

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

Monsieur Gabriel CAU : Président
Monsieur Joseph KLEIN : Vice-Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT de l'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES.

| | | |
|-----|------------------------|---|
| MM | AMBLARD Pierre | Clinique de dermatologie |
| | ARNAUD Paul | Chimie |
| | ARVIEU Robert | I.S.N. |
| | 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 A |
| | BEAUDOING André | Clinique de Pédiatrie et Puériculture |
| | BELORIZKY Elie | Physique |
| | BERNARD Alain | Mathématiques Pures |
| Mme | BERTRANDIAS Françoise | Mathématiques Pures |
| MM. | BERTRANDIAS Jean-Paul | Mathématiques Pures |
| | BEZES Henri | Clinique chirurgicale et Traumatologie |
| | BLAMBERT Maurice | Mathématiques Pures |
| | BOLLIET Louis | Informatique (IUT B) |
| | BONNET Jean-Louis | Clinique Ophtalmologique |
| | BONNET-EYMARD Joseph | Clinique Hépato-gastro-entérologique |
| Mme | BONNET Marie-Jeanne | Chimie générale |
| MM. | BOUCHERLE André | Chimie et Toxicologie |
| | BOUCHEZ Robert | Physique nucléaire |
| | BOUSSARD Jean-Claude | Mathématiques appliquées |
| | BOUTET DE MONVEL Louis | Mathématiques Pures |
| | BRAVARD Yves | Géographie |
| | CABANEL Guy | Clinique rhumatologique et hydrologique |
| | CALAS François | Anatomie |
| | CARRIER 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 | Clinique de neurologie |
| | CHIBON Pierre | Biologie animale |
| | COEUR André | Pharmacie chimique et chimie analytique |
| | COUDERC Pierre | Anatomie pathologique |
| | DEBELMAS Jacques | Géologie générale |
| | DEGRANGE Charles | Zoologie |
| | DELORMAS Pierre | Pneumophtisiologie |

| | | |
|-----|----------------------------|-----------------------------------|
| MM. | DEPORTES Charles | Chimie minérale |
| | DESRE Pierre | Métallurgie |
| | DODU Jacques | Mécanique appliquée (IUT I) |
| | DOLIQUE Jean-Michel | Physique des plasmas |
| | DREYFUS Bernard | Thermodynamique |
| | DUCROS Pierre | Cristallographie |
| | FONTAINE Jean-Marc | Maths pures . |
| | GAGNAIRE Didier | Chimie Physique |
| | GALVANI Octave | Mathématiques pures |
| | GASTINEL Noël | Analyse numérique |
| | GAVEND Michel | Pharmacologie |
| | GEINDRE Michel | Electroradiologie |
| | GERBER Robert | Mathématiques pures |
| | GERMAIN Jean-Pierre | Mécanique |
| | GIRAUD Pierre | Géologie |
| | JANIN Bernard | Géographie |
| | KAHANE André | Physique générale |
| | KLEIN Joseph | Mathématiques pures |
| | KOSZUL Jean-Louis | Mathématiques pures |
| | KRAVTCHENKO Julien | Mécanique |
| | LACAZE Albert | Thermodynamique |
| | LACHARME Jean | Biologie végétale |
| Mme | LAJZEROWICZ Janine | Physique |
| MM. | LAJZEROWICZ Joseph | Physique |
| | LATREILLE René | Chirurgie générale |
| | LATURAZE Jean | Biochimie Pharmaceutique |
| | LAURENT Pierre | Mathématiques appliquées |
| | LEDRU Jean | Clinique médicale B |
| | LE ROY Philippe | Mécanique (IUT I) |
| | LLIBOUTRY Louis | Géophysique |
| | LOISEAUX Jean-Marie | Sciences nucléaires |
| | LCNGEQUEUE Jean-Pierre | Physique nucléaire |
| | LOUP Jean | Géographie |
| Mle | LUTZ Elisabeth | Mathématiques pures |
| MM. | MALINAS Yves | Clinique obstétricale |
| | MARTIN-NOËL Pierre | Clinique cardiologique |
| | MAYNARD Roger | Physique du solide |
| | MAZARE Yves | Clinique Médicale A |
| | MICHEL Robert | Minéralogie et Pétrographie |
| | MICOUD Max | Clinique Maladies infectieuses |
| | MOURIQUAND Claude | Histologie |
| | MOUSSA André | Chimie nucléaire |
| | NEGRE Robert | Mécanique |
| | NOZIERES Philippe | Spectrométrie Physique |
| | OZENDA Paul | Botanique |
| | PAYAN Jean-Jacques | Mathématiques pures |
| | PEBAY-PEYROULA Jean-Claude | Physique |
| | PERRET Jean | Séméiologie Médicale (Neurologie) |
| | RASSAT André | Chimie systématique |
| | RENARD Michel | Thermodynamique |
| | REVOL Michel | Urologie |
| | RINALDI Renaud | Physique |
| | DE ROUGEMONT Jacques | Neuro-Chirurgie |
| | SARRAZIN Roger | Clinique chirurgicale B |
| | SEIGNEURIN Raymond | Microbiologie et Hygiène |
| | SENGEL Philippe | Zoologie |
| | SIBILLE Robert | Construction mécanique (IUT I) |
| | SOUTIF Michel | Physique générale |
| | TANCHE Maurice | Physiologie |

| | | |
|-----|-------------------|------------------------|
| MM. | VAILLANT François | Zoologie |
| | VALENTIN Jacques | Physique Nucléaire |
| Mme | VERAIN Alice | Pharmacie galénique |
| MM. | VERAIN André | Physique - Biophysique |
| | VEYRET Paul | Géographie |
| | VIGNAIS Pierre | Biochimie médicale |

PROFESSEURS ASSOCIES

| | | |
|-----|---------------|----------|
| MM. | CRABBE Pierre | CERMO |
| | SUNIER Jules | Physique |

PROFESSEURS SANS CHAIRE

| | | |
|-----|-------------------------|--------------------------------|
| Mle | AGNIUS-DELORD Claudine | Physique pharmaceutique |
| | ALARY Josette | Chimie analytique |
| MM. | AMBROISE-THOMAS Pierre | Parasitologie |
| | ARMAND Gilbert | Géographie |
| | BENZAKEN Claude | Mathématiques appliquées |
| | BIAREZ Jean-Pierre | Mécanique |
| | BILLET Jean | Géographie |
| | BOUCHET Yves | Anatomie |
| | BRUGEL Lucien | Energétique (IUT I) |
| | BUISSON René | Physique (IUT I) |
| | BUTEL Jean | Orthopédie |
| | COHEN-ADDAD Jean-Pierre | Spectrométrie physique |
| | COLOMB Maurice | Biochimie médicale |
| | CONTE René | Physique (IUT I) |
| | DELOBEL Claude | M.I.A.G. |
| | DEPASSEL Roger | Mécanique des fluides |
| | 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 Médecine préventive |
| | IDELMAN Simon | Physiologie animale |
| | JOLY Jean-René | Mathématiques Pures |
| | JULLIEN Pierre | Mathématiques Appliquées |
| Mme | KAHANE Josette | Physique |
| MM. | KRAKOWIACK Sacha | Mathématiques Appliquées |
| | KUHN Gérard | Physique (IUT I) |
| | LUU DUC Cuong | Chimie organique - Pharmacie |
| | MICHOULLIER Jean | Physique (IUT I) |
| Mme | MINIER Colette | Physique (IUT I) |
| MM. | PELMONT Jean | Biochimie |
| | PERRIAUX Jean-Jacques | Géologie et Minéralogie |
| | PFISTER Jean-Claude | Physique du solide |
| Mle | PIERY Yvette | Physiologie animale |

.../...

| | | |
|-----|----------------------|--------------------------|
| MM. | RAYNAUD Hervé | M.I.A.G. |
| | REBECQ Jacques | Biologie (CUS) |
| | REYMOND Jean-Charles | Chirurgie générale |
| | RICHARD Lucien | Biologie végétale |
| Mme | RINAUDO Marguerite | Chimie macromoléculaire |
| MM. | 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. | ARMAND Yves | Chimie (IUT I) |
| | BACHELOT Yvan | Endocrinologie |
| | BARGE Michel | Neuro-chirurgie |
| | BEGUIN Claude | Chimie organique |
| Mme | BERIEL Hélène | Pharmacodynamie |
| MM. | BOST Michel | Pédiatrie |
| | BOUCHARLAT Jacques | Psychiatrie adultes |
| Mme | BOUCHE Liane | Mathématiques (CUS) |
| MM. | BRODEAU François | Mathématiques (IUT E) (Personne étrangère habilitée à être di- recteur de thèse). |
| | BERNARD Pierre | Gynécologie |
| | CHAMBAZ Edmond | Biochimie médicale |
| | CHAMPETIER Jean | Anatomie et organogénèse |
| | CHARDON Michel | Géographie |
| | CHERADAME Hervé | Chimie papetière |
| | CHIAVERINA Jean | Biologie appliquée (EFP) |
| | COLIN DE VERDIERE Yves | Maths pures |
| | CONTAMIN Charles | Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire |
| | CORDONNIER Daniel | Néphrologie |
| | COULOMB Max | Radiologie |
| | CROUZET Guy | Radiologie |
| | CYROT Michel | Physique du solide |
| | DENIS Bernard | Cardiologie |
| | DOUGE Roland | Physiologie végétale |
| | DUSSAUD René | Mathématiques (CUS) |
| Mme | ETERRADOSSI Jacqueline | Physiologie |
| MM. | FAURE Jacques | Médecine légale |
| | FAURE Gilbert | Urologie |
| | GAUTIER Robert | Chirurgie générale |
| | GIDON Maurice | Géologie |
| | GROS Yves | Physique (IUT I) |
| | GUIGNIER Michel | Thérapeutique |
| | GUITTON Jacques | Chimie |
| | HICTER Pierre | Chimie |
| | JALBERT Pierre | Histologie |
| | JUNIEN-LAVILLAVROY Claude | O.R.L. |
| | KOLODIE Lucien | Hématologie |
| | LE NOC Pierre | Bactériologie-virologie |
| | MACHE Régis | Physiologie végétale |
| | MAGNIN Robert | Hygiène et médecine préventive |
| | MALLION Jean-Michel | Médecine du travail |

| | | |
|-----|--------------------------|---|
| MM. | MARECHAL Jean | Mécanique (IUT I) |
| | MARTIN-BOUYER Michel | Chimie (CUS) |
| | MASSOT Christian | Médecine interne |
| | NEMOZ Alain | Thermodynamique |
| | NOUGARET Marcel | Automatique (IUT I) |
| | PARAMELLE Bernard | Pneumologie |
| | PECCOUD François | Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère habilitée à être directeur de thèse). |
| | PEFFEN René | Métallurgie (IUT I) |
| | PERRIER Guy | Géophysique-Glaciologie |
| | PHELIP Xavier | Rhumatologie |
| | RACHAIL Michel | Médecine Interne |
| | RACINET Claude | Gynécologie et Obstétrique |
| | RAMBAUD Pierre | Pédiatrie |
| | RAPHAEL Bernard | Stomatologie |
| Mme | RENAUDET Jacqueline | Bactériologie (Pharmacie) |
| | ROBERT Jean-Bernard | Chimie-Physique |
| | ROMIER Guy | Mathématiques (IUT B) (Personnalité étran- gère habilitée à être directeur de thèse.) |
| | SAKAROVITCH Michel | Maths appliquées |
| | SCHAEKER René | Cancérologie |
| Mme | SEIGLE-MURANDI Françoise | Cryptogamie |
| | STOEBNER Pierre | Anatomie Pathologie |
| | STUTZ Pierre | Mécanique |
| | VROUSOS Constantin | Radiologie |

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES.

| | | |
|-----|-----------------|------------------|
| MM. | DEVINE Roderick | Spectro Physique |
| | KANEKO AKIRA | Maths pures |
| | JOHNSON Thomas | Maths appliquées |
| | RAY Tuhina | Physique |

MAITRE DE CONFERENCES DELEGUE

| | | |
|----|----------------|-----------------------------------|
| M. | ROCHAT Jacques | Hygiène et Hydrologie (Pharmacie) |
|----|----------------|-----------------------------------|

Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. Pierre-Jean LAURENT
M. René FAUTHENET

PROFESSEURS TITULAIRES

| | |
|----------------------|--|
| MM. BENOIT Jean | Radioélectricité |
| BESSION Jean | Electrochimie |
| BLOCH Daniel | Physique du solide |
| BONNETAIN Lucien | Chimie minérale |
| BONNIER Etienne | Electrochimie et Electrometallurgie |
| BRISSONNEAU Pierre | Physique du solide |
| BUYLE-BODIN Maurice | Electronique |
| COUMES André | Radioélectricité |
| DURAND Francis | Métallurgie |
| FELICI Noël | Electrostatique |
| FOULARD Claude | Automatique |
| LESPINARD Georges | Mécanique |
| MOREAU René | Mécanique |
| PARIAUD Jean-Charles | Chimie-Physique |
| PAUTHENET René | Physique du solide |
| PERRET René | Servomécanismes |
| POLOUJADOFF Michel | Electrotechnique |
| VEILLON Gérard | Informatique fondamentale et appliquée |

PROFESSEURS SANS CHAIRE

| | |
|--------------------|-------------------|
| MM. BLIMAN Samuel | Electronique |
| BOUVARD Maurice | Génie Mécanique |
| COHEN Joseph | Electrotechnique |
| LACOUME Jean-Louis | Géophysique |
| LANCIA Roland | Electronique |
| ROBERT François | Analyse numérique |
| ZADWORNY François | Electronique |

MAITRES DE CONFERENCES

| | |
|--------------------------|--|
| MM. ANCEAU François | Mathématiques Appliquées |
| CHARTIER Germain | Electronique |
| GUYOT Pierre | Chimie Minérale |
| IVANES Marcel | Electrotechnique |
| JOUBERT Jean-Claude | Physique du solide |
| LESIEUR Marcel | Mécanique |
| MORET Roger | Electrotechnique Nucléaire |
| PIAU Jean-Michel | Mécanique |
| PIERRARD Jean-Marie | Mécanique |
| SABONNADIÈRE Jean-Claude | Informatique Fondamentale et Appliquée |
| MMe. SAUCIER Gabrièle | Informatique Fondamentale et Appliquée |

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche).

| | |
|---------------------|------------------------|
| M. FRUCHART Robert | Directeur de Recherche |
| MM. ANSARA Ibrahim | Maître de Recherche |
| CARRE René | Maître de Recherche |
| DRIOLE Jean | Maître de Recherche |
| LANDAU Ioan Doré | Maître de Recherche |
| MATHIEU Jean-Claude | Maître de Recherche |
| MUNIER Jacques | Maître de Recherche |

A Jacques et Caroline,
A mes parents,
A tous ceux qui me sont chers,

Avec toute mon affection.

Ce travail a été réalisé sous l'égide de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble, avec la collaboration scientifique du Groupe Hautes Pressions du Laboratoire Louis Néel, C.N.R.S., Grenoble.

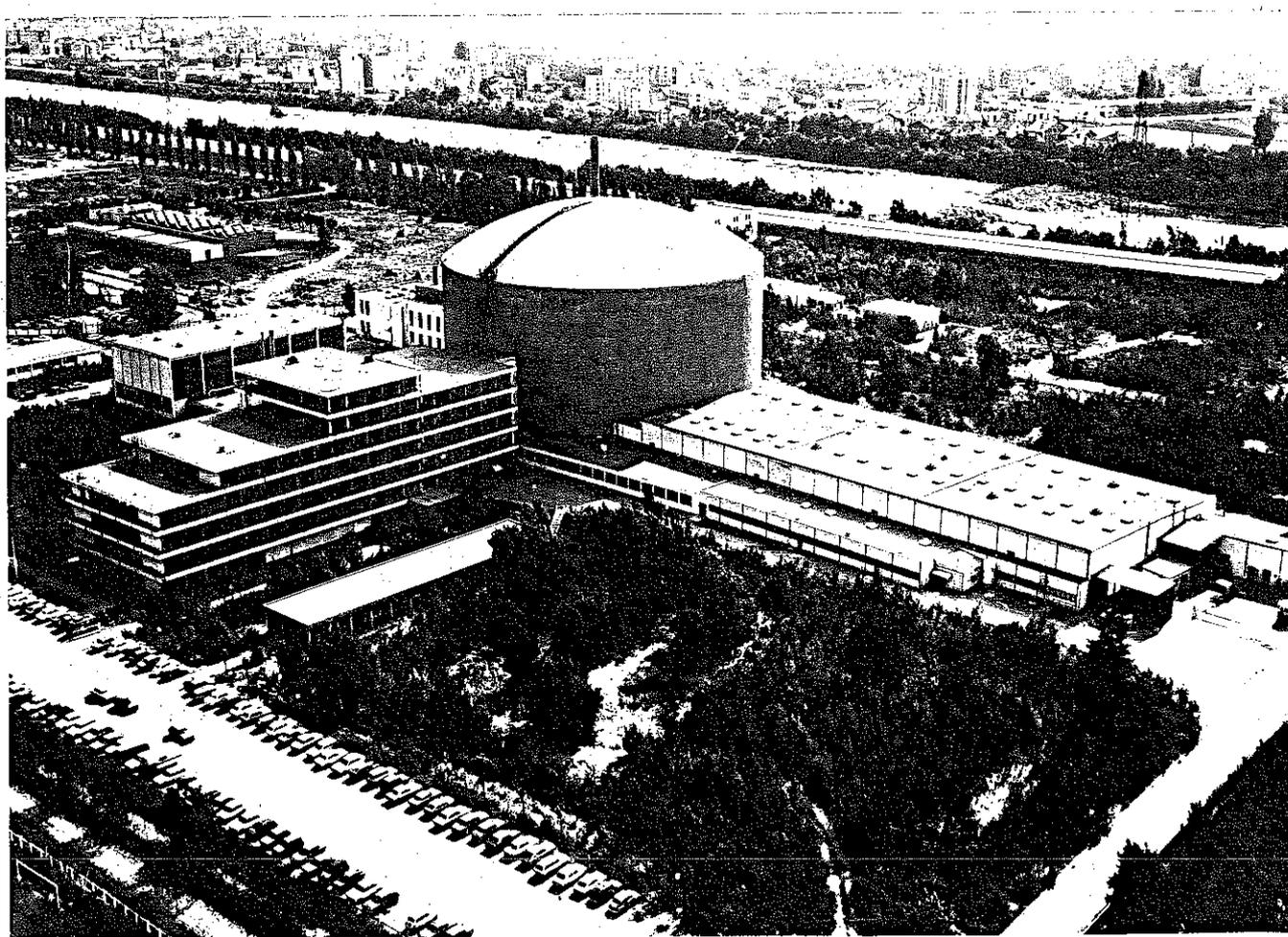


Planche 1 : L'Institut Laue-Langevin, Grenoble.

Vue du réacteur à haut flux et du hall des guides de neutrons.

Je suis très honorée de la présence de Monsieur le Professeur A. HERPIN, qui a accepté la présidence de ce Jury de Thèse.

A Monsieur E.F. BERTAUT, Directeur de Recherches au C.N.R.S., je dois mon initiation à la recherche et mon entrée à l'Institut Laue-Langevin, où j'ai bénéficié d'un environnement extrêmement favorable. Je lui suis reconnaissante de m'avoir suggéré une étude dans le domaine des transitions de phases, actuellement en pointe en Physique des Solides.

Ce travail s'est concrétisé lorsque Monsieur le Professeur D. BLOCH a bien voulu m'accueillir dans son Groupe et me proposer le sujet de cette thèse. J'aimerais lui exprimer ma respectueuse gratitude pour la confiance qu'il m'a ainsi témoignée, ainsi que pour les conseils et le soutien qu'il m'a constamment prodigués. Qu'il me soit permis de lui dire l'admiration que suscitent en moi son savoir, son dynamisme et la préservation au sein du Groupe de rapports amicaux.

J'ai eu la chance d'avoir Monsieur J. VILLAIN, Ingénieur au C.E.A., comme parrain. Je voudrais rendre hommage au dévouement et à la gentillesse avec lesquels il a assumé sa charge.

Je remercie Monsieur le Professeur J. LAJZEROWICZ de l'intérêt qu'il a porté à ce travail et de sa participation à ce Jury.

Une grande partie de cette étude a été réalisée en collaboration avec Monsieur J. ROSSAT-MIGNOD, Ingénieur au C.E.A., dont j'ai apprécié la compétence et l'esprit critique. Je suis heureuse qu'il soit membre de ce Jury.

Madame J. BROWN et Messieurs C. VETTER et P. BURLET ont participé de façon efficace à l'aboutissement de ces études. La conception et la mise au point des appareillages ont été effectuées avec l'aide enthousiaste de Monsieur J. PAUREAU. Qu'ils soient tous bien sincèrement remerciés.

J'associe enfin dans une même pensée tous les chercheurs et techniciens qui ont activement pris part à ce travail, Mesdemoiselles G. MENEROUD et C. MONARD qui ont dactylographié le texte et Madame TREVISSON qui a assuré l'impression de ce mémoire.

PLAN GENERAL

| | Pages |
|--|-------|
| <u>INTRODUCTION</u> | 1 |
| | |
| <u>CHAPITRE I : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u> | 5 |
| | |
| I - <u>Les contraintes uniaxiales</u> | 7 |
| 1 - Intérêt des contraintes uniaxiales | 7 |
| 2 - Les appareillages de contrainte uniaxiale | 7 |
| | |
| II - <u>La diffraction des neutrons par la matière</u> | 13 |
| 1 - L'intensité nucléaire | 13 |
| 2 - L'intensité magnétique | 14 |
| 3 - Les neutrons polarisés | 14 |
| 4 - La densité d'aimantation | 16 |
| | |
| III - <u>Les échantillons</u> | 17 |
| | |
| <u>CHAPITRE II : LE FLUORURE DE COBALT CoF_2</u> | 19 |
| | |
| I - <u>Les structures cristalline et magnétique de CoF_2</u> | 22 |
| 1 - La structure cristalline | 22 |
| 2 - La structure magnétique | 23 |
| | |
| II - <u>Le piézomagnétisme dans CoF_2</u> | 24 |
| 1 - Le formalisme du piézomagnétisme dans CoF_2 | 24 |
| 2 - Les données expérimentales | 27 |
| | |
| III - <u>Les conditions expérimentales</u> | 28 |
| 1 - Les neutrons polarisés | 28 |
| 2 - Le dispositif expérimental | 30 |

| | | |
|------|--|----|
| IV - | <u>L'étude des domaines magnétiques</u> | 31 |
| | 1 - Remarques préliminaires | 31 |
| | 2 - Les résultats | 33 |
| V - | <u>La densité d'aimantation dans le fluorure de cobalt CoF_2</u> | 35 |
| | 1 - Introduction | 35 |
| | 2 - Le modèle théorique de Cowley et al | 35 |
| | 3 - Les résultats | 36 |
| VI - | <u>Conclusion</u> | 46 |

CHAPITRE III : L'ORDRE ANTIFERROMAGNETIQUE DE TYPE II : GENERALITES SUR LES STRUCTURES MAGNETIQUES ET LES PHENOMENES CRITIQUES 47

| | | |
|-------|---|----|
| I - | <u>L'ordre antiferromagnétique de type II</u> | 49 |
| | 1 - Généralités sur les structures et les domaines magnétiques | 49 |
| | 2 - Les modèles de structures magnétiques physiquement acceptables | 52 |
| II - | <u>La transition antiferromagnétique - paramagnétique</u> | 58 |
| | 1 - Le paramètre d'ordre | 58 |
| | 2 - Effet de la dimensionnalité du paramètre d'ordre sur la nature de la transition | 59 |
| III - | <u>Conclusion</u> | 60 |

CHAPITRE IV : L'OXYDE DE MANGANESE MnO 61

| | | |
|-------|--|----|
| I - | <u>Introduction</u> | 63 |
| II - | <u>La structure magnétique de l'oxyde de manganèse MnO</u> | 64 |
| III - | <u>La transition antiferromagnétique - paramagnétique dans MnO</u> | 65 |
| | 1 - Les constantes élastiques | 65 |

| | |
|--|-----|
| 2 - L'expérience de diffraction neutronique | 68 |
| 3 - L'interprétation des résultats | 72 |
| | |
| <u>CHAPITRE V : L'OXYDE DE COBALT CoO</u> | 85 |
| | |
| I - <u>Historique</u> | 87 |
| | |
| II - <u>La structure magnétique de l'oxyde de cobalt CoO</u> | 88 |
| 1 - Les structures magnétiques possibles | 88 |
| 2 - L'expérience de diffraction des neutrons | 94 |
| | |
| III - <u>La transition ordre-désordre dans CoO</u> | 106 |
| 1 - Les résultats expérimentaux | 106 |
| 2 - Discussion | 109 |
| | |
| | |
| <u>CONCLUSION</u> | 111 |
| | |
| | |
| <u>BIBLIOGRAPHIE</u> | 117 |

I N T R O D U C T I O N

Bien que le modèle d'antiferromagnétisme ait été proposé par L. Néel dès 1932, il faut attendre l'après-guerre pour assister à une étude systématique des composés correspondants. Parmi les premières expériences réalisées, une des plus remarquables est celle de Shull et Wollan qui, en 1951, étudient la diffraction des neutrons par l'oxyde de manganèse, MnO , et mettent ainsi clairement en évidence l'existence des sous-réseaux antiferromagnétiques. A Grenoble revient cette même année un rôle particulier, puisque s'y déroule le "Congrès sur l'Antiferromagnétisme".

Malgré les nombreuses études menées depuis sur les composés de ce type, certaines de leurs propriétés fondamentales demeurent mal déterminées. Cette lacune doit être attribuée à l'existence de domaines magnétiques, qui interdisent l'accès à de nombreuses quantités caractéristiques, facilement atteintes, à l'aide de techniques macroscopiques, pour les matériaux ferromagnétiques.

Nous nous sommes donc proposé de compléter l'étude de divers matériaux antiferromagnétiques, l'oxyde de manganèse MnO , l'oxyde de cobalt CoO et le fluorure de cobalt CoF_2 . Nous souhaitons améliorer la compréhension des phénomènes physiques, à partir d'expériences mettant en jeu des contraintes uniaxiales.

L'application de contraintes uniaxiales sur les échantillons monocristallins de MnO , CoO et CoF_2 nous a permis :

- de les rendre monodomains du point de vue magnétique pour mener à bien des études jusqu'alors irréalisables,

- de réduire la dimensionnalité du paramètre d'ordre antiferromagnétique : les caractéristiques de la transition antiferromagnétique-paramagnétique ont ainsi été modifiées.

Dans le premier chapitre, nous traitons des techniques expérimentales mises en oeuvre lors de ces travaux ; nous présentons les appareillages que nous avons conçus pour appliquer des contraintes uniaxiales aux échantillons et rappelons le principe des mesures de diffraction des neutrons que nous avons accomplies. Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les études relatives au piézomagnétisme de CoF_2 et à son application à la détermination de la carte de densité d'aimantation de ce composé. Dans le troisième chapitre, nous analysons les propriétés magnétiques et critiques des composés antiferromagnétiques de type II. Les résultats obtenus en ce qui concerne l'oxyde de manganèse MnO , premier composé antiferromagnétique de type II étudié, font l'objet du chapitre quatre ; ils sont relatifs à sa structure magnétique et au changement d'ordre de sa transition antiferromagnétique-paramagnétique sous contrainte. Les recherches que nous avons entreprises sur l'oxyde de cobalt CoO sont développées au chapitre cinq. Une comparaison entre ces oxydes peut alors être établie en conclusion.

CHAPITRE I

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - LES CONTRAINTES UNIAXIALES

1 - Intérêt des contraintes uniaxiales

De la "contrainte uniaxiale", force s'exerçant sur une surface unité dans une direction bien déterminée, à la "pression hydrostatique", isotrope, les pressions que l'on peut appliquer à un échantillon sont très diverses.

Notre objectif est de briser la symétrie d'un monocristal magnétique afin, par exemple, de réaliser une structure monodomaine, ou encore de changer la dimensionnalité du paramètre d'ordre magnétique. Il faut, pour ce faire, agir sur l'échantillon selon un axe préférentiel et donc appliquer un champ uniaxial. Pour les corps antiferromagnétiques qui nous intéressent, la réponse du système à un champ magnétique ou électrique est faible. Les effets sont plus importants si les excitations choisies sont des contraintes mécaniques uniaxiales ; aussi avons-nous mis au point divers appareillages permettant d'appliquer des contraintes uniaxiales et d'entreprendre simultanément une large variété de mesures physiques.

2 - Les appareillages de contrainte uniaxiale

De nombreux articles décrivent des appareillages permettant d'appliquer une contrainte uniaxiale à un échantillon⁽¹⁾. Celle-ci est en général dirigée selon leur axe de révolution. Ils sont peu appropriés à l'étude de monocristaux à l'aide de la diffusion neutronique, lorsque la contrainte doit être parallèle au plan de diffusion. C'est la raison pour laquelle nous avons conçu et mis au point des appareillages spécifiques.

Les matériaux utilisés et le choix des méthodes dépendent, bien sûr, du type de technique de caractérisation que l'on cherche à mettre en oeuvre et des valeurs des contraintes à obtenir.

Toutes les mesures devant être effectuées à basse température, nous avons construit un matériel qui pouvait être placé dans les cryostats standards mis à notre disposition. Il fallait donc exploiter un volume cylindrique, d'axe de révolution vertical et de dimensions souvent très réduites, pour appliquer une contrainte dans une direction horizontale. Ces contraintes uniaxiales devaient peu changer avec la température (plage de variation : 4 K - 300 K) et être homogènes. Suivant le type d'expérience, on imposait également au matériau :

- d'être transparent aux neutrons,
- d'être bon conducteur thermique,
- d'être non magnétique dans l'intervalle de température considéré. Souvent, ces propriétés devaient exister simultanément.

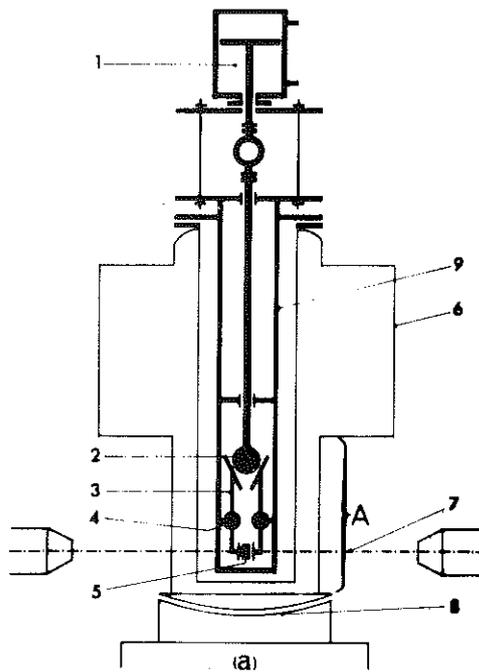
Enfin, un compromis restait à trouver pour les dimensions de l'échantillon. Il s'agit en effet de disposer d'un monocristal à la fois de taille suffisamment grande pour que l'effet physique puisse être observé dans de bonnes conditions et suffisamment faible pour que les contraintes appliquées soient élevées.

Quatre appareillages ont ainsi été construits. Le tableau 1 décrit leurs performances.

La contrainte est appliquée à l'échantillon à l'aide d'un système de deux leviers symétriques. Pour le dispositif numéro 1, les leviers sont actionnés de l'extérieur du cryostat. Leur commande (figure 1(a)) comprend un vérin pneumatique à double effet, 1, dont la force est transmise à un cylindre, 2, qui écarte les deux leviers en leur partie supérieure, 3. Ceux-ci sont libres de tourner autour d'axes fixes, 4, de façon à transmettre la force à l'échantillon, 5. La figure 1(b) donne les détails du dispositif mécanique placé autour de l'échantillon (portion A de la figure d'ensemble 1(a)). Chaque levier transmet la compression par l'intermédiaire d'une vis, 10, d'une bille, 11, et d'un piston, 12, pouvant s'adapter aux faces du cristal.

