieurs disques d'axe $(0, 0, \ell)$, de hauteur 3 mm et de diamètre 5 mm étaient empilés de façon à former des cylindres de hauteur 10 mm ; aussi le champ interne n'était pas homogène. Ceci ne nous a pas permis d'étudier le comportement critique de $FeCl_2$ ou de $FeBr_2$ en fonction du champ ou de la température. La méthode utilisée pour l'étude des phénomènes critiques consiste à soumettre l'échantillon dans son ensemble au champ magnétique tout en n'observant qu'une partie de celui-ci, dans laquelle le champ interne est homogène, soit par diffusion de neutrons (Birgeneau 1974) soit par des techniques magnéto-optiques (Dillon 1975, Griffin 1974).

III.2.1 - Comportement à basse température.

Transition discontinue

Les courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué à $T = 4,2$ K, figure III.1, montrent clairement la transition entre la phase antiferromagnétique et la phase paramagnétique qui est presque saturée. Nous obtenons la valeur des moments magnétiques à saturation dans la phase paramagnétique (tableau III.1).

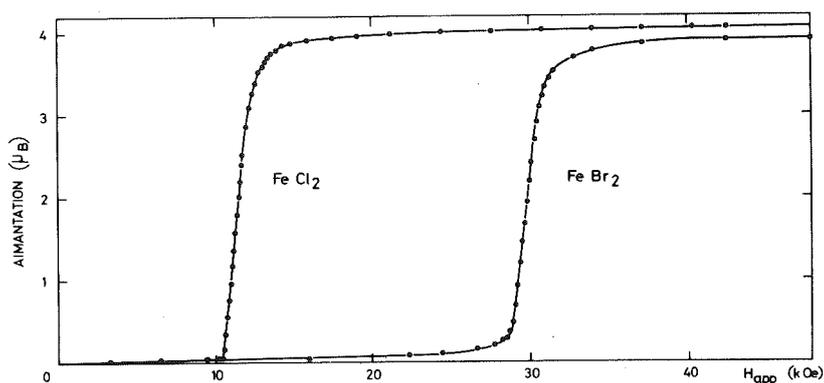


Figure III.1 : Courbes d'aimantation de FeCl_2 et FeBr_2 à $T = 4,2 \text{ K}$ en fonction du champ appliqué.

FeBr_2	FeCl_2
$4.4 \pm 0,7^a$	$4,5 \pm 0,7^a$
$4,05 \pm 0,2^b$	$4,3 \pm 0,1^b$
$3,9 \pm 0,1^d$	$4,11 \pm 0,1^c$
$3,7^e$	
$3,9 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1$

- a (Wilkinson 1959)
- b (Jacobs 1964 et 1967)
- c (Carrara 1968)
- d (Fert 1973b)
- e (Fert 1975)

Tableau III.1 : Valeur (en μ_B) des moments magnétiques de FeBr_2 et FeCl_2 .

Si nous négligeons tout mélange des niveaux de champ cristallin par l'échange, les valeurs des moments à saturation dans la phase paramagnétique nous donne la valeur des facteurs spectroscopiques g_z , reliant les éléments de matrice M, moment magnétique, et ceux du spin effectif $s = 1$ (Carrara 1968) :

$$g_z = 3,5(1 + 0,1285a) \quad (\text{III.2})$$

L'effet de l'échange a été estimé par P. Carrara (Carrara 1968) ; il reste inférieur aux erreurs expérimentales ; nous le négligerons. Ainsi les valeurs de $g_z = 4,0 \pm 0,1$ correspondent à un rapport δ/λ de $1,0 \pm 0,1$ en bon accord avec les déterminations précédentes.

A la transition métamagnétique, la présence du champ démagnétisant permet l'apparition de domaines paramagnétiques qui se développent à partir des parois des domaines antiferromagnétiques (Dillon 1974). L'aimantation est alors linéaire avec le champ extérieur, la pente étant de $(4\pi N)^{-1}$; le champ interne reste constant. Cependant la pente de la zone linéaire d'aimantation observée expérimentalement (figure III.1) ne correspond pas toujours aux valeurs calculées pour N selon les dimensions de l'échantillon (Jacobs 1967, Fert 1973a) en raison de la forme de celui-ci. Nous avons néanmoins défini la pente comme étant un coefficient de champ démagnétisant. Nous obtenons ainsi les valeurs des champs de transition métamagnétique, H_c :

$$H_c = 28,8 \pm 0,1 \text{ kOe pour } \text{FeBr}_2 \text{ et } H_c = 10,4 \pm 0,1 \text{ kOe pour } \text{FeCl}_2.$$

Ces mesures nous ont permis une estimation de l'échange antiferromagnétique entre les deux sous-réseaux magnétiques (paragraphe II. à l'aide de la relation :

$$- J'(0) = g_z \mu_B H_c \quad (\text{III.3})$$

$$\text{soit } J'(0) = -7,4 \pm 0,6 \text{ K pour } \text{FeBr}_2 \text{ et } J'(0) = -2,68 \pm 0,6 \text{ K pour } \text{FeCl}_2.$$

A la transition métamagnétique, nos mesures d'aimantation mettent en évidence une discontinuité dans l'aimantation totale, $M = \sigma^\lambda + \sigma^\mu$ en fonction du champ interne H_{int} entre deux valeurs M_- et M_+ ; σ^λ et σ^μ représentent l'aimantation de chaque sous-réseau. Le paramètre d'ordre, $M_s = \sigma^\lambda - \sigma^\mu$ présente lui aussi une discontinuité entre une valeur non nulle et la valeur 0 caractérisant la phase paramagnétique désordonnée. En champ continu, cette transition discontinue ne s'accompagne d'aucun effet d'hystérésis ; cependant une hystérésis apparaît en champ pulsé (Jacobs 1967).

III.2.2.- Transition continue

A plus haute température, la zone de linéarité de la courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué disparaît. Le paramètre d'ordre M_s s'approche de façon continue de la valeur 0 et il apparaît une discontinuité dans la susceptibilité $\partial M / \partial H)_T$ (figure III.2). Nous observons alors une transition continue entre la phase antiferromagnétique et la phase paramagnétique.

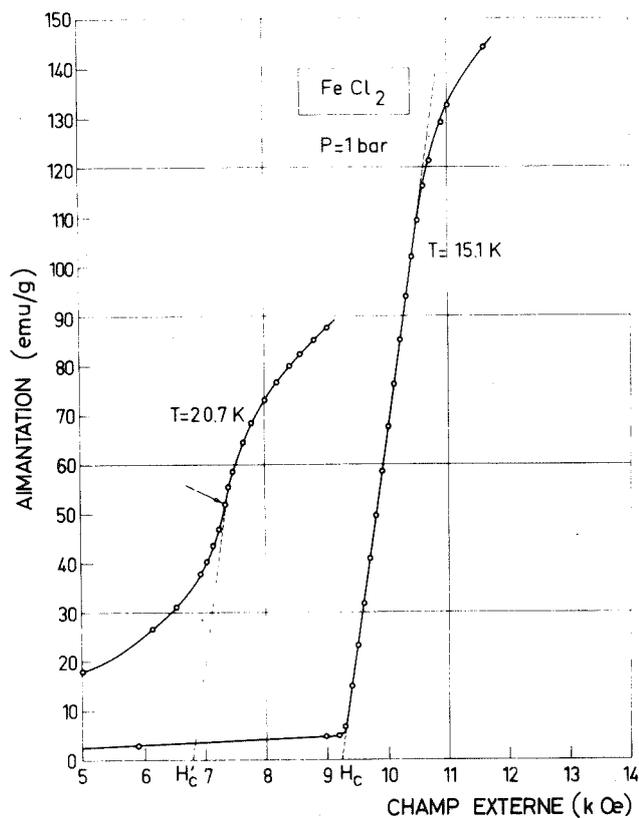


Figure III.2 : Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué pour FeCl₂. En dessous de la température $T^* = 20,3$ K on observe une transition métamagnétique pour laquelle la pente de $M(H_{app})$ est due au champ démagnétisant. Le champ seuil de transition, H_c , est obtenu par extrapolation en champ nul. Le champ de transition continue, H'_c , est déterminé où se produit la discontinuité de $\partial M / \partial H_{app}$.

Lorsque la température est proche de la température d'ordre en champ nul, T_n , il devient difficile de déceler la discontinuité de la susceptibilité $\partial M / \partial H$. Les mesures sont alors effectuées à champ appliqué constant et à température variable ; la température de transition est prise au maximum de $\partial \chi / \partial T$ (Fisher 1962, Jacobs 1964) (figure III.3).

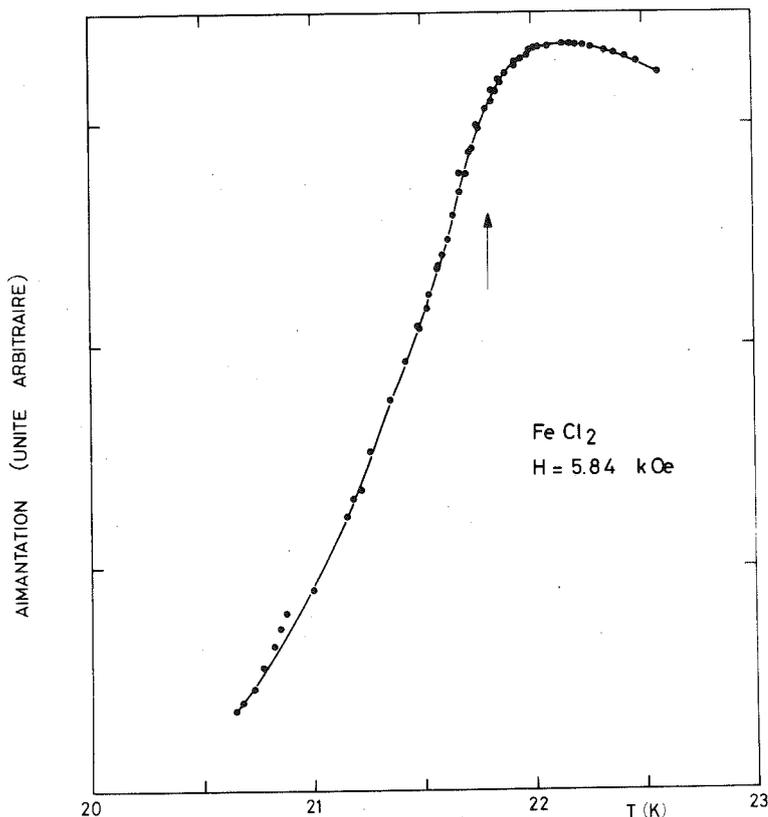


Figure III.3 : Variation de l'aimantation de FeCl₂ en fonction de la température à champ constant. La transition entre les phases antiferromagnétique et paramagnétique se produit au maximum de $\partial\chi/\partial T$.

III.2.3 - Point de raccordement des lignes de transition.

Diagramme de phase

Nous avons ainsi déterminé les lignes de transitions continues et discontinues. Le point de raccordement (H^* , T^*) est défini là où la partie linéaire de la courbe $M(H_{app})$ disparaît. Les résultats obtenus (Vettier 1973) sont donnés dans le tableau III.2.

	H_c (kOe)	H^* (kOe)	T^* (K)	T_n (K)	T^*/T_n
FeBr ₂	28,8	28,5	4,6	14,1	0,326
FeCl ₂	10,45	7,55	20,3	22,9	0,886

Tableau III.2 : Paramètres caractéristiques des diagrammes de phases de FeCl₂ et FeBr₂.

Après avoir converti les résultats en champ interne, nous obtenons les diagrammes de phases magnétiques de FeCl_2 et de FeBr_2 (figures III.4, 5).

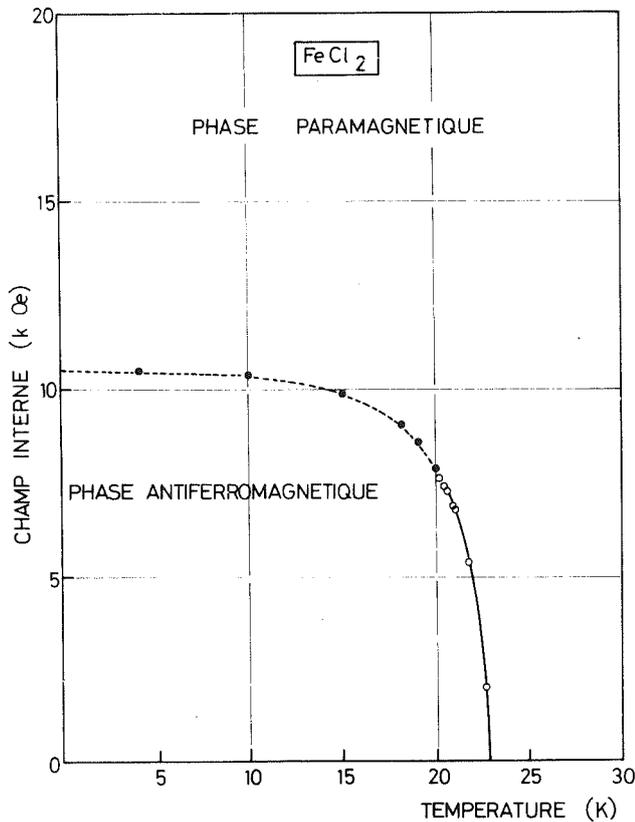


Figure III.4 : Diagramme de phase de FeCl_2 . La courbe en trait plein représente la ligne de transition continue.

Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs (Fert 1973b, Jacobs 1967).

Nous constatons une très grande différence entre les deux types de diagrammes. Tout d'abord, l'écart entre les valeurs de T^*/T_n (tableau III.2) est sans commune mesure avec les différences entre les paramètres d'échange et d'anisotropie des deux composés. D'autre part, les deux diagrammes diffèrent notablement par leur forme : dans le cas de FeCl_2 , les lignes de transition dans le plan (H_{int}, T) sont tangentes au point de raccordement ; alors que pour FeBr_2 , il apparaît une nette discontinuité dans les

pentés au point de raccordement, le champ de transition continue étant une fonction croissante de la température au voisinage de T^* (Fert 1973b). Or nous avons montré que FeCl_2 et FeBr_2 possèdent des caractéristiques magnétiques assez voisines.

Nous allons donc distuter brièvement de la nature du point de raccordement. Considérons un système à deux composantes comme le mélange $\text{He}^3 - \text{He}^4$ ou un métamagnétique à deux sous-réseaux où il y a compétition entre deux interactions l'une antiferromagnétique entre les sous-réseaux et l'autre ferromagnétique à l'intérieur des sous-

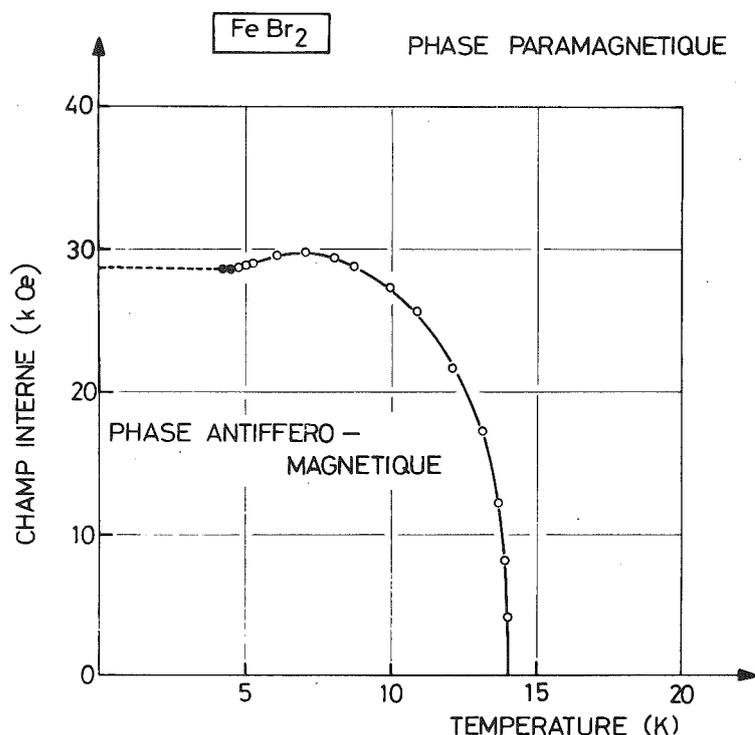
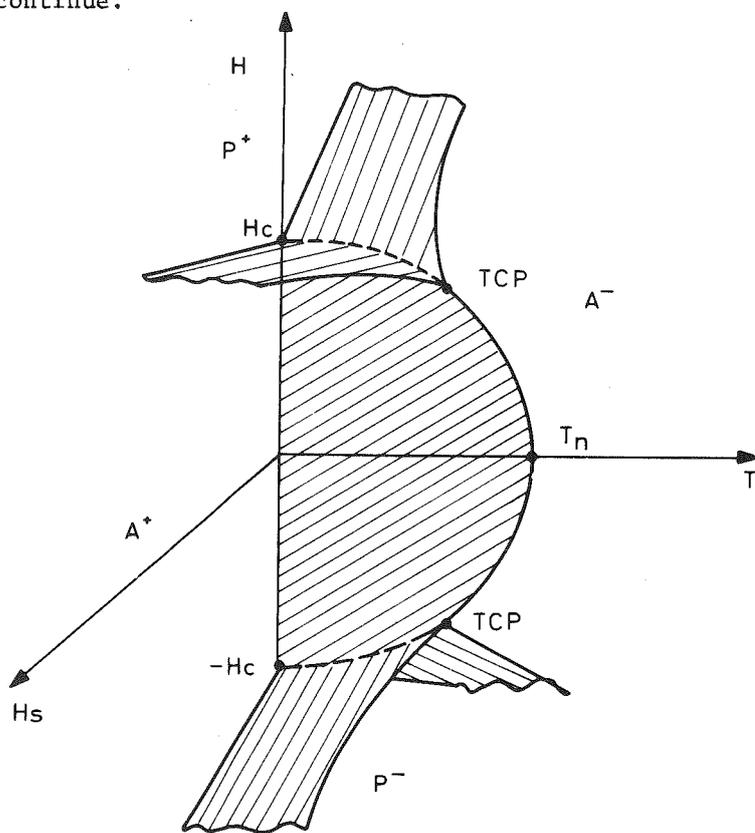


Figure III.5 : Diagramme de phase de FeBr_2 . La courbe en trait plein représente la ligne de transition continue.



réseaux. Le champ conjugué du paramètre d'ordre est, dans ce cas, le champ alterné H_s ; le champ interne H_{int} étant le conjugué de l'aimantation totale M . Dans l'espace (H_s, T, H_{int}) on rencontre quatre phases possibles (figure III.6) : deux phases antiferromagnétiques A^+ et A^- correspondant aux deux orientations des domaines antiferromagnétiques selon le sens de H_s et deux phases paramagnétiques P^+ et P^- selon le sens de H_{int} .