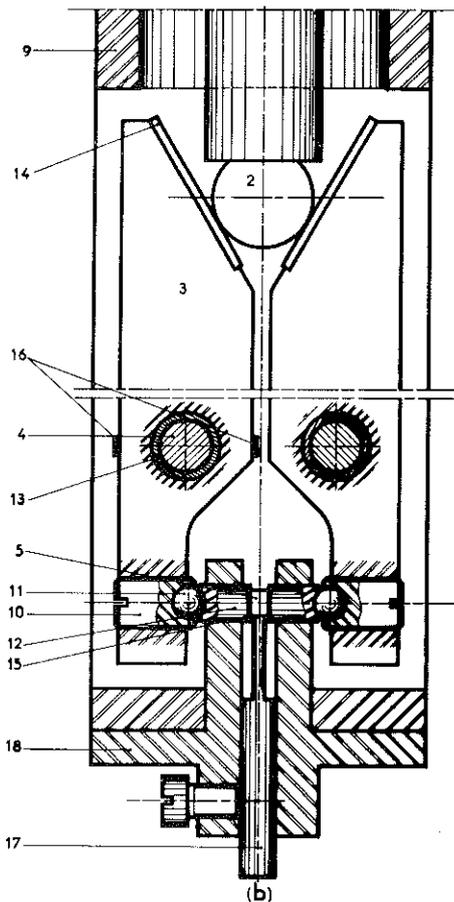
Tableau 1 : Les appareillages de contrainte uni-axiale.

| Caractéristiques Appareillage numéro | force maximale sur l'échantillon (kgf) | contrainte variable en cours d'expérience | Diamètre (mm) | Technique expérimentale | Dimensions maximales des échantillons surface d'appui (mm x mm) | épaisseur (mm) | Matériau |
|--|---|--|------------------|-------------------------------------|--|-------------------|---|
| 1 | 800 | oui | 46 | neutrons | 15 x 5 | 5 | alliage d'aluminium 7049A-T6 (Zn : 8 %, Mg : 1 %, Cu : 1 %) |
| 2 | 35 | non | 16 | neutrons (+ champ magnétique) | 6 x 1,5 | 1,5 | alliage d'aluminium 7049A-T6 |
| 3 | 150 | non | 25 | ultra-sons | 5 x 5 | 5 | alliage de cuivre ST 25 au béryllium (2 %) |
| 4 | 70 | oui | 32 | neutrons (+ champ magnétique) | 6 x 1,5 | 1,5 | alliage d'aluminium 7049A-T6 |



(a) - Schéma de l'instrument

1 : vérin pneumatique à double effet ;
2 : cylindre d'appui ; 3 : levier ;
4 : axe ; 5 : échantillon ; 6 : cryostat ;
7 : faisceau de neutrons ;
8 : tête goniométrique ;
9 : corps de l'appareillage.
Le détail de la portion A est présenté
figure 1(b).



(b) - Détail de la portion A de la figure 1(a) : mécanisme autour de l'échantillon

2 : cylindre d'appui ; 3 : levier ;
4 : axe ; 5 : échantillon ; 9 : corps de l'appareillage ; 10 : vis ;
11 : bille ; 12 : piston ; 13 et 14 : pièces en acier maraging ;
15 : feuille de plomb ; 16 : jauges de contrainte ; 17 : support de l'échantillon ; 18 : support des pistons.

Figure 1 : Description de l'appareillage de contrainte numéro 1 du tableau 1.

Les parties traversées par les neutrons doivent être peu absorbantes : les leviers, les vis, les pistons ainsi que leurs guides sont en alliage d'aluminium 7049A-T6 ; les billes sont en rubis lorsque les forces de compression sont inférieures à 700 kgf. Au-dessus de cette valeur, le rubis n'offre plus une résistance mécanique suffisante ; on lui substitue de l'acier si l'absorption additionnelle des neutrons, qui en résulte, n'affecte pas l'expérience. Les axes des leviers (figure 1(b), 4) et le cylindre d'appui (figure 1(b), 2), fortement sollicités, sont en acier maraging. Les leviers sont en contact avec ces axes et ce cylindre par l'intermédiaire de pièces en acier maraging (figure 1(b), 13 et 14). Toutes les parties en acier ont subi un traitement de "Sulf-Inuz", à base de soufre et d'azote⁽²⁾, pour que les frottements soient réduits. Entre l'échantillon et chaque piston est placée une feuille de plomb, 15, ou de téflon ; ce matériau sert à uniformiser les contraintes dans l'échantillon.

La force appliquée au cristal est mesurée par deux jauges de contrainte, 16, collées sur l'un des leviers, dans une région de forte déformation. L'une mesure des déformations positives, l'autre des déformations négatives. Ces jauges sont montées dans les branches adjacentes d'un pont d'extensométrie. Ainsi sont assurées leur compensation thermique et une grande sensibilité. La déformation du levier est étalonnée par comparaison des indications données par ces jauges et de celles données par deux autres jauges, collées sur les faces opposées d'un échantillon de référence. Celui-ci est un parallélépipède en alliage de cuivre au béryllium (2 %), traité à 315°C pendant trois heures. La force appliquée à cet échantillon est déduite de la moyenne des déformations enregistrées par chacune de ses jauges de contrainte. L'étalonnage résulte d'une série de mesures, faites à température ambiante et à l'azote liquide. La figure 2 représente les courbes d'étalonnage obtenues à 300 K et à 77 K.

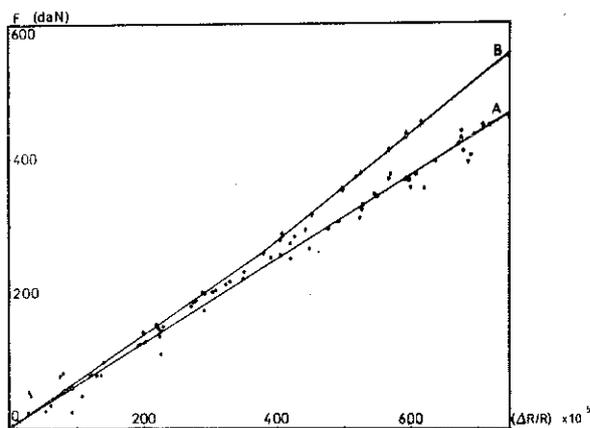


Figure 2 :

Courbes d'étalonnage de l'appareillage 1 :

- A : à 300 K
- B : à 77 K.

On a reporté la force appliquée à l'échantillon en fonction des indications des deux jauges de contrainte collées sur un levier de la pince.

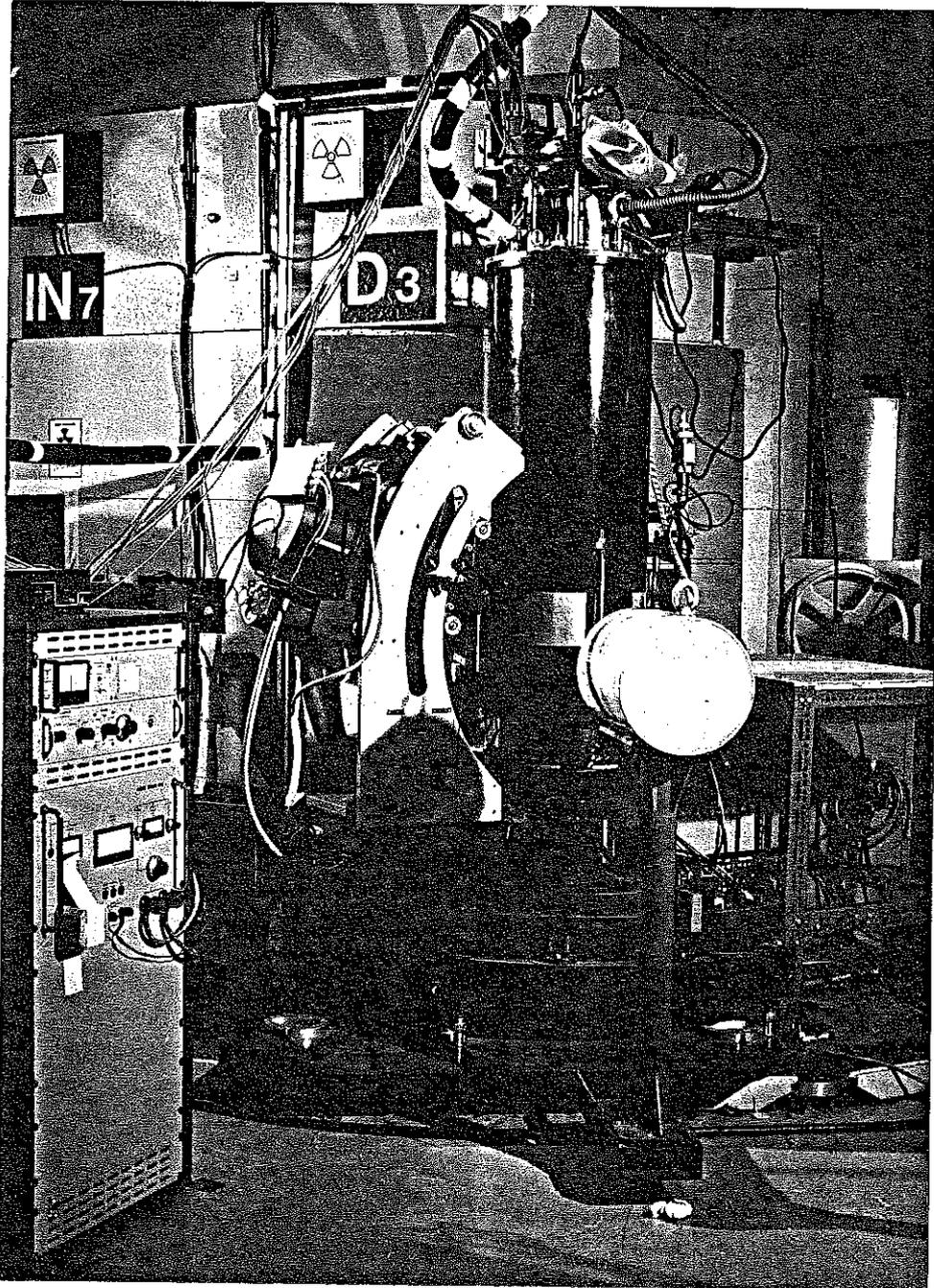


Planche 2 : Expérience de diffraction des neutrons à basse température par un échantillon monocristallin soumis à une contrainte uniaxiale et à un champ magnétique. Diffractomètre D3 de l'Institut Laue-Langevin et appareillage de contrainte numéro 4 du tableau 1.

Cet appareillage permet d'appliquer aux échantillons une force maximale de 800 kgf. Son intérêt réside dans l'utilisation d'échantillons de grandes dimensions (surface d'appui jusqu'à 15 mm x 5 mm ; épaisseur jusqu'à 5 mm). Les expériences réalisées ont montré que l'inhomogénéité de la contrainte n'est que de 6 % sur un cristal de 3 mm x 3 mm de surface d'appui. Lorsque la température est modifiée, la contrainte appliquée varie. On la rétablit alors à sa valeur initiale à l'aide du vérin pneumatique.

Les trois autres appareillages constituent des versions plus performantes de ce dispositif. Ainsi, les variations de contrainte avec la température ont été réduites par l'adaptation, entre les deux leviers, d'un ressort adéquat, composé de rondelles Belleville. De même, la qualité de la contrainte a été améliorée par un contact quasi-ponctuel entre leviers et pistons.

La planche 2 montre le dispositif utilisé pour une série d'expériences.

II - LA DIFFRACTION DES NEUTRONS PAR LA MATIERE

La diffusion des neutrons par la matière est tout d'abord un processus nucléaire. Si les atomes diffuseurs sont magnétiques, une diffusion électronique s'ajoute à celle due au noyau. Il en est par exemple ainsi pour les éléments de la première série de transition. Ces corps possèdent, de par leur couche 3d incomplète, des électrons non appariés, d'où l'existence d'un moment magnétique. L'interaction de celui-ci avec le moment magnétique du neutron produit donc une diffusion qui s'ajoute à celle due au noyau.

1 - L'intensité nucléaire

L'intensité nucléaire I_h^N , du faisceau diffracté par une famille de plans (hkl) de l'échantillon, est proportionnelle à :

$$F_h^N F_h^{N*} L(\theta) \exp\left(\frac{-2B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right),$$

avec $F_h^N = \sum_n b_n \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_n)$.

F_h^N est le facteur de structure nucléaire, $L(\theta)$ le facteur de Lorentz, B le facteur de température, θ l'angle de Bragg, λ la longueur d'onde, b_n la longueur de diffusion de l'atome n , \vec{r}_n la position de celui-ci dans la maille et \vec{h} le vecteur de diffusion, de composantes les indices de Miller h , k et l .

2 - L'intensité magnétique

Le facteur de structure associé à la diffraction magnétique est vectoriel :

$$\vec{F}_h^M = \frac{e^2 \gamma_e}{2mc^2} \sum_n \vec{q}_n(\vec{h}) m_n f_n(\vec{h}) \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_n),$$

avec : $\vec{q}_n(\vec{h}) = \vec{e}(\vec{e} \cdot \vec{k}_n) - \vec{k}_n$.

e , m et γ_e sont respectivement la charge, la masse et le rapport gyromagnétique de l'électron, c est la vitesse de la lumière

$(\frac{e^2 \gamma_e}{2mc^2} \approx 0,27 \cdot 10^{-12} \text{ cm})$, m_n est la valeur, en magnétons de Bohr, du moment magnétique du $n^{\text{ème}}$ atome, $f_n(\vec{h})$ le facteur de forme de cet atome, \vec{e} et \vec{k}_n les vecteurs unités dans la direction du vecteur de diffusion et du moment magnétique du $n^{\text{ème}}$ atome.

Si la structure magnétique est colinéaire, le facteur de structure s'écrit :

$$\vec{F}_h^M = \frac{e^2 \gamma_e}{2mc^2} \vec{q}(\vec{h}) \sum_n m_n f_n(\vec{h}) \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_n).$$

L'intensité magnétique est proportionnelle à :

$$\vec{F}_h^M \cdot \vec{F}_h^{M*} = \left(\frac{e^2 \gamma_e}{2mc^2} \right)^2 q^2(\vec{h}) \left[\sum_n m_n f_n(\vec{h}) \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_n) \right]^2,$$

avec $q^2(\vec{h}) = \sin^2 \alpha$.

α est l'angle entre le vecteur de diffusion \vec{h} et la direction commune des moments magnétiques.

3 - Les neutrons polarisés

L'intérêt des expériences de diffraction des neutrons polarisés réside dans leur grande sensibilité. Elles sont donc mises en oeuvre lorsque les moments magnétiques à mesurer sont faibles.

La section efficace d'un cristal magnétique est donnée par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \sum_n [b_n + (\vec{n} \cdot \vec{q}_n(\vec{h})) \frac{e^2 \gamma_e}{2mc^2} m_n f_n(\vec{h})] \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_n) \right|^2,$$

où \vec{n} est le vecteur unitaire porté par le spin du neutron.

Si la structure est colinéaire, c'est-à-dire si les vecteurs \vec{q}_n des différents atomes magnétiques sont parallèles, et si, en outre, ils sont parallèles à la direction de polarisation des neutrons, on a :

$$\vec{n} \cdot \vec{q}_n(\vec{h}) = \pm 1,$$

suivant que les moments magnétiques des atomes sont parallèles ou anti-parallèles à la direction de polarisation des neutrons. La section efficace s'exprime alors plus simplement par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| F \frac{N}{h} \pm F \frac{M}{h} \right|^2,$$

dans le cas d'un faisceau de neutrons parfaitement polarisé et d'un cristal ferromagnétique colinéaire.

La méthode des neutrons polarisés consiste à comparer les intensités diffractées dans les deux cas de polarisation. Le rapport de ces deux quantités, ou rapport de renversement, vaut :

$$R(\vec{h}) = \frac{I^+}{I^-} = \frac{\left| F \frac{N}{h} + F \frac{M}{h} \right|^2}{\left| F \frac{N}{h} - F \frac{M}{h} \right|^2}.$$

Si la structure est centrosymétrique, $F \frac{N}{h}$ et $F \frac{M}{h}$ sont réels. On pose alors :

$$\gamma = \frac{F \frac{M}{h}}{F \frac{N}{h}}.$$

D'où :
$$R = \left(\frac{1 + \gamma}{1 - \gamma} \right)^2.$$

Nous allons voir que l'on est souvent amené à tenir compte des imperfections de l'instrument et du cristal.

- Le premier type de corrections expérimentales se rapporte aux imperfections instrumentales proprement dites : la polarisation et l'efficacité de renversement non parfaites, ainsi que la contamination en $\lambda/2$.

La polarisation est définie par le rapport :

$$P = \frac{N^+ - N^-}{N^+ + N^-},$$

lorsque le renversement ne s'effectue pas. N^+ et $N^- = 1 - N^+$ sont les proportions de neutrons, respectivement polarisés positivement et négativement. Lors du renversement, cette polarisation devient $-PE$, avec $E = 2\delta - 1$ si δ est la probabilité de renversement du spin d'un neutron.

Ces quantités sont déterminées, aux diverses longueurs d'onde utilisées, à partir des rapports de renversement R observés pour les réflexions polarisantes de deux échantillons témoins, (200) de $Fe_{0,08}Co_{0,92}$ et (111) de Cu_2MnAl . Dans nos expériences, nous éliminons la contamination en $\lambda/2$ en plaçant un filtre adapté devant le compteur.

- Le deuxième type de corrections se rapporte à l'extinction, due à la traversée de l'échantillon par les neutrons. Notons que la correction d'absorption est inutile pour des mesures relatives, qui affectent de façon identique les intensités de diffraction dans chaque sens de polarisation du faisceau.

Nous aurons principalement affaire à de l'extinction secondaire. Celle-ci peut être interprétée à partir du modèle du cristal mosaïque⁽³⁾, si le cristal est formé de petits domaines. L'intensité diffractée par un domaine cohérent, en position de Bragg, diminue celle du faisceau incident sur les domaines cohérents suivants. Cette extinction secondaire est caractérisée par un facteur "y", dont l'expression simple est due à Zachariasen⁽³⁾ :

$$|F_{obs}|^2 = y |F^N|^2,$$

$$\text{avec } y = 1 - (F^N)^2 g \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta}.$$

F^N est le facteur de structure nucléaire, g un paramètre d'extinction, λ la longueur d'onde utilisée et θ l'angle de Bragg de la réflexion étudiée.

4 - La densité d'aimantation

La densité d'aimantation, dans l'espace réel tri périodique du cristal, est la transformée de Fourier du facteur de structure magnétique $F_{\vec{h}}^M$, obtenu par diffraction des neutrons polarisés :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F^M(h, k, l) \exp 2\pi i(hx + ky + lz).$$

Nous nous intéresserons à la projection de cette densité d'aimantation sur un plan perpendiculaire à l'axe \vec{c} du réseau cristallin :

$$\begin{aligned} \rho_{\vec{c}}(x, y) &= \int_0^1 \rho(x, y, z) c \, dz \\ &= \frac{1}{S} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} F^M(h, k, 0) \exp 2\pi i(hx + ky). \end{aligned}$$

III - LES ECHANTILLONS

Tous les échantillons sont des monocristaux, fabriqués au LETI par méthode de Verneuil. La nature chimique de chacun d'eux a été vérifiée par analyse de structure cristalline aux rayons X et mesure de température de Néel.

Ce mode de préparation fournit des cristaux de qualité moyenne (existence de quelques pour-cent d'impuretés ; mosaïque élevée, de l'ordre de 40' à 1 degré). Nous en avons recuit certains, sous atmosphère neutre d'argon, afin d'améliorer leur mosaïque.

Ces échantillons ont été taillés en forme de parallélépipèdes rectangles de quelques millimètres d'arêtes, les directions de celles-ci étant imposées par les expériences à réaliser. Une attention particulière a été portée sur l'obtention de faces soumises à la contrainte parallèles, planes et polies.

CHAPITRE II

LE FLUORURE DE COBALT CoF_2

L'on peut être étonné de ce que le fluorure de cobalt CoF_2 n'ait pas été aussi largement étudié que le fluorure de manganèse MnF_2 . Plusieurs raisons ont amené cette différence :

- Les études de densité d'aimantation dans des substances antiferromagnétiques, qui utilisent des neutrons polarisés, nécessitent la forte prépondérance d'un domaine magnétique dans l'échantillon. Cette technique, longtemps confinée à l'étude de composés ferro- et ferrimagnétiques, a été élargie par Alperin et al en 1961⁽⁴⁾, puis appliquée à la détermination de la densité d'aimantation de MnF_2 ⁽⁵⁾. Alperin et al avaient obtenu un domaine majoritaire à 80 %, par simple refroidissement du monocristal. Jusqu'à présent, personne n'est arrivé à un tel résultat pour CoF_2 .
- Les phénomènes physiques qui entrent en jeu sont plus complexes dans CoF_2 que dans MnF_2 :
 - . dans MnF_2 , l'ion Mn^{2+} est dans l'état fondamental S, donc presque complètement affranchi de l'influence du champ cristallin électrique. L'anisotropie magnétique provient essentiellement des interactions dipolaires ; elle est donc faible.
 - . dans CoF_2 , l'ion Co^{2+} est dans l'état fondamental F, où la dégénérescence orbitale est levée par le champ cristallin. L'importante séparation des niveaux d'énergie signifie que l'effet des interactions spin-orbite doit être plus grand pour Co^{2+} que pour tous les autres éléments de transition⁽⁶⁾.

Nous avons entrepris l'étude de CoF_2 :

- parce que la technique d'application d'une contrainte uniaxiale que nous avons mise au point nous permettait de réaliser la structure monodomaine nécessaire, en jouant sur les propriétés de piézomagnétisme du composé ou sur la création d'un champ alterné.
- parce que l'effet piézomagnétique doit être le plus intense dans le fluorure de cobalt, où l'influence du champ cristallin est la plus importante.

Nous rappellerons tout d'abord les structures cristalline et magnétique de CoF_2 , puisqu'elles conditionnent l'existence de piézomagnétisme. Nous développerons ensuite le formalisme du piézomagnétisme, puis donnerons le résultat de nos études, sur l'obtention d'un monodomaine et sur la densité d'aimantation dans ce composé. Ce travail doit permettre d'envisager ultérieurement l'examen des propriétés critiques de CoF_2 ⁽⁷⁾.

I - LES STRUCTURES CRISTALLINE ET MAGNETIQUE DE CoF_2

1 - La structure cristalline

CoF_2 cristallise dans le réseau tétragonal "rutile", de symétrie $P\frac{4_2}{m}$ (D_{4h}^{14}), comme les autres fluorures du groupe du fer⁽⁸⁾.

La maille élémentaire (figure 3), construite sur les paramètres $a = 4,8951 \pm 0,0002 \text{ \AA}$ et $c = 3,1796 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ à 25°C , comprend deux formules chimiques CoF_2 . Les cations Co^{2+} se distribuent sur deux sites :

$$0, 0, 0 \quad \text{et} \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

Chaque ion Co^{2+} est en coordination octaédrique de fluores, situés en position :

$$x, x, 0 \quad \bar{x}, \bar{x}, 0 \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$$

où x vaut $0,308 \pm 0,003$ à température ambiante et $0,303 \pm 0,001$ à 50 K ⁽⁹⁾. Il possède donc un environnement local orthorhombique.

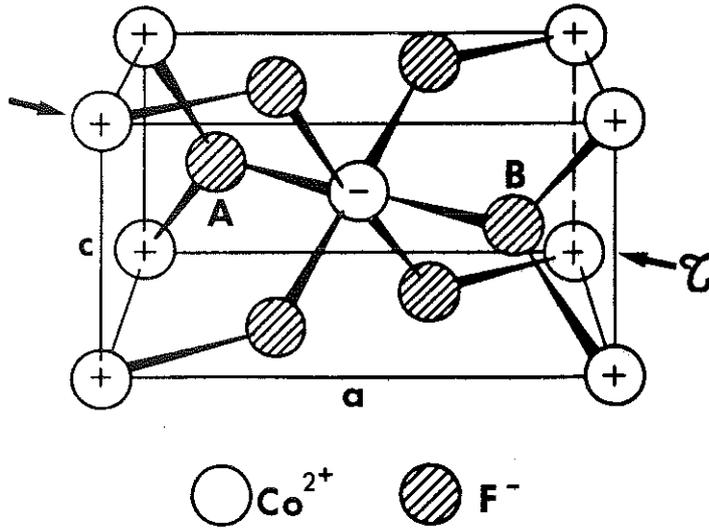


Figure 3 : Maille élémentaire du fluorure de cobalt CoF_2 . Les signes "+" repèrent les cations appartenant à l'un des deux sous-réseaux anti-ferromagnétiques ; le signe "-" repère le cation appartenant à l'autre sous-réseau.

2 - La structure magnétique

CoF_2 s'ordonne magnétiquement à 37,7 K, sans modification de la symétrie cristalline. Les moments magnétiques portés par les ions Co^{2+} sont parallèles à l'axe \vec{c} et se répartissent sur deux sous-réseaux, dont chacun est associé à un site cationique (figure 3). La maille magnétique est donc identique à la maille chimique^[10]. Deux domaines distincts à 180° peuvent coexister dans ce type de composés (figure 4).

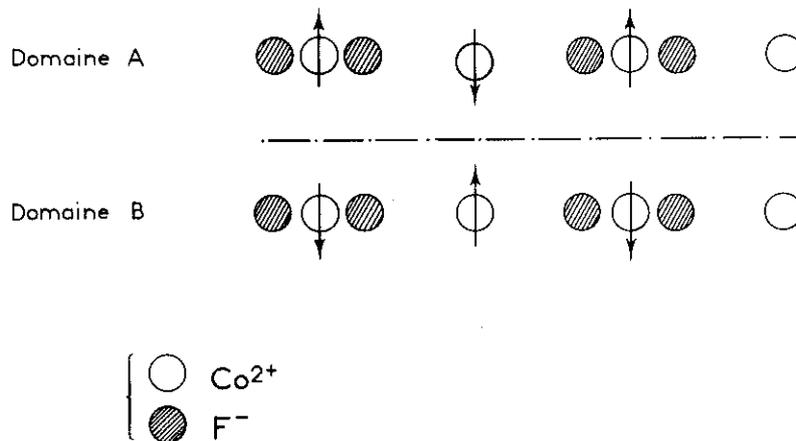


Figure 4 : Domaines antiphases, A et B, en présence dans les fluorures de type CoF_2 .

II - LE PIEZOMAGNETISME DANS CoF_2

Le piézomagnétisme est l'apparition d'un moment magnétique dans une substance soumise à une contrainte. Considérons en effet les deux sous-réseaux équivalents d'un composé antiferromagnétique. Si la symétrie de ce corps est telle que l'on puisse trouver une contrainte modifiant les voisinages des atomes magnétiques de façon à rompre cette équivalence, un faible ferrimagnétisme sera induit. La mise en évidence expérimentale de cet effet a été réalisée par Borovik-Romanov, sur CoF_2 et MnF_2 ⁽¹¹⁾.

Pour ces fluorures, Moriya s'intéresse plus précisément par le calcul au piézomagnétisme dans la direction de l'axe \vec{c} . Il montre qu'un moment magnétique non nul peut être induit dans cette direction par application d'une contrainte suivant l'axe cristallographique $[110]$ ⁽¹²⁾. Considérons en effet les deux sites cationiques. Les champs cristallins correspondants sont semblables, à une permutation des axes x et y près. Lors d'une compression linéaire dans le plan (001) , et plus particulièrement suivant la direction $[110]$, ces champs cristallins sont différenciés. Les moments magnétiques associés aux deux sous-réseaux deviennent alors inégaux, car les facteurs de Landé g ne sont plus identiques. Une aimantation \vec{m} apparaît en conséquence. Suivant l'auteur, une compression de 100 kg/cm^2 devrait induire un moment magnétique de $0,6 \cdot 10^{-3} \mu_B$ par ion, c'est-à-dire une aimantation macroscopique de $0,2 \text{ C.G.S.}$

1 - Le formalisme du piézomagnétisme dans CoF_2

De façon générale, le piézomagnétisme est lié à l'existence, dans le potentiel thermodynamique de la substance considérée, de termes linéaires dans les composantes du tenseur des contraintes $\bar{\tau}$ et du champ magnétique \vec{H} . Ainsi, le fluorure de cobalt peut présenter du piézomagnétisme, de par sa symétrie particulière D_{4h}^{14} ⁽¹³⁾. L'énergie libre, développée à l'ordre le plus bas, en termes invariants dans les transformations de ce groupe, s'écrit⁽¹⁴⁾ :

$$\begin{aligned} \phi = & \frac{1}{2} a (v_x^2 + v_y^2) + \frac{1}{2} B \vec{m}^2 + \frac{1}{2} b m_z^2 \\ & + e (v_x m_y + v_y m_x) + \lambda_1 (m_x \tau_{yz} + m_y \tau_{xz}) v_z \\ & + n_1 (v_y \tau_{yz} + v_x \tau_{xz}) v_z + \lambda_2 m_z \tau_{xy} v_z \\ & + n_2 v_x v_y \tau_{xy} - \vec{m} \cdot \vec{H} - \frac{1}{2} \sum \tau_{\alpha} S_{\alpha\beta} \tau_{\beta}. \end{aligned}$$

Dans cette expression :

- \vec{v} est le vecteur unitaire porté par l'aimantation alternée $\vec{M}^{st} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2$, où \vec{S}_1 et \vec{S}_2 sont les deux spins de la maille élémentaire. \vec{M}^{st} peut donc s'écrire : $M_0 \vec{v}$,
- \vec{m} est l'aimantation résultante $\vec{S}_1 + \vec{S}_2$,
- \vec{H} est le champ magnétique appliqué,
- τ_{xy} , τ_{yz} et τ_{zx} sont des contraintes de cisaillement, respectivement appliquées dans les plans (110), (011) et (101),
- a , B , b , e , λ_1 , λ_2 , η_1 et η_2 sont des constantes, fonctions de la température,
- $S_{\alpha\beta}$ est la matrice de rigidité.

L'aimantation \vec{m} est donnée, en fonction du champ magnétique et de la contrainte, par :

$$\begin{aligned} m_x &= \chi_{\perp} H_x + A_{\perp} \tau_{yz} \gamma_z, \\ m_y &= \chi_{\perp} H_y + A_{\perp} \tau_{zx} \gamma_z, \\ m_z &= \chi_{//} H_z + A_{//} \tau_{xy} \gamma_z, \end{aligned} \quad (1)$$

avec :

$$\begin{aligned} \chi_{\perp} &= \frac{1}{B - \frac{e^2}{a}} & \chi_{//} &= \frac{1}{B + b} \\ A_{\perp} &= \frac{\frac{e}{a} \eta_1 - \lambda_1}{B - \frac{e^2}{a}} & A_{//} &= \frac{-\lambda_2}{B + b}. \end{aligned}$$

Les composantes transverses de l'aimantation alternée sont données par :

$$\begin{aligned} v_x &= -\frac{e}{a} \frac{H_y}{B - \frac{e^2}{a}} - \frac{e}{a} \left[\frac{\frac{B}{e} \eta_1 - \lambda_1}{B - \frac{e^2}{a}} \right] \tau_{zx} v_z \\ v_y &= -\frac{e}{a} \frac{H_x}{B - \frac{e^2}{a}} - \frac{e}{a} \left[\frac{\frac{B}{e} \eta_1 - \lambda_1}{B - \frac{e^2}{a}} \right] \tau_{yz} v_z. \end{aligned} \quad (2)$$

Sachant que la magnétostriction s'exprime par :

$$e_{\alpha} = \frac{\partial \phi}{\partial \tau}, \text{ nous obtenons pour une contrainte nulle :}$$

$$e_{yz} = - A_{\perp} v_z H_x$$

$$e_{zx} = - A_{\perp} v_z H_y$$

$$e_{xy} = - A_{//} v_z H_z.$$

Ces relations sont comparables à celles que nous avons écrites en (1). Notons d'ailleurs que ce résultat procède de l'identité thermodynamique :

$$\frac{\partial e_{\alpha}}{\partial H_i} = - \frac{\partial m_i}{\partial \tau_{\alpha}}.$$

Si nous introduisons les expressions (1) et (2) dans l'énergie libre, nous faisons apparaître une combinaison du champ magnétique appliqué et de la contrainte ; elle est couplée au paramètre d'ordre antiferromagnétique M_z^{st} . Ce terme peut être formulé de façon à définir le champ alterné H_z^{st} :

$$- \left[\tau_{xy} H_z \frac{A_{//}}{M_0} + (\tau_{yz} H_x + \tau_{zx} H_y) \frac{A_{\perp}}{M_0} \right] M_z^{st} = - H_z^{st} M_z^{st}. \quad (3)$$

L'existence du champ alterné a été mise en évidence sur le grenat de dysprosium et d'aluminium⁽¹⁵⁾.

Nous considérerons plus particulièrement, par la suite, l'effet de piézo-magnétisme induit dans le fluorure de cobalt CoF_2 par une contrainte de direction $[110]$. Le formalisme que nous venons d'expliciter nous a permis d'obtenir le terme de couplage $\tau_{xy} H_z$ correspondant. Il est à rapprocher de l'invariant $-H_x H_y H_z M_z^{st}$ donné par Alben et al⁽¹⁶⁾. Ces auteurs montrent que l'existence d'un champ alterné est conditionnée par la symétrie du composé. Il faut en particulier que les champs uniformes appliqués puissent agir différemment sur les deux sous-réseaux. C'est bien le cas pour CoF_2 .

Le champ alterné H_z^{st} a toutes les qualités d'un champ qui se couple au paramètre d'ordre antiferromagnétique. Il a même effet qu'un champ dont le signe est positif ou négatif suivant le sous-réseau antiferromagnétique considéré. Son signe détermine celui du paramètre d'ordre⁽¹⁶⁾.

Nous produirons un champ alterné dans CoF_2 , exploitant sa propriété remarquable de distinguer les domaines ; elle nous servira à induire la structure monodomaine appropriée à nos études. Si la combinaison de contrainte uniaxiale τ et de champ magnétique \vec{H} rompt de façon tangible l'égalité d'environnement des deux sites de cobalt, le champ alterné, donc l'effet, seront importants.

Remarquons que l'aimantation m_z est non nulle à toute température, en présence du champ alterné. Il ne saurait donc y avoir, dans ces conditions, de transition de phase.

2 - Les données expérimentales

Les valeurs absolues des constantes, intervenant dans l'expression (3) du champ alterné, se déduisent de celles des coefficients piézo-magnétiques. Les mesures effectuées par Borovik-Romanov⁽¹¹⁾, à 20,4 K, donnent :

$$|A_{\perp}| = 2,14 \cdot 10^{-9} \text{ Oe}^{-1}.$$

$$|A_{//}| = 8,16 \cdot 10^{-10} \text{ Oe}^{-1}.$$

$$\left| \frac{A_{\perp}}{M_0} \right| = 34,04 \cdot 10^{-7} \text{ bar}^{-1}.$$

$$\left| \frac{A_{//}}{M_0} \right| = 12,99 \cdot 10^{-7} \text{ bar}^{-1}.$$

$|A_{\perp}|$ a été déterminée indépendamment par Prokhorov et Rudashevskii, grâce à des expériences de magnétostriction⁽¹⁷⁾. Leur résultat est en accord avec le précédent.

Compte-tenu de ces valeurs numériques, l'expression du champ alterné devient :

$$H^{st} = 12,99 \cdot 10^{-7} \tau_{xy} H_z + 34,04 \cdot 10^{-7} (\tau_{yz} H_x + \tau_{zx} H_y) \text{ Oe},$$

où τ est donnée en bar.

Une estimation du champ alterné, capable de rendre un échantillon monodomaine, peut être effectuée à partir des mesures d'hystérésis de Borovik-Romanov. Ainsi, le champ alterné vaut 1,15 Oe pour un champ H_y de 1 kOe et une contrainte τ_{xz} de 340 bar. Des mesures de Prokhorov et Rudashevskii, on déduit un champ alterné de 0,14 Oe, à 4,2 K, pour un champ H_z de 22 kOe et une contrainte τ_{xy} de 5 bar.

Nous montrerons qu'il faut un champ alterné beaucoup plus intense - de l'ordre de 32 Oe - pour obtenir des échantillons monodomains par refroidissement sous champ, dans le cas des cristaux mis à notre disposition. La valeur du champ alterné nécessaire dépend de l'échantillon, puisque ce sont principalement les défauts qui affectent les mouvements de parois de domaines, comme l'ont suggéré des expériences réalisées sur MnF_2 ⁽¹⁸⁾.

La comparaison des coefficients A_{\perp} et $A_{//}$, dans l'expression de H^{st} , laisse apparaître que l'effet attendu est maximum pour un champ externe dirigé suivant x ou y, avec une contrainte respectivement dans le plan yz ou xz. Un effet valant le tiers du précédent est obtenu quand le champ est appliqué suivant z et la contrainte suivant [110].

III - LES CONDITIONS EXPERIMENTALES

1 - Les neutrons polarisés

a - L'intérêt des neutrons polarisés dans le cas du fluorure de cobalt CoF_2

L'utilisation de neutrons polarisés est justifiée pour CoF_2 :

- par la nécessité de mesurer de faibles contributions magnétiques. Dans le processus classique de diffraction des neutrons par un matériau magnétique, la radiation est principalement diffractée par la densité de spin sphérique, localisée sur chaque atome magnétique. Il existe des écarts à cette sphéricité du nuage électronique, que nous désirons étudier dans le cas de CoF_2 . L'accès à ces effets de covalence implique la mesure de faibles contributions, interdites en cas de sphéricité, à des réflexions nucléaires pures. Ces intensités, petites, ne peuvent être mesurées précisément, ou même seulement détectées, qu'en faisant usage des techniques de neutrons polarisés.
- par l'obtention de rapports de renversement R ne demeurant pas égaux à un. Deux sortes de conditions doivent alors être respectées :
 - . des conditions de symétrie du composé : R est différent de un lorsque facteurs de structure nucléaire et magnétique sont non nuls, et n'admettent pas un déphasage de 90° . Il en est ainsi pour la structure rutile.

des conditions de répartition en domaines. Nous avons vu que deux domaines antiphases sont en présence dans CoF_2 (figure 4). D'après les études précédentes, sur MnF_2 , nous savons que le rapport de renversement R dépend de la fraction β du volume cristallin, de type A par exemple, exposée aux neutrons, de manière à se rapprocher de un lorsque β tend vers un demi. Afin de pouvoir analyser la diffraction magnétique liée à la covalence, il faut connaître les populations relatives des deux domaines. Plus la prépondérance de l'un d'eux s'affirme et plus la détermination des facteurs de structure magnétiques "interdits" est précise. Il s'agit donc d'utiliser un échantillon proche d'une configuration de monodomaine. Or les échantillons dont nous disposions présentaient une équirépartition des deux domaines, d'où la nécessité d'intervenir avec des champs externes.

b - Le formalisme des mesures par neutrons polarisés, adapté au cas de CoF_2

Nous mesurons la population de domaine par le paramètre :

$$\alpha = \frac{v^+ - v^-}{v^+ + v^-},$$

où v^+ est le volume de cristal occupé par le domaine "positif" et v^- est le volume occupé par le domaine "négatif". L'échantillon comprend alors la répartition en domaines :

$$\beta^+ = \frac{1 + \alpha}{2} \%$$

$$\beta^- = \frac{1 - \alpha}{2} \%$$

Il nous faut tenir compte des quatre sections efficaces :

$$I^{++} = \left(\frac{1 + \alpha}{2}\right) (1 + \gamma)^2 (F^N)^2 y^{++}, \quad \text{avec :}$$

$$y^{++} = 1 - g(1 + \alpha)(1 + \gamma)^2 (F^N)^2 \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta}.$$

I^{++} est la section efficace due au domaine "positif" pour des neutrons polarisés dans le sens positif, et y^{++} est le facteur d'extinction correspondant.

$$I^{+-} = \left(\frac{1 + \alpha}{2}\right) (1 - \gamma)^2 (F^N)^2 y^{+-}, \quad \text{avec :}$$

$$y^{+-} = 1 - g(1 + \alpha)(1 - \gamma)^2 (F^N)^2 \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta}.$$

$$I^{-+} = \left(\frac{1-\alpha}{2}\right) (1+\gamma)^2 (F^N)^2 y^{-+}, \text{ avec :}$$

$$y^{-+} = 1 - g(1-\alpha)(1+\gamma)^2 (F^N)^2 \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta}$$

$$I^{--} = \left(\frac{1-\alpha}{2}\right) (1-\gamma)^2 (F^N)^2 y^{--}, \text{ avec :}$$

$$y^{--} = 1 - g(1-\alpha)(1-\gamma)^2 (F^N)^2 \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta}$$

Le rapport de renversement mesuré est alors donné par :

$$R = \frac{(I^{++} + I^{-+})(1+P) + (I^{-+} + I^{--})(1-P)}{(I^{++} + I^{-+})(1-P)(1-E) + (I^{-+} + I^{--})(1+P)(1+E)},$$

où P et E sont respectivement la polarisation et l'efficacité de renversement. Nous mettons donc en évidence le résultat important, que cette technique de mesure permet d'accéder à la population des domaines. On déduit en effet α de l'expression de R :

$$\alpha = \frac{(1+P-R+RPE) [(1+\gamma)^2 y^{++} + (1-\gamma)^2 y^{--}] + (1-P-R-RPE) [(1-\gamma)^2 y^{+-} + (1+\gamma)^2 y^{-+}]}{(1+P-R+RPE) [(1-\gamma)^2 y^{--} - (1+\gamma)^2 y^{++}] + (1-P-R-RPE) [(1+\gamma)^2 y^{-+} - (1-\gamma)^2 y^{+-}]} \quad (4)$$

Notons que α ne peut être directement calculé à l'aide de cette formule, puisqu'il intervient dans l'expression des facteurs d'extinction y .

2 - Le dispositif expérimental

Nous savons que le terme dépendant de la polarisation, dans la section efficace, est proportionnel à la projection du vecteur d'interaction magnétique \vec{q} sur la direction de polarisation $\vec{\eta}$ ($\vec{\eta} \cdot \vec{q}$). Pour des moments magnétiques orientés suivant l'axe \vec{c} , \vec{q} est maximum et dirigé suivant le même axe dans le cas des réflexions (hk0). Selon la technique classique d'utilisation des neutrons polarisés, la direction de polarisation est parallèle au champ appliqué et à l'axe principal du diffractomètre. Nous plaçons donc l'échantillon monocristallin de façon à ce que l'axe \vec{c} soit parallèle à l'axe principal du diffractomètre. Nous le soumettons à une contrainte uniaxiale [110], même si cette configuration n'est pas celle qui rend le champ alterné maximum.

Le monocristal de CoF_2 est taillé en forme de parallélépipède, de $(1,5 \times 1,5 \times 6) \text{mm}^3$. Il est comprimé sur ses faces (110), de $(1,5 \times 6) \text{mm}^2$, à l'aide de l'appareillage de contrainte numéro 4 du tableau 1. L'ensemble appareillage de contrainte - échantillon est placé sur l'un des diffractomètres à neutrons polarisés, D3 ou D5, de

l'Institut Laue-Langevin, dans un cryostat à température variable, muni d'une bobine supraconductrice. L'élément chauffant, habituellement utilisé pour réguler la température dans ce cryostat, a dû être supprimé pour ménager la place du dispositif de contrainte. Nous l'avons donc remplacé par une résistance chauffante, adaptée sur les leviers de la pince, et avons placé une résistance de carbone près de l'échantillon, afin de déterminer sa température. Le cristal peut tourner autour de son axe \vec{c} , afin d'être amené en position de réflexion ; nous avons, pour cela, solidarisé le haut de la tige de contrainte, sortant du cryostat, et le mouvement ω du diffractomètre.

IV - L'ETUDE DES DOMAINES MAGNETIQUES

1 - Remarques préliminaires

Pour évaluer α , nous avons principalement tenu compte des réflexions de la famille (210), qui sont les plus sensibles aux variations des populations de domaines. A leurs intensités, qui correspondent à une somme des indices de Miller h , k et l impaire, contribuent à la fois le terme nucléaire, uniquement dû au fluore, et le terme magnétique.

De l'examen des rapports de renversement, associés à ces réflexions, nous déduisons immédiatement les premiers résultats :

- la combinaison de champ et de contrainte, appliquée à l'échantillon au-dessus de sa température de Néel T_N , agit sur la répartition en domaines. Un cyclage à travers la température de transition ne produit aucune variation significative du rapport de renversement obtenu, à champ et contrainte fixés.

Si l'on fait varier le champ, même de façon importante, bien en-dessous de T_N - à 4,2 K par exemple - R n'est pas modifié. En revanche, un changement de valeur de la contrainte à cette température affecte la population de domaines (figure 5).

- Une inversion de sens du champ modifie cette répartition en domaines. Mais il faut pour cela, à 247 bar par exemple, un champ égal à 5 kOe au minimum. Bien que les résultats obtenus ne soient pas très précis, une hystérésis semble se dessiner (figure 6).

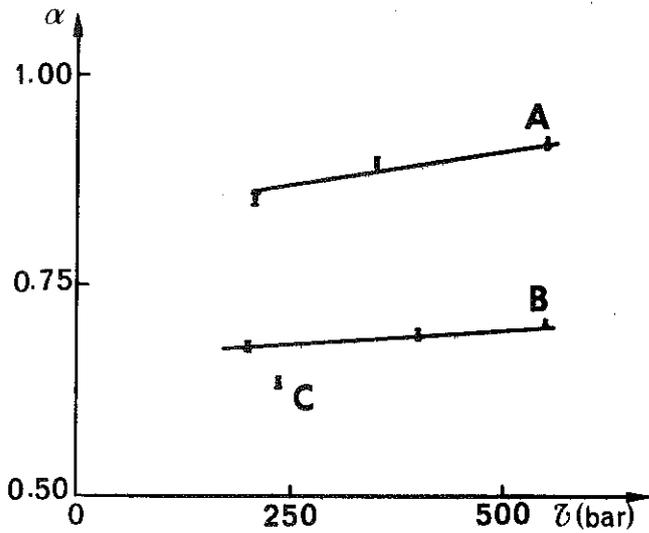


Figure 5 : Variation des populations de domaines avec la contrainte, sous champ constant et à 4,2 K. La courbe A correspond au cristal refroidi sous 550 bar et 45 kOe, la courbe B au cristal refroidi sous 400 bar et 45 kOe, et le point C au cristal refroidi sous 247 bar et 7,1 kOe.

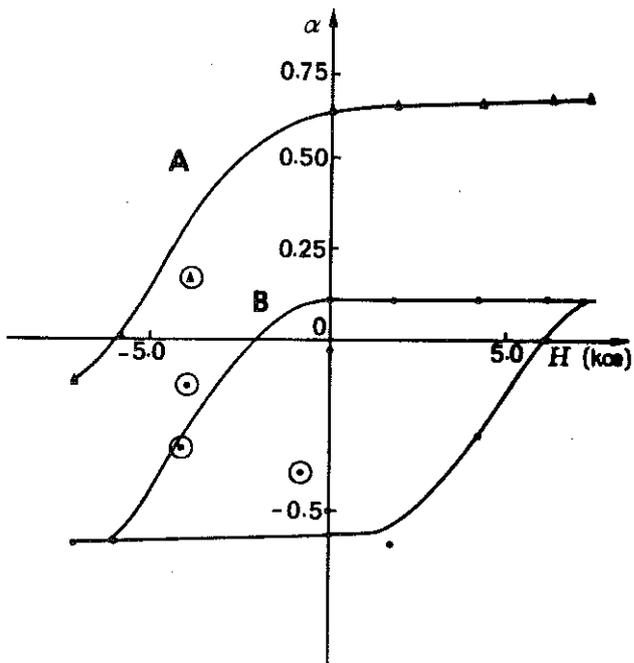


Figure 6 : Evolution des populations de domaines avec le champ appliqué, sous 247 bar et à 4,2 K. La courbe A correspond au cristal refroidi sous champ de 7,1 kOe, la courbe B au cristal refroidi sous -7,1 kOe. Les points encadrés correspondent à des valeurs peu précises.

- on peut relier l'effet de piézomagnétisme observé à la direction de la contrainte. Si celle-ci est dirigée suivant la direction [110], le rapport de renversement de la réflexion (210) est toujours inférieur à un, alors que celui de la (120) est toujours supérieur à un. Ces résultats peuvent être interprétés en terme d'environnement des ions cobalt : les ions cobalt, situés entre deux sommets opposés (A et B de la figure 3) de l'octaèdre de fluores, que la contrainte rapproche, ont un moment diminué vis-à-vis de ceux de l'autre site.

2 - Les résultats

a - Le traitement de l'extinction secondaire

L'extinction par l'échantillon a été déduite de trois expériences :

- une mesure à l'aide de neutrons non polarisés, sur une poudre de CoF_2 . Nous avons ainsi déterminé le rapport γ entre diffusions magnétique et nucléaire, non entaché d'extinction, pour les réflexions de type (210).
- une mesure des intensités intégrées pour des réflexions (hk0) du monocristal, à l'aide de neutrons non polarisés, à 50 K et à 4,2 K. Le rapport γ , déduit pour les réflexions (210), est incompatible avec la valeur obtenue pour ce même rapport à partir des mesures sur poudre, si l'extinction est calculée en utilisant l'expression $|F|^2 = |F^N|^2 + |F^M|^2$ des neutrons non polarisés. L'accord entre γ est, en revanche, réalisé si l'on fait intervenir les sections efficaces des neutrons polarisés. Les relations pertinentes sont alors :
 - . $|F|^2 = |F^N|^2 (1 + \gamma)^2$, pour les neutrons d'un état de spin,
 - . $|F|^2 = |F^N|^2 (1 - \gamma)^2$, pour les neutrons dans l'autre état de spin.Ce résultat montre que la dimension des domaines antiferromagnétiques est bien supérieure à celle des blocs mosaïque, dans le cristal non contraint.
- une étude de la loi de variation de l'extinction avec la longueur d'onde des neutrons. Nous avons ainsi mesuré les rapports de renversement de plusieurs groupes de réflexions équivalentes, à bas angles, pour quatre longueurs d'onde différentes (1,052 Å, 0,84 Å, 0,74 Å et 0,50 Å).

Nous avons estimé la valeur absolue du rapport γ à $0,738 \pm 0,005$, pour les réflexions (210). Nous avons défini un modèle d'extinction à partir d'un affinement par moindres carrés sur les facteurs de structure nucléaires, en utilisant les amplitudes mesurées sur monocristal à 50 K. L'extinction, limitée au type secondaire, a été prise en compte par un facteur "y". Les paramètres de l'affinement étaient la position "x" des atomes de fluor, le facteur d'extinction "g" et un facteur d'échelle. Le meilleur accord, obtenu avec un facteur de véracité de 0,031, correspond à :

$$\begin{aligned}g &= 0,035 \\x &= 0,303 .\end{aligned}$$

L'extinction est alors de 20 % dans le cas des réflexions les plus touchées.

b - Les populations de domaines

Nous avons déduit les populations de domaines de la formule (4), par un calcul itératif de α , utilisant le paramètre g précédemment évalué à partir des mesures de neutrons non polarisés. Ce calcul converge rapidement. Il montre que 95 % du volume du cristal sont occupés par un domaine, lorsque la contrainte [110] vaut 550 bar et le champ [001] 45 kOe. Notre confiance en une valeur de cet ordre de grandeur s'est accrue après analyse des données aux quatre longueurs d'onde. Des rapports de renversement des réflexions (210), nous avons en effet déduit une valeur consistante de 94 %.

c - Conclusion

Les expériences que nous avons menées à bien montrent que le champ alterné intense, induit dans un cristal de CoF_2 sous l'effet d'une contrainte uniaxiale, peut être utilisé à la production d'échantillons pratiquement monodomains. Une analyse de l'extinction a permis la détermination des populations de domaines, pour diverses configurations de champ et de contrainte.

V - LA DENSITE D'AIMANTATION DANS LE FLUORURE DE COBALT CoF_2

1 - Introduction

L'intérêt de ces cristaux, où l'un des domaines magnétiques est fortement prépondérant, réside dans la possibilité d'utilisation des neutrons polarisés pour étudier la densité d'aimantation. Nous nous proposons de déterminer l'écart à la sphéricité du nuage électronique de l'ion Co^{2+} , dans le fluorure de cobalt. Cet écart se traduit par une diffusion magnétique, associée aux réflexions pour lesquelles $h+k+l$ est paire. Cette contribution serait nulle pour une densité d'aimantation, de symétrie au moins tétragonale, autour des ions Co^{2+} . L'intensité magnétique comprend alors quatre contributions :

- 1 - de covalence,
- 2 - de moment orbital,
- 3 - de contrainte appliquée,
- 4 - de champ magnétique appliqué.

Si nous considérons les réflexions (hkl) se déduisant les unes des autres par rotation de $\pi/2$ autour de l'axe \vec{c} , les facteurs de structure se divisent en deux parties :

- nous appellerons partie "antisymétrique" celle qui change de signe lors de cette opération de symétrie; elle regroupe les contributions de covalence et de moment orbital,
- la partie "symétrique" est celle qui ne change pas de signe lors de la rotation de $\pi/2$ autour de l'axe \vec{c} ; elle est due à la contrainte et au champ magnétique.

Afin d'essayer d'attribuer à chacun de ces effets la part qui lui revient nous allons utiliser le modèle théorique de Cowley et al⁽¹⁹⁾.

2 - Le modèle théorique de Cowley et al

Ce modèle a été conçu pour l'étude des excitations magnétiques dans le fluorure de cobalt.

L'ion Co^{2+} est dans une configuration d^7 en champ cubique octaédrique. Son état fondamental est alors le triplet de symétrie Γ_4 ⁽²⁰⁾. On le décrit par un moment orbital réel $L = 3$ ou un moment orbital fictif $l = 1$ ⁽²¹⁾. La partie de l'Hamiltonien, correspondant au champ moléculaire auquel est soumis un ion i , s'écrit⁽²²⁾ :

$$H_i = \Gamma_z \left[(l_{i_z})^2 - \frac{2}{3} \right] + \Gamma_x \left[(l_{i_x})^2 - (l_{i_y})^2 \right] + \lambda_z l_{i_z} S_{i_z} + \lambda_x l_{i_x} S_{i_x} + \lambda_y l_{i_y} S_{i_y} + H_m S_{i_z},$$

où Γ_z et Γ_x sont les paramètres de champ cristallin tétragonal et orthorhombique, λ_x , λ_y et λ_z les paramètres de couplage spin-orbite, pris égaux à λ , et H_m le champ moléculaire auquel est soumis l'ion i considéré. Les axes x et y sont les axes cristallographiques $[110]$ et $[\bar{1}10]$ pour un sous-réseau. Pour l'autre sous-réseau, il faut les permuter et changer le signe de H_m .

L'Hamiltonien décrivant le cristal résulte de l'addition à H_i du terme d'échange :

$$H_{ex} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + I_{ij} S_{i_z} S_{j_z}) - \sum_i H_m S_{i_z},$$

où J_{ij} est l'énergie d'échange classique de Heisenberg, isotrope, et I_{ij} l'intégrale d'échange suivant la direction \vec{c} .

La diagonalisation de cet Hamiltonien sur la base des douze fonctions $|l = 1, S = 3/2\rangle$ donne les douze états décrits par les fonctions d'onde :

$$|\psi_i\rangle = \sum_{l_z, S_z} C_i(l_z S_z) |l_z S_z\rangle,$$

où les $C_i(l_z S_z)$ sont des constantes.

Le champ moléculaire H_m dépend des fonctions de base, puisque :

$$H_m = \sum_j (J_{ij} + I_{ij}) S_z(j00),$$

avec $S_z(j00) = \langle \psi_0 | S_z | \psi_0 \rangle$ pour l'atome du site j .

3 - Les résultats

a - Utilisation du modèle de Cowley et al

La densité d'aimantation s'exprime à partir des fonctions d'onde $|\psi_i\rangle$. Ces fonctions d'onde sont des combinaisons linéaires des fonctions de base $|l_z S_z\rangle$, elles-mêmes produits des fonctions monoélectroniques décrivant les trois électrons 3d à l'origine du magnétisme de l'ion Co^{2+} . Chacune de ces fonctions monoélectroniques est de la forme :

$$U(r_i) Y_{m_i}^2(r_i^{\rightarrow}) S_i,$$

où $U(r_i)$, partie radiale, est en bonne approximation la même pour les trois électrons ; $Y_{m_i}^2(r_i^{\rightarrow})$ est une harmonique sphérique d'ordre 2 (électrons 3d) et S_i est une fonction de spin.

La densité d'aimantation $\rho_i(r)$, calculée à partir de ces fonctions, s'écrit sous la forme :

$$\rho_i(r) = \sum_{l=4,2,0} \sum_{m=-l}^{+l} \{U^2(r) S_i(lm) + \frac{1}{r} \int_0^r U^2(x) dx L_i(lm)\} \times Y_m^1(\vec{r}).$$

$i=x,y,z$

$S_i(lm)$ et $L_i(lm)$ sont respectivement les contributions de spin et d'orbite à cette densité⁽²³⁾. Sachant que l'on déduit de $\rho_i(r)$ le facteur de structure magnétique et que le terme $\exp 2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}$ de ce facteur s'exprime à l'aide des harmoniques sphériques⁽²³⁾, on obtient :

$$F_{\vec{h}}^M \propto \sum_{l=4,2,0} \sum_{m=-l}^{+l} i^l \{S_i(lm) \langle j_l \rangle + L_i(lm) \langle g_l \rangle\} Y_m^{*1}(\vec{h}),$$

où $\langle g_l \rangle$ se ramène à $\langle j_l \rangle$ qui est donné par :

$$\langle j_l \rangle = \int_0^{\infty} j_l(hr) U^2(r) r^2 dr.$$

$j_l(hr)$ sont les fonctions de Bessel sphériques.

$F_{\vec{h}}^M$ s'exprime donc à partir des seuls $\langle j_l \rangle$ ⁽²⁴⁾. Dans le cas de l'ion Co^{2+} , les termes prépondérants sont ceux en $\langle j_0 \rangle$ et $\langle j_4 \rangle$ ⁽²⁴⁾.

La matrice de dimension 12 x 12, représentative de l'Hamiltonien H_i dans la base des fonctions $|l = 1, S = 3/2\rangle$, se réduit par symétrie à la matrice 6 x 6 donnée dans le tableau 2. On a essayé de rendre compte de la contrainte appliquée, en remplaçant la valeur de Γ_x donnée par Cowley et al par $(\Gamma_x + \epsilon)$ THz pour l'un des ions Co^{2+} de la maille élémentaire et par $(\Gamma_x - \epsilon)$ THz pour l'autre. Quelques valeurs de ϵ ont été essayées. La diagonalisation est effectuée par un programme standard, dans lequel H_m est pris comme un paramètre que l'on ajuste par itérations.

On transforme alors les fonctions de base du système en des produits de fonctions monoélectroniques. Le passage du moment orbital fictif l au moment réel L s'effectue à l'aide des expressions⁽²¹⁾ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{3}{8}} |\pm 1\rangle + \sqrt{\frac{5}{8}} |\mp 3\rangle \equiv |\pm 1\rangle_{\text{fictif}} \\ - |0\rangle \equiv |0\rangle_{\text{fictif}} \end{array} \right. \quad (5)$$

Soient respectivement \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C} , \mathcal{D} , \mathcal{E} , et \mathcal{F} les fonctions de base $|1 \ 3/2\rangle$, $|1 \ -1/2\rangle$, $|0 \ 1/2\rangle$, $|0 \ -3/2\rangle$, $|-1 \ -1/2\rangle$ et $|-1 \ 3/2\rangle$ que nous avons utilisées pour écrire la matrice énergie. On a donc, en appliquant la formule (5) :

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \sqrt{\frac{3}{8}} |^4F_1 \ 3/2\rangle + \sqrt{\frac{5}{8}} |^4F_{-3} \ 3/2\rangle \\ \mathcal{B} &= \sqrt{\frac{3}{8}} |^4F_1 \ -1/2\rangle + \sqrt{\frac{5}{8}} |^4F_{-3} \ -1/2\rangle \\ \mathcal{C} &= -|^4F_0 \ 1/2\rangle \\ \mathcal{D} &= -|^4F_0 \ -3/2\rangle \\ \mathcal{E} &= \sqrt{\frac{3}{8}} |^4F_{-1} \ -1/2\rangle + \sqrt{\frac{5}{8}} |^4F_3 \ -1/2\rangle \\ \mathcal{F} &= \sqrt{\frac{3}{8}} |^4F_{-1} \ 3/2\rangle + \sqrt{\frac{5}{8}} |^4F_3 \ 3/2\rangle \end{aligned}$$

Nous utilisons pour les fonctions d'onde $|1_z S_z\rangle$ lorsqu'elles sont exprimées avec L, la notation classique $|^{2S+1} X_{m_L} m_S\rangle$, où X est ici la lettre "F" représentant le cas où L vaut 3.

Exprimons ces fonctions à l'aide des produits de trois fonctions monoélectroniques 1, 2 et 3. Nous écrirons chacun de ces produits sous la forme :

$$|m_{L_1}^{\epsilon_1} m_{L_2}^{\epsilon_2} m_{L_3}^{\epsilon_3}\rangle,$$

où ϵ_1 , ϵ_2 et ϵ_3 sont le signe "+" ou "-", selon que l'électron correspondant est porteur du spin $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. On vérifie aisément que :

$$|^4F_3 \ 3/2\rangle = |2^+ \ 1^+ \ 0^+\rangle. \quad (6)$$

On obtient de proche en proche toutes les combinaisons linéaires de fonctions monoélectroniques à partir de l'égalité (6), en lui appliquant les opérateurs descendants L^- et S^- . Le résultat de notre calcul est donné tableau 3. Connaissant les coefficients $C_i(1_z S_z)$ et l'expression des fonctions $|1_z S_z\rangle$, on utilise un programme standard pour déterminer la densité d'aimantation théorique, puis les facteurs de structure théoriques que l'on comparera à l'expérience.

Tableau 2 : Matrice de dimension 6 x 6 à laquelle se ramène la matrice représentative de l'Hamiltonien H_1 de Cowley et al.