Figure III.6 : Diagramme de phase d'un métamagnétique identique à FeCl_2 .

Dans le plan $H_s = 0$, il y a coexistence des phases A^+ et A^- pour $T < T_n$; R.B. Griffiths a montré (Griffiths 1970) que la ligne critique ($H_{int,\lambda}, T_\lambda$) qui limite cette surface de coexistence s'arrête en un point et devient une ligne de points triples (coexistence des trois phases A^+ , A^- , P^+ ou P^- selon le sens de H_{int}), en fait une ligne de transition discontinue. Le point de raccordement a été appelé, dans ce cas, point tricritique (Griffiths 1970) car il apparaît à l'intersection de trois lignes critiques, les deux autres lignes s'écartant hors du plan $H_s = 0$. Au point tricritique, à la fois M_s et M se comportent de façon critique. Ainsi les propriétés critiques au voisinage du point tricritique doivent être différentes de celles des points critiques ordinaires. De nombreux auteurs (Harbus 1972, Nelson 1975, Wegner 1973) ont montré que pour des systèmes tridimensionnels (c'est le cas lorsqu'on tient compte de l'échange entre plans) les exposants tricritiques sont ceux prévus par la théorie de L. Landau ($\beta_t = 1/4$, $\beta_{u+} = \beta_{u-} = 1$) avec des corrections logarithmiques du type :

$$M_s = A \left| 1 - \frac{T}{T_{3c}} \right|^{1/4} \{L_n (1 - \frac{T}{T_{3c}})\}^{1/4}$$

Il a été établi expérimentalement que le point de raccordement des lignes de transition dans $FeCl_2$ est un point tricritique (Birgeneau 1974, Griffin 1974). Des mesures des exposants tricritiques ont donné des résultats en accord avec la théorie de L. Landau sauf pour la variation thermique de M_- qui donne $\beta_{u-} \approx 0,36$ selon R.J. Birgeneau au lieu de 1 dans la théorie de Landau.

Aucune étude expérimentale du comportement critique de $FeBr_2$ au voisinage de T^* n'a été menée jusqu'à présent; nos mesures d'aimantation ne nous permettent pas une étude précise au voisinage de T^* en raison de l'inhomogénéité du champ interne. Cependant la rupture de pente au voisinage de T^* est incompatible avec les caractéristiques tricritiques dans la théorie de L. Landau; on peut alors penser que le point de raccordement n'est pas un point tricritique.

III.3 - CALCUL DES DIAGRAMMES DE PHASE

Diverses études théoriques des diagrammes de phases ont déjà été faites dans le modèle du champ moléculaire soit pour un système d'Ising (Bidaux 1967, Gorter 1956, Kincaid 1974) soit pour un système à anisotropie uniaxiale avec $s = 1$ adapté à $FeCl_2$ ou $FeBr_2$

(Fert 1974, Heap 1967, Kenan 1969). Ces travaux ont montré que l'on pouvait obtenir les deux types de diagrammes observés dans FeCl_2 et FeBr_2 , mais en faisant l'hypothèse que le couplage antiferromagnétique $-J'(0)$ dans FeBr_2 est bien supérieur au couplage ferromagnétique $J(0)$. Or nous avons montré que cette hypothèse n'est pas vérifiée. En général ces études sont menées en utilisant des paramètres d'échange déduits de valeurs expérimentales de grandeurs magnétiques dans le modèle du champ moléculaire et qui ne sont pas ceux obtenus par l'analyse des excitations magnétiques.

Nous avons donc entrepris la détermination des diagrammes de phases à partir du modèle statistique proposé précédemment en utilisant l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = - \sum_i \{ D(s_i^z)^2 + g_z \mu_B H \} - \sum_{i>j} J_{ij} (s_i^z s_j^z + \frac{\eta}{2} (s_i^+ s_j^- + s_i^- s_j^+)) \quad (\text{III.4})$$

où H est le champ appliqué.

III.3.1 - Méthode de calcul

La dispersion des excitations magnétiques le long de l'axe c est très faible dans FeBr_2 et FeCl_2 ; nous négligeons en conséquence les termes qui peuvent introduire une dispersion selon cette direction, c'est-à-dire les termes du type $\eta J'(q)$ ($q \neq 0$) correspondant au couplage antiferromagnétique entre sous-réseaux dans les équations (II.22). On peut alors déterminer analytiquement les quantités $\sigma^\lambda = \langle s_\lambda^z \rangle$ et $Z^\lambda = 3 \langle (s_\lambda^z)^2 \rangle - 2$ pour les deux sous réseaux en présence du champ magnétique H :

$$\sigma^\lambda = \frac{4\phi_\lambda}{1 + 3\phi_\lambda^2 + \psi_\lambda(2 - 3\psi_\lambda)} \quad (\text{III.5})$$

$$Z^\lambda = \frac{1 - \psi_\lambda}{\phi_\lambda} \sigma^\lambda$$

avec :

$$\begin{aligned} \phi_\lambda &= \frac{2}{N} \sum_q 2\{(\omega_o^\lambda - \eta J(q) \sigma^\lambda) \beta^\lambda(q) \\ &\quad + \omega_o^\lambda [D^2 - \omega_o^{\lambda 2} + \eta J(q) (\omega_o^\lambda \sigma^\lambda - DZ^\lambda)] \alpha^\lambda(q)\} \end{aligned} \quad (III.6)$$

$$\psi_\lambda = \frac{2}{N} \sum_q 2D\{\beta^\lambda(q) - [D^2 - \omega_o^{\lambda 2} + \eta J(q) (\omega_o^\lambda \sigma^\lambda - DZ^\lambda)] \alpha^\lambda(q)\}$$

$$\omega_o^\lambda = g_z \mu_B H + J(o) \sigma^\lambda + J'(o) \sigma^\mu$$

Les fonctions $\alpha^\lambda(q)$ et $\beta^\lambda(q)$ sont définies comme précédemment :

$$\alpha^\lambda(q) = \frac{1}{2(\omega_1^{\lambda 2} - \omega_2^{\lambda 2})} \left[\frac{\coth \beta \frac{\omega_1^\lambda}{2}}{\omega_1^\lambda} - \frac{\coth \beta \frac{\omega_2^\lambda}{2}}{\omega_2^\lambda} \right] \quad (III.7)$$

$$\beta^\lambda(q) = \frac{1}{2(\omega_1^{\lambda 2} - \omega_2^{\lambda 2})} \left\{ \omega_1^\lambda \coth \beta \frac{\omega_1^\lambda}{2} - \omega_2^\lambda \coth \beta \frac{\omega_2^\lambda}{2} \right\}$$

avec :

$$\omega_{1,2}^\lambda = \omega_o^\lambda - \frac{1}{2} \eta J(q) \sigma^\lambda \pm \frac{1}{2} \beta_q^\lambda$$

$$\beta_q^\lambda = [4D(D - \eta J(q) Z^\lambda) + \eta^2 J^2(q) \sigma^{\lambda 2}]^{1/2}$$

Nous retrouvons les résultats obtenus antérieurement pour un composé ferromagnétique (Haley 1972). Les deux sous-réseaux étant couplés par un champ d'échange antiferromagnétique $-J'(o)$.

La détermination d'un diagramme de phase nécessite le calcul des énergies libres des différentes phases possibles afin de satisfaire à la condition de stabilité. Ce calcul est très difficile si l'on tient compte des excitations collectives. Aussi nous avons utilisé le théorème de H.B. Callen et S. Shtrikman (Callen 1965) qui met en évidence l'équivalence entre le modèle du champ moléculaire et d'autres théories dans lesquelles les excitations collectives n'interagissent pas. C'est le cas de l'approximation des phases aléatoires. Cette équivalence se manifeste par la forme exponentielle de l'opérateur densité.

Pour un système isotrope, l'opérateur densité dans l'approximation du champ moléculaire s'écrit sous la forme :

$$\rho = \exp \left\{ \sum_i \beta x s_i^z \right\} / \text{Tr} \left(\exp \left\{ \sum_i \beta x s_i^z \right\} \right) \quad (\text{III.8})$$

x étant le champ moléculaire.

Dans l'approximation RPA on peut écrire ρ sous la forme III.8 (Callen 1963), x étant donné par la relation :

$$\frac{1}{e^{\beta x} - 1} = \frac{2}{N} \sum_q \frac{1}{e^{\beta \omega(q)} - 1} \quad (\text{III.9})$$

$\omega(q)$ décrivant le spectre des excitations collectives. Ainsi x apparaît comme un champ effectif. Dans le cas d'un système anisotrope nous faisons intervenir deux champs effectifs : un champ d'échange H_{eff}^λ couplé à $\langle s^z \rangle$ et un champ d'anisotropie D_{eff}^λ couplé à $\langle (s^z)^2 \rangle$.

Dans le cas $s = 1$, nous utilisons comme opérateur densité :

$$\rho = \exp \left\{ \rho \left(\sum_{\lambda,i} H_{\text{eff}}^\lambda s_{\lambda,i}^z + D_{\text{eff}}^\lambda (s_{\lambda,i}^z)^2 \right) \right\} / [Q_1 Q_2]^{N/2} \quad (\text{III.10})$$

avec :

$$Q_\lambda = 1 + 2e^{\beta D_{\text{eff}}^\lambda} \text{ch}(\beta H_{\text{eff}}^\lambda).$$

Les champs effectifs sont déterminés pour donner les mêmes probabilités d'occupation P_α^λ des niveaux à un ion obtenus à partir des équations des fonctions de Green. On obtient :

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}}^\lambda &= \frac{1}{2\beta} \text{Ln} \left\{ \frac{(1 + \phi_\lambda)^2 - \psi_\lambda^2}{(1 - \phi_\lambda)^2 - \psi_\lambda^2} \right\} \\ D_{\text{eff}}^\lambda &= \frac{1}{2\beta} \text{Ln} \left\{ \frac{(1 + \psi_\lambda)^2 - \phi_\lambda^2}{(1 - \psi_\lambda)^2 - \phi_\lambda^2} \right\} \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

Nous retrouvons les résultats de R.P. Kenan (Kenan 1972) obtenus en utilisant un autre formalisme de fonctions de Green.

Dans le cas d'un système isotrope, ces équations se ramènent au résultat de Callen (Callen 1963) :

$$D_{\text{eff}}^{\lambda} = 0 \quad (\text{III.12})$$

$$\frac{1}{e^{\beta H_{\text{eff}}^{\lambda} - 1}} = \frac{2}{N} \sum_q \frac{1}{e^{\beta \omega^{\lambda}(q)}}$$

avec :

$$\omega^{\lambda}(q) = g_z \mu_B H + (J(0) - \eta J(q)) \sigma^{\lambda} + J'(0) \sigma^{\mu}$$

L'utilisation de champ effectifs paraît adaptée à la détermination de points tricritiques, car les comportements tricritiques sont analogues à ceux prévus dans la théorie du champ moléculaire.

En utilisant l'opérateur densité III.10 on peut écrire l'énergie libre :

$$F = \frac{N}{2} \sum_{\lambda} \left\{ D_{\text{eff}}^{\lambda} - D \right\} \left(\frac{Z^{\lambda} + 2}{3} \right) + \left(H_{\text{eff}}^{\lambda} - g_z \mu_B H - \frac{1}{2} (J(0) \sigma^{\lambda} + J'(0) \sigma^{\mu}) \right) \sigma^{\lambda} - kT \ln Q_{\lambda} \quad (\text{III.13})$$

L'entropie s'obtient à l'aide des probabilités d'occupation :

$$S = -k \sum_{\lambda, \alpha} P_{\alpha}^{\lambda} \ln P_{\alpha}^{\lambda} \quad (\text{III.14})$$

et la chaleur spécifique à champ constant est obtenue par différenciation numérique.

III.3.2 - Résultats

Nous avons résolu le système d'équations (III.5) en fonction de la température et du champ magnétique en utilisant les paramètres d'échange et d'anisotropie de FeBr_2 et de FeCl_2 . Une illustration des champs effectifs est donnée sur la figure III.7 pour la phase anti-ferromagnétique en champ nul de FeBr_2 .

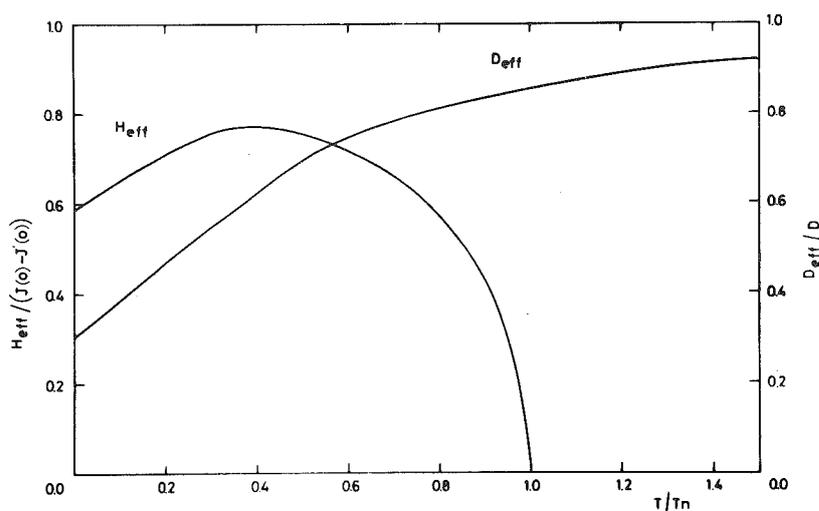


Figure III.7 : Variation thermique des champs effectifs d'échange et d'anisotropie en champ extérieur nul.

Les lignes de transition discontinues sont obtenues en comparant les énergies libres des configurations antiferromagnétiques ($\sigma^\lambda - \sigma^\mu \neq 0$) et paramagnétiques ($\sigma^\lambda - \sigma^\mu = 0$). On obtient ainsi les isothermes d'aimantations d'aimantation (figure III.8) et les diagrammes de phase (figures III.9, 10).

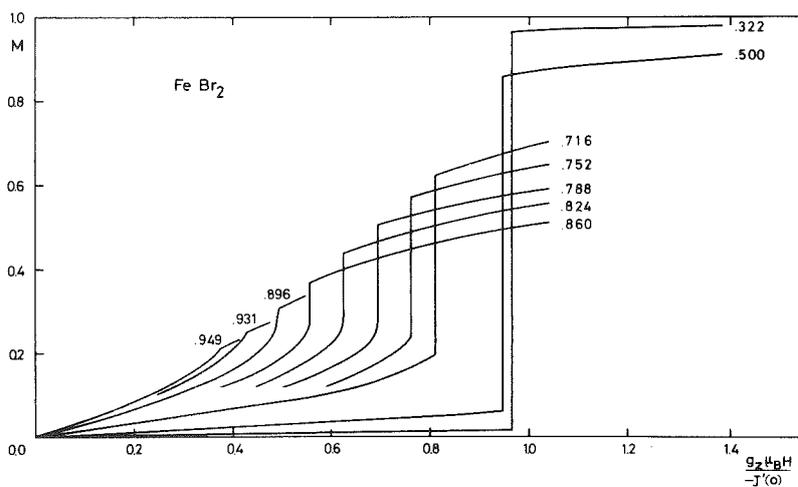


Figure III.8 : Isothermes d'aimantations calculées pour FeBr_2 .

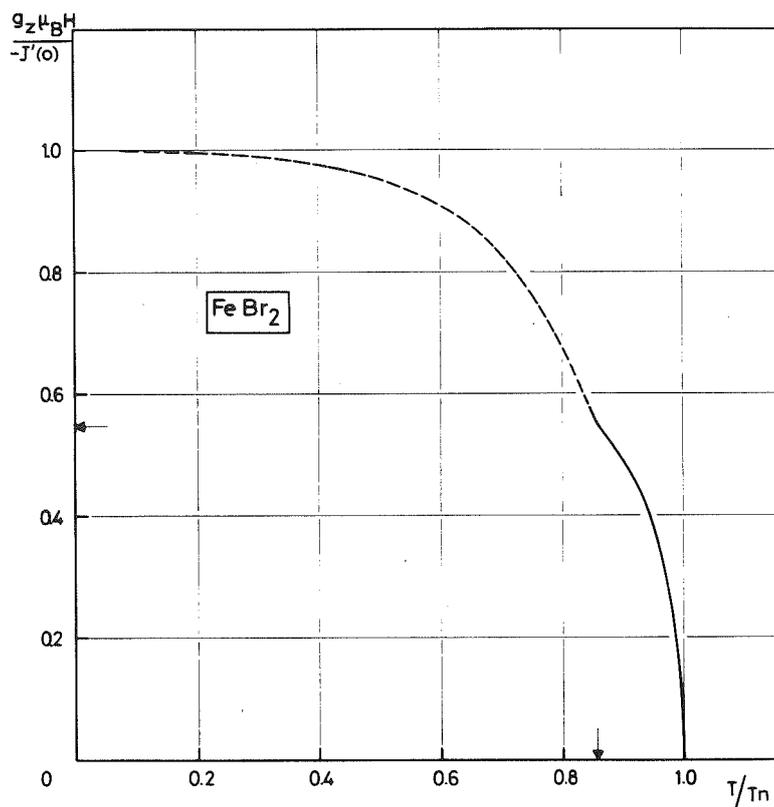


Figure III.9 : Diagramme de phase calculé pour FeBr₂

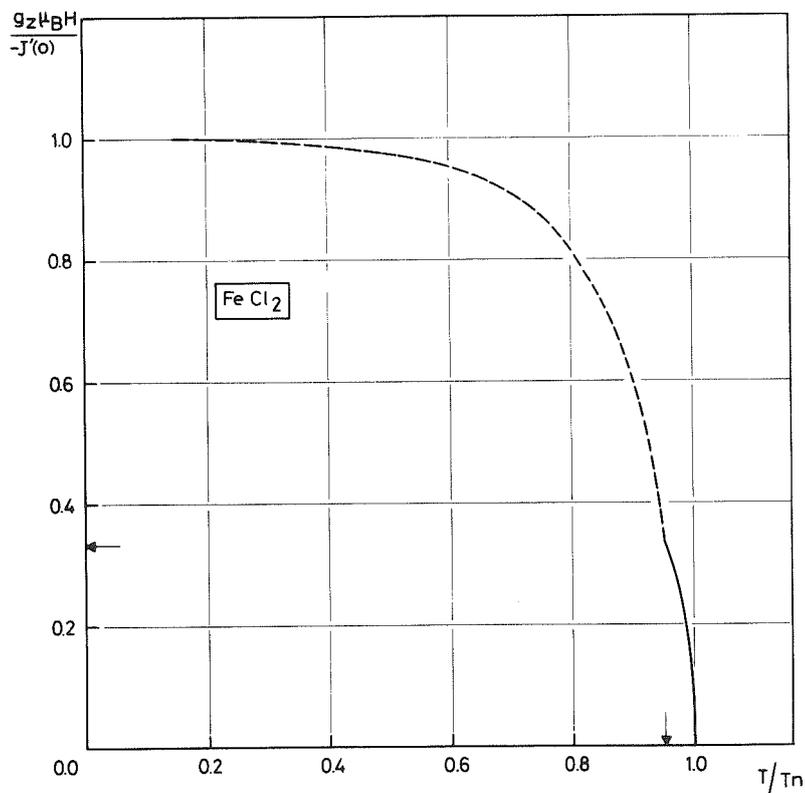


Figure III.10 : Diagramme de phase calculé pour FeCl₂.

Dans les deux cas, le point de raccordement des lignes de transition continue et discontinue est un point tricritique : la discontinuité d'aimantation ($M_+ - M_-$) est proportionnelle à $(T - T^*)$ (figure III.11) ainsi que la discontinuité en M_s .

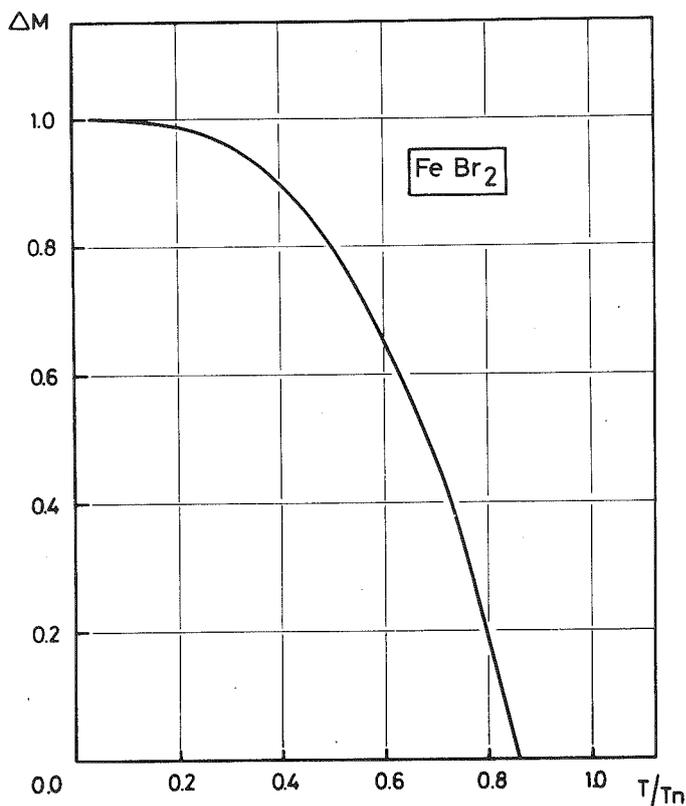


Figure III.11 : Variation thermique de la discontinuité d'aimantation ($M_+ - M_-$) à la transition métamagnétique calculée pour FeBr_2 .

Par contre, nous observons une légère discontinuité des pentes des lignes de transition de part et d'autre de T_{3c} .

Nous obtenons respectivement $T_{3c}/T_n = 0,955$ (0,886) et $T_{3c}/T_n = 0,860$ (0,326) pour FeCl_2 et FeBr_2 . Les valeurs expérimentales sont indiquées entre parenthèses.

Si l'accord qualitatif est bon dans le cas de FeCl_2 , nous ne pouvons expliquer, dans ce formalisme, le diagramme de phase de FeBr_2 . Une meilleure prise en compte des corrélations dans l'approche statistique n'apporterait que quelques améliorations quantitatives dans le cas de FeCl_2 (Kenan 1972). Il faut plutôt rechercher l'explication de la différence observée entre les

diagrammes de phases de FeBr_2 et de FeCl_2 d'une part dans les approximations faites sur l'échange entre les spins réels (paragraphe II.2.2), et d'autre part dans l'approximation du volume constant. Une étude de diagramme de phase en théorie de L. Landau tenant compte de la magnétostriction (Tsallis 1971) montre que l'on peut obtenir des lignes de transitions continues analogues à celles observées dans FeBr_2 .

Il n'en reste pas moins qu'il est nécessaire d'entreprendre une étude expérimentale du comportement critique de FeBr_2 au voisinage de T^* et d'envisager un autre modèle pour les interactions magnétiques. Notons tout de même que les approximations faites au paragraphe (II.2.2) permettent d'expliquer le comportement et les propriétés magnétiques de FeBr_2 , en champ nul, et de FeCl_2 .

III.4 - CONCLUSION

L'étude expérimentale des diagrammes de phases magnétiques a permis de mettre en évidence une différence fondamentale entre FeCl_2 et FeBr_2 . Alors que FeCl_2 possède un point tricritique situé à $T_{3c} = 0,886 T_n$, le diagramme de phases de FeBr_2 révèle une importante discontinuité des pentes des lignes de transition continue et discontinue de part et d'autre du point de raccordement situé à $T^* = 0,326 T_n$. Cette différence ne peut s'expliquer dans le modèle que nous avons utilisé pour la description de ces composés. La différence de structure cristallographique entre FeCl_2 et FeBr_2 n'intervient pas dans notre modèle puisque nous avons négligé les termes $nJ'(q)$ qui caractérisent en fait les différentes structures. Nous montrerons dans les chapitres suivants que la différence des structures ne modifie le diagramme de phases magnétiques.

R É F É R E N C E S

- BIRGENEAU R.J., SHIRANE G., BLUME M., KOEHLER W.C.
1974, Phys. Rev. Letters, 33, 1098.
- CALLEN H.B.
1963, Phys. Rev., 130, 890.
- CALLEN H.B., SHTRIKMAN S.
1965, Sol. Stat. Comm., 3, 5.
- CARRARA P.
1968, Thèse d'Etat, Université de Paris.
- DILLON J.F., Jr., Yi CHEN E., GUGGENHEIM H.J.
1974, Magnetism and Magnetic Materials, AIP Conference, Proceedings
n° 24, p. 200.
- DILLON J.F., Jr., Yi CHEN E., GUGGENHEIM H.J.
1975, Sol. Stat. Comm., 16, 371.
- FERT A.R.
1973a, Thèse d'Etat, Université de Toulouse.
- FERT A.R., CARRARA P., LANUSSE M.C., MISCHLER G., REDOULES J.P.
1973b, J. Phys. Chem. Solids, 34, 223.
- FERT A.R., GELARD J., CARRARA P.
1974, J. Phys. Chem. Solids, 35, 261.
- FERT A.R.
1975, Communication personnelle.
- FISHER M.E., SYKES M.F.
1962, Physica, 28, 939.

GRIFFIN J.A., SCHNATTERLY S.E., FARGE Y., REGIS M., FONTANA M.P.
1974, Phys. Rev., B10, 1960.

GRIFFITHS R.B.
1970, Phys. Rev. Letters, 24, 715.

HARBUS F., STANLEY H.E.
1972, Phys. Rev. Letters, 29, 58.

HEAP B.R.
1962, Proc. Phys. Soc., 80, 248.

JACOBS I.S., LAWRENCE P.E.
1964, J. Appl. Phys., 35, 996.

JACOBS I.S., LAWRENCE P.E.
1967, Phys. Rev., 164, 866.

KENAN R.P., MILLS R.E., CAMPBELL C.E.
1969, J. Appl. Phys., 40, 1027.

KENAN R.P., MILLS R.E.
1972, Magnetism and Magnetic Materials, AIP Conference, Proceedings
n° 6, part 2, p. 875.

KINCAID J.M., COHEN E.G.D.
1974, Phys. Letters, 50A, 317.

NELSON D.F., FISHER M.E.
1975, Phys. Rev., B11, 1080.

TSALLIS C.
1971, J. Physique, 32, 903.

VETTIER C., ALBERTS H.L., BLOCH D.
1973, Phys. Rev. Letters, 31, 1414.

WEGNER F.J., RIEDEL E.K.
1973, B7, 248.

WILKINSON M.K., CABLE J.W., WOLLAN E.O., KOEHLER W.C.
1959, Phys. Rev., 113, 497.

CHAPITRE IV

STRUCTURE DE FeCl_2 SOUS HAUTE PRESSION

IV.1 - INTRODUCTION

La pression joue un rôle de plus en plus important dans l'étude des phénomènes physiques : elle permet l'observation des diagrammes de phases et l'étude de nouvelles phases cristallographiques ou magnétiques. Son rôle est fondamental pour l'observation de certains phénomènes critiques car elle permet de modifier les valeurs des paramètres d'interaction. De plus les progrès techniques sont tels que l'on peut effectuer de nombreuses mesures sous haute pression avec la même précision qu'à la pression ordinaire.

Dans ce chapitre, nous préciserons le comportement de FeCl_2 sous pression hydrostatique. Après avoir estimé les coefficients élastiques par observation des spectres de phonons acoustiques, nous déterminerons la structure d'une phase apparaissant sous haute pression ainsi que la variation des paramètres du réseau cristallin avec la pression. Nous présenterons enfin les résultats d'expériences de diffusion inélastique des neutrons sous pression qui nous ont permis d'obtenir la variation des paramètres d'échange et d'anisotropie.

IV.2 - PROPRIETES CRISTALLINES DE FeCl_2 SOUS PRESSION

En raison de la présence des ions Cl^- , FeCl_2 est un composé compressible ; cependant la structure en couches que nous avons décrite au paragraphe II.2.1 laisse supposer que la compressibilité est anisotrope. Nous avons déterminé les valeurs de plusieurs coefficients élastiques à partir des spectres de phonons acoustiques mesurés à $T = 300$ K. En effet les mesures de propagation d'ondes ultra-sonores sont très difficiles à réaliser dans les composés lamellaires si ce n'est par propagation perpendiculaire au plan de clivage.

IV.2.1 - FeCl_2 : spectres de phonons acoustiques

Nous avons déterminé les spectres de phonons acoustiques de FeCl_2 à $T = 300$ K dans les trois principales directions trigonales $(h, 0, 0)$, $(h, h, 0)$ et $(0, 0, \ell)$ (Yelon 1974). L'échantillon était de dimensions $2,5 \times 1,5 \times 0,1 \text{ cm}^3$; l'axe $(0, 0, \ell)$ était perpendiculaire à la face principale. Dans une première étape on a orienté l'axe $(0, 0, \ell)$ verticalement afin d'obtenir les branches $(0, 0, q)L$, $(0, 0, q)T$ et $(q, 0, 0)T_1$. Nous avons aussi utilisé la zone $(h, k, 0)$ pour observer les branches $(q, 0, 0)L$, $(q, 0, 0)T_2$ et $(q, q, 0)T_2$; dans cette configuration, l'absorption était très importante en raison de la forme de l'échantillon. Nous n'avons pas tenté d'obtenir les courbes de dispersion le long de ces directions jusqu'aux bordures de zone de Brillouin (figure IV.6).

Les courbes de dispersion expérimentales sont représentées, figure IV.1. Les énergies au bord de zone dans la direction $(0, 0, \ell)$ sont assez petites indiquant que la cohésion est faible le long de l'axe c . La branche $(q, 0, 0)T_1$, associée aux mouvements atomiques parallèles à l'axe c , présente une courbure en q^2 , caractéristique d'un système bidimensionnel. Par contre le mode $(0, 0, q)T$ reste linéaire jusqu'aux trois quarts de la bordure de zone ; une analyse des neutrons diffusés dans cette direction est illustrée, figure IV.2.

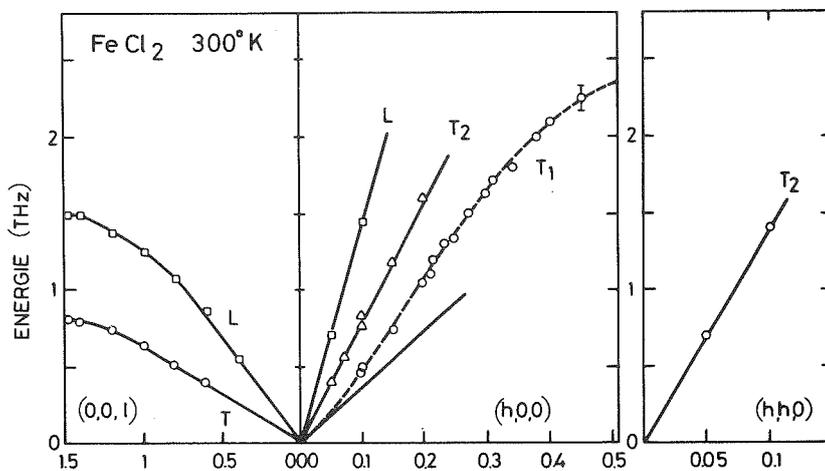


Figure IV.1 : Courbes de dispersion des phonons acoustiques de FeCl_2 à $T = 300 \text{ K}$. Les vitesses de propagation sonore sont données par les pentes en $q = 0$. Pour le mode $(q, 0, 0)T_1$, la vitesse du son calculée à partir des coefficients élastiques est représentée par la droite continue.

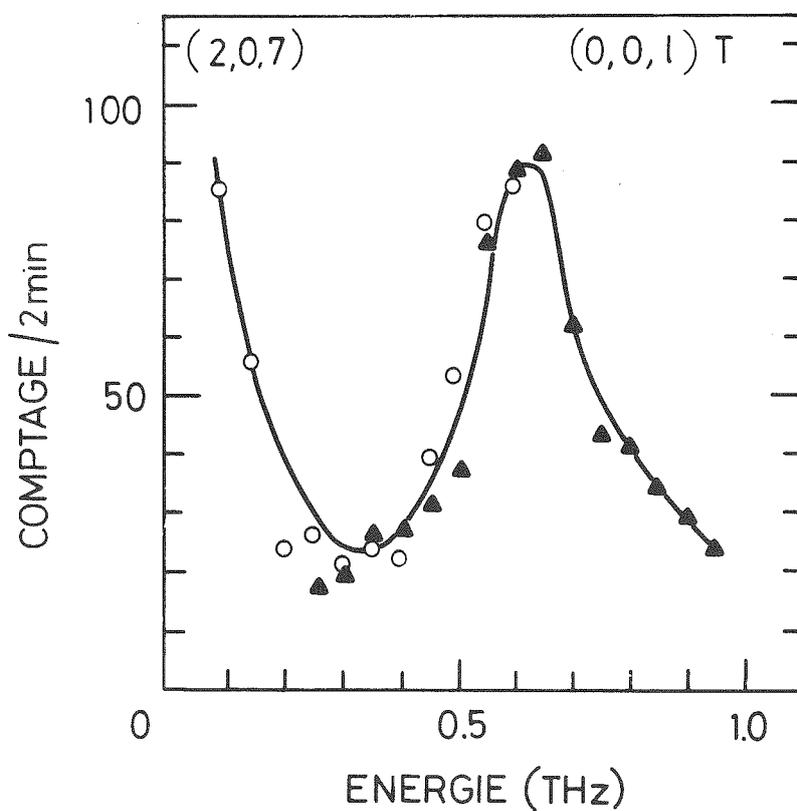


Figure IV.2 : Neutrons diffusés le long de la direction $(0, 0, \ell)$ en mode transverse.

Le long de la direction $(h, 0, 0)$, le facteur de structure dynamique varie très rapidement ; des phonons facilement observables à $q = 0,15 a^*$ autour des positions $(1, 0, 4)$ ou $(2, 0, 8)$, disparaissent presque à $q = 0,2 a^*$ et ne sont plus visibles à $q = 0,22 a^*$. Par contre ils réapparaissent en des positions du type $(2, 0, \bar{7})$ où les facteurs de structures élastiques sont faibles.

Pour chaque mode nous avons obtenu la vitesse de propagation du son (tableau IV.1).

Le rapport des vitesses de propagation longitudinale dans le plan $(0, 0, \ell)$ et perpendiculaire à ce plan est de l'ordre de 2, indiquant ainsi le caractère bidimensionnel de FeCl_2 et une compressibilité plus importante le long de

l'axe c que dans le plan $(0, 0, \ell)$. La théorie de l'élasticité (Truell 1969) permet le calcul des coefficients élastiques à partir des vitesses de propagation sonore. Pour un système trigonal de symétrie $\bar{3}m$, il y a six coefficients indépendants. Nos mesures nous permettent d'obtenir les valeurs de cinq d'entre eux, c_{13} restant à déterminer (tableau IV.1). La valeur de c_{14} est faible et entachée d'une grande incertitude ; il apparaît donc que l'anisotropie trigonale dans le plan de base est faible, comme on peut le constater par comparaison des vitesses de propagation selon $(q, q, 0)T_2$ et $(q, 0, 0)T_2$.

mode	vitesse (msec ⁻¹)	constante élastique (10 ¹⁰ dyne cm ⁻²)
$(0, 0, q)L$	2270±100	$c_{33}=16,9\pm 1,3$
$(0, 0, q)T$	1270±100	$c_{44}= 5,2\pm 0,9$
$(q, 0, 0)L$	4490± 60	
$(q, 0, 0)T_2$	2460± 60	$c_{66}=19,7\pm 1,0$
$(q, q, 0)T_2$	2520± 80	$c_{14}= 7,4\pm 3,0$ $c_{11}=66,3\pm 3,0$ $c_{12}=26,9\pm 4,0$

Tableau IV.1 : Valeurs des vitesses de propagation d'ondes sonores déterminées à partir des spectres de phonons et des coefficients élastiques de FeCl_2 ($c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$).

A partir de ces résultats, en négligeant l'anisotropie trigonale, on peut estimer la température de Debye, θ_D . Pour des cristaux cubiques, θ_D a été calculée en fonction des coefficients c_{ij}

(de Launey 1954) ; aucune étude en ce sens n'a été faite pour les autres symétries. Nous avons estimé Θ_D de la façon suivante : soient $v_{//}^i$ et v_{\perp}^i les vitesses de propagation parallèlement et perpendiculairement à l'axe c, et correspondant à une polarisation i. La température de Debye associée est donnée par :

$$\Theta_D^i = \frac{h}{k_B} \bar{v}^i \left(\frac{6\pi^2}{V} \right) \quad (\text{IV.1})$$

où $\bar{v}^i = (v_{//}^{i2} + 2v_{\perp}^{i2})^{1/2}$ et V représente le volume atomique. Pour l'ensemble des trois polarisations on a :

$$\frac{3}{\Theta_D} = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{\Theta_D^i} \quad (\text{IV.2})$$

En utilisant les valeurs de propagation du son (tableau IV.1) on obtient $\Theta_D = 297$ K à comparer avec $\Theta_D = 290$ K déterminée à partir de la chaleur spécifique à pression constante (Hazony 1973, Kelley 1943). Cette accord remarquable ne doit pas faire illusion, la valeur expérimentale étant certainement entachée d'une grande incertitude ; une étude de spectroscopie Mössbauer donne $\Theta_D = 200$ K (Hazony 1973).