La base utilisée est celle des fonctions $|1_z S_z\rangle$. Les paramètres de couplage spin-orbite λ_x , λ_y et λ_z valent tous λ . Γ_x et Γ_z sont les paramètres de champ cristallin tétragonal et orthorhombique. H_m est le champ moléculaire auquel est soumis l'ion Co^{2+} .

| m_1 | m_S | 1 | | 0 | | -1 | |
|-------|-------|---|---|------------------------------|------------------------------|---|---|
| | | 3/2 | -1/2 | 1/2 | -3/2 | 3/2 | -1/2 |
| 1 | 3/2 | $\Gamma_z + \frac{3}{2} \lambda$ $+ \frac{3}{2} H_m$ | | | | Γ_x | |
| | -1/2 | | $\Gamma_z - \frac{1}{2} \lambda$ $- \frac{1}{2} H_m$ | $\sqrt{2} \lambda$ | | | Γ_x |
| 0 | 1/2 | | $\sqrt{2} \lambda$ | $\frac{1}{2} H_m$ | | $\sqrt{\frac{3}{2}} \lambda$ | |
| | -3/2 | | | | $- \frac{3}{2} H_m$ | | $\sqrt{\frac{3}{2}} \lambda$ |
| -1 | 3/2 | Γ_x | | $\sqrt{\frac{3}{2}} \lambda$ | | $\Gamma_z - \frac{3}{2} \lambda$ $+ \frac{3}{2} H_m$ | |
| | -1/2 | | Γ_x | | $\sqrt{\frac{3}{2}} \lambda$ | | $\Gamma_z + \frac{1}{2} \lambda$ $- \frac{1}{2} H_m$ |

Tableau 3 : Expression des fonctions d'onde $A, B, C, D, E,$ et F en combinaisons linéaires des fonctions monoélectroniques.

| Fonction d'onde | Combinaison linéaire | | |
|-----------------|----------------------|--------|---------------|
| A | 0,4743 | $ 2^+$ | $0^+ -1^+ >$ |
| | +0,5477 | $ 2^+$ | $1^+ -2^+ >$ |
| | +0,7906 | $ 0^+$ | $-1^+ -2^+ >$ |
| B | 0,2739 | $ 2^+$ | $0^- -1^- >$ |
| | +0,2739 | $ 2^-$ | $0^+ -1^- >$ |
| | +0,2739 | $ 2^-$ | $0^- -1^+ >$ |
| | +0,2236 | $ 2^+$ | $1^- -2^- >$ |
| | +0,2236 | $ 2^-$ | $1^+ -2^- >$ |
| | +0,2236 | $ 2^-$ | $1^- -2^- >$ |
| | +0,4564 | $ 0^+$ | $-1^- -2^- >$ |
| | +0,4564 | $ 0^-$ | $-1^+ -2^- >$ |
| | +0,4564 | $ 0^-$ | $-1^- -2^+ >$ |
| C | -0,2582 | $ 1^-$ | $0^+ -1^+ >$ |
| | -0,2582 | $ 1^+$ | $0^- -1^+ >$ |
| | -0,2582 | $ 1^+$ | $0^+ -1^- >$ |
| | -0,5164 | $ 2^-$ | $0^+ -2^+ >$ |
| | -0,5164 | $ 2^+$ | $0^- -2^+ >$ |
| | -0,5164 | $ 2^+$ | $0^+ -2^+ >$ |
| D | -0,4472 | $ 1^-$ | $0^- -1^- >$ |
| | -0,8944 | $ 2^-$ | $0^- -2^- >$ |
| E | 0,2739 | $ 1^+$ | $0^- -2^- >$ |
| | +0,2739 | $ 1^-$ | $0^+ -2^- >$ |
| | +0,2739 | $ 1^-$ | $0^- -2^+ >$ |
| | +0,2236 | $ 2^+$ | $-1^- -2^- >$ |
| | +0,2236 | $ 2^-$ | $-1^+ -2^- >$ |
| | +0,2236 | $ 2^-$ | $-1^- -2^+ >$ |
| | +0,4564 | $ 2^+$ | $1^+ 0^- >$ |
| | +0,4564 | $ 2^+$ | $1^- 0^+ >$ |
| | +0,4564 | $ 2^-$ | $1^+ 0^+ >$ |
| F | 0,4743 | $ 1^+$ | $0^+ -2^+ >$ |
| | +0,3873 | $ 2^+$ | $-1^+ -2^+ >$ |
| | +0,7906 | $ 2^+$ | $1^+ 0^+ >$ |

b - Traitement des données expérimentales

Nous utilisons la strate équatoriale et les réflexions "interdites", pour lesquelles $h+k+l$ est paire, car elles sont le moins affectées par l'extinction.

L'effet de contrainte varie grossièrement comme $\langle j_0 \rangle$; on peut en effet considérer qu'il est identique dans CoF_2 à celui qui s'exercerait sur un ion Co^{2+} simple. La contribution orbitale, d'autre part, est importante aux grands angles de diffraction et varie en bonne approximation comme $\langle j_4 \rangle$ (23,25). Si l'on admet que l'écart au modèle théorique, aux petits angles θ , est attribuable à la covalence, on devrait donc pouvoir séparer cet effet de celui de moment orbital. Afin d'essayer de dissocier ces différentes contributions, nous avons respectivement comparé les parties symétrique et antisymétrique des facteurs de structure magnétiques, donnés tableau 4, aux fonctions $\langle j_0 \rangle$ et $\langle j_4 \rangle$. La figure 7 montre que ce parallèle n'est pas assez précis pour nous permettre d'isoler l'effet de covalence.

Nous avons également comparé les facteurs de structure magnétiques expérimentaux à ceux déduits du modèle de Cowley et al. Les auteurs proposent en fait plusieurs jeux de paramètres λ , Γ_x , H_m , etc... L'accord entre expérience et théorie est le meilleur pour leur modèle C, correspondant à :

$$\begin{aligned} \Gamma_z &= -9.2 \pm 0.5 \text{ THz} \\ \Gamma_x &= -13.5 \pm 0.2 \text{ THz} \\ \lambda &= 6.90 \pm 0.03 \text{ THz} \\ J_1 &= 0.018 \pm 0.001 \text{ THz} \\ J_2 &= 0.152 \pm 0.002 \text{ THz} \\ I &= 0.037 \pm 0.008 \text{ THz} \end{aligned}$$

Le tableau 5 permet de comparer les facteurs de structure magnétiques, théoriques et expérimentaux. Nous considérons, en plus des réflexions "interdites", la (210) qui assure la cohérence avec nos résultats antérieurs. Nous avons obtenu ce tableau en décrivant l'effet de contrainte sur les deux sites d'ions Co^{2+} par $\Gamma_x \pm \epsilon = (\Gamma_x \pm 1) \text{ THz}$. Le facteur de véracité :

$$R = \frac{\sum |F_{\text{obs}}^M - F_{\text{th}}^M|}{\sum |F_{\text{obs}}^M|} \quad \text{vaut } 19,5 \%$$

Tableau 4 : CoF_2 - Strate équatoriale et réflexions "interdites".
Les facteurs de structure magnétiques expérimentaux F_{obs}^M sont décomposés en une partie symétrique :

$$(F_{\text{obs}}^M)_s = \frac{F_{\text{obs}}^M(hk0) + F_{\text{obs}}^M(h\bar{k}0)}{2}$$

et une partie antisymétrique :

$$(F_{\text{obs}}^M)_a = \frac{F_{\text{obs}}^M(hk0) - F_{\text{obs}}^M(h\bar{k}0)}{2}$$

| h k l | $\sin \theta/\lambda$ | F_{obs}^M (en μ_B / maille) | $(F_{\text{obs}}^M)_s$ | $(F_{\text{obs}}^M)_a$ | ΔF_{obs}^M |
|---------------|-----------------------|--|------------------------|------------------------|---------------------------|
| 5 $\bar{5}$ 0 | | 0,1715 | | | |
| 5 5 0 | 0,7530 | -0,1882 | -0,0083 | 0,1798 | 0,0422 |
| 4 $\bar{4}$ 0 | | 0,1822 | | | |
| 4 4 0 | 0,6024 | -0,2725 | -0,0451 | 0,2273 | 0,0328 |
| 3 $\bar{3}$ 0 | | 0,1942 | | | |
| 3 3 0 | 0,4518 | -0,1263 | 0,0339 | 0,1602 | 0,0098 |
| 5 $\bar{3}$ 0 | | 0,2739 | | | |
| 5 3 0 | 0,6210 | -0,2186 | 0,0276 | 0,2462 | 0,0141 |
| 2 $\bar{2}$ 0 | | 0,1686 | | | |
| 2 2 0 | 0,3012 | -0,0310 | 0,0688 | 0,0998 | 0,0008 |
| 4 $\bar{2}$ 0 | | 0,0461 | | | |
| 4 2 0 | 0,4763 | -0,0766 | -0,0152 | 0,0613 | 0,0181 |
| 1 $\bar{1}$ 0 | | 0,2170 | | | |
| 1 1 0 | 0,1506 | 0,0471 | 0,1320 | 0,0849 | 0,0009 |
| 3 $\bar{1}$ 0 | | 0,0992 | | | |
| 3 1 0 | 0,3368 | 0,0046 | 0,0519 | 0,0473 | 0,0054 |
| 5 $\bar{1}$ 0 | | 0,1119 | | | |
| 5 1 0 | 0,5430 | -0,0475 | 0,0322 | 0,0797 | 0,0121 |

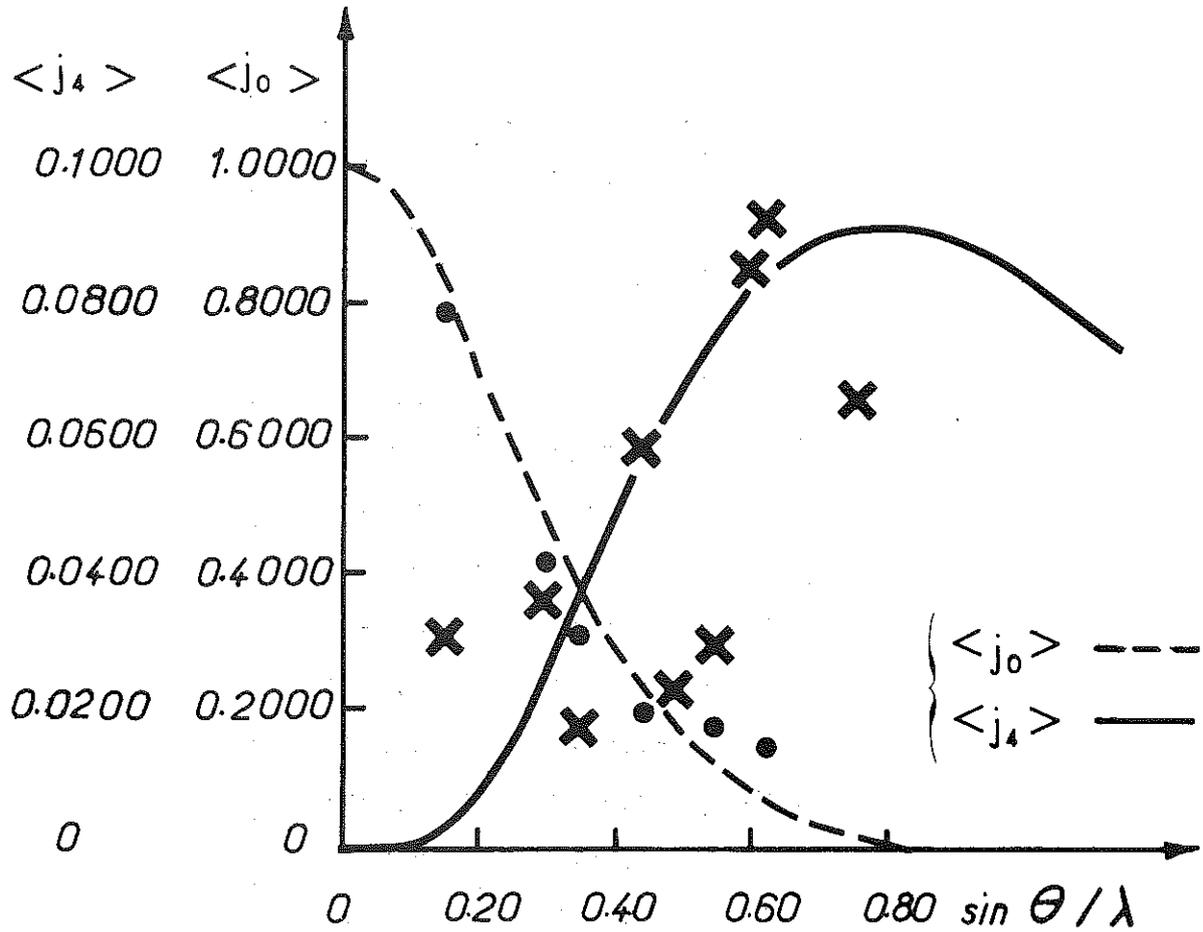


Figure 7 : Comparaison entre :

- la partie symétrique des facteurs de structure magnétiques expérimentaux et $\langle j_0 \rangle$,
- la partie antisymétrique des facteurs de structure magnétiques expérimentaux et $\langle j_4 \rangle$.

Les traits pleins représentent les courbes théoriques, les points et les croix respectivement $(F_{obs_s}^M)$ et $(F_{obs_a}^M)$.

Tableau 5 : Comparaison des facteurs de structure magnétiques expérimentaux et théoriques. Modèle C de Cowley et al ($\Gamma_x \pm 1$)THz.

| h k l | F_{obs}^M (en μ_B par maille) | F_{th}^M |
|---------------|---|------------|
| 5 $\bar{5}$ 0 | 0,1715 | 0,1371 |
| 4 $\bar{4}$ 0 | 0,1822 | 0,1489 |
| 3 $\bar{3}$ 0 | 0,1942 | 0,1462 |
| 5 $\bar{3}$ 0 | 0,2739 | 0,1330 |
| 2 $\bar{2}$ 0 | 0,1686 | 0,1170 |
| 4 $\bar{2}$ 0 | 0,0461 | 0,1227 |
| 1 $\bar{1}$ 0 | 0,2170 | 0,0708 |
| 3 $\bar{1}$ 0 | 0,0992 | 0,0873 |
| 5 $\bar{1}$ 0 | 0,1119 | 0,0683 |
| 1 1 0 | 0,0471 | 0,0127 |
| 2 1 0 | -3,5177 | -3,6401 |
| 3 1 0 | 0,0046 | -0,0297 |
| 5 1 0 | -0,0475 | -0,0351 |
| 2 2 0 | -0,0310 | -0,0544 |
| 4 2 0 | -0,0766 | -0,0827 |
| 3 3 0 | -0,1263 | -0,1035 |
| 5 3 0 | -0,2186 | -0,1065 |
| 4 4 0 | -0,2725 | -0,1219 |
| 5 5 0 | -0,1882 | -0,1189 |

Tableau 6 : Parties symétriques et antisymétriques des facteurs de structure magnétiques, théoriques et expérimentaux.
Modèle C de Cowley et al, avec $(\Gamma_x \pm 1)$ THz.

| h k l | $(F_{obs}^M)_s$ (en μ_B / maille) | $(F_{th}^M)_s$ | $(F_{obs}^M)_a$ | $(F_{th}^M)_a$ |
|---------------|---|----------------|-----------------|----------------|
| 5 $\bar{5}$ 0 | -0,0083 | 0,0091 | 0,1798 | 0,1280 |
| 5 5 0 | | | | |
| 4 $\bar{4}$ 0 | -0,0451 | 0,0140 | 0,2273 | 0,1359 |
| 4 4 0 | | | | |
| 3 $\bar{3}$ 0 | 0,0339 | 0,0213 | 0,1602 | 0,1248 |
| 3 3 0 | | | | |
| 5 $\bar{3}$ 0 | 0,0276 | 0,0132 | 0,2462 | 0,1197 |
| 5 3 0 | | | | |
| 2 $\bar{2}$ 0 | 0,0688 | 0,0313 | 0,0998 | 0,0857 |
| 2 2 0 | | | | |
| 4 $\bar{2}$ 0 | 0,0152 | 0,0200 | 0,0613 | 0,1027 |
| 4 2 0 | | | | |
| 1 $\bar{1}$ 0 | 0,1320 | 0,0417 | 0,0849 | 0,0290 |
| 1 1 0 | | | | |
| 3 $\bar{1}$ 0 | 0,0519 | 0,0288 | 0,0473 | 0,0585 |
| 3 1 0 | | | | |
| 5 $\bar{1}$ 0 | 0,0322 | 0,0166 | 0,0797 | 0,0517 |
| 5 1 0 | | | | |

Le tableau 6 donne les parties symétrique et antisymétrique de ces facteurs de structure. On remarque que les facteurs de structure théoriques sont de l'ordre de la moitié des facteurs de structure expérimentaux, en ce qui concerne la partie symétrique. Nous avons donc sous-estimé l'effet de contrainte, en remplaçant Γ_x THz par $(\Gamma_x \pm 1)$ THz, au cours de ces premières évaluations.

c - Discussion

Lors de ces premiers calculs, nous n'avons affiné aucun paramètre. Nous avons en particulier traduit l'action de la contrainte par le dédoublement de Γ_x en $(\Gamma_x \pm 1)$ THz pour les deux sites de cobalt.

En ce qui concerne la partie antisymétrique, nous obtenons le même signe pour les facteurs de structure expérimentaux et théoriques. Il apparaît cependant que le modèle sous-estime l'effet de la contrainte appliquée, puisque $(F_{th}^M)_s$ est en général inférieur à $(F_{obs}^M)_s$. Ceci, également devrait être amélioré par un affinement des paramètres du calcul. Ce travail demande donc à être complété.

VI - CONCLUSION

Nous avons montré que l'application simultanée d'une contrainte uniaxiale $[110]$ et d'un champ magnétique de direction $[001]$, c'est-à-dire d'un champ alterné, peut être utilisée pour produire des échantillons de fluorure de cobalt CoF_2 pratiquement monodomaines. Une analyse de l'extinction a permis la détermination des populations de domaines magnétiques, pour diverses valeurs du champ alterné. Grâce à l'obtention de ces cristaux, où l'un des domaines est fortement majoritaire, nous avons pu aborder l'étude de la densité d'aimantation du composé, à l'aide de la diffraction de neutrons polarisés. Nous avons essayé d'analyser nos résultats expérimentaux par comparaison avec le modèle proposé par Cowley et al à la suite d'une étude des excitations magnétiques. Nous avons pu mesurer la difficulté d'interprétation des données expérimentales, due à l'effet de moment orbital non bloqué qui se superpose à celui de covalence. Bien qu'encore peu satisfaisants, les premiers résultats obtenus nous encouragent à persévérer. Il serait intéressant de disposer à cette fin d'un modèle traitant de façon indépendante les diverses contributions rencontrées.

CHAPITRE III

L'ORDRE ANTIFERROMAGNETIQUE DE TYPE II :

GENERALITES SUR LES STRUCTURES MAGNETIQUES ET LES PHENOMENES CRITIQUES

Dans ce chapitre, nous discuterons plus particulièrement des composés antiferromagnétiques de type II.

Le comportement critique d'un système ne dépend que d'un nombre restreint de paramètres, liés à la phase ordonnée : la dimension de l'espace, la dimensionnalité du paramètre d'ordre et la symétrie de l'Hamiltonien.

Nous analyserons, dans un premier paragraphe, la symétrie de ces substances et dresserons une liste exhaustive des structures magnétiques physiquement acceptables. Nous pourrons alors définir les notions de paramètre d'ordre et de dimensionnalité, et exposer finalement l'effet de cette dimensionnalité sur les phénomènes critiques.

I - L'ORDRE ANTIFERROMAGNETIQUE DE TYPE II

1 - Généralités sur les structures et les domaines magnétiques

Les oxydes des métaux de transition CoO , FeO , MnO et NiO admettent une structure cristalline cubique à faces centrées, de type NaCl , dans leur phase paramagnétique. Le groupe d'espace associé est $G_0 = \text{Fm}3\text{m}$.

Ces substances s'ordonnent antiferromagnétiquement selon le type II, pour lequel la maille élémentaire est doublée dans les trois directions de l'espace : le vecteur de propagation est $\vec{k} = \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]$ (26). On définit alors le groupe $G_{\vec{k}}$, ensemble de tous les opérateurs de

symétrie de G_0 laissant \vec{k} invariant. L'étoile de \vec{k} est le jeu de s vecteurs, obtenu en appliquant au vecteur \vec{k} les éléments de G_0 . Elle comprend quatre branches :

$$\begin{aligned}\vec{k}_1 &= [1/2 , 1/2 , 1/2] \\ \vec{k}_2 &= [-1/2 , 1/2 , 1/2] \\ \vec{k}_3 &= [-1/2 , -1/2 , 1/2] \\ \vec{k}_4 &= [1/2 , -1/2 , 1/2] .\end{aligned}$$

Les représentations irréductibles de G_0 sont classées à l'aide de deux paramètres, \vec{k} et p . p est un nombre discret repérant les représentations irréductibles de $G_{\vec{k}}$. Soit l_p l'ordre de la représentation p . L'ordre n de la représentation (\vec{k}, p) de G_0 est donné par :

$$n = s \times l_p . \quad (I)$$

Pour les antiferromagnétiques de type II, s vaut quatre ; n est donc toujours supérieur ou égal à quatre, pour un cristal libre.

L'ordre magnétique est décrit par un jeu $\{\vec{k}_i\}$ de vecteurs \vec{k}_i . Le moment magnétique \vec{m}_n d'un ion n , repéré par son vecteur-position \vec{r}_n , est relié aux composantes de Fourier $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ par l'expression :

$$\vec{m}_n = \sum_{\vec{k}_i \in \{\vec{k}_i\}} \vec{m}_{\vec{k}_i} \exp 2\pi i \vec{k}_i \cdot \vec{r}_n . \quad (II)$$

Quatre catégories de structures doivent être considérées ; elles sont définies, soit par un vecteur \vec{k}_1 (structures colinéaires), soit par un jeu de deux, trois ou quatre vecteurs \vec{k}_i de l'étoile (structures multiaxes). Nous allons préciser ces structures en deux étapes :

- dans un premier temps sera déterminée la symétrie du groupe $G_{\{\vec{k}_i\}}$.
- nous nous intéresserons ensuite à la symétrie du groupe $G_{k,s}$, généralement associé à une représentation irréductible de $G_{\{\vec{k}_i\}}$.

Par commodité, nous n'utiliserons que les groupes ponctuels, le groupe d'espace $Fm3m$ étant symmorphique.

Si le jeu $\{\vec{k}_i\}$ se réduit à un seul vecteur \vec{k}_1 , le groupe $G_{\{\vec{k}_i\}}$ est le sous-groupe $\bar{3}m$ (D_{3d}) de $m3m$ ⁽²⁷⁾. Pour un jeu de plusieurs vecteurs \vec{k}_i :

- $G_{\{\vec{k}_i\}}$ est cubique ($m3m$) si $\{\vec{k}_i\} = (\vec{k}_1 \otimes \vec{k}_2 \otimes \vec{k}_3 \otimes \vec{k}_4)$.
- $G_{\{\vec{k}_i\}}$ est trigonal ($\bar{3}m$) si $\{\vec{k}_i\} = (\vec{k}_1 \otimes \vec{k}_2 \otimes \vec{k}_3)$.
- $G_{\{\vec{k}_i\}}$ est orthorhombique (mmm) si $\{\vec{k}_i\} = (\vec{k}_1 \otimes \vec{k}_2)$ (tableau 7).

Tableau 7 : Symétrie des groupes ponctuels associés aux structures antiferromagnétiques de type II.

| Nombre d'éléments dans le jeu $\{k_i\}$ | 4 | 3 | 2 | 1 |
|---|-------------------|-----------------|---------------|---------------|
| $G_{\{\vec{k}_i\}}$ | m 3 m | $\bar{3} m$ | m m m | $\bar{3} m$ |
| Nombre de domaines K_i | 1 | 4 | 6 | 4 |
| $\vec{m}_{k_i} // \vec{k}_i$ | m 3 m | $\bar{3} m$ (1) | m m m (1) | $\bar{3} m$ |
| $\vec{m}_{k_i} //$ axe binaire | $\frac{4}{m} m m$ | $\bar{3} m$ | m m m | |
| $\vec{m}_{k_i} \in$ miroir | | | | $\frac{2}{m}$ |
| \vec{m}_{k_i} quelconque | $\frac{4}{m}$ | $\bar{3}$ | $\frac{2}{m}$ | $\bar{1}$ |

(1) : les structures correspondantes ne sont pas compatibles avec l'égalité des moments pour tous les ions magnétiques.

Le groupe ponctuel $G_0 = m3m$, de la phase paramagnétique, peut se décomposer en complexes à partir de $G_{\{\vec{k}_i\}}$:

$$G_0 = G_{\{\vec{k}_i\}} + a_1 G_{\{\vec{k}_i\}} + \dots + a_p G_{\{\vec{k}_i\}} + \dots + a_{n-1} G_{\{\vec{k}_i\}},$$

où a_p ($p = 1$ à $n - 1$) appartient à $G_0 - G_{\{\vec{k}_i\}}$.

Chaque complexe définit un domaine K_i , caractérisé par le jeu (a_p, \vec{k}_i) ; un domaine K_i se déduit ainsi d'un autre par action de l'opérateur de symétrie a_p . Le nombre de domaines K_i est égal au nombre de positions équivalentes de $\{\vec{k}_i\}$ dans la première zone de Brillouin ; il est donné dans le tableau 7 pour tous les modèles envisagés. Une fois $G_{\{\vec{k}_i\}}$ connu, on considère la direction des composantes de Fourier, afin de spécifier la symétrie du groupe ponctuel, $G_{k,s}$, de la phase ordonnée.

Pour un modèle à un vecteur \vec{k} , $G_{k,s}$ s'identifie à $G_{\vec{k}}$ si la composante de Fourier $\vec{m}_{\vec{k}}$ est parallèle à \vec{k} ; dans l'hypothèse contraire, $G_{k,s}$ est un sous-groupe de $G_{\vec{k}}$. $G_{k,s}$ s'identifie ainsi au groupe $\frac{Z}{m}$, si $\vec{m}_{\vec{k}}$ est selon un axe binaire ou dans le plan miroir de $G_{\vec{k}}$; $G_{k,s}$ se réduit à $\bar{1}$, si $\vec{m}_{\vec{k}}$ est hors de tout élément de symétrie. Cet abaissement de symétrie lors du passage de $G_{\vec{k}}$ à $G_{k,s}$ engendre de nouveaux domaines, que nous appelons S . Leur nombre est égal à celui des directions équivalentes de $\vec{m}_{\vec{k}}$ par rapport à \vec{k} , dans $G_{\vec{k}}$. A chaque vecteur \vec{k}_i correspondent ainsi un, trois ou six domaines S_j . Couplés aux domaines K_i , ils définissent dans le cristal quatre, douze ou vingt quatre domaines $K_i S_j$.

Pour une structure caractérisée par un jeu de plusieurs vecteurs \vec{k}_i , la situation est plus complexe ; plusieurs ensembles $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ peuvent en effet être associés à un jeu $\{\vec{k}_i\}$. Un ensemble $\{\vec{m}_{\vec{k}_i}\}$ n'est pas invariant, en général, lors de l'opération de symétrie qui permute les membres de $\{\vec{k}_i\}$. $G_{k,s}$ est de ce fait triclinique. Cependant, si les éléments de $\{\vec{m}_{\vec{k}_i}\}$ sont générés par le même opérateur de symétrie que ceux de $\{\vec{k}_i\}$, $G_{k,s}$ est de symétrie plus élevée. Le tableau 7 donne les différents groupes $G_{k,s}$, associés aux jeux $\{\vec{k}_i\}$, suivant l'orientation des composantes $\vec{m}_{\vec{k}_i}$.

Une structure magnétique, de symétrie cubique, est obtenue si les quatre composantes $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ sont respectivement parallèles aux quatre vecteurs \vec{k}_i . La symétrie ne peut être tétragonale que pour le modèle à quatre vecteurs \vec{k}_i . Dans les modèles à un ou trois vecteurs \vec{k}_i , la symétrie est au maximum trigonale. Les structures à un ou deux vecteurs \vec{k}_i peuvent être de symétrie plus faible.

2 - Les modèles de structures magnétiques physiquement acceptables

Pour déterminer la structure magnétique, il faut en premier lieu savoir combien d'éléments contient le jeu $\{\vec{k}_i\}$. Or, une expérience de diffraction des neutrons par un échantillon en général multidomaine K , ne permet pas de différencier les catégories de structures possibles ; on observe toujours les quatre composantes de Fourier $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ de la distribution des moments magnétiques. On ne peut donc trancher entre les différents modèles que sur un échantillon dans lequel un domaine K est rendu fortement majoritaire. Nous utiliserons, à cette fin, des contraintes uniaxiales, dont l'effet sur des composés à fort couplage magnétocristallin est important. Ces champs doivent être à la fois suffisamment intenses pour modifier la structure en domaines et suffisamment faibles pour ne pas agir sur l'état de base du composé.

Si la nature des déformations cristallographiques, qui se produisent lors de la transition, est connue, il est possible d'éliminer certaines de ces structures équivalentes. Une déformation rhomboédrique, par exemple, est incompatible avec des modèles à quatre vecteurs \vec{k}_1 (FeO, MnO et NiO), et une déformation tétragonale élimine les modèles à trois vecteurs \vec{k}_1 (CoO).

Des expériences de diffraction neutronique est déduite la direction des composantes de Fourier $\vec{m}_{\vec{k}_1}$. Dès lors, le choix des structures équivalentes est déjà restreint.

La combinaison de plusieurs composantes de Fourier conduit généralement à des moments magnétiques d'intensités différentes (cf. formule (II)). Si l'on impose à tous les ions magnétiques de porter des moments de même module, le nombre de modèles équivalents est encore réduit.

a - Les structures à un vecteur \vec{k}_1

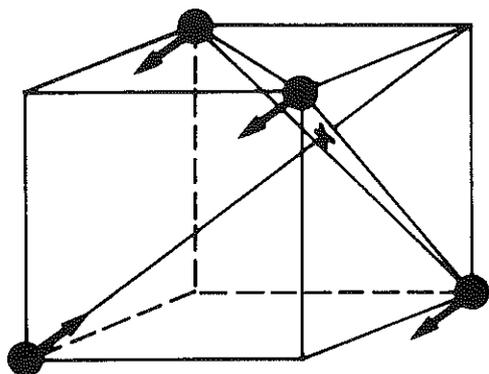
Les structures à un vecteur \vec{k}_1 furent les premières considérées (26a). Elles sont formées de plans ferromagnétiques (111), couplés antiparallèlement les uns aux autres (figure 8a). La symétrie est trigonale, monoclinique ou triclinique, suivant la direction de $\vec{m}_{\vec{k}_1}$. Les domaines correspondants sont respectivement au nombre de quatre, douze ou vingt quatre.

b - Les structures à deux vecteurs \vec{k}_1

Si nous choisissons le vecteur $\vec{k}_1 = \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]$, la symétrie orthorhombique de $G_{\{\vec{k}_1\}}$ est réalisée en lui associant par exemple

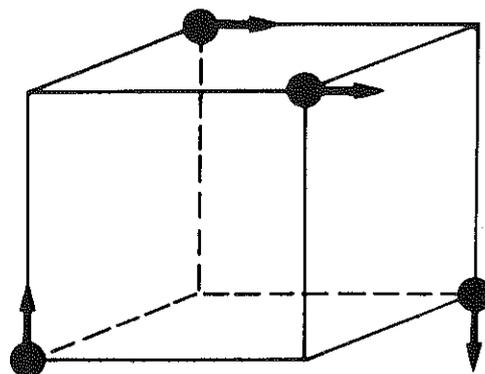
$$\vec{k}_3 = \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right], \text{ par rotation de } \Pi \text{ autour de l'axe } \vec{c}.$$

Montrons que la condition d'identité des moments magnétiques sur tous les ions détermine la direction des composantes de Fourier $\vec{m}_{\vec{k}_1}$ et $\vec{m}_{\vec{k}_3}$. Nous utilisons la formule (II) de calcul du moment \vec{m}_n , d'un ion magnétique n quelconque, donnée précédemment ; nous comparons les moments associés aux ions (1), (2), (3) et (4), respectivement situés en $(0, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ et constituant le motif.