Nous avons d'autre part entrepris des mesures de propagation d'ondes ultrasonores le long de l'axe c. Pour le mode longitudinal (0, 0, q) nous avons mesuré $v = 2100 \pm 50$ m sec⁻¹ pour FeCl₂ et $v = 2050 \pm 50$ m sec⁻¹ pour FeBr₂. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs obtenues à partir du spectre de phonons (tableau IV.1). La variation thermique de c_{33} a été obtenue par cette méthode de mesure. L'augmentation de c_{33} , de l'ordre de dix pour cent entre $T = 300$ K et $T = T_n$ est en bon accord avec une détermination plus récente (Gorodetsky 1975). Dans la phase ordonnée nous observons une diminution de c_{33} en dessous de la température d'ordre magnétique T_n .

Une autre estimation de certains coefficients élastiques avait été faite par J.A. Nasser (Nasser 1973a) ; en mesurant les déformations d'un cristal soumis à une contrainte uniaxiale il a obtenu $c_{33} = 10^{10}$ dyne cm⁻². Cette valeur est beaucoup plus faible que nos résultats.

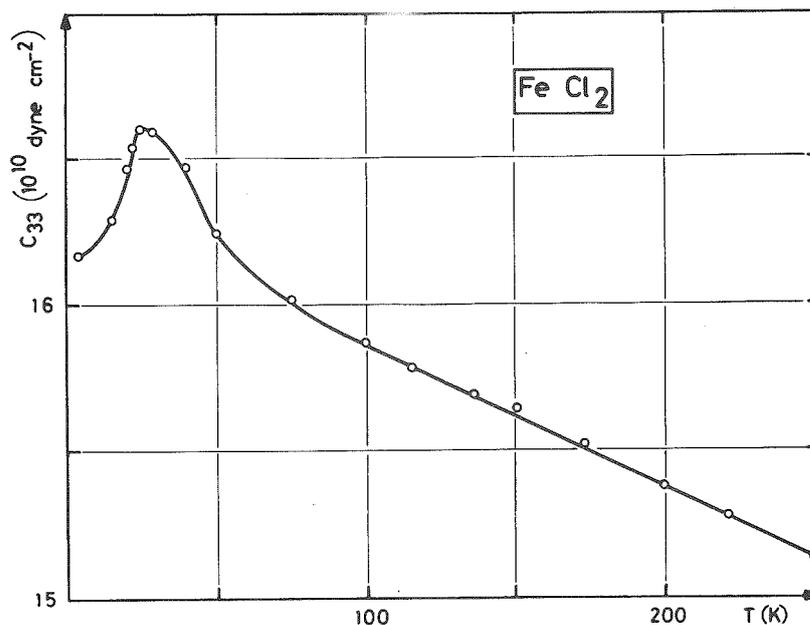


Figure IV.3 : Variation thermique de c_{33} dans FeCl_2 .
L'effet de la dilatation thermique a été négligé.

Nous avons ainsi mis en évidence le caractère bidimensionnel des propriétés cristalline de FeCl_2 . Notamment FeCl_2 présente une compressibilité le long de l'axe c plus importante que dans le plan de base.

IV.2.2. - Structure de FeCl_2 sous haute pression

De nombreuses mesures magnétiques (Narath 1966, Vettier 1973) laissaient prévoir l'existence, à basse température, d'une nouvelle phase cristallographique de FeCl_2 sous haute pression. Nous avons entrepris une étude par diffraction neutronique sous pression hydrostatique afin de déterminer d'une part la structure de cette nouvelle phase et d'autre part les variations des paramètres de maille avec la pression (Vettier 1975a).

A - Détails expérimentaux

D'un point de vue purement expérimentale, il est plus facile de déterminer des structures cristallographiques en utilisant des échantillons sous forme de poudres. Cependant FeCl_2 est un composé lamellaire et la détermination précise des intensités diffractées est rendue impossible du fait de l'existence d'orientations privilégiées au sein de l'échantillon. De plus, le comportement des poudres sous haute pression n'est pas homogène en raison de la forme des grains. Nous avons donc entrepris une étude sur monocristaux.

L'échantillon, un disque plat de 0,45 cm de diamètre et de 0,15 cm de haut, a été fixé dans la cellule de pression en alliage d'aluminium décrite au paragraphe I.2.2., l'axe du cristal étant parallèle à l'axe de la cellule. Une pression d'hélium gazeux de 6,4 kbar a été produite dans la cellule qui a été ensuite installée sur le berceau d'Euler du spectromètre à quatre cercles D10 de l'Institut Laue-Langevin.

Le spectromètre est situé sur le guide de neutrons thermiques (H.24). Un monocristal de cuivre (1, 1, 1) a été utilisé comme monochromateur avec la longueur d'onde $\lambda = 1,450 \text{ \AA}$. La collimation était assurée par le guide et des diaphragmes placés entre le monochromateur et l'échantillon. Toutes les mesures ont été effectuées par analyse en ω ; l'ouverture du détecteur a été choisie afin de minimiser le bruit de fond dû à la cellule de pression sans perdre pour autant de l'intensité diffractée par le cristal. Cependant la mosaïque des cristaux de FeCl_2 est en général assez grande, de l'ordre de 1° , et il est possible de perdre une partie de l'intensité intégrée aux grands angles de diffusion.

B - Les mesures

A basse pression le composé FeCl_2 possède une structure rhombohédrique (groupe d'espace D_{3d}^5) ; les points du réseau réciproque sont plus commodément indexés en utilisant une maille hexagonale triple (figure IV.4a) avec $a = 3,598 \text{ \AA}$ et $c = 17,536 \text{ \AA}$ à $T = 300 \text{ K}$. Nous appellerons cette phase r- FeCl_2 .

Nous avons supposé, à partir des propriétés magnétiques de la phase haute pression, h- FeCl_2 , que celle-ci possède la symétrie hexagonale avec $c^* \approx c/3$. En effet à $P = 6,4 \text{ kbar}$ toutes les réflexions intenses s'indexent dans cette maille. Cependant nous avons mesuré les réflexions indexées dans la maille hexagonale triple de r- FeCl_2 , afin de vérifier la symétrie hexagonale et l'absence de la phase basse pression. Toutes les réflexions ($h, k, \ell \geq 0$) ont ainsi été mesurées pour un angle de diffusion 2θ inférieur à 90° , soit environ 300 réflexions. Pour deux cas seulement on a observé une intensité diffraction pour $\ell \neq 3n$, mais avec une valeur inférieure à un pour cent de celle des réflexions intenses avec $\ell = 3n$. Ces intensités peuvent être attribuées à des réflexions multiples ou à une présence de FeCl_3 . Au moins trois réflexions équivalentes (sauf pour $h = k = 0$) ont été mesurées pour chaque position de réflexion. En général les intensités

observées sont en accord à mieux que cinq pour cent. Pour quelques cas, l'écart était de dix pour cent ; il a été attribué à la difficulté de centrer l'échantillon dans la zone homogène du faisceau ($0,6 \times 0,6 \text{ cm}^2$).

On a ainsi vérifié que la symétrie cristalline est hexagonale à $P = 6,4 \text{ kbar}$. Pour $P = 5,97 \text{ kbar}$ nous n'avons mesuré que les raies de diffraction de la phase haute pression.

Les données expérimentales ont été analysées au moyen d'un programme de calcul des intensités intégrées, I , et des erreurs statistiques, $\sigma(I)$ (Lehman 1974). Les intensités ont alors été ajustées au modèle de groupe d'espace à l'aide du programme POWLS dans lequel nous avons inclus les corrections d'absorption dues à l'échantillon et à la cellule de pression.

C - Les résultats

A basse pression, dans la phase rhomboédrique, les atomes ont les positions suivantes :

Fe = (0, 0, 0) et Cl : (0, 0, u) et (0, 0, \bar{u}) avec $u = 0,2543$
(Wilkinson 1959).

Nous avons cependant utilisé la maille hexagonale triple, dans laquelle ils occupent les sites :

Fe : (0, 0, 0) ; (1/3, 2/3, 1/3) ; (2/3, 1/3, 2/3)
(1/3, 2/3, 1/3-u)
(0, 0, u)
Cl : (2/3, 1/3, 1/3+u)
(1/3, 2/3, 2/3-u)
(0, 0, 1-u)
(2/3, 1/3, 2/3+u)

Dans cette maille, la condition de réflexion est donnée par $-h+k+l = 3n$. L'empilement des ions Cl^- est donné par la séquence B, A, C, B, A, C, B..... Les plans d'ions Fe^{2+} sont placés entre deux plans d'ions Cl^- formant ainsi des groupes du type (A, C), (B, A) ou (C, B). Les liaisons de type ionique à l'intérieur de chaque groupe sont plus fortes que les liaisons entre groupes qui sont de type Van der Waals.

$\bar{1}, \bar{2}, 5$	0,31	0,26
$\bar{1}, \bar{1}, 3$	1,24	1,08
$\bar{1}, \bar{1}, 12$	3,62	3,74
$\bar{1}, 0, 7$	1,73	1,92
$\bar{1}, 0, 1$	1,33	1,21
$\bar{1}, 1, 2$	1,62	1,37
$\bar{1}, 1, 5$	0,53	0,59
$\bar{1}, 1, 8$	6,64	5,72
$\bar{1}, 1, 11$	2,16	1,95
$\bar{1}, 2, 9$	0,14	0,15
$\bar{1}, 3, 1$	0,47	0,47
$\bar{1}, 3, 4$	3,29	3,51
$0, 2, 2$	0,67	0,68
$0, 2, 5$	0,33	0,35
$0, 2, 8$	4,38	4,25
$0, 1, 10$	0,62	0,63
$0, 1, 1$	1,27	1,25
$0, 0, 3$	3,38	3,23
$0, 0, 6$	1,25	1,39
$0, 0, 12$	4,32	4,92
$0, \bar{2}, 1$	0,63	0,60
$0, \bar{2}, 7$	1,26	1,24
$0, \bar{2}, 10$	0,39	0,41
$1, \bar{3}, 2$	0,49	0,43
$1, \bar{2}, 12$	3,36	3,75
$1, \bar{2}, 6$	0,66	0,66
$1, \bar{1}, 10$	0,63	0,62
$1, \bar{1}, 13$	0,06	0,04
$1, 2, 4$	3,54	3,55
$2, 1, 5$	0,28	0,27
$2, 1, 2$	0,53	0,46
$2, 0, 1$	0,67	0,64
$2, 0, 4$	4,68	4,43
$2, 0, 7$	1,15	1,30

Tableau IV.2 : Intensités calculées et observées pour FeCl_2 à $P = 1,04$ kbar. Les intensités calculées sont corrigées pour l'absorption et l'extinction.

A $P = 5,7, 3,14$ et $1,04$ kbar, les intensités mesurées correspondent bien à cette structure (tableau IV.2). Les résultats de l'ajustement comprenant le paramètre de position du chlore, u , et les facteurs d'agitation thermique isotropes b_{Fe} et b_{Cl} sont donnés dans le tableau IV.3.

Les intensités observées pour h-FeCl_2 s'interprètent très bien dans le groupe d'espace D_{3d}^3 , les ions ferreux étant en position $(0, 0, 0)$ et les ions chlore en position $\pm(1/3, 2/3, u)$ (figure IV.4b).

Ainsi h-FeCl_2 est de symétrie hexagonale et isomorphe à FeBr_2 . Les facteurs de qualité des ajustements, R_w , sont comparables à ceux obtenus à basse pression ; ils sont moins bons que pour des expériences de diffraction sur un spectromètre à quatre cercles dans les conditions normales. Un meilleur centrage de l'échantillon et une amélioration des corrections d'absorption de la cellule donneraient sans aucun doute de meilleurs résultats. Les intensités observées et calculées à $P = 6,4$ kbar sont comparées entre elles (tableau IV.4).

P (kbar)	a(Å)	c(Å)	u_{Cl^-}	b_{Cl^-}	$b_{\text{Fe}^{2+}}$	Extinction	Facteur d'échelle	R_w
6,40	3,585	5,735	0,2393 (2)	1,4 (1)	1,4 (1)	0,14 (6)	1,81 (8)	0,087
5,97	3,585	5,735	0,2390 (3)	1,1 (2)	1,3 (2)	0,05 (5)	1,66 (10)	0,108
5,70	3,589	17,260	0,2534 (1)	1,3 (1)	1,2 (1)	0,21 (6)	1,66 (7)	0,089
3,15	3,592	17,384	0,2546 (2)	1,2 (2)	1,2 (2)	0,44 (15)	1,82 (12)	0,107
1,04	3,598	17,481	0,2550 (2)	1,4 (1)	1,1 (1)	0,56 (12)	1,90 ((9)	0,088

Tableau IV.3 : Paramètres de maille et résultats des ajustements pour FeCl_2 à différentes pressions.

Le facteur R_w est donné par $R_w = \left[\frac{\sum_i w_i (|F_i|_o - |F_i|_c)^2}{\sum_i w_i |F_i|_o^2} \right]^{1/2}$, avec $w_i = \frac{1}{\sigma_i}$ et $\sigma_i = \left[\sigma^2(I) + (0,05xI)^2 \right]^{1/2}$ pour tenir compte des 5 % d'incertitude sur les raies équivalentes.

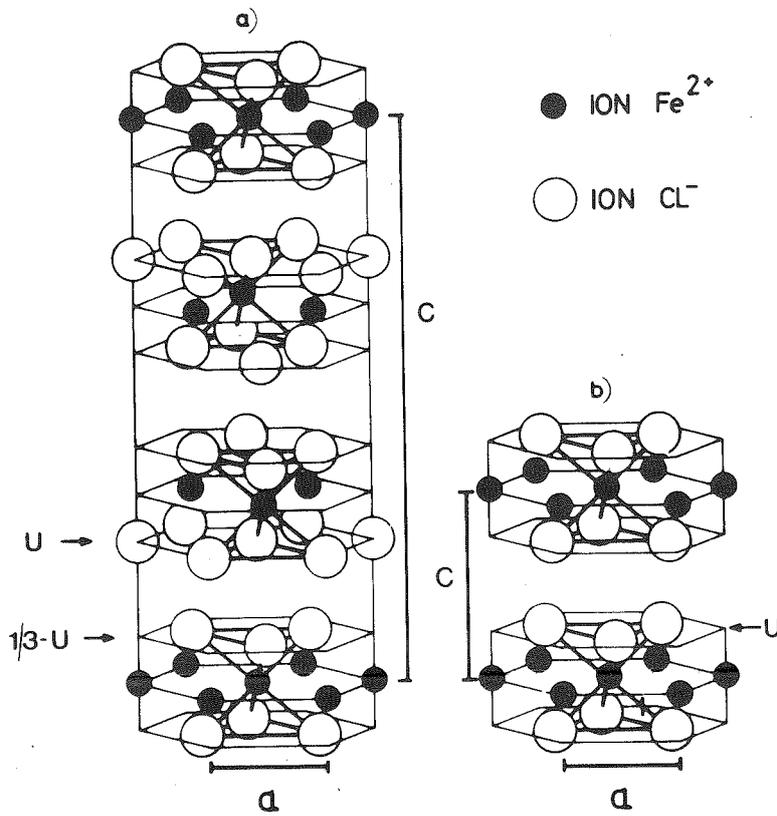


Figure IV.4 : Structure cristallographique de FeCl_2 :

- (a) cellules hexagonales triples à basse pression ;
- (b) cellules hexagonales à haute pression.

h	k	l	I_{obs}	I_{calc}
0, 0, 3			3,49	3,53
0, 0, 6			1,50	1,50
0, 0, 9			0,37	0,36
0, 0, 12			5,52	5,68
$\bar{3}$, 1, 3			3,28	3,04
$\bar{3}$, 2, 3			0,33	0,30
$\bar{2}$, 2, 9			0,15	0,14
$\bar{2}$, 2, 6			3,05	2,97
$\bar{2}$, 2, 3			4,53	4,33
$\bar{2}$, 1, 3			1,24	1,01
$\bar{2}$, 1, 6			0,80	0,71
$\bar{2}$, 1, 9			0,21	0,22
$\bar{2}$, 1, 12			4,20	4,15
$\bar{2}$, 0, 9			4,04	4,28
$\bar{2}$, 0, 6			1,96	1,86
$\bar{2}$, 0, 3			0,47	0,43
$\bar{1}$, 0, 6			4,49	4,83
$\bar{1}$, 0, 9			0,18	0,21
$\bar{1}$, 0, 12			0,10	0,12
$\bar{1}$, 1, 12			0,13	0,15
$\bar{1}$, 1, 9			6,80	6,28
$\bar{1}$, 1, 6			3,00	3,19
$\bar{1}$, 1, 3			0,92	0,90
$\bar{1}$, 2, 3			1,18	1,03
$\bar{1}$, 2, 6			0,73	0,73
$\bar{1}$, 2, 9			0,21	0,22
$\bar{1}$, 2, 12			4,07	4,17
1, 0, 3			0,96	0,91
1, 0, 6			3,06	3,21
1, 0, 9			5,98	6,32
1, 0, 12			0,18	0,15

Tableau IV.4 : Intensités calculées et observées pour FeCl_2 à $P = 6,4$ kbar. Les intensités calculées sont corrigées pour l'absorption et l'extinction.

A la transition cristallographique, on observe une translation des groupes (A, C) et (B, A) de la phase basse pression le long des directions $\pm (2/3, 1/3, 0)$, la structure interne des groupes restant inchangée. La symétrie des sites des ions fer reste donc la même dans les trois composés r-FeCl₂, h-FeCl₂ et FeBr₂.

La transition entre les deux phases structure est réversible mais brutale ; à P = 5,7 kbar un ajustement des intensités observées montre que la concentration en h-FeCl₂ est inférieure à cinq pour cent. Il n'y a cependant pas de discontinuité des paramètres de maille (figure IV.5).

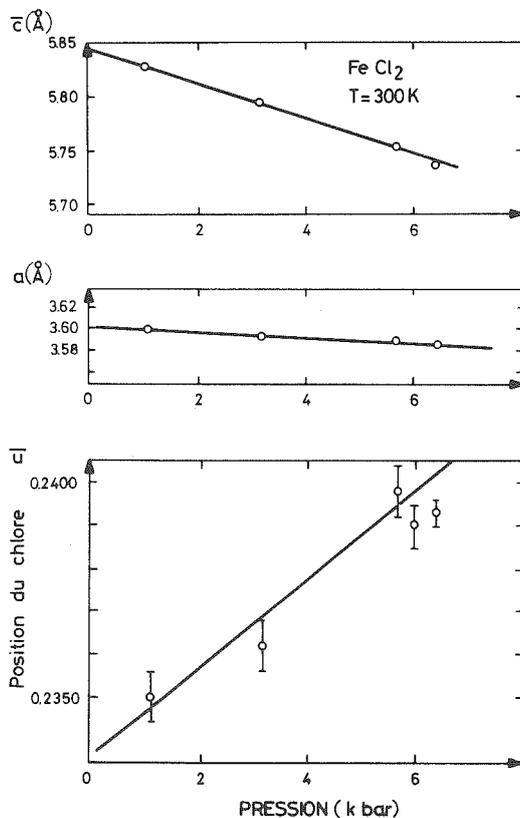


Figure IV.5 : Variation avec la pression des paramètres de maille (a , \bar{c}) et du paramètre de position du chlore (\bar{u}). A basse pression $\bar{c} = c/3$ et $\bar{u} = 1-3u$; à haute pression $\bar{c} = c$ et $\bar{u} = u$. La quantité $\bar{u}\bar{c}$ mesure la distance entre les plans d'ions fer et les plans d'ions chlore. Les incertitudes sur le paramètre \bar{u} sont données par le programme de raffinement. Les incertitudes sur les paramètres de maille sont données par la taille des points de la figure.