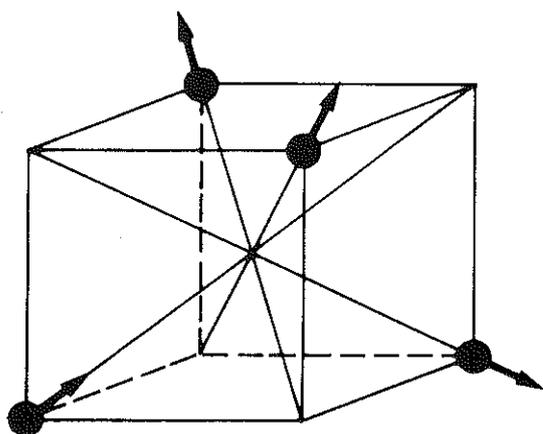
(a) - Structure à 1 vecteur \vec{k}_1 .

$$\vec{m}_{\vec{k}_1} = [1 \ 1 \ 1]$$



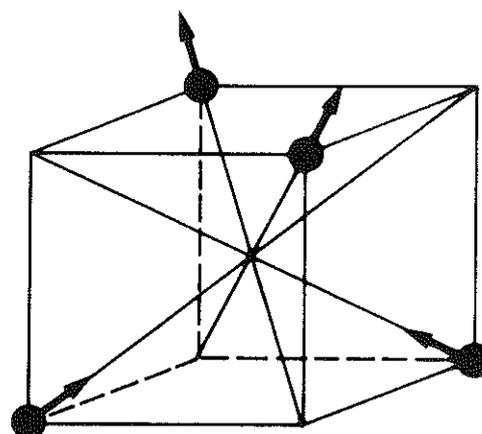
(b) - Structure à 2 vecteurs \vec{k}_1 .

$$\begin{aligned} \vec{m}_{\vec{k}_1} &= [\bar{1} \ 1 \ 0] \\ \vec{m}_{\vec{k}_2} &= [1 \ 1 \ 0] \end{aligned}$$



(c) - Structure à 3 vecteurs \vec{k}_1 .

$$\begin{aligned} \vec{m}_{\vec{k}_2} &= [1 \ 0 \ 0] \\ \vec{m}_{\vec{k}_3} &= [0 \ 0 \ 1] \\ \vec{m}_{\vec{k}_4} &= [0 \ 1 \ 0] \end{aligned}$$



(d) - Structure à 4 vecteurs \vec{k}_1 .

$$\begin{aligned} \vec{m}_{\vec{k}_1} &= [1 \ 1 \ 1] \\ \vec{m}_{\vec{k}_2} &= [\bar{1} \ 1 \ 1] \\ \vec{m}_{\vec{k}_3} &= [1 \ 1 \ \bar{1}] \\ \vec{m}_{\vec{k}_4} &= [1 \ \bar{1} \ 1] \end{aligned}$$

Figure 8 : Exemples caractéristiques des structures antiferromagnétiques de type II les plus symétriques. Les ions (1), (2), (3) et (4) sont respectivement situés en $(0, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

La relation (II) s'écrit ici :

$$\vec{m}_n = \vec{m}_{\vec{k}_1} \exp 2\pi i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}_n e^{i\varphi_1} + \vec{m}_{\vec{k}_3} \exp 2\pi i \vec{k}_3 \cdot \vec{r}_n e^{i\varphi_3}.$$

Il est toujours possible de choisir $\varphi_1 = 0$. On obtient alors :

$$\begin{aligned} \vec{m}_1 &= \vec{m}_{\vec{k}_1} + \vec{m}_{\vec{k}_3} e^{i\varphi_3} \\ \vec{m}_2 &= -\vec{m}_{\vec{k}_1} + \vec{m}_{\vec{k}_3} e^{i\varphi_3} \\ \vec{m}_3 &= -\vec{m}_{\vec{k}_1} + \vec{m}_{\vec{k}_3} e^{i\varphi_3} \\ \vec{m}_4 &= -\vec{m}_{\vec{k}_1} - \vec{m}_{\vec{k}_3} e^{i\varphi_3}. \end{aligned}$$

les moments devant être des quantités réelles, on en déduit que :

$$0 = \vec{m}_{\vec{k}_3} \sin \varphi_3, \text{ c'est-à-dire que } \varphi_3 \text{ vaut } 0 \text{ ou } \pi \text{ et que } e^{i\varphi_3} \text{ vaut } \pm 1.$$

Ceci est d'ailleurs vrai pour toutes les structures à plusieurs vecteurs \vec{k}_i .

Nous désirons que les moments de tous les ions aient même module.

Soit $\vec{M}_1 = \vec{m}_{\vec{k}_1}$ et $\vec{M}_3 = \vec{m}_{\vec{k}_3} e^{i\varphi_3}$. On a alors :

$$m_1^2 = \sum_i M_i^2 + 2 \vec{M}_1 \cdot \vec{M}_3 \quad (1)$$

$$m_2^2 = \sum_i M_i^2 - 2 \vec{M}_1 \cdot \vec{M}_3 \quad (2)$$

$$m_3^2 = \sum_i M_i^2 - 2 \vec{M}_1 \cdot \vec{M}_3 \quad (3)$$

$$m_4^2 = \sum_i M_i^2 + 2 \vec{M}_1 \cdot \vec{M}_3. \quad (4)$$

Les moments sont égaux si \vec{M}_1 et \vec{M}_3 sont orthogonaux. Chaque composante de Fourier $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ faisant avec \vec{k}_i le même angle, la solution à deux vecteurs ne peut être retenue que si les $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ s'écartent de $\pi/4$ de l'axe \vec{c} .

Notons que le modèle I proposé par Roth⁽²⁸⁾ est un modèle de ce type, où $\{\vec{k}_i\}$ réunit \vec{k}_1 et \vec{k}_2 et où $\vec{m}_{\vec{k}_1}$ et $\vec{m}_{\vec{k}_2}$ sont respectivement parallèles aux directions $[\bar{1}10]$ et $[110]$ (figure 8b). En revanche, les structures B, C, D et E, à deux vecteurs, proposées par Roth, ne sont pas acceptables d'un point de vue physique ; en effet, les $\vec{m}_{\vec{k}_1}$ ne font pas le même angle avec les \vec{k}_i correspondants, contrairement à ce qu'impliquerait l'invariance de l'énergie libre dans le groupe G_0 .

c - Les structures à trois vecteurs \vec{k}_i

Considérons par exemple les vecteurs \vec{k}_2 , \vec{k}_3 et \vec{k}_4 , auxquels sont associées \vec{m}_{k_2} , \vec{m}_{k_3} et \vec{m}_{k_4} , de composantes respectives (α, β, γ) , (γ, α, β) et (β, γ, α) . Le moment magnétique \vec{m}_n est donné par :

$$\vec{m}_n = \sum_{i=2}^4 \vec{m}_{k_i} \exp 2\pi i \vec{k}_i \cdot \vec{r}_n e^{i\varphi_i},$$

avec, ce qui est toujours possible, $e^{i\varphi_2} = 1$.

Les moments des ions (1), (2), (3) et (4) s'écrivent :

$$\begin{aligned} \vec{m}_1 &= \vec{m}_{k_2} e^{i\varphi_2} + \vec{m}_{k_3} e^{i\varphi_3} + \vec{m}_{k_4} e^{i\varphi_4} \\ \vec{m}_2 &= -\vec{m}_{k_2} e^{i\varphi_2} + \vec{m}_{k_3} e^{i\varphi_3} + \vec{m}_{k_4} e^{i\varphi_4} \\ \vec{m}_3 &= +\vec{m}_{k_2} e^{i\varphi_2} + \vec{m}_{k_3} e^{i\varphi_3} - \vec{m}_{k_4} e^{i\varphi_4} \\ \vec{m}_4 &= +\vec{m}_{k_2} e^{i\varphi_2} - \vec{m}_{k_3} e^{i\varphi_3} + \vec{m}_{k_4} e^{i\varphi_4}. \end{aligned}$$

D'où, si $\vec{M}_i = \vec{m}_{k_i} e^{i\varphi_i}$:

$$\begin{aligned} m_1^2 &= \sum_{i=2}^4 M_i^2 + 2(\vec{M}_2 \cdot \vec{M}_3 + \vec{M}_3 \cdot \vec{M}_4 + \vec{M}_4 \cdot \vec{M}_2) \\ m_2^2 &= \sum_{i=2}^4 M_i^2 + 2(-\vec{M}_2 \cdot \vec{M}_3 + \vec{M}_3 \cdot \vec{M}_4 - \vec{M}_4 \cdot \vec{M}_2) \\ m_3^2 &= \sum_{i=2}^4 M_i^2 + 2(\vec{M}_2 \cdot \vec{M}_3 - \vec{M}_3 \cdot \vec{M}_4 - \vec{M}_4 \cdot \vec{M}_2) \\ m_4^2 &= \sum_{i=2}^4 M_i^2 + 2(-\vec{M}_2 \cdot \vec{M}_3 - \vec{M}_3 \cdot \vec{M}_4 + \vec{M}_4 \cdot \vec{M}_2). \end{aligned}$$

Or $\vec{m}_{k_i} \cdot \vec{m}_{k_j} = \alpha\beta + \beta\gamma + \gamma\alpha = A, \forall i \neq j$.

D'où :

$$\begin{aligned} m_1^2 &= \sum_{i=2}^4 M_i^2 + 2A(e^{i\varphi_2} e^{i\varphi_3} + e^{i\varphi_3} e^{i\varphi_4} + e^{i\varphi_4} e^{i\varphi_2}) \\ m_2^2 &= \sum_{i=2}^4 M_i^2 + 2A(-e^{i\varphi_2} e^{i\varphi_3} + e^{i\varphi_3} e^{i\varphi_4} - e^{i\varphi_4} e^{i\varphi_2}) \\ m_3^2 &= \sum_{i=2}^4 M_i^2 + 2A(e^{i\varphi_2} e^{i\varphi_3} - e^{i\varphi_3} e^{i\varphi_4} - e^{i\varphi_4} e^{i\varphi_2}) \\ m_4^2 &= \sum_{i=2}^4 M_i^2 + 2A(-e^{i\varphi_2} e^{i\varphi_3} - e^{i\varphi_3} e^{i\varphi_4} + e^{i\varphi_4} e^{i\varphi_2}). \end{aligned}$$

Le seul moyen d'obtenir des moments de même module pour tous les ions est d'annuler A, soit $\alpha\beta + \beta\gamma + \gamma\alpha$: les composantes de Fourier sont orthogonales. Elles peuvent donc être dirigées suivant les axes cristallographiques $[100]$, $[010]$ et $[001]$, ou $[221]$, $[\bar{2}12]$ et $[1\bar{2}2]$, ou encore suivant trois directions à 90 degrés les unes des autres et situées sur un cône de révolution autour de l'axe ternaire. La symétrie magnétique est alors celle de $\bar{3}m$. Dans la figure 8c est représenté le cas où les composantes de Fourier sont parallèles aux axes de type $[100]$. C'est la structure M de Roth.

d - Les structures à quatre vecteurs \vec{k}_i

On a, dans ce cas :

$$\begin{aligned} \vec{m}_1 &= \vec{m}_{k_1} + \vec{m}_{k_2} e^{i\varphi_2} + \vec{m}_{k_3} e^{i\varphi_3} + \vec{m}_{k_4} e^{i\varphi_4} \\ \vec{m}_2 &= -\vec{m}_{k_1} - \vec{m}_{k_2} e^{i\varphi_2} + \vec{m}_{k_3} e^{i\varphi_3} + \vec{m}_{k_4} e^{i\varphi_4} \\ \vec{m}_3 &= -\vec{m}_{k_1} + \vec{m}_{k_2} e^{i\varphi_2} + \vec{m}_{k_3} e^{i\varphi_3} - \vec{m}_{k_4} e^{i\varphi_4} \\ \vec{m}_4 &= -\vec{m}_{k_1} + \vec{m}_{k_2} e^{i\varphi_2} - \vec{m}_{k_3} e^{i\varphi_3} + \vec{m}_{k_4} e^{i\varphi_4} \end{aligned}$$

d'où, si $\vec{M}_i = \vec{m}_{k_i} e^{i\varphi_i}$:

$$\begin{aligned} m_1^2 &= \sum_{i=1}^4 M_i^2 + 2(\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2 + \vec{M}_1 \cdot \vec{M}_3 + \vec{M}_1 \cdot \vec{M}_4 + \vec{M}_2 \cdot \vec{M}_3 + \vec{M}_2 \cdot \vec{M}_4 + \vec{M}_3 \cdot \vec{M}_4) \\ m_2^2 &= \sum_{i=1}^4 M_i^2 + 2(+\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2 - \vec{M}_1 \cdot \vec{M}_3 - \vec{M}_1 \cdot \vec{M}_4 - \vec{M}_2 \cdot \vec{M}_3 - \vec{M}_2 \cdot \vec{M}_4 + \vec{M}_3 \cdot \vec{M}_4) \\ m_3^2 &= \sum_{i=1}^4 M_i^2 + 2(-\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2 - \vec{M}_1 \cdot \vec{M}_3 + \vec{M}_1 \cdot \vec{M}_4 + \vec{M}_2 \cdot \vec{M}_3 - \vec{M}_2 \cdot \vec{M}_4 - \vec{M}_3 \cdot \vec{M}_4) \\ m_4^2 &= \sum_{i=1}^4 M_i^2 + 2(-\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2 + \vec{M}_1 \cdot \vec{M}_3 - \vec{M}_1 \cdot \vec{M}_4 - \vec{M}_2 \cdot \vec{M}_3 + \vec{M}_2 \cdot \vec{M}_4 - \vec{M}_3 \cdot \vec{M}_4) \end{aligned}$$

Les moments ont même module si les termes de type $(\vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2 + \vec{M}_2 \cdot \vec{M}_3 + \dots)$ sont nuls. Or ceci peut être réalisé de deux façons :

- tous les produits du type $\vec{M}_i \cdot \vec{M}_j$, avec $i \neq j$, sont nuls dans les parenthèses considérées. Ceci correspond à $\vec{m}_{k_i} \cdot \vec{m}_{k_j}$ nul, c'est-à-dire à l'orthogonalité de tous les \vec{m}_{k_i} . Cette condition n'est remplie que si les quatre vecteurs \vec{m}_{k_i} sont coplanaires et deux à deux opposés.

- les déphasages sont tels que les termes dans les parenthèses s'annulent mutuellement.

Nous savons en effet que φ_i est nul ou égal à π , quel que soit i , car les moments magnétiques sont des réels. $e^{i\varphi_i}$ vaut alors ± 1 . Il suffit qu'une composante de Fourier soit en opposition de phase par rapport aux trois autres pour annuler les parenthèses. A cette condition, les $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ peuvent prendre n'importe quelle direction.

Une structure à quatre vecteurs, physiquement acceptable, est le modèle L de Roth (figure 8d).

II - LA TRANSITION ANTIFERROMAGNETIQUE-PARAMAGNETIQUE

1 - Le paramètre d'ordre

D'après Landau et Lifshitz⁽²⁹⁾, le paramètre d'ordre se transforme selon une représentation irréductible du groupe d'espace G_0 de la phase désordonnée. Sa dimensionnalité n (cf. formule (I) du paragraphe I.1) est égale à l'ordre de cette représentation, toujours supérieur ou égal à quatre pour les composés antiferromagnétiques de type II⁽³⁰⁾, en l'absence de tout champ externe.

Les composantes du paramètre d'ordre sont les composantes de Fourier $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ caractérisant la distribution des moments magnétiques. n dépend donc du nombre s d'ensembles de vecteurs \vec{k}_i équivalents par symétrie et de l'orientation de $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ vis-à-vis du vecteur \vec{k}_i correspondant, c'est-à-dire de l'ordre l_p de la (ou des) représentation irréductible de $G_{\{\vec{k}_i\}}$ suivant laquelle se transforme $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ (cf. I.1, formule (I)). Notons que n est différent du nombre de domaines magnétiques générés dans l'échantillon, produit, quant à lui, de s par le nombre de positions équivalentes de $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ par rapport à \vec{k}_i . La dimensionnalité du paramètre d'ordre est ainsi de quatre si $\vec{m}_{\vec{k}}$ est parallèle à \vec{k} (FeO) et de huit si $\vec{m}_{\vec{k}}$ est perpendiculaire à \vec{k} (MnO et NiO). Dans CoO, $\vec{m}_{\vec{k}}$ s'écarte de \vec{k} d'un angle quelconque. Le paramètre d'ordre admet alors des composantes qui appartiennent à deux représentations irréductibles; il a une dimensionnalité de douze.

2 - Effet de la dimensionnalité du paramètre d'ordre sur la nature
de la transition

a - Modification de la dimensionnalité par application de contraintes uniaxiales

Alben s'est intéressé au comportement des substances anti-ferromagnétiques de type II, et plus particulièrement à l'effet d'une contrainte uniaxiale sur la dimensionnalité du paramètre d'ordre^(30b). Ainsi une contrainte de direction [111] serait susceptible de favoriser les composantes d'un seul vecteur $\vec{m}_{\vec{k}_i}$. Nous en déduisons par exemple qu'une contrainte uniaxiale, appliquée selon la direction [111] d'un échantillon monocristallin de MnO devrait réduire n de 8 à 2. Nous avons réalisé l'expérience correspondante, qui est détaillée au chapitre IV.

b - Les théories du groupe de renormalisation

Par application d'une contrainte uniaxiale [111] suffisamment intense, nous avons mis en évidence le passage d'une transition du premier ordre à une transition du second ordre dans un cristal d'oxyde de manganèse MnO⁽³¹⁾ (Cf. Chapitre IV). Ce résultat a suscité la réflexion des théoriciens du groupe de renormalisation. Nous nous proposons de résumer ici leur démarche.

D'après Landau et Lifshitz, l'énergie libre d'une substance est analytiquement développée en termes de couplage entre composantes $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ du paramètre d'ordre. C'est de la forme de ces termes que dépend aussi bien l'ordre magnétique que le comportement critique. Ainsi, une structure multiaxe, à quatre vecteurs \vec{k}_i par exemple, peut être engendrée par un terme d'ordre quatre tel que $A \vec{m}_{\vec{k}_1} \cdot \vec{m}_{\vec{k}_2} \cdot \vec{m}_{\vec{k}_3} \cdot \vec{m}_{\vec{k}_4}$.

Mukamel et Krinsky⁽³²⁾ ont mis en oeuvre ce formalisme, pour calculer les Hamiltoniens de quelques systèmes magnétiques, dont MnO.

La première étape consiste à construire l'Hamiltonien de Landau-Ginzburg-Wilson.

On procède ensuite à un développement en ϵ , suivant la technique de Wilson. En effet, celui-ci a montré comment étendre la théorie de Landau par la prise en compte des fluctuations critiques, en utilisant un développement en $\epsilon = 4 - d$ ⁽³³⁾. Cette technique est basée sur le fait que si l'Hamiltonien H est invariant dans G_0 , l'Hamiltonien transformé H' l'est aussi.

On cherche ensuite les points fixes et l'on étudie leur stabilité. D'après Brezin et al⁽³⁴⁾, le point fixe isotrope trouvé pour une dimensionnalité du paramètre d'ordre $n \leq 3$ est toujours stable au premier ordre en ϵ . La transition est alors du second ordre. Pour $n \geq 4$ en revanche, il n'y a pas de point fixe stable. La transition ne peut alors être du second ordre.

III - CONCLUSION

Le développement que nous venons d'effectuer met en valeur le lien étroit qui unit structure magnétique et comportement critique. C'est l'étude structurale qui donne accès à la dimensionnalité du paramètre d'ordre régissant la transition.

Nous nous proposons, à présent, d'étudier de façon plus quantitative deux composés antiferromagnétiques de type II, l'oxyde de manganèse MnO et l'oxyde de cobalt CoO . Nous essayerons de préciser d'abord leur structure magnétique, puis discuterons des comportements critiques de ces deux substances.

CHAPITRE IV

L'OXYDE DE MANGANESE MnO

Nous discutons, dans ce chapitre, de l'oxyde de manganèse MnO. Après avoir rappelé quelques unes de ses principales propriétés, nous présentons les résultats acquis par nos travaux.

I - INTRODUCTION

Les expériences de diffraction des neutrons, réalisées en 1951 sur l'oxyde de manganèse MnO, apportent la preuve de l'existence de l'antiferromagnétisme^(26a) et du rôle primordial des interactions de superéchange cation-anion-cation dans ce groupe de composés. L'oxyde de manganèse MnO s'ordonne en dessous de 118 K⁽³⁵⁾, selon l'arrangement antiferromagnétique de deuxième espèce décrit au chapitre précédent. Une distorsion rhomboédrique importante se produit à la transition avec un écart à l'angle droit de $1,12 \cdot 10^{-2}$ rd à 0 K⁽³⁶⁾. Cette striction d'échange, à des températures inférieures à T_N , se traduit simultanément par une augmentation de la distance entre atomes de manganèse contenus dans les plans ferromagnétiques (111) et par une diminution de la distance entre manganèses proches voisins, mais situés dans deux plans couplés antiferromagnétiquement.

Comme les ions manganèses sont dans un état S, l'anisotropie est faible ; elle provient des interactions magnétiques dipolaires. Pour l'arrangement cubique à faces centrées, Kaplan montre⁽³⁷⁾ que les interactions dipolaires conduisent les spins à demeurer dans les plans ferromagnétiques (111). Cette structure magnétique a été expérimentalement confirmée par Roth^(26c).

Les mesures d'ondes de spin, réalisées dans MnO à basse température, par Bonfante et al⁽³⁸⁾ et par Collins et al⁽³⁹⁾ en particulier, ont pu être interprétées à partir de la distorsion rhomboédrique et de cette anisotropie dipolaire.

A cette distorsion importante se superpose une magnétostriction en volume⁽⁴⁰⁾. Ces déformations résultent d'une répartition d'équilibre entre énergie magnétique et énergie mécanique⁽⁴¹⁾. Bartholin et al⁽⁴²⁾ étudient la variation de l'énergie magnétique en fonction du volume ; la température de Néel croît linéairement, au taux de $0,30 \pm 0,02$ degrés par kbar, avec la pression hydrostatique appliquée.

L'étude entreprise sous faible contrainte uniaxiale, de direction $[111]$ ⁽⁴³⁾, a permis de mettre en évidence une transition antiferromagnétique-paramagnétique du premier ordre et une augmentation de T_N avec la contrainte, à raison de $3,84 \pm 0,04$ degrés par kbar.

Il nous a semblé utile d'approfondir l'étude de la structure magnétique du composé et de sa transition sous contrainte uniaxiale élevée. Les travaux correspondants sont décrits dans les paragraphes suivants.

II - LA STRUCTURE MAGNETIQUE DE L'OXYDE DE MANGANESE MnO

Comme la symétrie cristallographique de l'oxyde de manganèse MnO est au maximum rhomboédrique dans la phase antiferromagnétique, les structures magnétiques à deux et quatre vecteurs \vec{k}_1 sont à éliminer. Il s'agit donc de trancher entre un modèle colinéaire, à un vecteur \vec{k}_1 , et un modèle multiaxe, à trois vecteurs \vec{k}_1 (cf. tableau 7, chapitre III).

Les spins étant orthogonaux aux vecteurs \vec{k}_1 , la structure à trois vecteurs \vec{k}_1 est compatible avec une symétrie rhomboédrique, alors que celle à un vecteur \vec{k}_1 implique une symétrie monoclinique ou triclinique.

Le modèle multiaxe ne peut alors être retenu pour des ions Mn^{2+} possédant des spins de même module (cf. chapitre III). La structure magnétique de MnO, comme celle de l'oxyde de nickel NiO, est donc colinéaire. La structure cristalline de ces composés est en général triclinique ; elle est monoclinique dans le cas particulier où les moments sont parallèles à la direction $[\bar{1}10]$ ou $[11\bar{2}]$. Cette direction des spins reste à déterminer.

III - LA TRANSITION ANTIFERROMAGNETIQUE-PARAMAGNETIQUE DANS MnO

1 - Les constantes élastiques

Nous avons déterminé l'évolution des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} d'un monocristal de MnO, entre la température ambiante et celle de Néel, à partir de mesures de vitesses acoustiques⁽⁴⁴⁾. A cet effet, nous avons étudié la propagation d'une onde ultrasonore, de fréquence 15 MHz et de vecteur d'onde parallèle à la direction $[\bar{1}10]$ du cristal. Une contrainte uniaxiale $[111]$, de 200 bar, était appliquée, afin de rendre l'échantillon monodomaine. Les vitesses de propagation longitudinale ($\frac{1}{2\rho} [C_{11} + C_{12} + 2C_{44}]$) et transverses (C_{44}/ρ et $\frac{1}{2\rho} [C_{11} - C_{12}]$) ont été déterminées par méthode de "superposition des échos". La masse volumique du composé est égale à 5,43 g/cm³.

les résultats

La figure 9 donne l'évolution des constantes élastiques avec la température. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Oliver⁽⁴⁵⁾ et par Uchida et Saito⁽⁴⁶⁾ à température ambiante, ainsi qu'avec ceux de Cracknell et Evans⁽⁴⁷⁾ juste au-dessus de T_N . A 280 K, les coefficients C_{ij} sont :

$$\begin{aligned} C_{11} &= (2,29 \pm 0,05) \cdot 10^{12} \text{ dyne/cm}^2 \\ C_{12} &= (1,13 \pm 0,02) \cdot 10^{12} \text{ dyne/cm}^2 \\ C_{44} &= (0,77 \pm 0,03) \cdot 10^{12} \text{ dyne/cm}^2. \end{aligned}$$

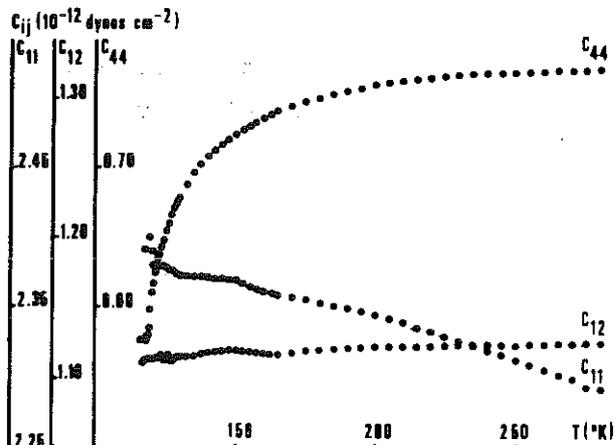


Figure 9 :

MnO : constantes élastiques d'un échantillon monocristallin, soumis à une contrainte $[111]$ de 200 bar.

La variation rapide du coefficient C_{44} à l'approche de T_N , alors que C_{11} et C_{12} varient peu, confirme la déformation principalement angulaire, du cristal qui s'ordonne antiferromagnétiquement. Comme nous le montrerons plus loin (§3, a), C_{44} est proportionnel à la variation des angles de la maille cristalline et $(C_{11} + 2C_{12})$ à celle du paramètre a .

Par suite de difficultés expérimentales au voisinage du point de transition (fixation du transducteur sur l'échantillon), la valeur de la température de Néel du cristal contraint a dû être déterminée à l'aide de jauges de contrainte ; on a obtenu :

$$T_N = 118,5 \pm 0,1 \text{ K.}$$

Le coefficient C_{44} a également été mesuré sur un échantillon non contraint. Que le cristal soit ou non soumis à une contrainte, sa valeur demeure la même, à 0,5 % près, loin de T_N . Cependant, lorsque T s'approche de T_N , $C_{44}(\tau = 0)$ est supérieur de 5 % à $C_{44}(\tau)$. Lorsque la transition est ainsi atteinte par température décroissante, une nouvelle famille d'échos apparaît, très proche de l'ancienne, observée dans la zone paramagnétique. En dessous de T_N , l'amplitude des anciens échos décroît pendant que celle des nouveaux augmente jusqu'à 114 K. Tous les échos sont alors perdus à cause du décollement du quartz transducteur. Ce phénomène est reproductible. Une interprétation possible est que la formation de domaines antiferromagnétiques K , pour lesquels la maille cristallographique est légèrement déformée en regard de la maille paramagnétique, engendre la nouvelle famille d'échos. Les phases paramagnétique et antiferromagnétique coexisteraient dans cette zone de température. C'est bien l'effet attendu pour une transition du premier ordre. Le transducteur ne se décolle pas immédiatement à T_N en l'absence de contrainte, la dilatation de l'échantillon étant alors faible.

La température de Debye θ_D de l'oxyde de manganèse a été déduite des constantes C_{ij} , par la méthode d'Overton et Schuch⁽⁴⁸⁾ ; θ_D est calculée à l'aide de la relation :

$$\theta_D = \left(\frac{h}{k}\right) \left(\frac{9N}{4\pi V_m}\right)^{1/3} \left(\frac{C_{44}}{\rho}\right)^{1/2} \left(\frac{g}{18+\sqrt{3}}\right)^{1/3} G(S, \alpha)$$

avec :

h : constante de Planck,

k : constante de Boltzmann,

N : nombre d'atomes par mole,

V_m : volume molaire,

ρ : densité,

$G(S, \alpha)$: fonction de S et α , donnée dans la référence,

$$S = \frac{C_{11} - C_{44}}{C_{12} - C_{44}} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{C_{12} + C_{44}}{C_{44}}.$$

La figure 10 donne θ_D entre 300 K et T_N . Sa valeur à 0 K a été obtenue à partir d'une extrapolation, à cette température, des valeurs des coefficients C_{ij} déterminées à haute température. On a :

$$\begin{aligned} C_{11}(0) &= 2,45 \cdot 10^{12} \text{ dyne /cm}^2 \\ C_{12}(0) &= 1,12 \cdot 10^{12} \text{ dyne /cm}^2 \\ C_{44}(0) &= 0,77 \cdot 10^{12} \text{ dyne /cm}^2. \end{aligned}$$

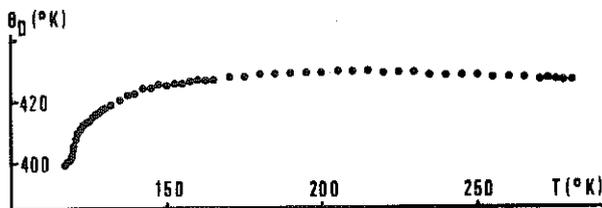


Figure 10 :

MnO : température de Debye d'un échantillon monocristallin, soumis à une contrainte [111] de 200 bar.

Il en résulte $\theta_D = 435$ K, valeur comparable à celle (415 K) obtenue à partir de la chaleur spécifique^(36a) ; on sait en effet que :

$$C_V = 2 \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 R,$$

pour un composé diatomique à très basse température, où C_V est entièrement attribuée aux vibrations de réseau (R : constante des gaz parfaits).

Notre valeur est également du même ordre que celle (424 K) résultant d'une extrapolation à 0 K de la loi des variations thermiques de la chaleur spécifique de l'oxyde de manganèse, exprimée au moyen de deux températures de Debye, $\theta_{D1} = 350$ K et $\theta_{D2} = 700$ K⁽⁴⁹⁾ ; la relation utilisée est :

$$\frac{2}{\theta_D^3} = \frac{1}{\theta_{D1}^3} + \frac{1}{\theta_{D2}^3},$$

Le comportement critique des variations de vitesses relatives transverse (C_{44}) et longitudinale ne peut être représenté que par une relation du type $\Delta v/v = A \ln \epsilon + B$, où ϵ est la température réduite $(T - T_N)/T_N$ et où A et B sont des constantes. Pour ϵ appartenant à

l'intervalle (10^{-2} , $2 \cdot 10^{-1}$), A et B valent respectivement $2,67 \cdot 10^{-2}$ et $0,25 \cdot 10^{-2}$ en ce qui concerne le mode transverse ; ils valent $0,78 \cdot 10^{-2}$ et $0,47 \cdot 10^{-2}$ pour le mode longitudinal. La figure 11 représente l'évolution de $\Delta v/v$ avec ϵ , pour T_N égale à 118,5 K. Un comportement logarithmique de ce type a été signalé en particulier pour RbMnF_3 ainsi que pour les métaux des terres rares Ho, Gd, Dy, Tb⁽⁵⁰⁾.

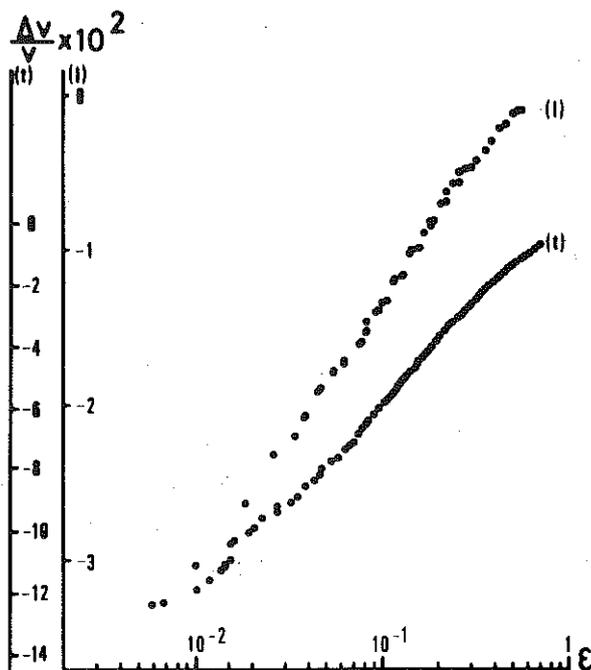


Figure 11 :
MnO : vitesses relatives,
longitudinale (l) et
transverse (t), de propa-
gation d'une onde ultra-
sonore [$\bar{1}10$].

Bennett⁽⁵¹⁾ a montré que $\Delta v/v$ suit une loi en puissance, du type $\Delta v/v \sim \omega^0 e^{-\xi}$, ou une loi logarithmique $\Delta v/v \sim -\omega^0 \ln \epsilon$, suivant l'interaction des phonons avec les fluctuations critiques du système de spins, près de la transition.

2 - L'expérience de diffraction neutronique

a - Les conditions expérimentales

Nous avons entrepris une série de mesures à l'aide de la diffraction de neutrons ; nous voulions déterminer l'évolution du paramètre d'ordre antiferromagnétique de MnO, avec la température et la contrainte de direction [111], jusqu'à 6,6 kbar.

Les échantillons monocristallins de $2,9 \times 2,8 \times 1 \text{ mm}^3$, dont les grandes faces sont perpendiculaires à la direction [111] et les petites faces aux directions [$\bar{1}\bar{1}0$] et [$11\bar{2}$], sont représentés figure 12. Le cristal est monté avec la direction [$\bar{1}\bar{1}0$] verticale, de façon à pouvoir étudier simultanément les réflexions de type (111) et ($11\bar{1}$).

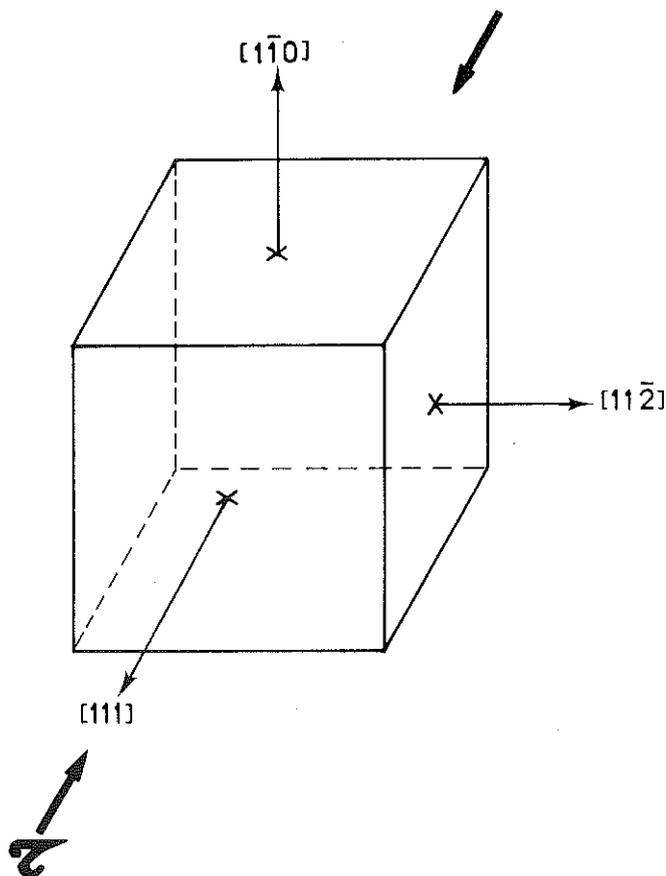
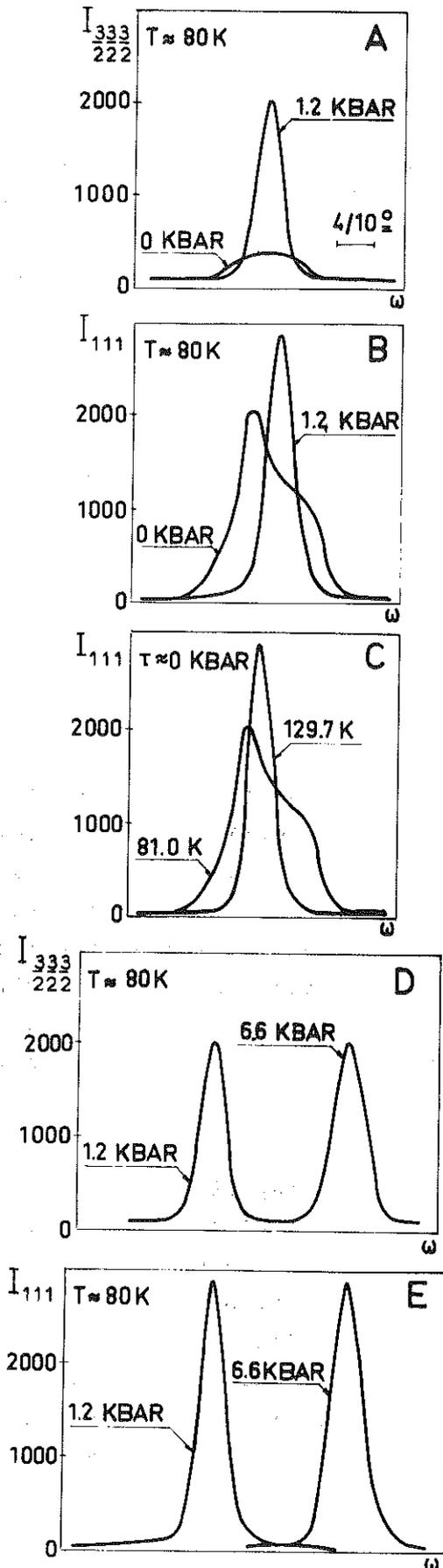


Figure 12 :
Orientation des
échantillons d'oxyde
de manganèse MnO,
utilisés pour les
expériences de dif-
fraction neutronique.

La contrainte lui est appliquée à l'aide de l'appareillage numéro 1 du tableau 1 (cf. chapitre I). L'ensemble expérimental est placé dans un cryostat, assurant une température variable avec une stabilité de 0,1 degré, entre 77 K et 300 K. La réflexion (533) d'un monochromateur de germanium est utilisée, de façon à obtenir une longueur d'onde incidente de 1,508 Å. Les expériences ont été conduites sur le spectromètre à haute résolution, D1A, de l'Institut Laue-Langevin. Toutes les mesures ont été effectuées dans la strate équatoriale $[1\bar{1}0]$ de l'échantillon.

b - Les résultats expérimentaux

Dans MnO, les réflexions nucléaires et magnétiques sont séparées. L'effet d'une contrainte τ relativement faible sur la réflexion magnétique typique $(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2})$ est indiqué figure 13A. La contrainte $[111]$ provoque une augmentation considérable de l'intensité de ce pic, en rendant l'échantillon monodomaine. Nous avons vérifié l'absence de la réflexion $(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2})$, qui confirme l'annulation du domaine K_1 correspondant. L'obtention d'un monodomaine K_1 par application de la contrainte peut être également mise en évidence si l'on observe les réflexions nucléaires ; la largeur de celles-ci diminue, comme en témoigne la figure 13B pour la (111). Ce rétrécissement est dû à la suppression de la réflexion $(11\bar{1})$, associée à un domaine K_1 non privilégié par l'application de τ . Un effet comparable est observé lorsqu'un échantillon libre est chauffé au-dessus de la température de transition (cf. figure 13C).



A - Effet d'une contrainte $[111]$ de 1,2 kbar sur la réflexion magnétique $(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2})$. La réflexion $(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2})$ est complètement éliminée par la contrainte, preuve de l'obtention d'un monocristal.

B - Effet de la contrainte sur la réflexion nucléaire (111) .

C - Comparaison entre la réflexion (111) à une température supérieure à la température de Néel T_N et cette même réflexion à une température inférieure à T_N , en l'absence de contrainte.

D - La réflexion magnétique $(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2})$ à 1,2 kbar et à 6,6 kbar, à 80 K ($T < T_N$).

E - La réflexion nucléaire (111) à 1,2 kbar et à 6,6 kbar, à 80 K ($T < T_N$).

Figure 13 : MnO : effet d'une contrainte uniaxiale $[111]$, observé par diffraction neutronique.

Les figures 13D et 13E montrent l'influence d'une contrainte élevée sur la réflexion magnétique $(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2})$ et sur la réflexion nucléaire (111). La position angulaire des pics de diffraction est modifiée, en raison de la déformation du réseau cristallin sous contrainte. Ils s'élargissent également par suite d'une certaine inhomogénéité de la contrainte appliquée τ . Si la contraction de la maille suivant [111] est une fonction sensible de τ , la largeur de raie, quant à elle, peut fournir une estimation directe de cette inhomogénéité de contrainte. Si nous supposons que la mosaïque, la résolution instrumentale et la contrainte sont distribuées suivant des lois gaussiennes, nous pouvons estimer la distribution des contraintes à 6 % de la moyenne entre contrainte appliquée et contrainte induite.

L'évolution thermique de l'intensité de la réflexion magnétique $(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2})$ est donnée figure 14 pour diverses valeurs de τ . Cette intensité est proportionnelle au carré de l'aimantation d'un sous-réseau antiferromagnétique, à basse température (cf. chapitre I, paragraphe II.2) ; elle représente le carré du paramètre d'ordre σ . Nous avons

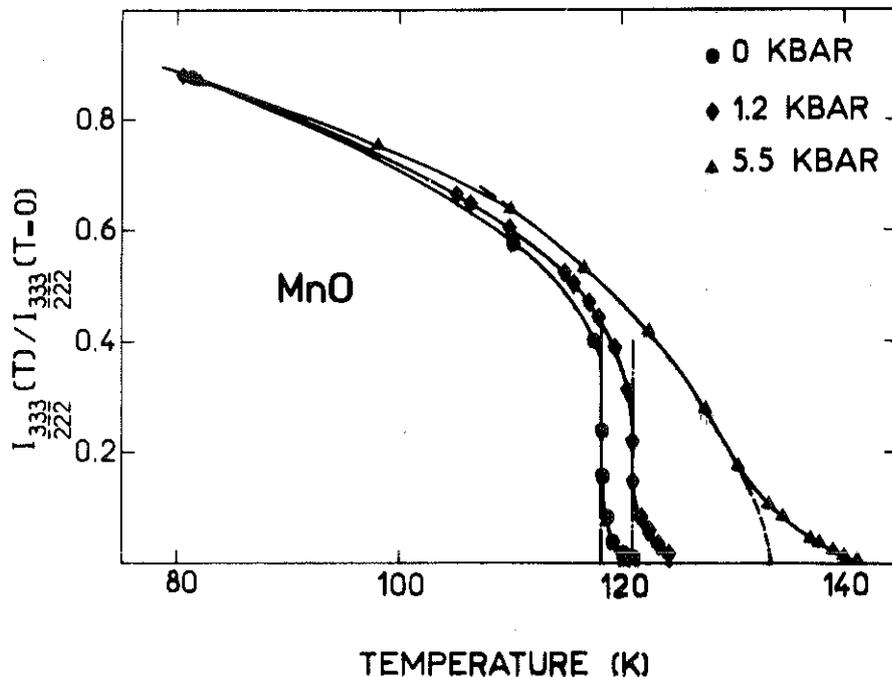


Figure 14 : MnO : variation de l'intensité intégrée de la réflexion magnétique $(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2})$ avec la température pour diverses contraintes appliquées.

utilisé la réflexion $(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2})$ plutôt que la $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ car elle est moins affectée par les effets d'extinction. σ a été normalisé à 0,935 à 80 K, conformément aux résultats précédemment obtenus⁽⁵²⁾. A 1,2 kbar, la transition est discontinue avec un saut $\Delta\sigma$ de 0,5. A 1,9 kbar et à 2,4 kbar, son caractère est moins net à cause de l'augmentation importante de la diffusion critique. Le léger "arrondissement" des courbes, de part et d'autre de la discontinuité, serait attribuable à des effets d'impuretés dans le cristal⁽⁵³⁾. La largeur des pics, consécutive à l'emploi d'une faible collimation, a rendu impossible la séparation de la diffusion de Bragg et de la diffusion critique. Il faut également noter l'importance, vis-à-vis de cette diffusion critique, du fond continu dû à l'appareillage de contrainte. Cependant, nous avons pu évaluer à 0,4 environ la discontinuité $\Delta\sigma$. A contrainte élevée, la transition apparaît comme continue, l'intensité du pic de Bragg se prolongeant en diffusion critique ; celle-ci disparaît sur un intervalle thermique de 10 degrés. Cet étalement ne peut être attribué à une inhomogénéité de τ pour plusieurs raisons : il faudrait une inhomogénéité de plus de 3 kbar pour justifier cet effet, ce qui élargirait considérablement la réflexion (111) ; un tel défaut provoquerait de plus un déplacement du centre des réflexions magnétiques avec la température, ce qui n'est pas observé. Une diffusion critique intense au-dessus de la transition a, en revanche, été également remarquée dans NH_4Cl et ND_4Cl ⁽⁵⁴⁾.

Afin de déterminer la température de la transition, dans le domaine où cette dernière est continue, nous avons tenté de rendre compte des valeurs expérimentales du paramètre d'ordre par une loi $\sigma = D(1 - \frac{T}{T_N})^\beta$. On obtient ainsi $\beta = 0,30$ et $T_N = 133,5$ K sous 5,5 kbar. Cette valeur de l'exposant β , bien qu'approximative, peut être comparée à celle, 0,25, attendue pour des transitions tricritiques et à celle de 0,33, associée à une transition continue, dans le modèle XY à trois dimensions auquel correspond MnO . La température de Néel augmente de 3 degrés par kbar, en accord avec les résultats antérieurs⁽⁴³⁾.

3 - L'interprétation des résultats

a - Le modèle de champ moléculaire

Le modèle de champ moléculaire a été mis en oeuvre afin d'interpréter le comportement observé dans MnO sous contrainte uniaxiale.

Considérons un échantillon monodomaine K_1 dans l'état ordonné. Son énergie libre, rapportée à une mole, s'écrit :

$$F = \langle H_m \rangle + W_{el} - TS_m + G_0,$$

où :

- $H_m = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ est l'Hamiltonien de Heisenberg représentant les interactions,
- W_{el} est l'énergie élastique de déformation,
- S_m est l'entropie magnétique,
- G_0 est l'énergie libre du système non magnétique.

On considère l'effet d'une contrainte compressive τ , dirigée selon l'axe [111]. On appelle $\frac{\delta a}{a}$ la modification relative de l'arête de la maille élémentaire cubique à faces centrées et $\delta\alpha$ la variation de l'angle droit séparant deux directions de type [100].

Modification des distances et énergie élastique

De la formule générale, donnant l'énergie élastique :

$$W_{el} = \frac{V_m}{2} \sum_{\alpha=1}^6 \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} e_{\alpha} e_{\beta}$$

où les coefficients $C_{\alpha\beta}$ sont les constantes élastiques, e_{α} les composantes de la déformation et V_m le volume molaire, on déduit l'expression simplifiée pour une structure cubique :

$$W_{el} = V_m \left[\frac{1}{2} C_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2) + C_{12} (e_{yy}e_{zz} + e_{zz}e_{xx} + e_{xx}e_{yy}) \right].$$

La symétrie d'application de la contrainte τ , selon [111], implique les autres simplifications :

$$W_{el} = V_m \left[\frac{3}{2} (C_{11} + 2C_{12}) e_{xx}^2 + \frac{3}{2} C_{44} e_{yz}^2 \right].$$

Déterminons e_{xx} et e_{yz} en fonction de τ . Dirigée suivant [111], celle-ci se décompose sur le repère de base (xyz) en la combinaison linéaire :

$$\tau = X_x + Y_y + Z_z,$$

une contrainte X_y étant appliquée dans la direction x à une surface unitaire de plan, dont la normale est parallèle à la direction y.

La symétrie de révolution ternaire de la direction [111] conduit à l'égalité entre X_x , Y_y et Z_z ; d'où :

$$\tau = 3X_x.$$

Sachant que e_{xx} est $\delta a/a$ et que X_x vaut $(C_{11} + 2C_{12})e_{xx}$, τ s'exprime par :

$$\tau = 3(C_{11} + 2C_{12}) \frac{\delta a}{a}.$$

D'où :

$$\frac{\delta a}{a} = \frac{\tau}{3(C_{11} + 2C_{12})}.$$

On obtient de façon analogue $\delta\alpha$, à partir de $\tau = 3Y_y$ et de $Y_y = C_{44} e_{yz}$, sachant que e_{yz} est $\delta\alpha$:

$$\delta\alpha = \frac{\tau}{3C_{44}}.$$

Dans ces conditions, l'énergie élastique de déformation s'écrit :

$$W_{el} = \frac{3}{2} V_m \left[(C_{11} + 2C_{12}) (\delta a/a)^2 + C_{44} (\delta\alpha)^2 \right],$$

$$\text{avec } \begin{cases} \delta a/a = \frac{\tau}{3(C_{11} + 2C_{12})} \\ \delta\alpha = \tau/3C_{44}. \end{cases}$$

Energie d'échange

Considérons les premiers voisins magnétiques d'un cation Mn^{2+} . Dans la maille cubique, un tel ion est entouré de douze premiers voisins, situés à une distance $a/\sqrt{2}$, où a est le paramètre de maille. Sous l'effet de la contrainte [111], six voisins s'éloignent de l'ion Mn^{2+} . Ce sont les ions appartenant au même plan (111) que lui et dont les moments sont couplés ferromagnétiquement au sien. Leur distance à l'ion Mn^{2+} devient :

$$r_{1,+} = \frac{a}{\sqrt{2}} \left(1 + e_{xx} - \frac{1}{2} e_{xy} \right).$$

Les six autres voisins se rapprochent. Ils sont couplés antiferromagnétiquement à l'ion Mn^{2+} considéré. Leur distance à celui-ci est :

$$r_{1,-} = \frac{a}{\sqrt{2}} \left(1 + e_{xx} + \frac{1}{2} e_{xy} \right).$$

L'interaction d'échange entre premiers voisins, qui était J_1^0 en l'absence de distorsion, devient :

$$- J_1^+ = J_1^0 - j_1 J_1^0 \frac{\delta\alpha}{2} + k \frac{\delta a}{a}$$

entre voisins à spins de même sens,

$$- J_1^- = J_1^0 + j_1 J_1^0 \frac{\delta\alpha}{2} + k \frac{\delta a}{a}$$

entre voisins à spins antiparallèles. $\delta\alpha$ est négatif et j_1 est un nombre sans dimension, donnant la variation linéaire de l'échange avec la distorsion.

La distance entre les six seconds voisins, situés initialement à la distance a , devient :

$$r_2 = a(1 + e_{xx}),$$

lorsqu'on contraint l'échantillon.

L'interaction d'échange est alors :

$$J_2 = J_2^0 + j_2 J_2^0 \frac{\delta a}{a}.$$

Ces interactions sont représentées par l'Hamiltonien de Heisenberg :

$$H_m = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j,$$

où la sommation est effectuée sur les paires de spins \vec{S} premiers et seconds voisins.

H_m s'écrit, pour une mole :

$$\langle H_m \rangle = 6NS^2\sigma^2 (J_1^+ - J_1^- + J_2),$$

où le paramètre d'ordre antiferromagnétique σ est donné par :

$$\sigma^2 = \frac{\langle S_{1z} \rangle^2}{S^2}, \text{ si } S \text{ est le spin à } 0 \text{ K.}$$

H_m s'exprime encore par :

$$\langle H_m \rangle = 6NS^2\sigma^2 \left[-j_1 J_1^0 \delta\alpha + J_2^0 + j_2 J_2^0 \frac{\delta a}{a} \right].$$

La recherche de la condition d'équilibre ^(41c,41d) conduit à :

$$\delta\alpha = \frac{2N}{V_m} \frac{j_1 J_1^0 S^2 \sigma^2}{C_{44}}$$

et

$$\frac{\delta a}{a} = - \frac{2N}{V_m} \frac{j_2 J_2^0 S^2 \sigma^2}{C_{11} + 2C_{12}}$$

Entropie magnétique

A partir de la fonction de partition :

$$Z = \sum_{m=-S}^S \exp \frac{g\mu_B m H}{kT} = \sum_{m=-S}^S \exp \frac{m}{S} x,$$

où $x = \frac{g\mu_B H S}{kT}$,

on construit l'énergie :

$$\begin{aligned} F_m &= -kT \text{Log } Z(x) \\ &= -kT \text{Log} \frac{\text{sh} \frac{2S+1}{2S} x}{\text{sh} \frac{x}{2S}} \\ &= -kT \text{Log sh} \frac{2S+1}{2S} x + kT \text{Log sh} \frac{x}{2S}, \end{aligned}$$

puis l'entropie magnétique :

$$\begin{aligned} S_m &= - \frac{\partial F_m}{\partial T} = k \text{Log } Z(x) + kT \frac{\partial \text{Log } Z(x)}{\partial T} \\ &= k \text{Log } Z(x) + kT \left(- \frac{\frac{2S+1}{2S} x \text{ ch} \frac{2S+1}{2S} x}{T \text{ sh} \frac{2S+1}{2S} x} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{T} \frac{x \text{ ch} \frac{x}{2S}}{\text{sh} \frac{x}{2S}} \right). \end{aligned}$$

D'où, pour une mole :

$$S_m = Nk \text{Log } Z(x) - x B_S(x),$$

avec :

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \text{coth} \frac{2S+1}{2S} x - \frac{1}{2S} \text{coth} \frac{x}{2S}.$$

Comme $\sigma = \frac{\langle S_z \rangle}{S} = B_S(x)$, ou $x = B_S^{-1}(\sigma)$, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \frac{dS_m}{dx} &= Nk \left[\frac{dZ(x)}{Z(x)} - B_S(x) - xB'_S(x) \right] \\ &= Nk \left[\frac{\sum_{m=-S}^S \frac{m}{S} \exp \frac{m}{S} x}{\sum_{m=-S}^S \exp \frac{m}{S} x} - B_S(x) - x B'_S(x) \right] \\ &= Nk \left[\sigma - B_S(x) - x B'_S(x) \right] \\ &= -Nk x B'_S(x). \end{aligned}$$

$$dS_m = -Nkx dB_S(x) = -Nk B_S^{-1}(\sigma) d\sigma.$$

D'où :

$$S_m = -Nk \int_0^\sigma B_S^{-1}(\sigma') d\sigma' + \text{constante.}$$

Pour σ nul, S_m vaut $Nk \text{ Log } (2S+1)$. On obtient :

$$S_m = Nk \left[\text{Log } (2S+1) - \int_0^\sigma B_S^{-1}(\sigma') d\sigma' \right].$$

On peut alors écrire l'énergie libre du système :

$$\begin{aligned} F &= \frac{3}{2} V_m C_{44} (\delta\alpha)^2 + 6NS^2\sigma^2 (J_2^0 + j_2 J_2^0 \frac{\delta a}{a} - j_1 J_1^0 \delta\alpha) \\ &\quad - NkT \left[\text{Log } (2S+1) - \int_0^\sigma B_S^{-1}(\sigma') d\sigma' \right] \end{aligned}$$

Développons cette expression en série des puissances de σ et minimisons-la par rapport à $\delta\alpha$ et σ . La distorsion $\delta\alpha$ s'écrit alors :

$$\delta\alpha = \frac{\tau}{3C_{44}} + \frac{2NS^2\sigma^2 j_1 J_1^0}{C_{44} V_m}.$$

Nous exprimons $B_S^{-1}(\sigma)$ à l'aide des puissances de σ . Pour obtenir F au sixième ordre en σ , il faut développer $B_S^{-1}(\sigma)$ au cinquième ordre. F ne doit pas contenir de termes impairs en σ , et $B_S^{-1}(\sigma)$ de termes pairs, ce qui est vérifié ; on a en effet :

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{2S+1}{2S} x - \frac{1}{2S} \coth \frac{x}{2S}$$

et

$$\coth u = \frac{1}{u} + \frac{u}{3} - \frac{u^3}{45} + \frac{2}{945} u^5.$$

D'où :

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \left[\frac{2S}{(2S+1)x} + \frac{2S+1}{3 \cdot 2S} x - \frac{(2S+1)^3}{(2S)^3 \cdot 45} x^3 + \frac{(2S+1)^5 \cdot 2}{(2S)^5 \cdot 945} x^5 \right] \\ - \frac{1}{2S} \left[\frac{2S}{x} + \frac{1}{3 \cdot 2S} x - \frac{1}{(2S)^3 \cdot 45} x^3 + \frac{2}{(2S)^5 \cdot 945} x^5 \right].$$

soit :

$$B_S(x) = \frac{1+S}{3S} x - \frac{(1+S)(1+2S+2S^2)}{90S^3} x^3 + \frac{(3+6S+4S^2)(1+3S+6S^2+4S^3)}{7560S^5} x^5.$$

On peut donc écrire :

$$B_S^{-1}(\sigma) = \sigma(B_S^{-1})'_{\sigma=0} + \frac{\sigma^3}{3!} (B_S^{-1})^{(3)}_{\sigma=0} + \frac{\sigma^5}{5!} (B_S^{-1})^{(5)}_{\sigma=0},$$

avec :

$$\left(\frac{d B_S^{-1}(\sigma)}{d\sigma} \right)_{\sigma=0} = \left(\frac{d B_S(x)}{dx} \right)_{x=0}^{-1},$$

$$\left(\frac{d^3 B_S^{-1}(\sigma)}{d\sigma^3} \right)_{\sigma=0} = \left(\frac{d^3 B_S(x)}{dx^3} \right)_{x=0} \left(\frac{d B_S(x)}{dx} \right)_{x=0}^{-4},$$

$$\left(\frac{d^5 B_S^{-1}(\sigma)}{d\sigma^5} \right)_{\sigma=0} = - \left(\frac{d^5 B_S(x)}{dx^5} \right)_{x=0} \left(\frac{d B_S(x)}{dx} \right)_{x=0}^{-6} + 10 \left(\frac{d^3 B_S(x)}{dx^3} \right)_{x=0}^2 \left(\frac{d B_S(x)}{dx} \right)_{x=0}^{-7}.$$

Or :

$$\left(\frac{d B_S(x)}{dx} \right)_{x=0} = \frac{1+S}{3S} = \delta^{-1},$$

$$\left(\frac{d^3 B_S(x)}{dx^3} \right)_{x=0} = - \frac{(1+S)(1+2S+2S^2)}{15S^3} = \beta,$$

$$\left(\frac{d^5 B_S(x)}{dx^5} \right)_{x=0} = \frac{(3+6S+4S^2)(1+3S+6S^2+4S^3)}{63S^5} = \gamma.$$

D'où :

$$B_S^{-1}(\sigma) = \sigma\delta + \frac{\sigma^3}{3!} \beta\delta^4 + \frac{\sigma^5}{5!} \left[-\gamma\delta^6 + 10\beta^2\delta^7 \right] \\ = A\sigma + B\sigma^3 + \sigma^5$$

si :

$$A = \delta$$

$$B = \frac{\beta\delta^4}{3!}$$

$$C = \frac{1}{5!} \left[-\gamma\delta^6 + 10\beta^2\delta^7 \right].$$

On en déduit le terme $\int_0^\sigma B_S^{-1}(\sigma') d\sigma'$, de l'énergie libre :

$$\int_0^\sigma B_S^{-1}(\sigma') d\sigma' = \int_0^\sigma (A\sigma' + B\sigma'^3 + C\sigma'^5) d\sigma'.$$

La partie de l'énergie libre, dépendant de σ , est alors :

$$F(\sigma) \approx \frac{3}{2} V_m C_{44} \left[\frac{2NS^2 \sigma^2 j_1 J_1^0}{C_{44} V_m} \right] + 6NS^2 \sigma^2 \left[J_2^0 - j_1 J_1^0 \left(\frac{\tau}{3C_{44}} + \frac{2NS^2 \sigma^2 j_1 J_1^0}{C_{44} V_m} \right) \right] + NKT \int_0^\sigma (A\sigma' + B\sigma'^3 + C\sigma'^5) d\sigma',$$

si l'on néglige $\frac{\delta a}{a}$ devant $\delta\alpha$, les ordres de grandeur respectifs de ces deux quantités étant de $1,25 \cdot 10^{-3}$ et $1,12 \cdot 10^{-2}$ rd (43).

La recherche du minimum de $F(\sigma)$ conduit à l'équation du quatrième ordre :

$$2,1 (T-T_2) + 0,97 (T-T_{3c}) \sigma^2 + 0,71 T \sigma^4 = 0.$$

Les paramètres T_2 et T_{3c} vérifient les relations :

$$\begin{cases} kT_2 = -35 J_2^0 + 11,7 j_1 J_1^0 \tau / C_{44} \\ kT_{3c} = 966 (j_1 J_1^0)^2 / (C_{44} V_m) \end{cases}$$

Ce sont ces températures qui fixent le caractère de la transition :

- quand T_2 est inférieure à T_{3c} , la transition a lieu à $T = T_1$:

$$T_1 = 0,56 T_2 - 0,13 T_{3c} + \left[0,15 (T_{3c})^2 - 0,15 T_{3c} T_2 + 0,32 (T_2)^2 \right]^{1/2}.$$

Elle est du premier ordre, avec une discontinuité du paramètre d'ordre :

$$\Delta\sigma = 1,01 (T_{3c} - T_1)^{1/2} T_2^{-1/2}.$$

- quand T_2 est supérieure à T_{3c} , la transition est continue et se produit à T_2 .

- enfin, lorsque T_2 égale T_{3c} , la transition est tricritique.

Des valeurs à faible contrainte où la transition est discontinue - $T_1 = 118$ K et $\Delta\sigma = 0,6$ - on déduit que T_2 vaut 117 K et T_{3c} 159 K. La transition est tricritique lorsque T_2 atteint T_{3c} sous l'effet

de la contrainte appliquée τ . Cette variation de T_2 avec τ est la même que celle de T_1 qui, mesurée à faible contrainte, vaut 3 K/kbar.

Le point tricritique est ainsi atteint pour une contrainte de 14 kbar alors que l'expérience le met en évidence sous 5 kbar. L'écart entre ces deux valeurs pourrait s'expliquer par la nature très approximative de la théorie.