A basse pression, la compressibilité est de l'ordre de -4.10^{-3} /kbar. Une mesure de la variation de volume de poudres compactées en fonction de la pression a permis d'obtenir la valeur moins précise de -11.10^{-3} /kbar (Stevenson 1966). Le rapport c/a s'écarte de la valeur 1,634 correspondant à un empilement compact idéal des ions chlore, ce qui provoque une augmentation de l'anisotropie du champ cristallin, en accord avec les observations à basse

température (Johnson 1973, Vettier 1975b). Un calcul des coefficients de champ cristallin dans le modèle des charges ponctuelles indique qu'il n'y a pas de discontinuité dans l'anisotropie lors de la transition cristallographique à la température ambiante. Ceci est en accord avec les expériences de spectroscopie Mössbauer sous pression hydrostatique à la température ambiante (figure IV.6) : le gradient de champ électrique ne subit pas de discontinuité significative entre 5 et 7 kbar. Ceci est en désaccord avec les mesures faites par J.A. Nasser (Nasser 1973b) sur des échantillons soumis à des conditions de déformations uniaxiales ; du fait de la faible compressibilité dans le plan de base, ces conditions se rapprochent des conditions de pression hydrostatique. De plus ces auteurs ont observé une discontinuité vers 2 kbar alors que la transition cristallographique se produit vers 6 kbar.

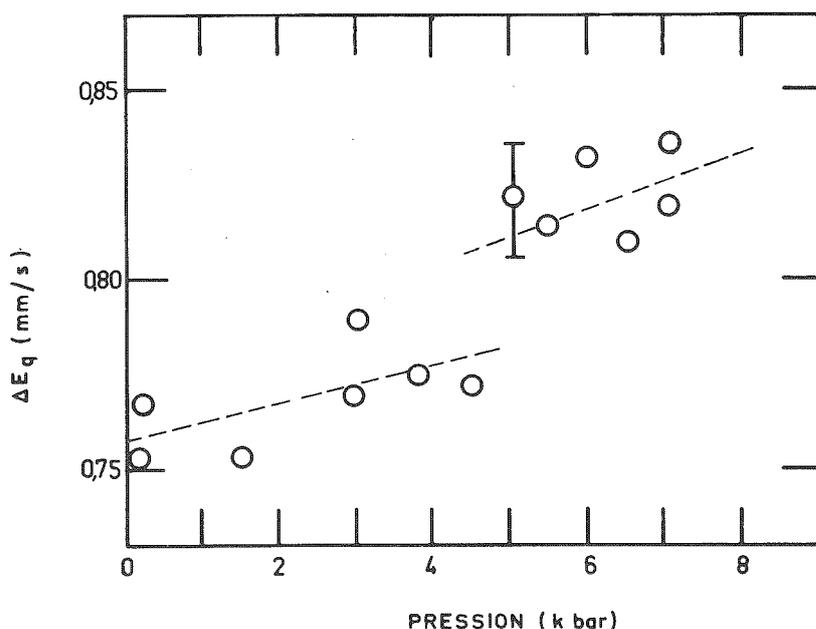


Figure IV.6 : Variation avec la pression du gradient de champ électrique sur l'ion Fe^{2+} dans FeCl_2 à la température ambiante.

IV.3 - PROPRIETES MAGNETIQUES DE FeCl_2 SOUS PRESSION A $T \approx 0$ K

A l'aide de la diffusion des neutrons nous avons déterminé la structure magnétique de h- FeCl_2 ainsi que les spectres d'excitations magnétiques (Vettier 1975b). Pour cela nous avons utilisé une cellule en alliage d'aluminium adaptée aux expériences à basse température (paragraphe I.2.2.).

IV.3.1 - Structure à basse température

A basse température, la transition cristallographique entre r-FeCl₂ et la phase haute pression se produit vers 1,5 kbar avec une importante hystérésis de l'ordre de 1 kbar (Narath 1966, Vettier 1973). Nous avons voulu vérifier que la phase haute pression à basse température possède bien la structure h-FeCl₂.

A P = 3 kbar, nous avons étudié les pics de diffraction nucléaires et magnétiques dans la zone (h, 0, l). En utilisant les valeurs des compressibilités déterminées à température ambiante (Vettier 1975a) on a adopté les valeurs a = 3,573 Å et c = 34,39 Å pour les paramètres de maille magnétique. Les raies de diffraction nucléaires n'apparaissent que pour l = 6n en accord avec la structure hexagonale de h-FeCl₂. De la même façon, on observe les raies magnétiques pour l = 3n, avec l impair, ce qui confirme l'arrangement anti-ferromagnétique des plans hexagonaux d'ions fer. Cependant les intensités des réflexions (0, 0, 3) et (0, 0, 9) ne sont pas rigoureusement nulles, comme elles devraient l'être si les moments magnétiques étaient alignés le long de l'axe c. Ces intensités peuvent être associées à des réflexions à λ/2, à la présence de FeCl₃ ou à une légère inclinaison des moments magnétiques par rapport à l'axe c. On peut cependant affirmer qu'à basse température, la phase haute pression possède la structure de h-FeCl₂ et que l'arrangement magnétique est analogue à celui de FeBr₂.

IV.3.2.- Excitations magnétiques sous pression

La transition cristallographique entre les deux phases de FeCl₂ peut être représentée par un glissement des groupes de plans chlore-fer-chlore ; la symétrie des sites des ions fer reste inchangée. De plus il n'apparaît pas de discontinuité des paramètres de maille à la température ambiante (Vettier 1975a). On peut ainsi penser que les paramètres de couplage spin-orbite, d'échange et de champ cristallin sont peu modifiés et que l'hamiltonien utilisé pour l'étude de FeCl₂ et de FeBr₂ à la pression ambiante reste adapté à l'étude de la phase haute pression, h-FeCl₂ :

$$H^P = - \sum_i D \left\{ (s_i^z)^2 - \frac{2}{3} \right\} - \sum_{i>j} J_{ij} \{ s_i^z s_j^z + \frac{\eta}{2} (s_i^+ s_j^- + s_i^- s_j^+) \} \quad (IV.3)$$

avec s = 1.

Le coefficient n , qui représente l'anisotropie des facteurs spectroscopiques, a été pris égal à 0,78. On le supposera indépendant de la pression. En effet nous avons observé que les moments g_z sont indépendants de la pression pour FeCl_2 et FeBr_2 (Vettier 1973) ; nous en déduisons que g'_x et g'_z le sont aussi.

On a montré (Vettier 1974) qu'à basse température, les excitations magnétiques collectives d'un système soumis à l'hamiltonien (IV.3) se réduisent aux ondes de spin classiques ayant pour relation de dispersion :

$$\omega^2(q) = (g\mu_B H_A + J(o) - nJ(q) - J'(o))^2 - n^2 J'(q)^2 \quad (\text{IV.4})$$

avec : $g\mu_B H_A = D(2s - 1)$.

La différence entre r- FeCl_2 et h- FeCl_2 se manifeste uniquement dans l'échange entre les deux sous-réseaux magnétiques. En effet les plans d'ions fer sont conservés alors qu'est modifiée la coordination entre sous-réseaux. Dans le plan $(h, 0, \ell)$ du réseau réciproque, on peut écrire pour les deux phases :

$$J(h, 0, \ell) = 2(J_1 + J_2)(1 + 2\cos 2\pi h) - 2J_2(1 - \cos 4\pi h) \quad (\text{IV.5})$$

alors que pour l'échange antiferromagnétique entre premiers voisins, on obtient :

$$\begin{aligned} \text{r-FeCl}_2 \quad J'(h, 0, \ell) = 2J'_1 \left\{ \cos \frac{\pi\ell}{3} \left(\cos \frac{4\pi h}{3} + 2 \cos \frac{2\pi h}{3} \right) \right. \\ \left. - \sin \frac{\pi\ell}{3} \left(\sin \frac{4\pi h}{3} - 2 \sin \frac{2\pi h}{3} \right) \right\} \quad (\text{IV.6}) \end{aligned}$$

$$\text{h-FeCl}_2 \quad J'(h, 0, \ell) = 2J'_1 \cos \frac{\pi\ell}{3}.$$

Les notations utilisées sont celles du paragraphe II.4.1.

Nous avons utilisé une maille hexagonale triple doublée le long de l'axe c pour l'indexation des positions dans l'espace réciproque (figure IV.7).

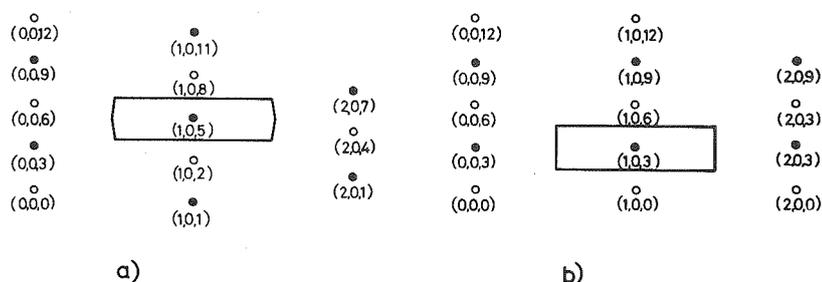


Figure IV.7 : Plans $(h, 0, \ell)$ du réseau réciproque et zones de Brillouin magnétiques pour $r\text{-FeCl}_2$ (a) et $h\text{-FeCl}_2$ (b).

Les expériences ont été réalisées sur le spectromètre à trois axes IN2 de l'Institut Laue-Langevin, dans les conditions indiquées au paragraphe II.4.1. La cellule de pression, en alliage d'aluminium 7075-T6, nous a permis d'effectuer des expériences jusqu'à 4 kbar à $T = 4,2$ K en utilisant l'hélium comme fluide compresseur.

Les mesures le long de la direction $(h, 0, 0)$ ont été faites autour de la position $(1, 0, 5)$ pour $r\text{-FeCl}_2$ et autour des positions $(0, 0, 3)$ et $(1, 0, 3)$ pour $h\text{-FeCl}_2$. Les magnons se propageant le long de la direction $(0, 0, \ell)$ ont été mesurés autour de la position $(0, 0, 3)$ qui est commune aux deux phases. Les courbes de dispersion des magnons le long des directions $(h, 0, 0)$ et $(0, 0, \ell)$ sont représentées figure IV.8.

L'énergie des magnons dans la direction $(0, 0, \ell)$ est indépendante de ℓ : $h\text{-FeCl}_2$ se comporte comme un ferromagnétique anisotrope à deux dimensions, de même que $r\text{-FeCl}_2$ et FeBr_2 . La variation de avec la pression de l'énergie au centre de zone (figure IV.9) diffère notablement des résultats de résonance antiferromagnétique obtenus par K.C. Johnson et A.J. Sievers (Johnson 1973). Si les dérivées par rapport à la pression sont les mêmes, la discontinuité à la transition cristallographique est plus importante que celle qu'ils ont observée.

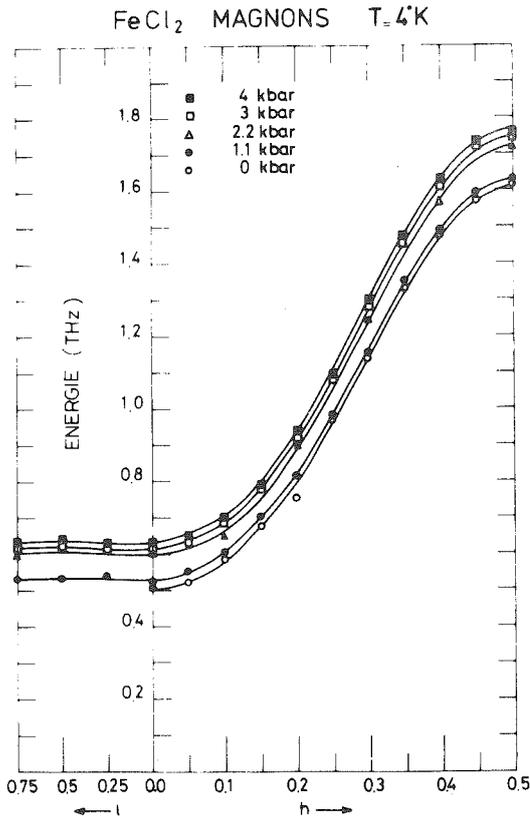
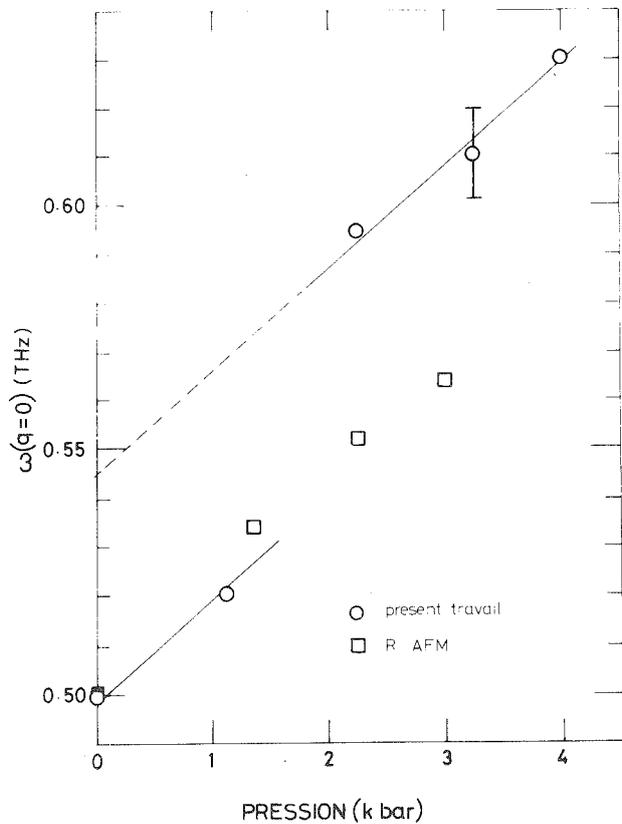


Figure IV.8 : Courbes de dispersion des magnons à $T = 4$ K en fonction de la pression. Deux courbes ont été déterminées pour r-FeCl₂ à 0 et 1,1 kbar ; pour h-FeCl₂ les mesures ont été effectuées à trois pressions : 2,2 ; 3,0 et 4,0 kbar. Les lignes continues représentent les meilleurs ajustements conformément à la relation de dispersion (IV.4).

Figure IV.9 : Variation avec la pression de l'énergie au centre de zone. Nous comparons nos résultats à ceux obtenus par résonance antiferromagnétique (Johnson 1973).



Ces auteurs ont utilisé des échantillons sous forme de poudres, ce qui peut expliquer l'écart avec nos résultats. Rappelons qu'à la température ambiante il n'apparaît pas de discontinuité dans les paramètres de maille, ce qui indique qu'il n'y a pas de discontinuité des paramètres de champ cristallin. Nous n'avons pas mesuré l'évolution des paramètres du réseau en fonction de la pression à basse température.

Les courbes de dispersion expérimentales ont été ajustées à la relation (IV.4) ; nous reproduisons les résultats de ces ajustements (tableau IV.5). Le paramètre J'_1 ne peut être obtenu à partir

P (kbar)	D (K)	J_1 (K)	J_2 (K)	J'_1 (K)
0	10,2±0,5	10,0±0,3	-1,5 ±0,1	-0,45±0,05
1,1	11,4±0,5	10,0±0,2	-1,53±0,05	-0,48±0,05
2,2	13,8±0,5	10,1±0,2	-1,5 ±0,1	-1,15±0,05
3,0	14,4±0,5	10,2±0,2	-1,47±0,05	-1,21±0,05
4,0	14,9±0,5	10,2±0,2	-1,47±0,05	-1,28±0,05

Tableau IV.5 : Paramètres de l'hamiltonien de spin effectif (IV.3) déterminés à partir des courbes de dispersion des magnons à T = 4 K. Les valeurs de J'_1 sont déduites des valeurs du champ de transition métamagnétique (Vettier 1973).

	r-FeCl ₂	h-FeCl ₂
D(K)	10,2	12*
d Log D/dp(10 ⁻² kbar ⁻¹)	9,0	6,0
($J_1 + J_2$)	8,50	8,45*
d Log(J_1+J_2)/dp(10 ⁻² kbar ⁻¹)	≈0	1,0

Tableau IV.6 : Paramètres d'échange et d'anisotropie et leur dérivée par rapport à la pression. (*) : valeurs extrapolées à P = 0 kbar.

des courbes de dispersion expérimentales car la dispersion le long de l'axe c est négligeable ; on a obtenu J'_1 à partir de la variation avec la pression du champ de transition métamagnétique (Vettier 1973). Nous donnons pour les deux phases, r-FeCl₂ et h-FeCl₂, les valeurs des paramètres d'échange et d'anisotropie ainsi que leur dérivée par rapport à la pression (tableau IV.6).

On peut ainsi constater que l'effet de la pression sur les magnons est essentiellement associé à l'augmentation de l'énergie au centre de zone. L'échange dans les plans d'ions fer, (J_1+J_2), qui dépend surtout des distances à l'intérieur

des plans hexagonaux, est presque indépendant de la pression. Alors que l'anisotropie magnétocristalline et l'échange entre plans, qui sont des fonctions du paramètre de position du chlore et de la longueur de l'axe c en dépendent fortement. A la transition cristallographique, la discontinuité de $\omega(q = 0)$ provient de deux contributions : d'une part une augmentation de $-J'(0)$ et d'autre part une augmentation de l'anisotropie $\Delta D/D = 0,17$. Une analyse complète des variations de J_1 , J_2 , J'_1 et de D avec les paramètres du réseau semble difficile en raison du caractère covalent de FeCl_2 .

IV.4 - CONCLUSION

On a montré que la phase haute de FeCl_2 à basse température est isomorphe à FeBr_2 tant du point de vue cristallographique que magnétique. L'effet de la pression sur les propriétés magnétiques se manifeste par un accroissement de l'anisotropie à un ion et de l'échange antiferromagnétique, qui peuvent donc être considérés comme deux paramètres internes variables.

R É F É R E N C E S

BIRGENEAU R.J., YELON W.B., COHEN E., MAKOVSKY J.
1972, Phys. Rev., B5, 2607.

GORODETSKY G., SHAULOV A., VOLTERRA V., MAKOVSKY J.
1975, à paraître.

HAZONY Y.
1973, Phys. Rev., B7, 3309.

JOHNSON K.C., SIEVERS A.J.
1973, Phys. Rev., B7, 1081.