Ce traitement permet donc de montrer que l'application d'une forte contrainte, de direction $[111]$, conduit à une transition continue.

L'étude de transitions de phases tricritiques a récemment fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques⁽⁵⁵⁾. Les transitions de phases métamagnétiques (induites par champ), dans FeCl_2 , FeBr_2 ⁽⁵⁶⁾ et dans DyAlG ⁽⁵⁷⁾ en particulier, constituent des exemples de points tricritiques magnétiques. Ces trois composés sont fortement anisotropes et leur comportement est en général discuté en termes d'un modèle d'Ising. La température tricritique T_{3c} sépare une région basse température, où la transition antiferromagnétique-paramagnétique induite par champ est discontinue, d'une région haute température où la transition est continue. Dans le cas d'un antiferromagnétique cubique de type Heisenberg, la transition évolue sous l'action du champ de contrainte. MnO constituerait alors l'analogue magnétique de NH_4Cl ou ND_4Cl ⁽⁵⁴⁾, qui présentent une transition structurale ordre-désordre discontinue à basse pression et continue à haute pression.

b - Le groupe de renormalisation

Une première tentative d'interprétation de nos résultats expérimentaux, par l'approche du groupe de renormalisation, est due à Mukamel et Krinsky⁽⁵⁸⁾. Ils construisent l'Hamiltonien de Landau-Ginzburg-Wilson du système. Appliquons en effet la théorie de Landau à l'oxyde de manganèse MnO , qui possède des moments magnétiques orthogonaux au vecteur de propagation \vec{k} . On associe donc à ce vecteur un paramètre d'ordre à deux composantes. Comme l'étoile de \vec{k} est formée de quatre branches, la transition a lieu selon une représentation d'ordre huit du groupe d'espace de la phase désordonnée, $G_0 = \text{Fm}3m$. On définit pour chaque vecteur \vec{k}_i , $i = 1, \dots, 4$, deux vecteurs unitaires, \vec{v}_i et $\vec{\mu}_i$, qui lui sont perpendiculaires :

$$\begin{aligned}\vec{v}_1 &= (1/\sqrt{2})(1, -1, 0) \\ \vec{v}_2 &= (1/\sqrt{2})(1, 1, 0) \\ \vec{v}_3 &= (1/\sqrt{2})(-1, 1, 0) \\ \vec{v}_4 &= (1/\sqrt{2})(-1, -1, 0)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_1 &= (1/\sqrt{6})(1, 1, -2) \\ \vec{\mu}_2 &= (1/\sqrt{6})(-1, 1, -2) \\ \vec{\mu}_3 &= (1/\sqrt{6})(-1, -1, -2) \\ \vec{\mu}_4 &= (1/\sqrt{6})(1, -1, -2)\end{aligned}$$

Les huit composantes du paramètre d'ordre sont alors :

$$\phi_i = \sum_{\alpha \in \{B\}_i} \vec{S}_\alpha \cdot \vec{v}_i - \sum_{\alpha \in \{W\}_i} \vec{S}_\alpha \cdot \vec{v}_i \quad i = 1, \dots, 4,$$

$$\bar{\phi}_i = \sum_{\alpha \in \{B\}_i} \vec{S}_\alpha \cdot \vec{\mu}_i - \sum_{\alpha \in \{W\}_i} \vec{S}_\alpha \cdot \vec{\mu}_i \quad i = 1, \dots, 4,$$

où $\sum_{\alpha \in \{B\}_i}$ et $\sum_{\alpha \in \{W\}_i}$ sont des sommations sur tous les sites α de chaque sous-réseau antiferromagnétique. Après obtention des invariants dans G_0 , on accède à l'Hamiltonien de Landau-Ginzburg-Wilson décrivant la transition :

$$H = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 \left[r(\phi_i^2 + \bar{\phi}_i^2) + (\nabla \phi_i)^2 + (\nabla \bar{\phi}_i)^2 \right] - \sum_{l=1}^6 u_l O_l(\phi_i, \bar{\phi}_i),$$

où les termes $O_l(\phi_i, \bar{\phi}_i)$ sont les six invariants d'ordre quatre obtenus. L'existence d'un point critique étant conditionnée par celle d'un point fixe stable et accessible, les auteurs procèdent alors à un développement de cet Hamiltonien en ϵ , selon la technique de Wilson. Pour MnO, tous les points fixes mis en évidence sont instables ; ce résultat est en accord avec la nature discontinue de la transition, pour un paramètre d'ordre de dimensionnalité $n = 8$. C'est ainsi que Brazovskii et Dzyaloshinskii expliquent que la transition ne peut être du second ordre dans MnO, si l'on tient compte des fluctuations critiques⁽⁵⁹⁾.

Appliquons maintenant un champ brisant la symétrie, tel qu'une contrainte uniaxiale. La symétrie de l'Hamiltonien de départ est abaissée ; la dimensionnalité du paramètre d'ordre est donc réduite à une valeur m inférieure à n . Ainsi, une contrainte uniaxiale, appliquée à un échantillon de MnO suivant la direction $[111]$, fait passer cette dimensionnalité de 8 à 2. Pour cette valeur un point fixe stable est accessible. Une question est alors posée : la transition du premier ordre est-elle détruite par n'importe quelle valeur du champ appliqué ? La réponse donnée expérimentalement pour MnO est négative puisque nous avons mis en évidence une contrainte seuil de 5 kbar : pour des valeurs de la contrainte suffisamment élevées, les fluctuations de $n - m = 6$

composantes du paramètre d'ordre sont supprimées ; leur effet sur le comportement critique peut alors être asymptotiquement négligé⁽⁶⁰⁾. La transition est décrite par un modèle à $m = 2$ composantes. Si le champ appliqué est suffisamment faible, cependant, les $n - m$ composantes ne peuvent être négligées, leur présence étant responsable de la transition du premier ordre. Selon Domany et al^(60b), l'oxyde de manganèse MnO admettrait donc probablement le diagramme de phase, dans le plan contrainte-température, représenté figure 15. Les auteurs considèrent également l'action d'un champ négatif pour lequel m est remplacé par $n - m$. De $n = 8$, la dimensionnalité du paramètre d'ordre est donc réduite à 6. On n'accéderait pas alors à un point tricritique en T^- . Ce cas pourrait être mis en évidence, expérimentalement, par une traction de l'échantillon suivant une direction $[111]$.

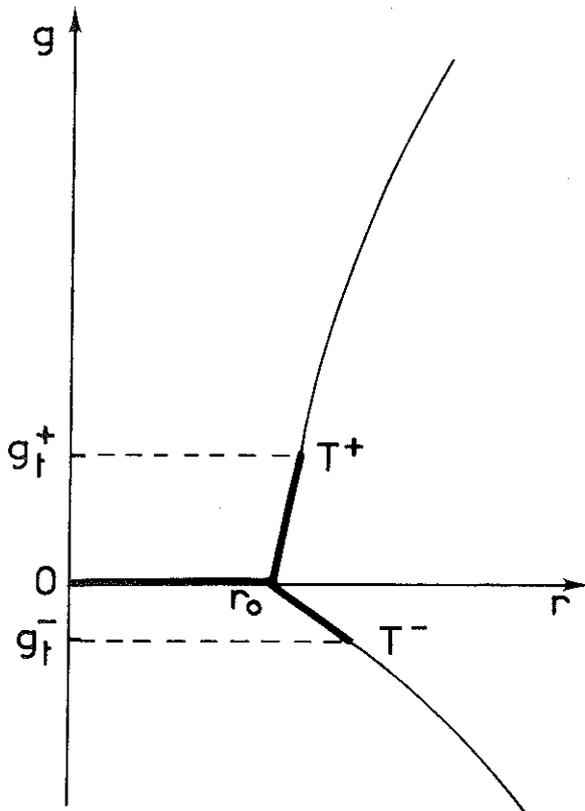


Figure 15 : Diagramme de phase, donné pour MnO par Domany et al, dans le plan champ appliqué g - température r . r_0 est un point triple à $g = 0$, T^+ et T^- sont des points tricritiques, en champs respectivement positif et négatif.

c - Conclusion

A la suite de nos études de diffraction des neutrons, l'oxyde de manganèse MnO a suscité un intérêt tout particulier auprès des spécialistes des théories du groupe de renormalisation. Nous avons montré qu'une forte contrainte, de direction [111], conduit à une transition du second ordre. Cette évolution a été interprétée par un effet de la dimensionnalité n du système de spins, réduite de 8 à 2. Mais il n'a pas été rendu compte de la valeur de la contrainte (5 kbar) à laquelle cette transition change de nature.

L'analyse basée sur le champ moléculaire est, bien sûr, assez approximative. Elle décrit cependant plus quantitativement l'existence d'une transition tricritique.

Nous mettons actuellement en place une nouvelle expérience dans laquelle seront effectuées des mesures de diffraction neutronique par un monocristal soumis à une pression hydrostatique. Cette méthode devrait permettre de trancher entre les deux interprétations données, en précisant éventuellement si la modification d'ordre de la transition est bien due à un effet de dimensionnalité (cf. figure 16).

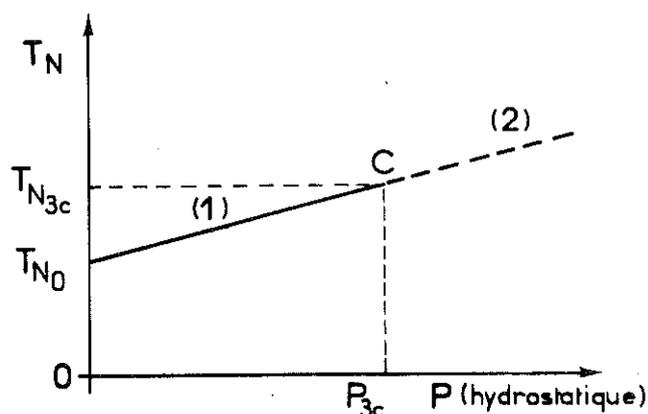


Figure 16 : Evolution de la transition de l'oxyde de manganèse MnO sous pression hydrostatique, si le système est purement magnéto-élastique. L'effet ne se justifie alors pas par un changement de la dimensionnalité du système de spins. La portion de courbe (1) correspond à une transition du premier ordre, la portion (2) à une transition du second ordre.

CHAPITRE V

L'OXYDE DE COBALT CoO

Bien que l'oxyde de cobalt CoO ait été l'objet d'études nombreuses et variées, la plupart de ses propriétés physiques restaient à préciser. Ainsi sa structure magnétique n'avait pu encore être définitivement déterminée. Nous avons estimé qu'il serait utile de reprendre l'étude structurale du composé, à l'aide de cette technique nouvelle qu'étaient les contraintes uniaxiales, et d'étendre cette analyse à sa transition ordre-désordre.

Avant de présenter les résultats de nos travaux, nous rappellerons quelques-unes des principales propriétés de l'oxyde de cobalt, en nous limitant à celles dont nous ferons usage par la suite.

I - HISTORIQUE

Avec une configuration $4T_{1g}$ dans leur état fondamental, les ions Co^{2+} présentent une distorsion magnétostrictive coopérative de type Jahn-Teller lorsqu'un ordre magnétique s'établit. C'est ainsi qu'en dessous de la température de Néel une distorsion conduisant à une symétrie quadratique est observée dans l'oxyde de cobalt CoO . Cette distorsion magnétostrictive est la seule qui ait été signalée pour CoO pendant longtemps^(61,41b). Mais on pensait qu'une distorsion plus faible, provenant de la magnétostriction d'échange, devait également exister. Celle-ci, superposée à la distorsion initiale, conduirait finalement à une symétrie monoclinique. Cette magnétostriction d'échange devrait rapprocher les plans (111) couplés ferromagnétiquement et espacer les plans (111) couplés antiferromagnétiquement. Une faible distorsion de ce type semble avoir été mise en évidence⁽⁶²⁾.

Des mesures de diffraction neutronique sur poudre, effectuées par Roth dès 1958^(26c), est déduit un moment par ion cobalt μ_{Co} de $3,8 \mu_B$, orienté parallèlement à la direction $[117]$; il forme donc un angle de $11^\circ 30'$ avec l'axe quaternaire $[001]$. Cette étude est reprise par Van Laar en 1965; il dispose d'un diffractomètre à plus haute résolution. Il obtient un moment μ_{Co} égal à $3,52 \mu_B$, à 77 K, et situé dans un plan (110) de sorte que l'angle avec l'axe \vec{c} soit de $27,4^\circ$ ⁽⁶³⁾. Si une structure à spins alternés a pu être proposée⁽⁶⁴⁾ et justifiée par des arguments de symétrie associés à l'échange antisymétrique entre proches voisins⁽⁶⁵⁾, elle est cependant en contradiction avec les conclusions des mesures d'anisotropie et avec les résultats des expériences de diffraction des rayons X⁽⁶⁶⁾. Toutefois Kahn et Erickson ont conclu récemment à un modèle non colinéaire, à partir des mesures du facteur de forme magnétique, effectuées sur monocristaux⁽⁶⁷⁾.

Alors que la contraction tétragonale de la maille élémentaire est importante ($\Delta c/c \sim 10^{-2}$), la distorsion, si elle existe, est très faible ($\Delta \alpha/\alpha \sim 10^{-4}$). Les études entreprises jusqu'à ce jour n'ont pas permis de choisir entre les diverses structures cristallines et magnétiques proposées. Ainsi plusieurs modèles ont dû être déduits des expériences de diffraction neutronique, ces modèles conduisant au même spectre magnétique pour un échantillon multidomaine. Nous nous sommes donc proposé de déterminer la structure magnétique de l'oxyde de cobalt CoO, en utilisant la diffraction des neutrons par un monocristal soumis à des contraintes uniaxiales. Celles-ci, par leur action sur la distribution des domaines dans l'échantillon, devraient en principe permettre de distinguer les diverses structures.

II - LA STRUCTURE MAGNETIQUE DE L'OXYDE DE COBALT CoO

1 - Les structures magnétiques possibles

Compte-tenu de sa déformation au moins tétragonale, l'oxyde de cobalt CoO ne peut s'ordonner selon un modèle à trois vecteurs \vec{k}_1 . L'expérience de diffraction des neutrons, réalisée par Van Laar⁽⁶³⁾, a montré que les composantes $\vec{m}_{\vec{k}_1}$ appartiennent à des plans miroirs (110) et font un angle de 27° environ avec l'axe de contraction tétragonale; la structure à deux vecteurs \vec{k}_1 doit donc être éliminée; nous avons en effet démontré qu'elle ne peut être retenue que si l'angle entre $\vec{m}_{\vec{k}_1}$ et \vec{c} est de $\pi/4$. En conséquence, nous ne considérerons que le modèle colinéaire et le modèle à quatre vecteurs \vec{k}_1 . Le premier est de symétrie

monoclinique $2/m$, le second tétragonal $\frac{4}{m}$ (cf. tableau 7). Dans le cas d'une structure colinéaire, une distorsion angulaire s'ajoute à la contraction tétragonale de la maille cubique élémentaire.

a - La structure colinéaire

Si la structure est colinéaire, le moment magnétique \vec{m}_n , porté par un ion n quelconque, s'identifie à la composante de Fourier \vec{m}_{k_1} . Son orientation vis-à-vis de \vec{k}_1 et des axes cristallins est décrite figure 17. Le vecteur de diffusion \vec{h} , associé à une réflexion magnétique (hkl), est donné, pour un domaine K_1 , par la somme du vecteur d'onde correspondant \vec{k}_1 et du vecteur \vec{H}_n du réseau réciproque qui définit le centre de zone de Brillouin :

$$\vec{h}(K_1) = \vec{H}_n + \vec{k}_1.$$

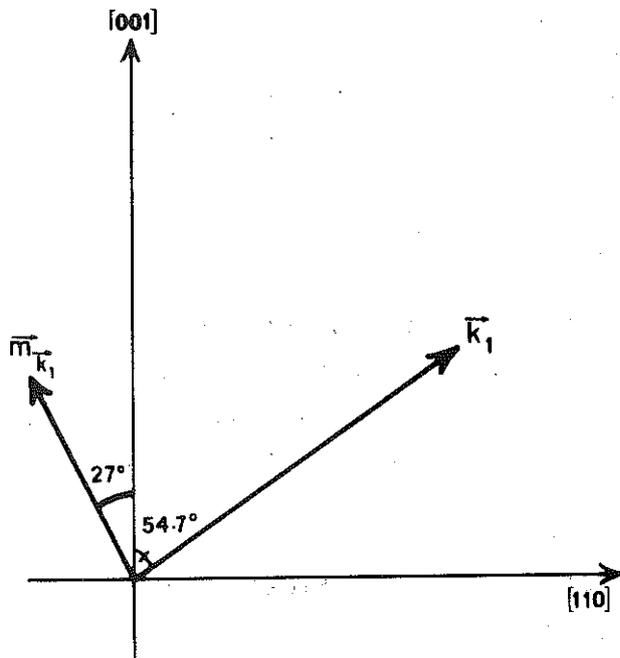


Figure 17 : CoO : orientation de la composante de Fourier \vec{m}_{k_1} par rapport au vecteur de propagation \vec{k}_1 et aux axes cristallographiques, dans le domaine K_1S_3 .

Un seul domaine K_1 contribue ainsi à la réflexion magnétique (hkl) considérée. Cependant, comme la composante de Fourier \vec{m}_{k_1} n'est pas parallèle au vecteur d'onde \vec{k}_1 , les trois domaines S_j contribuent à un pic magnétique. Chaque réflexion de Bragg est donc composée de trois pics élémentaires, correspondant aux trois déformations tétragonales. La difficulté réside alors comme nous le verrons au paragraphe 2), dans l'obtention d'un échantillon de mosaïque suffisamment fine, et l'utilisation d'un appareillage de résolution suffisamment élevée, pour dissocier par l'expérience ces trois contributions. Dans ces conditions, l'intensité de la composante associée au domaine K_1S_j est donnée par :

$$I_{K_i S_j}(\vec{h}) = (0,27)^2 f^2(\vec{m}_{K_i}^{\rightarrow})^2 x_{ij} \sin^2 \alpha_{ij}, \quad (1)$$

où f est le facteur de forme magnétique des ions Co^{2+} (24), x_{ij} le volume relatif du domaine $K_i S_j$ dans le cristal et α_{ij} l'angle entre la composante de Fourier $\vec{m}_{K_i}^{\rightarrow}$ (tableau 8) et le vecteur de diffusion \vec{h} .

Si les trois composantes de Bragg, associées aux trois domaines S_j , ne peuvent être séparées, l'intensité du pic est donnée par :

$$I_{K_i}(\vec{h}) = (0,27)^2 f^2(\vec{m}_{K_i}^{\rightarrow})^2 \sum_j x_{ij} \sin^2 \alpha_{ij}.$$

En conclusion, un domaine K_i et les trois domaines S contribuent à une réflexion magnétique, dans le cas colinéaire.

b - La structure à quatre vecteurs \vec{k}_i : le modèle de Van Laar

Les composantes de Fourier $\vec{m}_{K_i}^{\rightarrow}$ sont données tableau 8, à des termes de phase près. Le moment magnétique \vec{m}_n d'un ion Co^{2+} quelconque est :

$$\vec{m}_n = \sum_{i=1}^4 \vec{m}_{K_i}^{\rightarrow} \exp 2\pi i \vec{k}_i \cdot \vec{r}_n e^{i\varphi_i}.$$

Les quatre jeux de phases possibles pour les composantes de Fourier $\vec{m}_{K_i}^{\rightarrow}$ conduisent aux quatre structures magnétiques présentées tableau 9 et décrites figure 18. Ces structures sont en réalité identiques, comme le montre la figure 19, se déduisant l'une de l'autre par une translation du réseau cubique à faces centrées.

La contribution d'un domaine S_j à une réflexion magnétique, associée au vecteur d'onde \vec{k}_i , est donnée par :

$$I_{S_j, k_i} = (0,27)^2 f^2(\vec{m}_{K_i}^{\rightarrow})^2 x_j \sin^2 \alpha_{ij}. \quad (2)$$

Il ressort de la comparaison des relations (1) et (2) que la structure multiaxe conduit aux mêmes intensités de Bragg que la structure colinéaire si les domaines K sont équirépartis ($x_{ij} = \frac{x}{4}$) ; les composantes de Fourier $\vec{m}_{K_i}^{\rightarrow}$ et $\vec{m}'_{K_i}^{\rightarrow}$, respectivement associées aux modèles multiaxe et colinéaire, sont alors reliées par :

$$\vec{m}_{K_i}^{\rightarrow} = \vec{m}'_{K_i}^{\rightarrow} / 2.$$

Ces deux structures donnent ainsi le même diagramme de diffraction des neutrons.

Tableau 8 : Cosinus directeurs des composantes de Fourier $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ associées aux quatre vecteurs \vec{k}_i équivalents, dans chaque domaine S_j . Dans la structure colinéaire, chaque $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ définit un domaine $K_i S_j$. Dans la structure multiaxe, les quatre $\vec{m}_{\vec{k}_i}$ doivent être combinés pour chaque domaine S_j , de façon à donner la même valeur du moment sur chaque site. Dans CoO, $\alpha = \frac{\sin 27^\circ}{\sqrt{2}}$ et $\beta = \cos 27^\circ$.

| direction de l'axe tétragonal \vec{k}_i | $\vec{k}_1 = \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]$ | $\vec{k}_2 = \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]$ | $\vec{k}_3 = \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]$ | $\vec{k}_4 = \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]$ |
|--|--|--|--|--|
| $[100] : S_1$ | β $-\alpha$ $-\alpha$ | $-\beta$ $-\alpha$ $-\alpha$ | $-\beta$ α $-\alpha$ | β α $-\alpha$ |
| $[010] : S_2$ | $-\alpha$ β $-\alpha$ | α β $-\alpha$ | α $-\beta$ $-\alpha$ | $-\alpha$ $-\beta$ $-\alpha$ |
| $[001] : S_3$ | $-\alpha$ $-\alpha$ β | α $-\alpha$ β | α α β | $-\alpha$ α β |

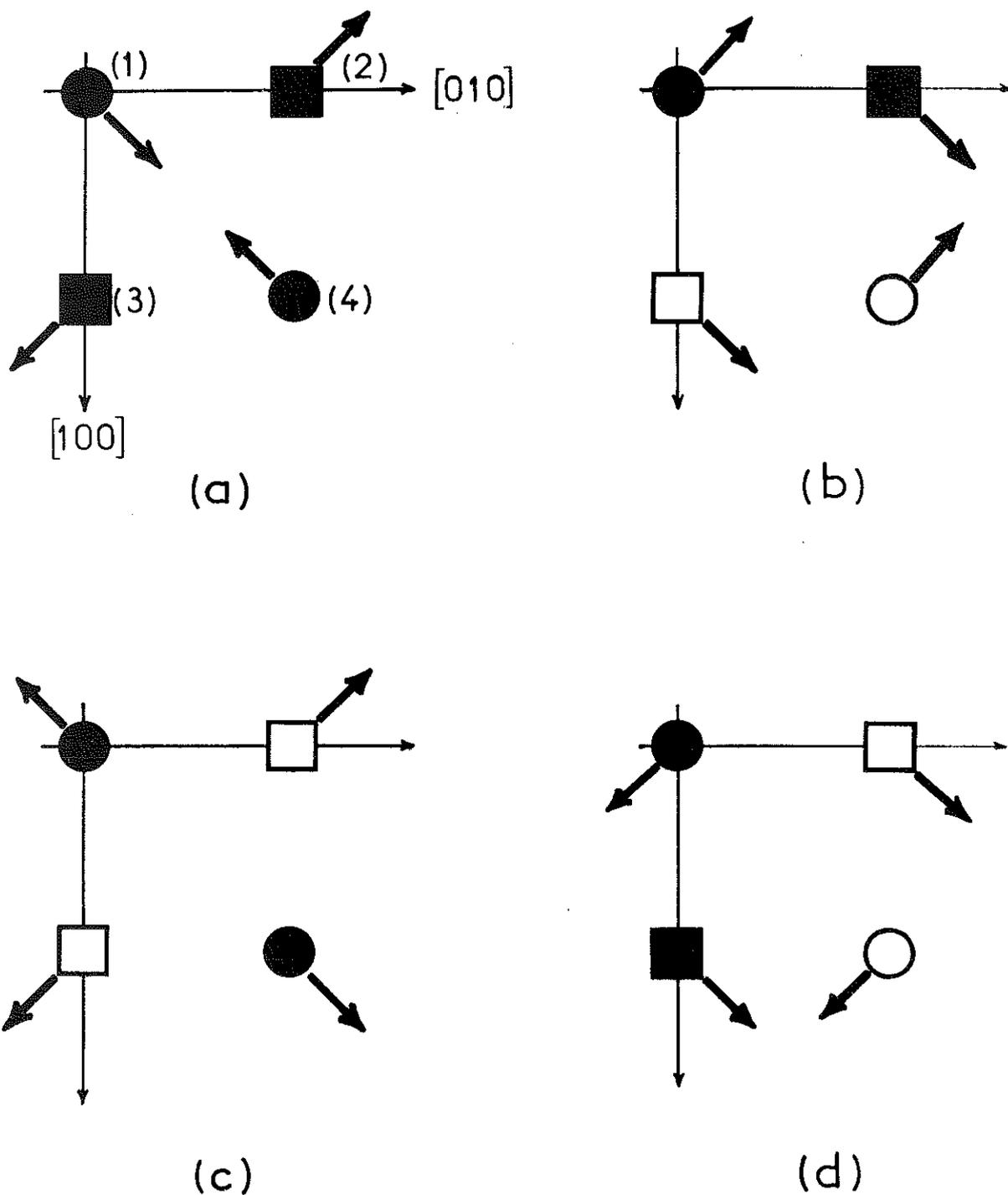


Figure 18 : CoO : structure à quatre vecteurs \vec{k}_1 , ou modèle de Van Laar. Projection des modèles (a), (b), (c) et (d) du tableau 4 sur le plan (001). Les ronds et carrés "pleins" représentent les moments de composante z positive pour les ions respectivement situés aux cotes $z = 0$, et $z = 1/2$. Les symboles "vides" ont même signification pour des moments de composante z négative.

Tableau 9 : La structure à quatre vecteurs \vec{k}_i ou modèle de Van Laar. Structures magnétiques correspondant aux différentes relations de phases entre les quatre composantes $\vec{m}_{\vec{k}_i}$, et donnant un moment magnétique de module constant.

| ion Co^{2+} combi- naison | (000) | $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ | $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ | $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ |
|--|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| (a) | $2 \vec{m}_{\vec{k}_3}$ | $2 \vec{m}_{\vec{k}_4}$ | $2 \vec{m}_{\vec{k}_2}$ | $2 \vec{m}_{\vec{k}_1}$ |
| (b) | $2 \vec{m}_{\vec{k}_4}$ | $2 \vec{m}_{\vec{k}_3}$ | $- 2 \vec{m}_{\vec{k}_1}$ | $- 2 \vec{m}_{\vec{k}_2}$ |
| (c) | $2 \vec{m}_{\vec{k}_1}$ | $- 2 \vec{m}_{\vec{k}_2}$ | $- 2 \vec{m}_{\vec{k}_4}$ | $2 \vec{m}_{\vec{k}_3}$ |
| (d) | $2 \vec{m}_{\vec{k}_2}$ | $- 2 \vec{m}_{\vec{k}_1}$ | $2 \vec{m}_{\vec{k}_3}$ | $- 2 \vec{m}_{\vec{k}_4}$ |

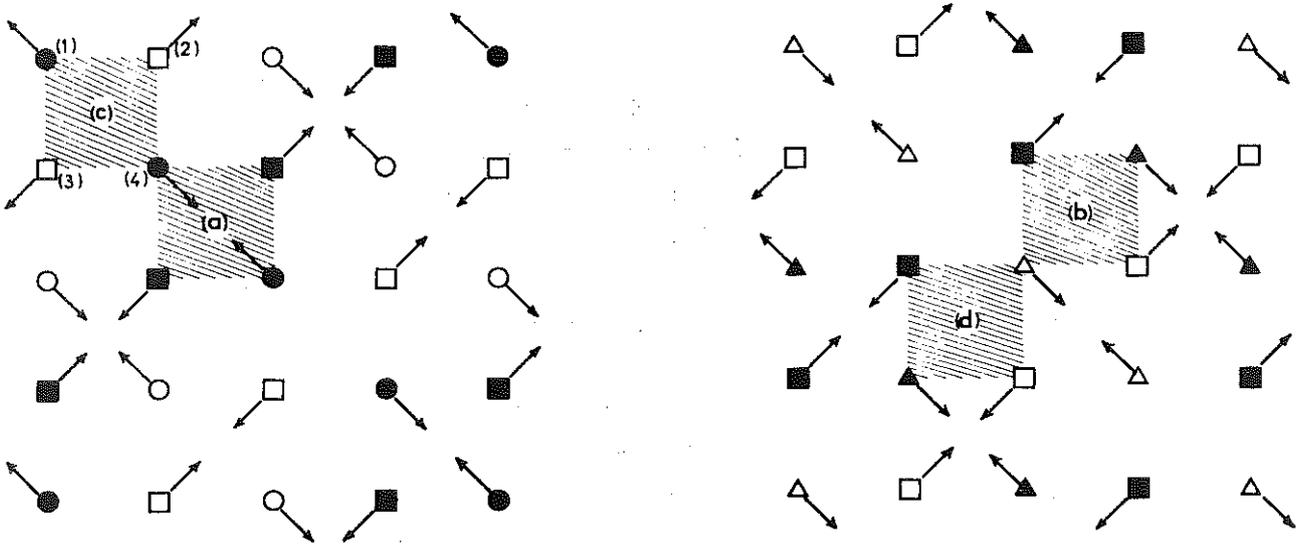


Figure 19 : CoO : relation entre les quatre modèles (a), (b), (c) et (d). Ils se déduisent les uns des autres par des translations du réseau cubique à faces centrées. Les ronds représentent les ions à la cote $z = 0$, les carrés ceux à la cote $z = \frac{1}{2}$ et les triangles ceux à la cote $z = 1$.

2 - L'expérience de diffraction des neutrons

a - Les conditions expérimentales

Les mesures ont été réalisées auprès du réacteur Siloé du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, à l'aide du spectromètre à double axe DN3, qui possède un compteur à bras levant. La longueur d'onde des neutrons utilisés était de 1,115 Å.

La contrainte est appliquée à l'échantillon par l'appareillage 3 du tableau 1. L'ensemble tige de contrainte-cristal est introduit dans un cryostat permettant d'obtenir des températures variables, entre 4,2 K et 300 K. Deux échantillons parallélépipédiques, de $3 \times 2 \times 1,5 \text{ mm}^3$, ont été étudiés. Ils ont été fabriqués par méthode de Verneuil. Le cristal I se caractérise par une mosaïque d'environ 40'. La contrainte lui est appliquée suivant une direction proche d'un axe ternaire. Le cristal II a subi un recuit de 48 heures à 1700°C, sous atmosphère réductrice d'argon ; sa mosaïque a ainsi été abaissée à 20'. La contrainte lui est appliquée suivant une direction intermédiaire entre celles d'un axe ternaire et d'un axe quaternaire. Chaque échantillon est soumis à trois contraintes différentes, comprises entre 0 et 700 bar.

b - Les résultats

- Le cristal I

Cet échantillon est taillé comme indiqué figure 20 : les normales aux faces 1) et 2), désignées respectivement par \vec{n}_1 et \vec{n}_2 , font un angle de 27° avec $[\bar{1}\bar{1}0]$ pour la première, et avec $[001]$ pour la seconde. La contrainte est appliquée suivant \vec{n}_1 , c'est-à-dire près de l'axe ternaire $[\bar{1}\bar{1}1]$ (8°), parallèle à \vec{k}_3 . L'importante mosaïque de ce cristal ne permet pas de séparer les trois domaines S.