KELLEY K.K., MOORE G.E.
1943, J. Amer. Chem. Soc., 65, 1264.

DE LAUNAY J.
1954, J. Chem. Phys., 22, 1676.

LEHMAN M.S., LARSEN F.K.
1974, Acta Cryst., A30, 580.

NARATH A., SCHIRBER J.E.
1966, J. Appl. Phys., 37, 1124.

NASSER J.A.
1973a, Thèse d'Etat, Université de Paris.

NASSER J.A., VARRET F.
1973b, Sol. Stat. Comm., 13, 381.

STEVENSON R.
1966, Can. J. Phys., 44, 281.

TRUELL R., ECBAUM C., CHICK D.B.
1969, Ultrasonic Methods in Solid State Physics (Academic Press,
New York).

VETTIER C., ALBERTS H.L., BLOCH D.
1973, Phys. Rev. Letters, 31, 1414.

VETTIER C.
1974, J. Phys., C7, 3583.

VETTIER C., YELON W.B.
1975a, J. Phys. Chem. Solids, 36, 401.

VETTIER C., YELON W.B.
1975b, Phys. Rev., B11, 4700.

YELON W.B., SCHERM R., VETTIER C.
1974, Sol. Stat. Comm., 15, 391.

WILKINSON M., CABLE J.W., WOLLAN E.O., KOEHLER W.C.
1959, Phys. Rev., 113, 497.

C H A P I T R E V

PROPRIETES MAGNETIQUES DE $FeCl_2$ ET $FeBr_2$

SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE

V.1 - INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la phase haute pression de $FeCl_2$, que nous appelons $h-FeCl_2$, possède la structure cristallographique et magnétique de $FeBr_2$ et se comporte à basse température comme un composé ferromagnétique bidimensionnel. Après avoir obtenu la variation avec la pression des divers paramètres d'échange et d'anisotropie qui interviennent dans $FeCl_2$, nous devons maintenant comparer les comportements magnétiques sous pression hydrostatique et les prévisions des modèles.

Nous étudierons tout d'abord la variation thermique des excitations magnétiques et du paramètre d'ordre de $h-FeCl_2$ en champ magnétique nul (Vettier 1975). Puis nous décrirons les résultats des mesures d'aimantation qui nous ont permis de déterminer les susceptibilités perpendiculaires et les diagrammes de phases magnétiques de $r-FeCl_2$, $h-FeCl_2$ et $FeBr_2$ en fonction de la pression (Vettier 1973). Nous comparerons les résultats expérimentaux avec ceux déduits de modèles théoriques.

V.2 - PROPRIETES DE $h-FeCl_2$ à $T > 0$ K

Nous avons étudié la variation thermique des excitations magnétiques et de l'aimantation des sous-réseaux de $h-FeCl_2$ sous une pression de 4 kbar à $T = 4$ K. L'hélium utilisé comme milieu transmetteur de pression étant alors solide dans l'ensemble sous pression, toute

variation de température se fait à volume constant et provoque une modification de pression dans la cellule ($\Delta P \approx 300$ bars pour $\Delta T = 30$ K) (Spain 1971). Cependant les paramètres d'échange et d'anisotropie varient assez peu avec la pression (tableau IV.6) et nous pouvons donc négliger la modification de la pression pour l'étude de la variation thermique des excitations magnétiques. Néanmoins nous en tiendrons compte lors de la détermination des coefficients critiques, la température d'ordre ($T_n \approx 28,13$ K) étant inférieure à la température de solidification de l'hélium à $P = 4$ kbar ($T_s = 35,3$ K).

V.2.1 - Etude des excitations

Les courbes de dispersion des excitations magnétiques ont été mesurées en fonction de la température à $P = 4$ kbar autour de la position $(0, 0, 3)$ (figure IV.7) le long de la direction $(h, 0, 0)$ selon la méthode expérimentale décrite au chapitre précédent. Nous avons représenté (figure V.1) des groupes de neutrons diffusés en différentes positions le long de cette direction. On obtient de cette façon les courbes

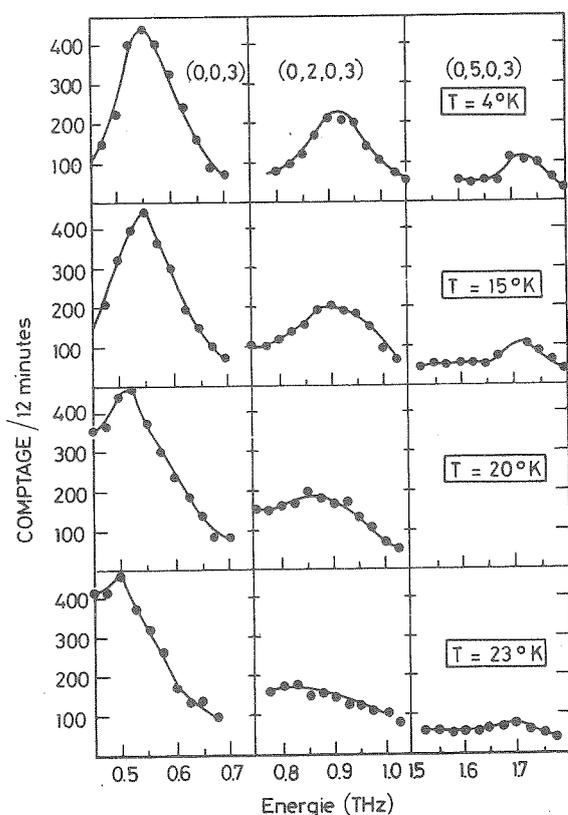


Figure V.1 : Groupes de neutrons diffusés dans $h\text{-FeCl}_2$ à $P = 4$ kbar aux positions $(0, 0, 3)$, $(0, 2, 0, 3)$ et $(0, 5, 0, 3)$.

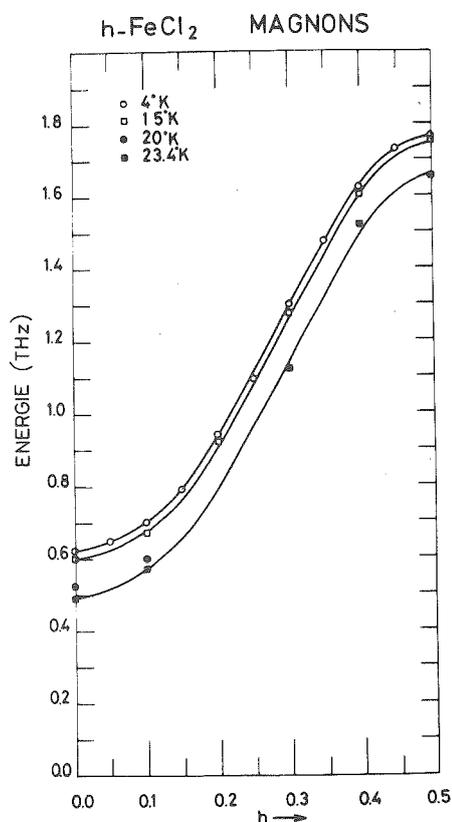


Figure V.2 : Courbes de dispersion des magnons dans $h\text{-FeCl}_2$ à $P = 4$ kbar en fonction de la température.

de dispersion (figure V.2). On peut observer que les magnons en position (0.2, 0, 3) s'élargissent plus rapidement que les autres lorsque la température s'élève. Nous retrouvons le phénomène observé dans FeBr_2 à la pression ordinaire (paragraphe II.4.2). L'élargissement des pics de diffusion de magnons est dû à l'interaction de ce mode d'onde de spins avec le second mode magnétique provenant de la transition entre les niveaux $s^z = 0$ et $s^z = -1$ du sous-réseau + (paragraphe II.3.2). Une étude complète de ce second mode magnétique nécessite une meilleure résolution et un bruit de fond plus faible qu'il n'était possible d'obtenir en utilisant la cellule de pression. Néanmoins, à l'aide du modèle de fonction de Green, nous avons calculé à $T=9\text{K}$ les énergies et les intensités de neutrons diffusés par les deux modes magnétiques en utilisant les valeurs des paramètres d'échange et d'anisotropie déterminées à $P = 4 \text{ kbar}$ et $T = 4 \text{ K}$ (figure V.3). L'accord avec les résultats expérimentaux sem-

ble satisfaisant. Remarquons que la deuxième excitation magnétique n'avait pas été mise en évidence dans les travaux antérieurs (Birgeneau 1972, Johnson 1973).

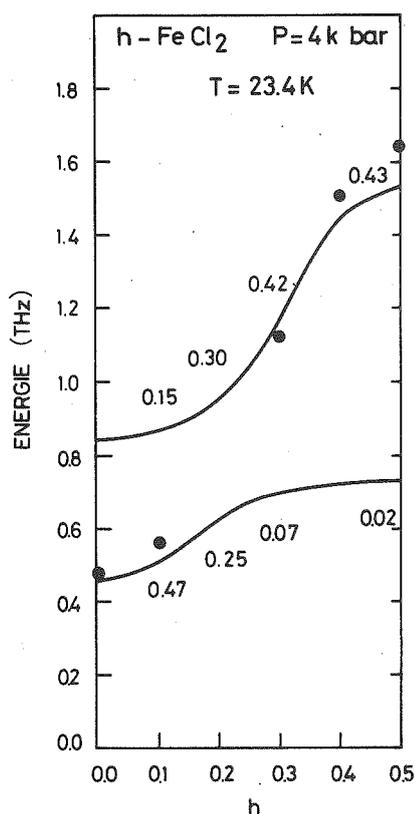


Figure V.3 : Intensités et énergies à $T = 23,4 \text{ K}$ calculées pour h-FeCl_2 . Les cercles représentent les positions des pics de diffusion observés.

Dans le cas de FeCl_2 et FeBr_2 , le second mode magnétique ne se manifeste que dans une partie limitée de la zone de Brillouin (paragraphe II.4.2) et influe peu sur les propriétés thermodynamiques de ces composés sauf au voisinage de la température d'ordre (paragraphe II.4.2). Dans ce qui suit, nous ne tiendrons compte que du mode d'ondes de spin.

Dans r-FeCl_2 , les ondes de spin disparaissent dans un fond continu de diffusion pour $T \approx T_n$ (figure V.4), alors que pour $T \approx 0,96 T_n$ les pics de diffusion sont encore bien définis (Birgeneau 1972). Le même comportement était attendu pour h-FeCl_2 . Cependant, dans ce cas, les magnons disparaissent à une température $T \approx 23 \text{ K}$ nettement inférieure à T_n (figure V.2) ($T_n = 28,1 \text{ K}$ à $P = 4 \text{ kbar}$). Bien qu'il soit difficile de comparer directement nos résultats avec ceux

de R.J. Birgeneau, en raison des conditions différentes de résolution et de bruit de fond, on peut affirmer que la disparition des pics de diffusion des magnons dans un fond continu ne se produit pas pour $P = 4$ kbar, à une température plus haute qu'à $P = 0$ kbar malgré l'augmentation de la température d'ordre.

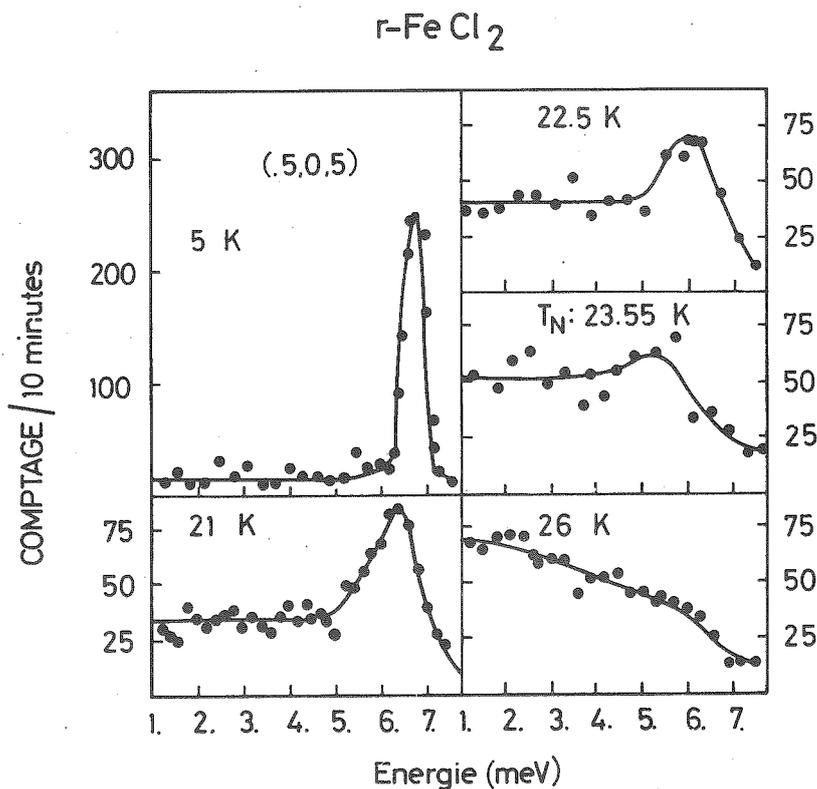


Figure V.4 :
Magnons en bordure
de zone dans $r\text{-FeCl}_2$
en fonction de la
température
(Birgeneau 1972)

Ces résultats sont en accord avec les théories de renormalisation des ondes de spin. Des calculs de renormalisation des ondes de spin ont été appliqués à $r\text{-FeCl}_2$ à $P = 0$ kbar (Lovesey 1974 a, Rastelli 1974). Dans cette théorie introduite par M. Nauciel-Bloch (Bloch 1962, Bloch 1963) qui rend compte des interactions entre ordres de spins, les probabilités d'occupation des états sont déterminées par une méthode variationnelle afin de minimiser l'énergie libre du système. Cela nécessite la résolution d'un système d'équations afin de déterminer la renormalisation de l'échange et de l'anisotropie. Ces équations sont solubles jusqu'à une certaine température, T_m , au-delà de laquelle aucune solution non triviale pour l'aimantation ne peut être trouvée (Bloch 1962). Pour des systèmes isotropes tridimensionnels, T_m est très proche de la température d'ordre, T_c ou T_n , pour les composés ferro- ou anti-ferromagnétiques (Bloch 1963).

En utilisant un modèle simple bidimensionnel, qui néglige toute interaction entre les sous-réseaux magnétiques, S.W. Lovesey (Lovesey 1974 a) a obtenu $T_m = 22$ K pour r-FeCl₂ à la pression ordinaire. Un autre calcul, par E. Rastelli (Rastelli 1974) avec des approximations quelque peu différentes dans le traitement des interactions entre ondes de spin, permet d'obtenir $T_m = 22,7$ K. Ceci indique que les résultats ne dépendent pas des détails des modèles utilisés.

Nous avons observé (paragraphe IV.3.2.) que les paramètres d'échange dépendaient peu de la pression, contrairement à l'anisotropie. Aussi, en utilisant les mêmes paramètres d'échange qu'à la pression ordinaire mais la valeur de l'anisotropie observée à $P = 4$ kbar (paragraphe IV.3.2), S.W. Lovesey a obtenu $T_m \approx 20$ K pour h-FeCl₂ à $P = 4$ kbar (Lovesey 1974 b). La théorie de la renormalisation des ondes de spin indique donc que la température T_m diminue pour un accroissement de l'anisotropie. Ceci est en accord avec l'observation expérimentale, alors que la température d'ordre, T_n , est une fonction croissante de l'anisotropie. Remarquons que cette décroissance de T_m ne peut être imputée au changement de structure car dans le modèle de S.W. Lovesey, l'échange entre sous-réseaux a été négligé, les facteurs de structures à l'intérieur des plans d'ions fer restant identiques pour les deux phases r-FeCl₂ et h-FeCl₂ (paragraphe IV.2.2). Par ailleurs, le succès de ce modèle, en prédisant un comportement en accord avec l'expérience, confirme que les propriétés magnétiques dynamiques de FeCl₂ restent bidimensionnelles au voisinage de T_n .

Le lien entre T_m et T_n reste cependant à préciser. D'une part ces deux températures critiques dépendent de façon opposée de l'anisotropie. D'autre part, pour des systèmes isotropes tridimensionnels on a $T_m \approx T_n$ (Bloch 1963), alors qu'une étude de K₂NiF₄, composé antiferromagnétique bidimensionnel et très faiblement anisotrope, donne $T_m = 125$ K pour $T_n = 97$ K (Rastelli 1975) ; la dimensionnalité joue là encore un rôle important.

Négligeant l'interaction avec la deuxième excitation magnétique, nous avons ajusté les courbes de dispersion expérimentales obtenues à différentes températures (figure V.2) aux équations (IV.4) de dispersion des ondes de spins. Nous reproduisons les paramètres de l'hamiltonien de spin effectif ainsi obtenus (Tableau V.1). Comme dans le cas de r-FeCl₂ (Birgeneau 1972), il n'y a pas de renormalisation de l'échange et la

variation thermique des excitations est entièrement due à la variation de l'anisotropie. En effet, le terme $\langle (s^z)^2 \rangle$ varie beaucoup plus rapidement avec la température que $\langle s^z \rangle$ sauf au voisinage de la température d'ordre.

T (K)	D (K)	J ₁ (K)	J ₂ (K)
4	14,9 ± 0,2	10,2 ± 0,2	- 1,47 ± 0,05
15	13,1 ± 0,2	10,1 ± 0,2	- 1,29 ± 0,10
23,4	8,2 ± 0,6	11,0 ± 0,6	- 2,10 ± 0,4

Tableau V.1 : Paramètres de l'hamiltonien de spin effectif déduits de la dispersion des ondes de spin dans h-FeCl₂ à P = 4 kbar.

V.2.2 - Comportement critique de h-FeCl₂

Nous avons étudié le comportement critique de h-FeCl₂ au voisinage de la température d'ordre en champ nul. Nous avons indiqué que r-FeCl₂ possède un comportement critique tridimensionnel en dépit du caractère bidimensionnel des couplages d'échange et des excitations magnétiques (Yelon 1972). A haute pression, h-FeCl₂ est plus tridimensionnel puisque l'échange entre plans y est plus élevé de 50 %. Il nous a donc paru intéressant de déterminer l'influence du changement de structure cristallographique sur le comportement critique magnétique de FeCl₂ (Vettier 1975).

Dans un composé antiferromagnétique, le paramètre d'ordre en champ nul est l'aimantation des sous-réseaux. Dans un certain domaine de température en-dessous de la température d'ordre, T_n, le paramètre d'ordre σ obéit à la loi asymptotique :

$$\sigma = D \left(1 - \frac{T}{T_n}\right)^\beta \quad (V.1)$$

Bien que le domaine de validité de cette loi ne soit pas bien défini d'un point de vue théorique, la plupart des expériences montrent que la valeur limite de β est atteinte pour $1 - \frac{T}{T_n} < 0,1$.

La variation thermique de l'aimantation des sous-réseaux est obtenue en mesurant l'intensité de réflexions de Bragg magnétiques par diffraction de neutrons. Les mesures ont été effectuées sur le spectromètre à trois axes IN2 de l'Institut Laue-Langevin, avec des analyses en ω à énergie constante $E = 0$. L'intensité intégrée a été calculée en tenant compte des vingt points de diffusion les plus intenses, ce qui correspondait à 95 % de l'intensité totale. Ceci nous a permis de corriger les effets de la diffusion critique. Le bruit de fond a été supposé indépendant de la température.

On a mesuré les réflexions (1, 0, 3), (1, 0, 9) et (2, 0, 3) dont les intensités sont dans les rapports 10 : 3 : 1. Aucune variation systématique de ces rapports n'a été observée en fonction de la température ; on peut donc négliger les effets d'extinction, qui sont généralement faibles dans les cristaux du type de FeCl_2 (Yelon 1972). Dans la gamme de température étudiée, $T < 30$ K, nous avons aussi négligé la variation du facteur de Debye-Waller ; rappelons que la température de Debye se situe vers 200 - 300 K (paragraphe IV.2.1). Les intensités calculées ont donc été prises proportionnelles au carré de l'aimantation. Ainsi la loi asymptotique (V.1) peut s'écrire, à pression constante :

$$I(T) / I(0) = D^2 \left(1 - \frac{T}{T_n}\right)^{2\beta} \quad (\text{V.2})$$

La température a été mesurée à l'aide de diodes à l'arséniure de gallium, en équilibre thermique avec la cellule de pression. La stabilité de la température était de 0,01 K alors que la précision sur la valeur absolue n'était assurée qu'à 0,2 K près. L'intensité de la réflexion (1, 0, 9) est représentée (figure V.5) en fonction de la température.

Nous avons déjà indiqué que la pression dans l'hélium solide dépendait de la température. Or T_n est fonction de la pression. Nous devons donc considérer que dans ces conditions la température d'ordre T_n est une fonction de la température. Soit T_n la température à laquelle se produit réellement la transition antiferro-paramagnétique. En supposant que la pression dans l'hélium solide varie linéairement avec la température (Spain 1971), on a :

$$\Delta P_{(\text{kbar})} = 1,5 \cdot 10^{-2} (T_n - T) \quad (\text{V.3})$$

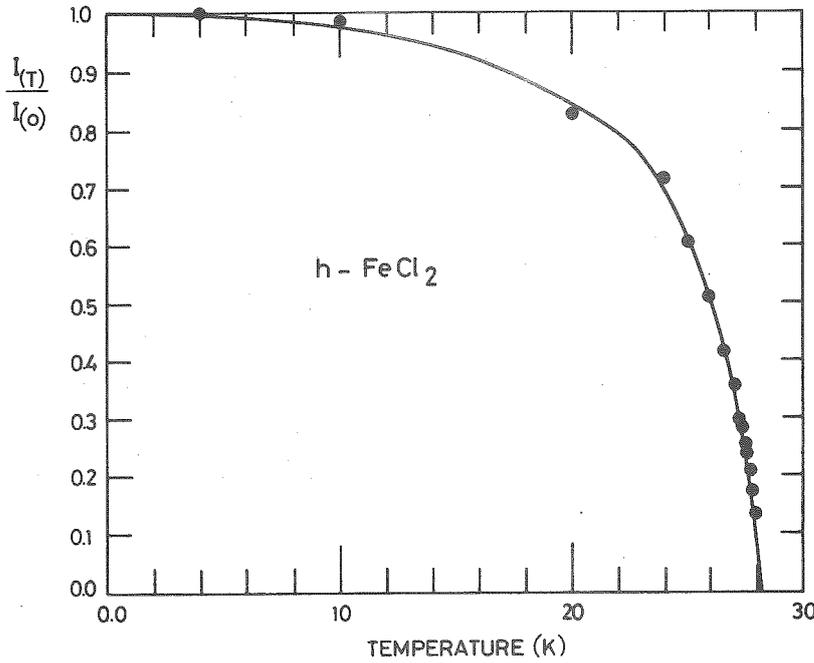


Figure V.5 :
 Intensité magnétique réduite dans h-FeCl₂ en fonction de la température.
 L'intensité a été mesurée en position (1, 0, 3) et on suppose que la saturation est atteinte pour T = 4 K.

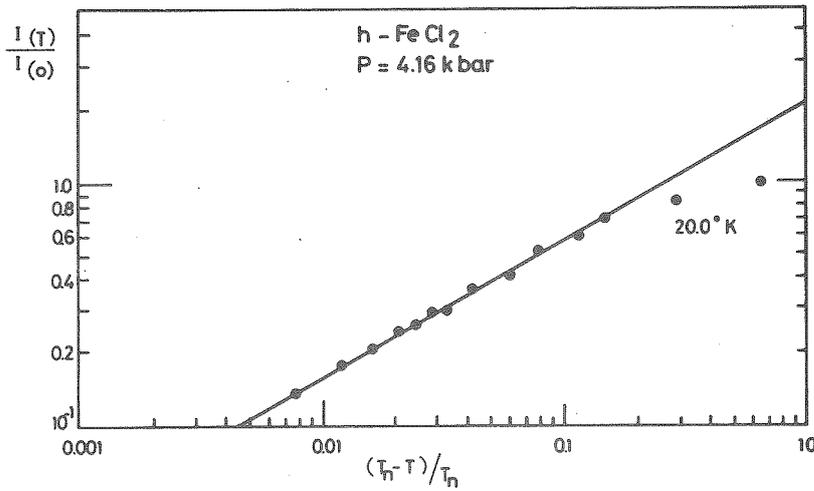


Figure V.6 :
 Meilleur ajustement de l'intensité magnétique réduite à la loi puissance (V.5) avec $D=1,442$, $\beta=0,282$, $T_n=28,16$ K. Les points expérimentaux en-dessous de $T=23,95$ K ne s'ajustent sur la ligne droite en coordonnées logarithmiques, indiquant que la loi puissance n'est plus valable.

	h-FeCl ₂	r-FeCl ₂
D	1,44 ± 0,04	1,47 ± 0,02
β	0,28 ± 0,02	0,29 ± 0,01
T _n (K)	28,16 ± 0,05	23,55 ± 0,02

Tableau V.2 : Paramètre de la loi asymptotique (V.1) pour h-FeCl₂ à P = 4,16 kbar (Vettier 1975) et r-FeCl₂ à P = 1 bar (Yelon 1972). Les incertitudes indiquées sont considérées comme réalistes ; elles sont supérieures à celles données par le calcul d'ajustement.

La variation de la température d'ordre avec la pression a été mesurée (Vettier 1973) ; on a obtenu une variation linéaire :

$$\frac{1}{T_n} \frac{dT_n}{dp} = 2,75 \cdot 10^{-2} / \text{kbar} \quad (\text{V.4})$$

Ainsi, la loi asymptotique (V.2) prend la forme :

$$I(T) / I(0) = D^2 \left(1 - 0,00042 \left(T_n - T \right) - \frac{T}{T_n} \right)^{2\beta} \quad (\text{V.5})$$

Les résultats expérimentaux sont ajustés à la relation (V.5) par la méthode des moindres carrés ; les paramètres D , β , T_n sont laissés libres. Les résultats de l'ajustement (figure V.6) sont donnés dans le tableau V.2. La valeur de T_n est en bon accord avec la position du maximum de diffusion critique observé à $T = 28,13$ K. Elle correspond aussi aux mesures d'aimantation sous pression (paragraphe V.3.2).

Les deux phases de FeCl_2 possèdent le même comportement critique. L'accord entre les deux groupes de résultats confirme à nouveau un postulat de l'universalité des phénomènes critiques : c'est la symétrie d'un système plutôt que les détails des interactions qui déterminent le comportement critique (Jasnow 1968). Les deux phases de FeCl_2 se comportent comme des systèmes d'Ising à trois dimensions, la valeur de β est légèrement inférieure à la valeur théorique $\beta = 0,3125$ (Guttman 1971). Cet écart peut être dû à des effets de renormalisation (Yelon 1972) résultant du couplage du réseau cristallin et du système magnétique (Fisher 1968) ; en raison de la magnétostriction, la température d'ordre dépend de la température, c'est un effet que nous avons négligé. Une autre cause possible de cet écart à la valeur théorique provient de la proximité d'un point tricritique dans l'espace (T, H, P) . Dans l'espace des champs T, H, P il y a passage de la valeur $\beta = 0,3125$, dans la région de transition du second ordre, à la valeur $\beta_t = 0,25$ (Wegner 1973) correspondant à la transition tricritique.

V.3 - PROPRIETES MAGNETIQUES SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE

Nous allons décrire les variations avec la pression des propriétés sous champ magnétique. Ces mesures ont été effectuées à l'aide de l'appareillage de mesure d'aimantation décrit au paragraphe I.3. Nous avons ainsi déterminé la susceptibilité perpendiculaire et le dia-

gramme de phases magnétiques de FeCl_2 et FeBr_2 sous pression.

V.3.1 - Susceptibilité perpendiculaire

Nous avons mesuré la variation thermique de la susceptibilité perpendiculaire des composés FeBr_2 , $r\text{-FeCl}_2$, $h\text{-FeCl}_2$ à différentes pressions (figures V.7-8).

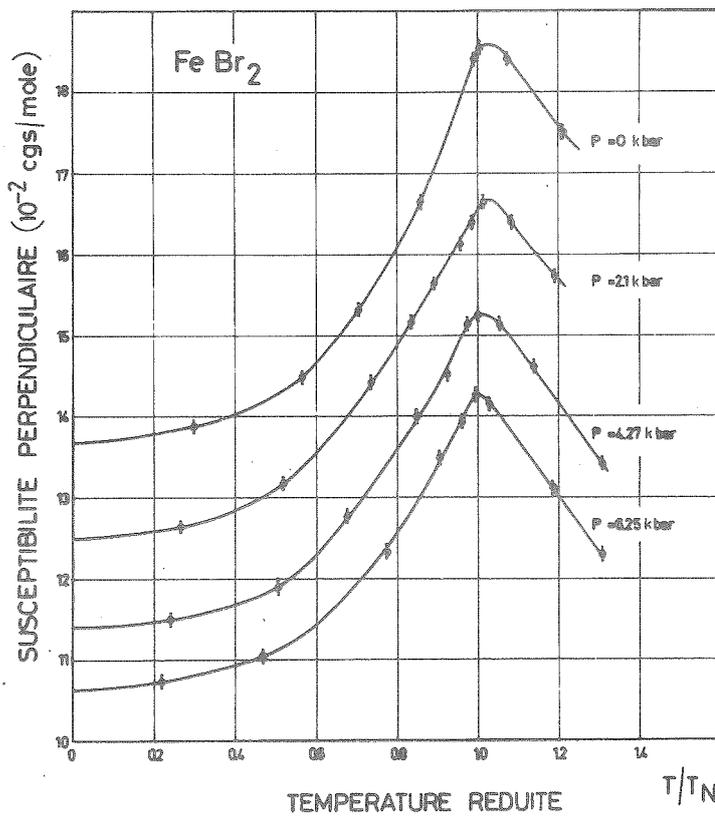


Figure V.7 :
Susceptibilité perpendiculaire de FeBr_2 en fonction de la température pour différentes pressions. Les valeurs T_n en fonction de la pression ont été déduites des diagrammes de phases magnétiques sous pression (Vettier 1973)

La susceptibilité à basse température diminue lorsqu'on applique la pression. Ceci est en bon accord avec les variations des paramètres d'échange et d'anisotropie déduites de l'observation des excitations magnétiques dans FeCl_2 sous pression (paragraphe IV.3.2).

Les valeurs calculées et observées sont en bon accord (figure V.9).

Il y a une discontinuité dans la variation de $\chi_{\perp}(0)$ à la transition cristallographique entre $r\text{-FeCl}_2$ et $h\text{-FeCl}_2$. Des mesures dans le voisinage de cette transition montrent qu'elle se produit entre 1 et 2 kbar avec une grande hystérésis (Vettier 1974).

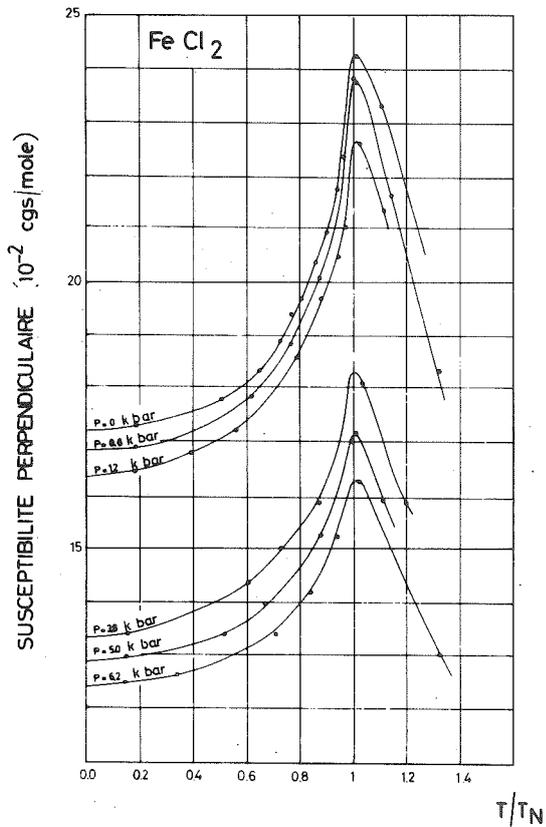


Figure V.8 : Susceptibilité perpendiculaire de FeCl_2

Des mesures réalisées par J.A. Nasser (Hamman 1973) indiquent une augmentation de la susceptibilité dans des conditions de déformations uniaxiales. Une comparaison avec ces mesures nécessite une connaissance des paramètres de l'hamiltonien de spin effectif (II.5) dans ces conditions expérimentales.

L'augmentation de χ_{\perp} en fonction de la température dans la phase ordonnée est bien supérieure à celle prévue par notre modèle (paragraphe II.4.3). Nous constatons cependant que $\chi_{\perp}(T_n) - \chi_{\perp}(0)$ diminue lorsque la pression augmente, le taux de variation étant assez proche de celui de $-1/J'(0)$. Ceci semble indiquer qu'en raison de désorientations de grains en bordure

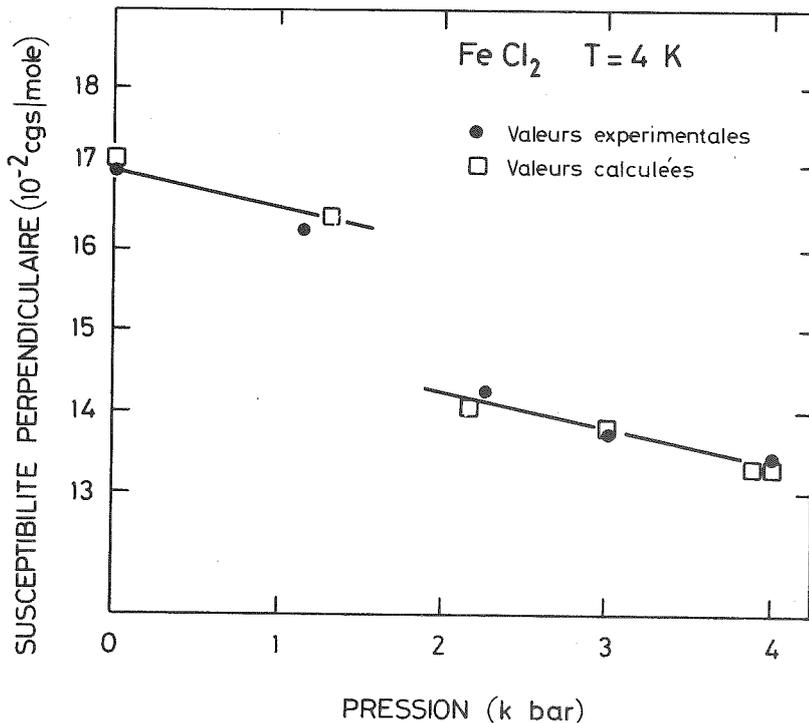


Figure V.9 : Variation avec la pression de la susceptibilité perpendiculaire de FeCl_2 à $T = 4 \text{ K}$. Les valeurs calculées ont été obtenues à partir des paramètres de l'hamiltonien de spin effectif (tableau IV.5) en utilisant l'équation (II.47)

des échantillons, une forte composante de $\chi_{||}$ se superpose à χ_{\perp} surtout au voisinage de T_n .

V.3.2 - Diagrammes de phases magnétiques sous pression

Nous avons mesuré l'aimantation de FeCl_2 et FeBr_2 parallèlement à la direction des moments magnétiques en fonction du champ magnétique, de la température et de la pression.

A très basse température, nous observons pour toutes les pressions étudiées une transition discontinue (paragraphe III.2.1) entre la phase antiferromagnétique et la phase paramagnétique (figure V.10).

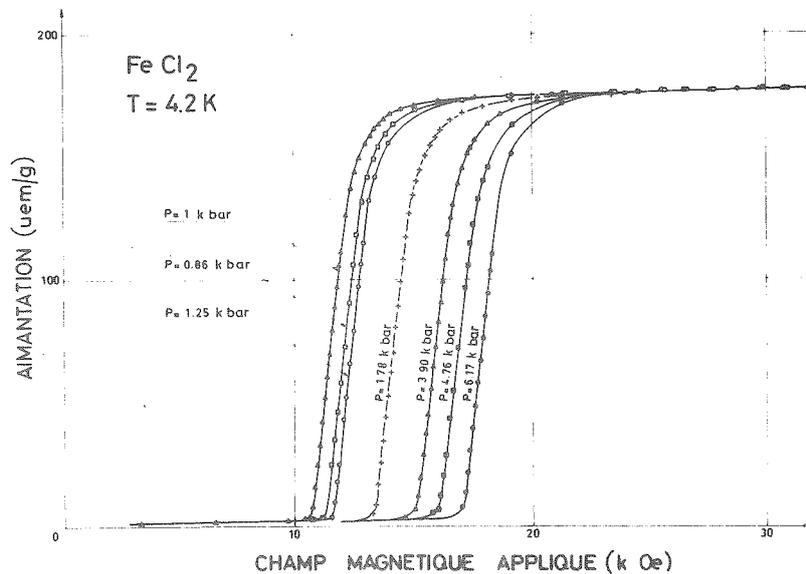


Figure V.10 : Courbes d'aimantation parallèle de FeCl_2 à basse température en fonction de la pression.

De plus, il n'y a pas de variation significative de l'aimantation à saturation. Ceci confirme notre hypothèse concernant $\eta = (g'_x / g'_z)^2$. Si g'_z est indépendant de la pression, il en est de même pour g'_x et g'_z . En négligeant les termes dû à l'échange (Carrara 1968), nous avons vu que :

$$g'_z = 3,5 (1 + 0,1285 a) \quad (\text{V.6})$$

Nos mesures montrent donc que le rapport $a = \delta/\lambda$ reste constant. Nous pouvons penser que la constante de couplage spin-orbite est indépendante de la pression ; nous en déduisons que la pression ne modifie le para-

mètre de champ cristallin δ . Cela est en contradiction avec les résultats obtenus par diffusion de neutrons (paragraphe IV.3.2). Les variations des divers paramètres d'échange et d'anisotropie conduiraient à une modification de 6 % pour g_z entre 0 et 4 kbar. Une telle variation relative est bien supérieure à la sensibilité de l'ensemble expérimental que nous avons utilisé.

Ceci nous montre que, si l'hypothèse du triplet fondamental $s = 1$ est bien adaptée pour décrire l'ensemble des propriétés magnétiques de FeCl_2 , la liaison entre ce modèle et les paramètres réels d'échanges et d'anisotropie n'est pas encore bien établie.

La mesure du champ de transition, H_c , nous permet d'obtenir la variation de l'échange antiferromagnétique au moyen de la relation :

$$- J'(0) = g_z \mu_B H_c \quad (\text{V.7})$$

avec g_z indépendant de la pression. Les résultats ont été donnés dans le tableau IV.5.

A plus haute température, la transition entre les deux phases magnétiques devient continue (paragraphe III.2.2). Les diagrammes de phases magnétiques sont obtenus selon la méthode décrite au paragraphe III.2. L'effet de la pression sur ces diagrammes est indiqué, figures V.11-12.

Nous pouvons concevoir un diagramme de phase à trois dimensions : la température T , le champ magnétique interne H , la pression P ou un paramètre R caractérisant l'effet de la pression sur les divers paramètres de l'hamiltonien de spin effectif (Chang 1973). Pour des composés métamagnétiques comme FeCl_2 et FeBr_2 , le véritable diagramme de phase est à quatre dimensions, mais la seule région physiquement accessible est le plan $H_{st} = 0$.

Dans le cas de FeCl_2 nous observons ainsi des *lignes tricritiques* (Vettier 1973). Pour les deux phases, $r\text{-FeCl}_2$ et $h\text{-FeCl}_2$, les diagrammes de phases sont isomorphes : les deux lignes de transition continue et discontinue sont tangentes au point de raccordement qui est, dans ce cas, un point tricritique. Nous constatons donc que le changement de structure cristallographique n'influe pas sur la forme du diagramme de phase.

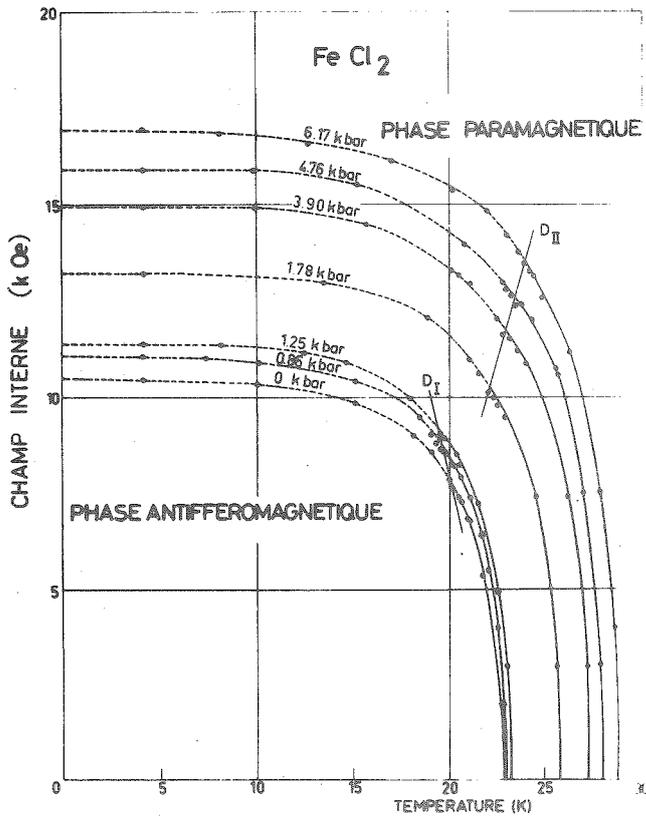


Figure V.11 :
Diagrammes de phases magnétiques de FeCl₂ à différentes pressions. Les courbes en traits pleins représentent les lignes de transition continue. D_I et D_{II} sont les lignes tricritiques de r-FeCl₂ et h-FeCl₂.

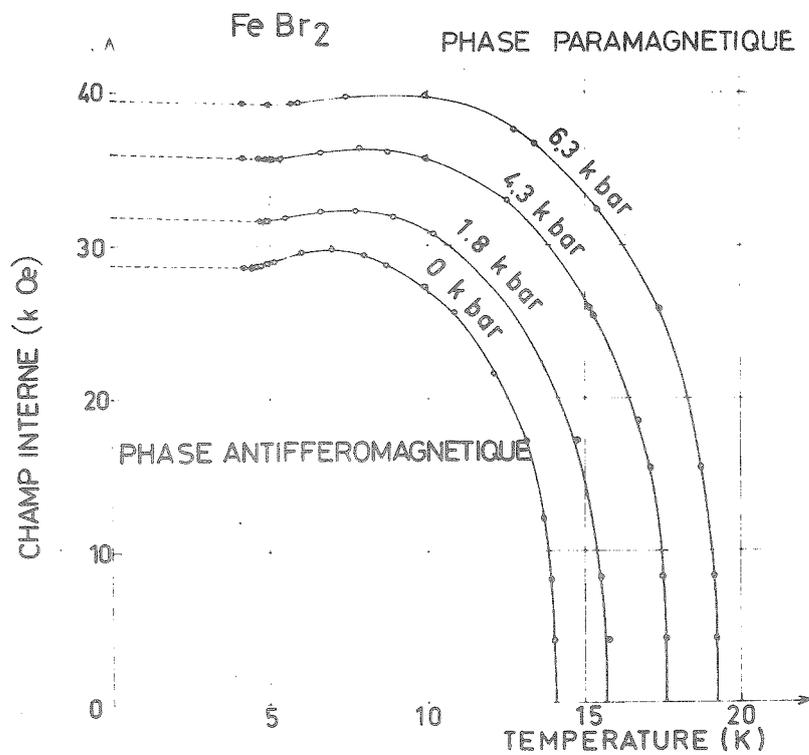


Figure V.12 : Diagrammes de phases magnétiques de FeBr₂ en fonction de la pression.

Dans la gamme de pression étudiée, FeBr_2 conserve le même type de diagramme de phases, avec un rapport T^*/T_n de l'ordre de 0,31 et une discontinuité des pentes des lignes de transition à T^* .

Nous donnons (tableau V.3) les principaux résultats expérimentaux déduits de l'observation des diagrammes de phases.

	H_c (kOe)	$\frac{10^2}{H_c} \frac{dH_c}{dp}$ (kbar ⁻¹)	T_n (K)	$\frac{10^2}{T_n} \frac{dT_n}{dp}$ (kbar ⁻¹)	T^* (K)	$\frac{10^2}{T^*} \frac{dT^*}{dp}$ (kbar ⁻¹)
FeBr_2	28,8	5,9	14,1	5,8	4,6	4,0
r- FeCl_2	10,45	7,0	22,9	1,1	20,3	- 2,5
h- FeCl_2	11,68 ^a	7,3	24,75 ^a	2,75	21,15 ^a	2,1

^a valeur extrapolée à $P = 0$ kbar.

Tableau V.3 : Valeurs du champ de transition H_c à $T = 4$ K, de la température de Néel, T_n , de la température de raccordement T^* et de leurs dérivées pour FeBr_2 , r- FeCl_2 et h- FeCl_2 . T^* est en fait une température tricritique pour FeCl_2 .

Nous pouvons comparer les résultats obtenus pour FeCl_2 et les prévisions de certains modèles concernant T_n et le rapport T_{3c}/T_n (tableau V.4). Notre modèle R.P.A. donne de meilleurs résultats que l'approximation du champ moléculaire. Mais l'accord reste seulement qualitatif pour la valeur absolue de T_n et pour le point tricritique.

Nous pensons que cette étude expérimentale devrait susciter de nouvelles approches théoriques pour la localisation des points critiques ou tricritiques. Jusqu'à présent les théories des phénomènes critiques permettent d'analyser le comportement critique mais non la localisation des points critiques ou la morphologie des diagrammes de phases sauf pour quelques cas particuliers. Des théories non critiques comme les approximations du champ moléculaire ou des phases aléatoires permettent de calculer les diagrammes de phases mais ne sont pas valables au voisinage de points critiques.

	T_n (K)	$\frac{10^2}{T_n} \frac{dT_n}{dp}$ (kbar ⁻¹)	$x = \frac{T_{3c}}{T_n}$	$\frac{10^2}{x} \frac{dx}{dp}$ (kbar ⁻¹)	
r-FeCl ₂	33,7	0,9	0,955	-0,9	R.P.A.
	38,9	0,6	0,987	-0,4	C.M.
	(22,9)	(1,1)	(0,886)	(-3,6)	
h-FeCl ₂	34,1 ^a	2,3	0,952 ^a	-0,9	R.P.A.
	38,9 ^a	2,0	0,985 ^a	-0,4	C.M.
	(24,75 ^a)	(2,75)	(0,855 ^a)	(-0,7)	

^a valeur extrapolée à P = 0 kbar.

Tableau V.4 : Comparaison entre les valeurs expérimentales (indiquées entre parenthèses) et les valeurs calculées dans le modèle des fonctions de Green (R.P.A.) et dans l'approximation du champ moléculaire (C.M.) (Fert 1974).

V.4 - CONCLUSION

L'étude des propriétés magnétiques de FeCl₂ et FeBr₂ sous pression hydrostatique a mis en évidence des lignes tricritiques dans les diagrammes de phases magnétiques de r-FeCl₂ et h-FeCl₂. Le modèle de calcul de diagrammes de phases que nous avons utilisé rend compte, qualitativement, de leur évolution avec la pression. Ce même modèle nous a permis d'analyser les excitations magnétiques de h-FeCl₂ en prédisant l'existence d'un second mode magnétique interagissant avec les ondes de spins. Le comportement des magnons en fonction de la température est d'ailleurs conforme aux théories de renormalisation des ondes de spin. Enfin, le comportement critique, tout comme la morphologie du diagramme de phases magnétiques, ne sont pas sensibles à la transition cristallographique de FeCl₂.

R É F É R E N C E S

BIRGENEAU R.J., YELON W.B., COHEN E., MAKOVSKI J.
1972, Phys. Rev., B5, 2607

BLOCH M.
1962, Phys. Rev. Lett., 9, 286

BLOCH M.
1963, Journal of Appl. Phys., 34, 1151

CARRARA P.
1968, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris

CHANG T.S., HANKEY A., STANLEY M.E.
1973, Phys. Rev., B8, 346

FERT A.R., GELARD J., CARRARA P.
1974, J. Phys. Chem. Solids, 35, 261

FISHER M.E.
1968, Phys. Rev., 176, 257

GUTTMAN A.J., DOMB C., FOX P.F.
1971, Journal de Physique, 32, C1-354

HAMMAN J., NASSER J.A.
1973, Phys. Stat. Solidi (b), 56, 95

JASNOW D., WORTIS M.
1968, Phys. Rev., 176, 739

JOHNSON K.C., SIEVERS A.J.
1973, Phys. Rev., B7, 1081

LOVESEY S.W.

1974a, J. Phys., C7, 2049

LOVESEY S.W.

1974b, Communication personnelle

RASTELLI E., TASSI A., REATTO L.

1974, J. Phys., C7, 1735

RASTELLI E., TASSI A.

1975, Phys. Rev., B11, 4711

SPAIN I.L., SEGALL S.

1971, Cryogenics, 11, 26

VETTIER C., ALBERTS H.L., BLOCH D.

1973, Phys. Rev. Lett., 31, 1414

VETTIER C., ALBERTS H.L., BEILLE J., BLOCH D.

1974, Int. Conf. Magnétisme, Moscou, Proceedings III, 501

VETTIER C., YELON W.B.

1975, Phys. Rev., B11, 4700

WEGNER F.J., RIEDEL E.K.

1973, Phys. Rev., B7, 248

YELON W.B., BIRGENEAU R.J.

1972, Phys. Rev., B5, 2615

CONCLUSIONS

A l'issue de ce travail, nous présenterons les principaux résultats auxquels nous sommes parvenus et nous préciserons les études à entreprendre afin de les compléter.

Tout d'abord, sur le plan expérimental, nous avons mis au point des dispositifs permettant l'étude de la matière soumise à des hautes pressions par diffusion de neutrons. Bien que la limite supérieure de pression accessible soit modeste, 4 à 6 kbar selon la température, ces dispositifs ont permis, outre les travaux décrits dans ce Mémoire, de nombreuses autres études expérimentales. De plus, un autre type d'appareillage est actuellement mis au point pour la production et l'utilisation de pressions plus élevées (40 kbar).

L'étude expérimentale de FeCl_2 et FeBr_2 sous pression hydrostatique nous permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

- 1 - Les deux phases cristallographiques de FeCl_2 , r- FeCl_2 et h- FeCl_2 , et FeBr_2 sont très proches du point de vue magnétique. Les paramètres d'anisotropie et d'échange ferromagnétiques sont du même ordre de grandeur. Par contre, l'échange antiferromagnétique dans le plan et entre plans augmente de FeCl_2 à FeBr_2 .
- 2 - Les excitations magnétiques ont un caractère bidimensionnel dans les trois composés alors que la transition antiferromagnétique-paramagnétique en champ nul est tridimensionnelle. Si le comportement du mode d'onde de spin est en accord avec celui prévu par la théorie de la renormalisation, la présence d'un second mode magnétique, que nous avons pour la première fois mis en évidence, et qui est bien décrit par le modèle statistique basé sur les fonctions de Green que nous avons utilisé complique la description des excitations collectives au voisinage de la température d'ordre.

3 - Le comportement sous champ magnétique de r-FeCl₂ et h-FeCl₂ est conforme au modèle théorique, compte-tenu des valeurs des paramètres mesurés, d'échange et d'anisotropie, ce qui indique que le changement de structure cristallographique influe peu sur les comportements critiques ou tricritiques. Nous avons ainsi mis en évidence deux lignes de points tricritiques dans FeCl₂. Par contre le diagramme de phase de FeBr₂ révèle l'existence d'un point de raccordement qui n'est pas un point tricritique, alors que tous les modèles actuels prévoient l'existence d'un point tricritique, en utilisant les paramètres d'échange et d'anisotropie déterminés à partir des spectres d'excitations magnétiques.

Cette différence de comportement entre des composés si proches nous amène à nous interroger sur le domaine de validité des approximations utilisées : échange isotrope, volume indépendant de la température, spin effectif $s = 1$.

Il est donc nécessaire de poursuivre ce travail à la fois sur le plan expérimental et sur le plan théorique, notamment par l'étude expérimentale du comportement critique de FeBr₂ sous champ magnétique au voisinage du point de raccordement des lignes de transition, et par l'observation complète des phénomènes de magnétostriction statiques et dynamiques (interactions magnon-phonon). En outre une analyse théorique plus complète des excitations magnétiques, et de leur évolution au voisinage de la température d'ordre, compte-tenu des niveaux de champs cristallin semble nécessaire.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	0.1
<u>CHAPITRE I : METHODES EXPERIMENTALES</u>	I.1
I.1 - Introduction	I.1
I.2 - La diffusion des neutrons dans les conditions de haute pression	I.2
I.2.1 - Généralités	I.2
I.2.2 - Cellule pour diffusion de neutrons sous haute pression	I.4
I.2.3 - Production et mesure de la pression	I.5
I.2.4 - Essais et performances	I.8
I.3 - Mesures d'aimantation sous pression	I.12
I.3.1 - Mesure des aimantations	I.12
I.3.2 - Enceintes de pression	I.13
I.4 - Conclusion	I.15
Références	I.16

CHAPITRE II : PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES EN CHAMP NUL :

<u>TRAITEMENT STATISTIQUE ET APPLICATIONS</u>	II.1
II.1 - Introduction	II.1
II.2 - Structures et hypothèses fondamentales	II.2
II.2.1 - Structures cristallographiques et magnétiques	II.2
II.2.2 - Hamiltonien	II.3
II.3 - Traitement statistique	II.5
II.3.1 - Equations et fonctions de Green	II.6
II.3.2 - Spectre d'excitations	II.12
II.3.3 - Fonctions de corrélation et probabilités d'occupation	II.15
II.3.4 - Température d'ordre	II.18
II.3.5 - Susceptibilités magnétiques	II.19
II.4 - Propriétés magnétiques de FeCl_2 et FeBr_2 en champ nul	II.24
II.4.1 - Propriétés magnétiques à basse température	II.25
II.4.2 - Propriétés magnétiques à $T > 0$ K	II.31
A - Excitations magnétiques	II.31
B - Température d'ordre et comportement critique	II.34
II.4.3 - Susceptibilités magnétiques statiques	II.36
II.5 - Conclusion	II.39
Références	II.40

	Pages
<u>CHAPITRE III : COMPORTEMENT SOUS CHAMP MAGNETIQUE</u>	III.1
III.1 - Introduction	III.1
III.2 - Diagrammes de phases magnétiques	III.2
III.2.1 - Comportement à basse température. Transition discontinue	III.2
III.2.2 - Transition continue	III.4
III.2.3 - Point de raccordement des lignes de transition. Diagramme de phase	III.6
III.3 - Calcul des diagrammes de phase	III.9
III.3.1 - Méthodes de calcul	III.10
III.3.2 - Résultats	III.13
III.4 - Conclusion	III.17
Références	III.18
<u>CHAPITRE IV : STRUCTURE DE FeCl₂ SOUS HAUTE PRESSION</u>	IV.1
IV.1 - Introduction	IV.1
IV.2 - Propriétés cristallines de FeCl ₂ sous pression	IV.2
IV.2.1 - FeCl ₂ : spectres de phonons acoustiques	IV.2
IV.2.2 - Structure de FeCl ₂ sous haute pression	IV.6
A - Détails expérimentaux	IV.6
B - Les mesures	IV.7
C - Les résultats	IV.8
IV.3 - Propriétés magnétiques de FeCl ₂ sous pression à T ≈ 0 K	IV.12
IV.3.1 - Structure à basse température	IV.13
IV.3.2 - Excitations magnétiques sous pression	IV.13
IV.4 - Conclusion	IV.18
Références	IV.19

CHAPITRE V : PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE FeCl_2 ET FeBr_2 SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE

	V.1
V.1 - Introduction	V.1
V.2 - Propriétés de h- FeCl_2 à $T > 0$ K	V.1
V.2.1 - Etudes des excitations	V.2
V.2.2 - Comportement critique de h- FeCl_2	V.6
V.3 - Propriétés magnétiques sous pression hydrostatique	V.9
V.3.1 - Susceptibilité perpendiculaire	V.10
V.3.2 - Diagrammes de phases magnétiques sous pression	V.12
V.4 - Conclusion	V.16
Références	V.17