Les intensités magnétiques ont été mesurées pour les trois contraintes $\tau_1 = 50 \text{ bar}$, $\tau_2 = 300 \text{ bar}$ et $\tau_3 = 640 \text{ bar}$. Elles sont données tableau 10. On constate une variation notable de ces intensités avec la contrainte ; elle prouve l'existence de domaines K, sensibles à l'action de la contrainte. La structure magnétique de CoO est donc colinéaire. L'évolution des intensités des quatre réflexions de type $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ (figure 21) fournit directement la distribution en domaines K (tableau 11) ; les vecteurs de diffusion associés font le même angle avec les composantes de Fourier \vec{m}_{K_1} . Ces résultats montrent qu'une contrainte appliquée près du vecteur \vec{k}_3 favorise le domaine K_3 correspondant, alors que les volumes des domaines K_1 , K_2 et K_4 diminuent.

Tableau 10 : CoO - cristal I : intensités magnétiques observées aux trois différentes contraintes τ_1 , τ_2 et τ_3 (en unités arbitraires).

| h | k | l | domaine K ₁ no | I ₀ (τ_1) | I ₀ (τ_2) | I ₀ (τ_3) |
|------|------|------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1 | 935 | 873 | 486 |
| 0,5 | -0,5 | -0,5 | 2 | 924 | 671 | 531 |
| 0,5 | 0,5 | -0,5 | 3 | 1031 | 1493 | 2012 |
| 0,5 | -0,5 | 0,5 | 4 | 811 | 619 | 450 |
| 1,5 | -0,5 | -0,5 | 1 | 394 | - | 157 |
| 1,5 | 0,5 | 0,5 | 2 | 370 | - | 120 |
| 1,5 | -0,5 | 0,5 | 3 | 396 | - | 491 |
| 1,5 | 0,5 | -0,5 | 4 | 395 | - | 152 |
| 0,5 | -1,5 | 0,5 | 1 | 301 | 204 | 217 |
| -0,5 | -1,5 | 0,5 | 2 | 315 | 190 | 157 |
| 0,5 | -1,5 | -0,5 | 3 | 287 | 377 | 848 |
| -0,5 | -1,5 | -0,5 | 4 | 306 | 192 | 260 |
| -0,5 | -0,5 | 1,5 | 1 | 378 | 393 | 343 |
| 0,5 | -0,5 | 1,5 | 2 | 344 | 372 | 211 |
| 0,5 | 0,5 | 1,5 | 3 | 409 | 964 | 1302 |
| 0,5 | -0,5 | -1,5 | 4 | 396 | 332 | 314 |

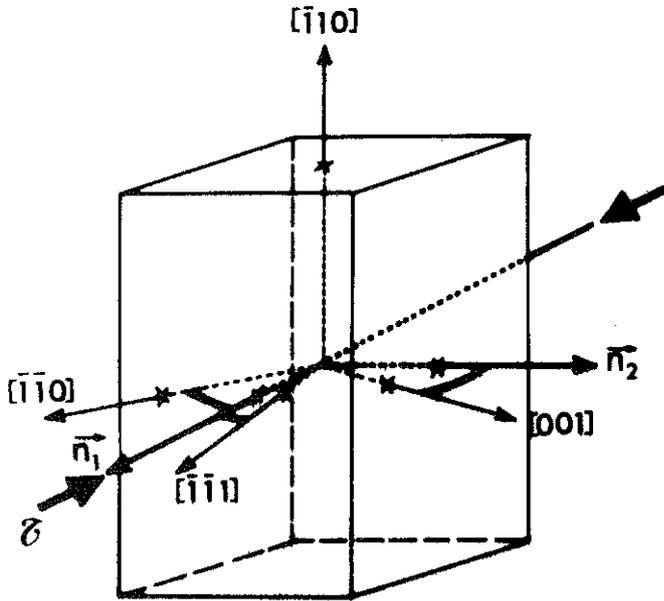


Figure 20 : CoO - cristal I : orientation de la contrainte appliquée par rapport aux axes cristallographiques et aux vecteurs d'onde.

Tableau 11 : CoO - cristal I : pourcentages $x_i = \sum_{j=1}^3 x_{ij}$ des domaines K_i , déduits des réflexions $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$.

| Domaine K_i no | $x_i (\tau_1)$ | $x_i (\tau_2)$ | $x_i (\tau_3)$ |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 25 | 24 | 14 |
| 2 | 25 | 18 | 15 |
| 3 | 28 | 41 | 58 |
| 4 | 22 | 17 | 13 |

I_0 (unité arbitraire)

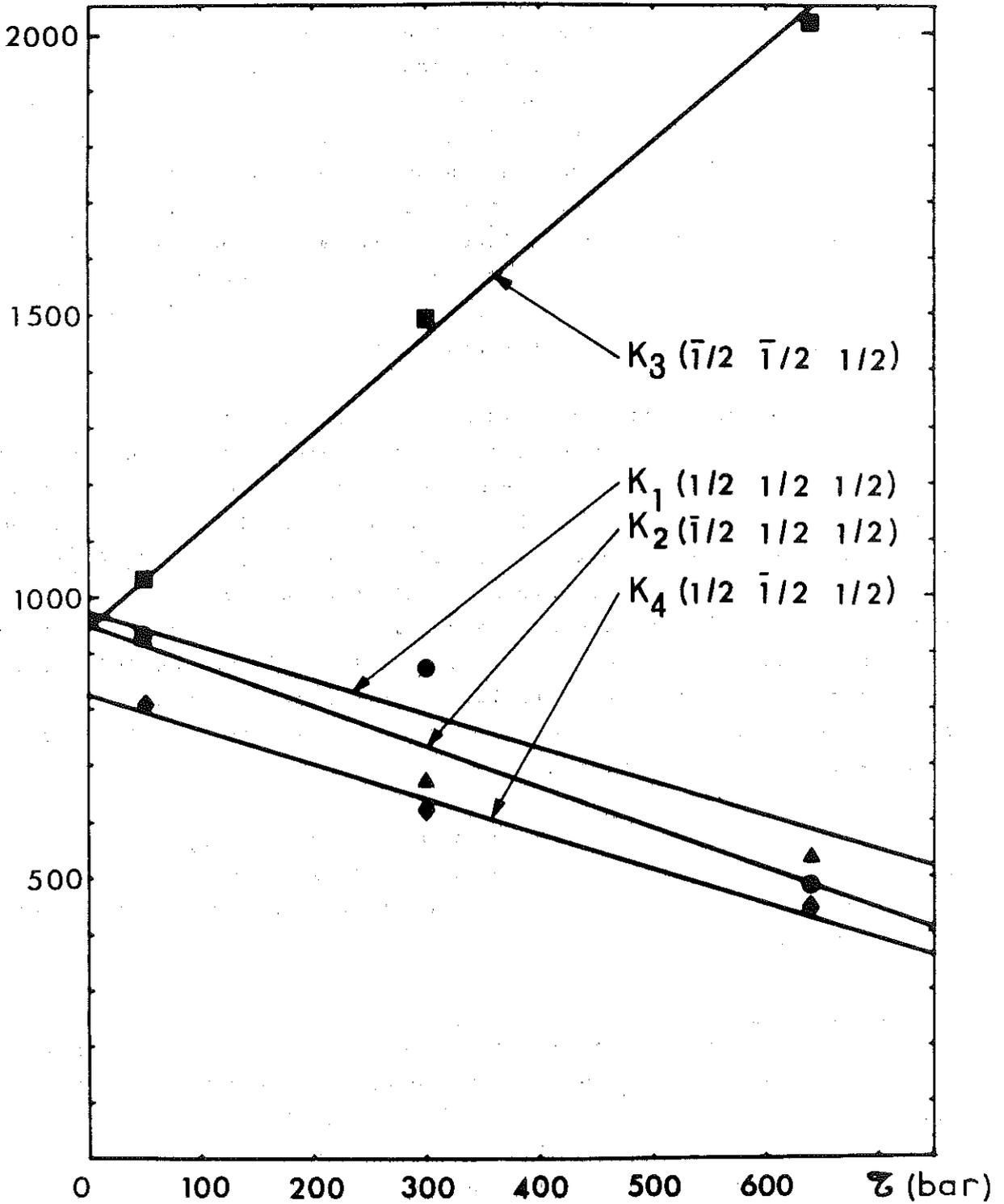


Figure 21 : CoO - cristal I : évolution des intensités des réflexions $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ avec la contrainte appliquée. Ces intensités sont proportionnelles aux pourcentages de domaines K.

K_3 occupe 58 % du volume du cristal pour la contrainte la plus élevée ; K_1 , K_2 et K_4 sont pratiquement équirépartis, résultat en accord avec l'égalité des trois angles entre vecteurs \vec{k}_i et direction de la contrainte τ . En conséquence, si l'on désire produire un monodomaine K_1 , il faut appliquer une contrainte suivant la direction du vecteur \vec{k}_1 correspondant. Une telle contrainte réduit la distance entre plans (h h h) perpendiculaires à \vec{k}_1 . On en déduit qu'une distorsion monoclinique spontanée doit exister en dessous de la température de transition, conformément à l'analyse de la symétrie magnétique du tableau 7. Pour le domaine K_1S_3 par exemple, cette distorsion équivaut à une augmentation de l'angle entre l'axe de contraction [001] et la direction [110] (figure 17) ; l'axe binaire monoclinique est alors suivant $[1\bar{1}0]$.

Nous avons déterminé la distribution en domaine K_iS_j , à partir des intensités magnétiques données tableau 10, par un affinement par moindres carrés. Les résultats obtenus pour chaque contrainte sont présentés tableau 12. On note le bon accord entre la distribution en domaines K ainsi calculée et celle déduite de la famille $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ (tableau 11). Le volume du domaine S_3 diminue lorsque la contrainte croît ; ce comportement s'explique par la direction de la contrainte, légèrement plus proche de [100] et de [010] ($\sim 57^\circ$) que de [001] ($\sim 63^\circ$). Les intensités mesurées et calculées sont reportées tableau 13. Les intensités mesurées ont été préalablement normalisées, à l'aide des valeurs des intensités nucléaires.

A 4,2 K, un moment magnétique de $3,8 \pm 0,1 \mu_B$ par ion cobalt peut être obtenu, en bon accord avec les résultats de Roth et de Van Laar. Notons que nous n'avons pas effectué de corrections d'extinction et d'absorption.

- Le cristal II

Le deuxième cristal a été étudié sous les trois contraintes $\tau_1 = 50$ bar, $\tau_2 = 270$ bar et $\tau_3 = 680$ bar. La contrainte lui était appliquée suivant une direction à 15° de l'axe [100] et s'écartant d'environ 3° du plan (001) (figure 22). La direction de la contrainte est donc plus proche de \vec{k}_2 ($\sim 41^\circ$) et de \vec{k}_4 ($\sim 44^\circ$) que de \vec{k}_1 ($\sim 66^\circ$) et de \vec{k}_3 ($\sim 59^\circ$).

Tableau 12: CoO - cristal I : pourcentages x_{ij} de domaines magnétiques, obtenus par un calcul de moindres carrés.

| contrainte appliquée | domaine | K_1 | K_2 | K_3 | K_4 | $\sum_{i=1}^4 x_{ij}$ |
|----------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|
| τ_1 | S_1 | 7 | 7 | 7 | 6 | 27 |
| | S_2 | 12 | 10 | 13 | 11 | 46 |
| | S_3 | 7 | 7 | 6 | 6 | 26 |
| | $\sum_{j=1}^3 x_{ij}$ | 26 | 24 | 26 | 23 | |
| τ_2 | S_1 | 9 | 11 | 20 | 5 | 45 |
| | S_2 | 12 | 7 | 16 | 9 | 44 |
| | S_3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 10 |
| | $\sum_{j=1}^3 x_{ij}$ | 22 | 21 | 39 | 17 | |
| τ_3 | S_1 | 9 | 7 | 39 | 9 | 64 |
| | S_2 | 6 | 5 | 21 | 4 | 35 |
| | S_3 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| | $\sum_{j=1}^3 x_{ij}$ | 15 | 13 | 60 | 13 | |

Tableau 13 : CoO - cristal I : comparaison des intensités magnétiques observées (I_o) et calculées (I_c), en barn/ Co^{2+} , aux trois contraintes τ_1 , τ_2 et τ_3 .

| h | k | l | τ_1 | | τ_2 | | τ_3 | |
|---|------|------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| | | | I_c | I_o | I_c | I_o | I_c | I_o |
| 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,213 | 0,196 | 0,191 | 0,183 | 0,124 | 0,102 |
| 0,5 | -0,5 | -0,5 | 0,209 | 0,194 | 0,177 | 0,141 | 0,111 | 0,111 |
| 0,5 | 0,5 | -0,5 | 0,229 | 0,216 | 0,332 | 0,313 | 0,510 | 0,422 |
| 0,5 | -0,5 | 0,5 | 0,194 | 0,170 | 0,146 | 0,130 | 0,109 | 0,094 |
| 1,5 | -0,5 | -0,5 | 0,076 | 0,083 | - | - | 0,025 | 0,033 |
| 1,5 | 0,5 | 0,5 | 0,073 | 0,078 | - | - | 0,026 | 0,025 |
| 1,5 | -0,5 | 0,5 | 0,081 | 0,083 | - | - | 0,088 | 0,103 |
| 1,5 | 0,5 | -0,5 | 0,069 | 0,083 | - | - | 0,017 | 0,032 |
| 0,5 | -1,5 | 0,5 | 0,056 | 0,063 | 0,044 | 0,043 | 0,037 | 0,045 |
| -0,5 | -1,5 | 0,5 | 0,061 | 0,066 | 0,057 | 0,040 | 0,034 | 0,033 |
| 0,5 | -1,5 | -0,5 | 0,057 | 0,060 | 0,095 | 0,079 | 0,163 | 0,178 |
| -0,5 | -1,5 | -0,5 | 0,049 | 0,064 | 0,033 | 0,040 | 0,039 | 0,054 |
| -0,5 | -0,5 | 1,5 | 0,077 | 0,079 | 0,089 | 0,082 | 0,081 | 0,072 |
| 0,5 | -0,5 | 1,5 | 0,072 | 0,072 | 0,076 | 0,078 | 0,049 | 0,044 |
| 0,5 | 0,5 | 1,5 | 0,087 | 0,086 | 0,150 | 0,202 | 0,251 | 0,273 |
| 0,5 | -0,5 | -1,5 | 0,073 | 0,083 | 0,059 | 0,070 | 0,052 | 0,066 |
| $R = \frac{\sum I_o - I_c }{\sum I_c}$ | | | 8,3 % | | 13,7 % | | 14,5 % | |

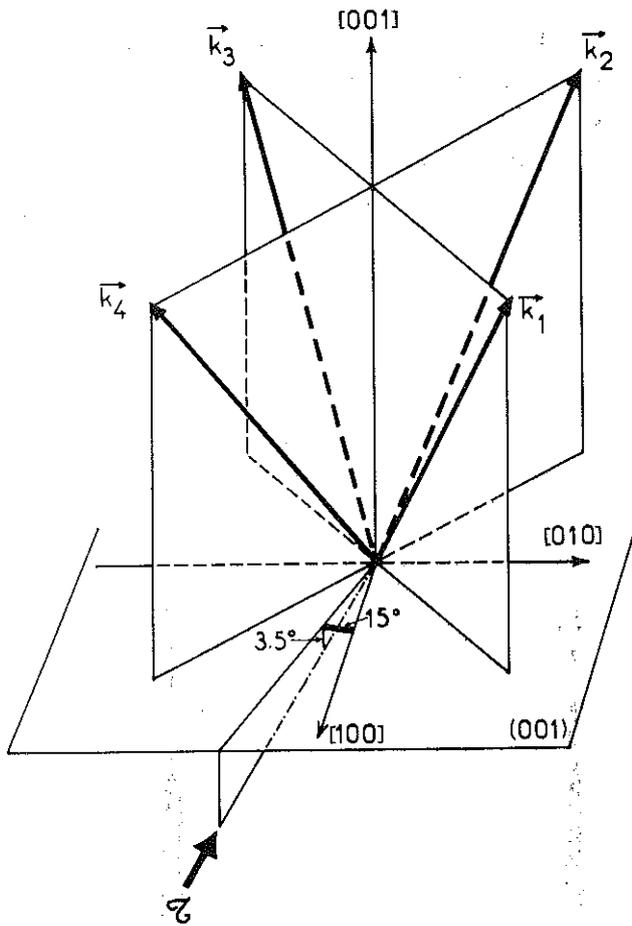


Figure 22 : CoO - cristal II : orientation de la contrainte appliquée par rapport aux axes cristallographiques et aux vecteurs d'onde.

Comme le montre la figure 23, une faible contrainte, $\tau_1 = 50$ bar, proche de la direction $[100]$, suffit à produire un échantillon quasi-monodomaine S. La variation des intensités des quatre réflexions magnétiques de type $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, représentée sur la figure 24, indique une augmentation de volume des domaines K_2 et K_4 au détriment de K_1 et K_3 . Afin de préciser la distribution des domaines, un calcul par moindres carrés a été mené à bien ; nous avons utilisé les pourcentages de domaines S déduits de l'examen de la réflexion nucléaire (220). Les intensités observées et calculées sont reportées dans le tableau 14 et la distribution de domaines dans le tableau 15. Pour $\tau_1 = 50$ bar, les domaines K sont équirépartis ; pour $\tau_3 = 680$ bar, K_2 et K_4 sont prépondérants avec, respectivement, 33 % et 32 % du volume du cristal alors que K_1 et K_3 n'en occupent que 18 % et 17 %.

Pour l'échantillon monodomaine S_1 , c'est-à-dire soumis à la plus forte contrainte, la faiblesse de l'intensité de la réflexion $(\frac{3}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ permet de confirmer la direction des moments donnée par Van Laar. Ainsi, le moment magnétique des ions Co^{2+} , appartenant par exemple au domaine K_2S_1 , est très proche de la direction $[311]$; il fait un angle de 27° environ avec l'axe $[100]$.

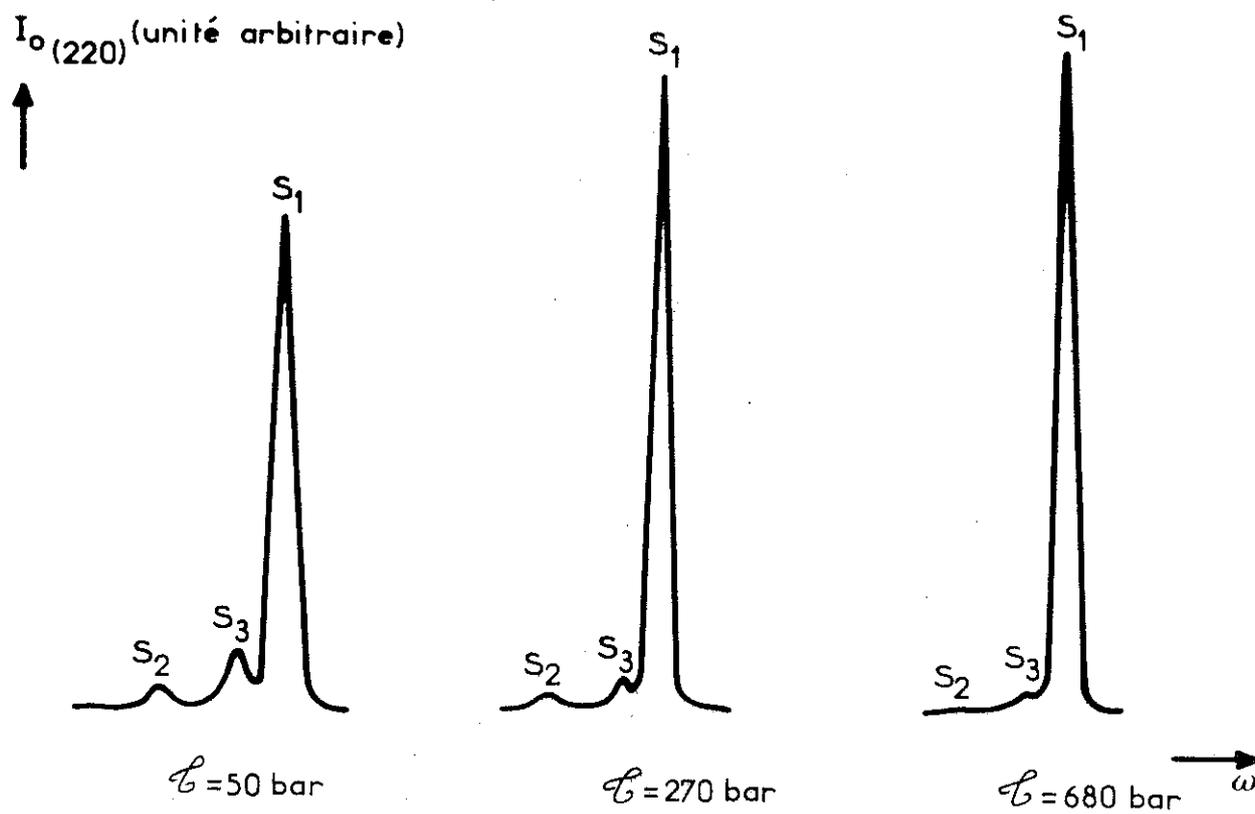


Figure 23 : CoO - cristal II : évolution du pic nucléaire (220) avec la contrainte.

I_0 (unité arbitraire)

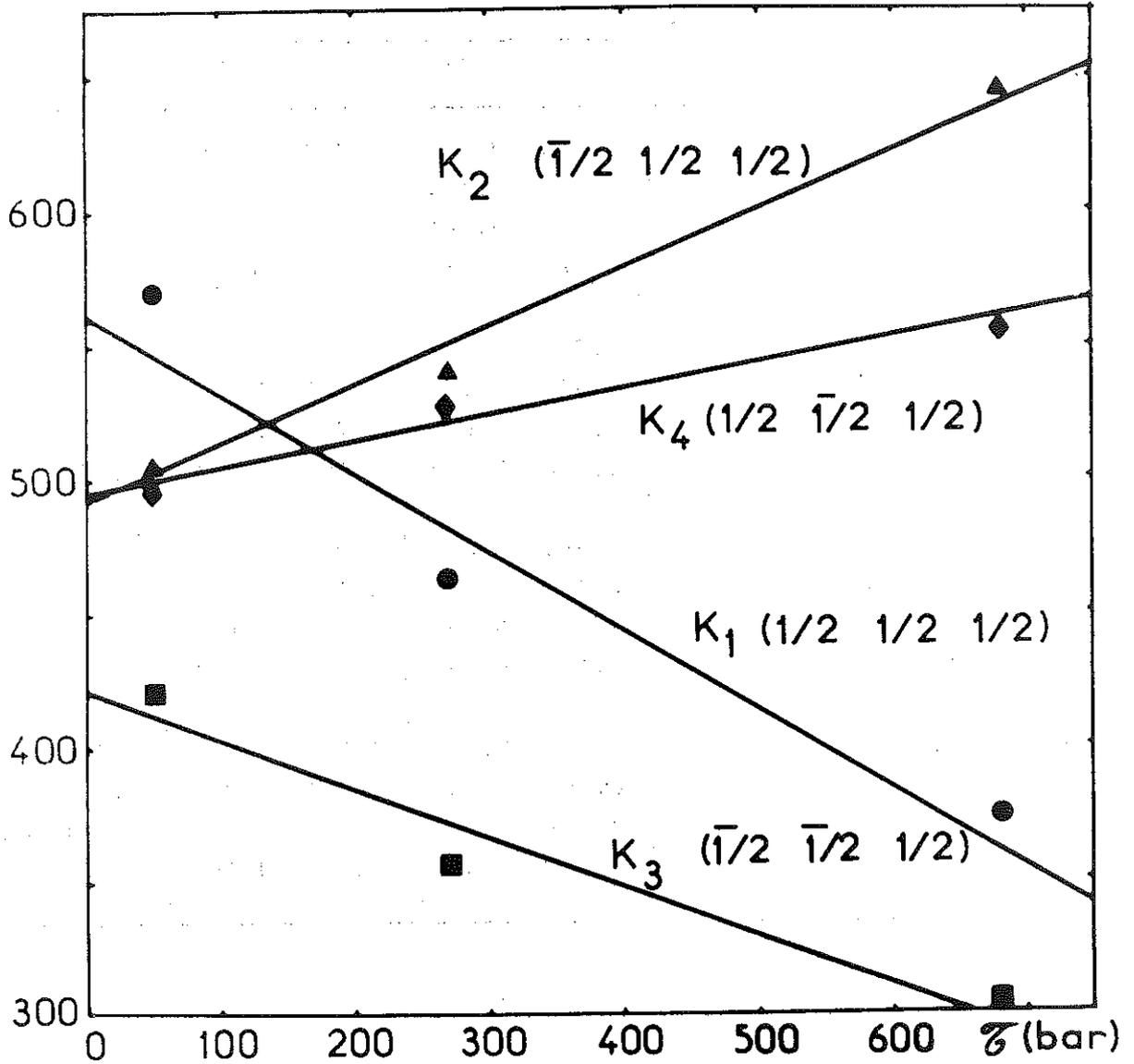


Figure 24 : CoO - cristal II : évolution des intensités des quatre réflexions ($\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$) avec la contrainte. Ces intensités sont proportionnelles aux pourcentages de domaines K.

Tableau 14 : CoO - cristal II : intensités magnétiques observées (I_o) et calculées (I_c), en barn/Co²⁺, aux trois contraintes.

| h | k | l | domaine K _i no | τ_1 | | τ_2 | | τ_3 | |
|---|------|-----|------------------------------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
| | | | | I_c | I_o | I_c | I_o | I_c | I_o |
| 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1 | 0,189 | 0,191 | 0,161 | 0,160 | 0,130 | 0,129 |
| -0,5 | 0,5 | 0,5 | 2 | 0,180 | 0,169 | 0,205 | 0,187 | 0,243 | 0,223 |
| -0,5 | -0,5 | 0,5 | 3 | 0,177 | 0,141 | 0,152 | 0,123 | 0,128 | 0,105 |
| 0,5 | -0,5 | 0,5 | 4 | 0,191 | 0,166 | 0,213 | 0,182 | 0,232 | 0,191 |
| -1,5 | 0,5 | 0,5 | 1 | 0,011 | 0,020 | 0,003 | 0,009 | 0,002 | 0,007 |
| 1,5 | 0,5 | 0,5 | 2 | 0,011 | 0,021 | 0,005 | 0,010 | 0,004 | 0,006 |
| 1,5 | -0,5 | 0,5 | 3 | 0,016 | 0,018 | 0,007 | 0,009 | 0,005 | 0,006 |
| -1,5 | -0,5 | 0,5 | 4 | 0,016 | 0,016 | 0,007 | 0,008 | 0,007 | 0,006 |
| 0,5 | -1,5 | 0,5 | 1 | 0,089 | 0,083 | 0,077 | 0,070 | 0,063 | 0,057 |
| -0,5 | -1,5 | 0,5 | 2 | 0,085 | 0,082 | 0,099 | 0,100 | 0,119 | 0,114 |
| -0,5 | 1,5 | 0,5 | 3 | 0,083 | 0,107 | 0,073 | 0,098 | 0,062 | 0,088 |
| 0,5 | 1,5 | 0,5 | 4 | 0,090 | 0,108 | 0,103 | 0,121 | 0,113 | 0,148 |
| -1,5 | -1,5 | 0,5 | 1 | 0,061 | 0,055 | 0,053 | 0,049 | 0,042 | 0,044 |
| 1,5 | -1,5 | 0,5 | 2 | 0,058 | 0,066 | 0,067 | 0,076 | 0,079 | 0,081 |
| 1,5 | 1,5 | 0,5 | 3 | 0,056 | 0,075 | 0,049 | 0,065 | 0,041 | 0,053 |
| -1,5 | 1,5 | 0,5 | 4 | 0,060 | 0,052 | 0,069 | 0,069 | 0,075 | 0,083 |
| $R = \frac{\sum I_o - I_c }{\sum I_c}$ | | | | 14 % | | 14 % | | 14 % | |

Tableau 15 : CoO - cristal II : pourcentages x_{ij} de domaines obtenus par un calcul de moindres carrés.

| contrainte appliquée | domaine | K_1 | K_2 | K_3 | K_4 | $\sum_{i=1}^4 x_{ij}$ |
|----------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|
| τ_1 | S_1 | 23 | 21 | 20 | 22 | 86 |
| | S_2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 4 |
| | S_3 | 2 | 2 | 3 | 3 | 10 |
| | $\sum_{j=1}^3 x_{ij}$ | 26 | 24 | 24 | 26 | |
| τ_2 | S_1 | 21 | 26 | 19 | 27 | 93 |
| | S_2 | 0 | 2 | 0 | 1 | 3 |
| | S_3 | 0 | 1 | 1 | 2 | 4 |
| | $\sum_{j=1}^3 x_{ij}$ | 21 | 29 | 20 | 30 | |
| τ_3 | S_1 | 18 | 32 | 16 | 30 | 96 |
| | S_2 | - | - | - | - | ϵ |
| | S_3 | 0 | 1 | 1 | 2 | 4 |
| | $\sum_{j=1}^3 x_{ij}$ | 18 | 33 | 17 | 32 | |

c - Conclusion

Les mesures de diffraction des neutrons par deux monocristaux d'oxyde de cobalt CoO , soumis à plusieurs contraintes uniaxiales, ont permis de conclure que la structure magnétique du composé est colinéaire. Ce résultat repose sur l'hypothèse d'une contrainte appliquée suffisamment faible pour ne pas modifier les structures magnétiques. La direction des moments donnée par Van Laar, dans un plan miroir (110) et à environ 27° d'un axe $[001]$, a été confirmée. De cubique à faces centrées en phase paramagnétique, cette substance devient donc monoclinique $2/m$ en phase antiferromagnétique, par accroissement de l'angle entre les directions $[001]$ et $[110]$, lorsque les plans (111) se rapprochent.

Les oxydes MnO , NiO et CoO admettent donc la même structure magnétique, de symétrie monoclinique. Dans MnO et NiO cependant, les moments appartiennent aux plans (111) , perpendiculaires au vecteur \vec{k} , alors qu'ils s'écartent de 8° de ces plans dans CoO . Pour rendre compte de cet angle, l'hamiltonien doit comporter un important terme de quatrième ordre, couplant deux représentations irréductibles du groupe $G_{\vec{k}}$. Le paramètre d'ordre admet ainsi douze composantes pour CoO , et huit pour MnO et NiO .

Une contrainte de direction $[001]$, de quelques centaines de bar, suffit à produire un échantillon de CoO monodomaine S. En revanche, pour augmenter le volume de cristal occupé par l'un des domaines K, il faut appliquer une contrainte suivant la direction du vecteur \vec{k} correspondant. Pour une contrainte de 600 bar, le taux d'occupation en volume d'un tel domaine n'est que de 58 %. On peut donc estimer qu'une contrainte de 1,5 kbar serait nécessaire pour produire un monodomaine K.

III - LA TRANSITION ORDRE-DESORDRE DANS CoO

1 - Les résultats expérimentaux

Nous avons suivi l'évolution thermique des dilatations $\Delta l/l$ d'un monocristal d'oxyde de cobalt, dans les directions cristallographiques $[001]$ et $[111]$. Ces relevés ont été effectués à l'aide de jauges de contraintes, collées sur l'échantillon, et selon la technique mise au point par Maury⁽⁶⁸⁾ (figure 25). Alors que des mesures analogues sur MnO mettaient en évidence une nette discontinuité à T_N (figure 26), la transition de CoO est continue.

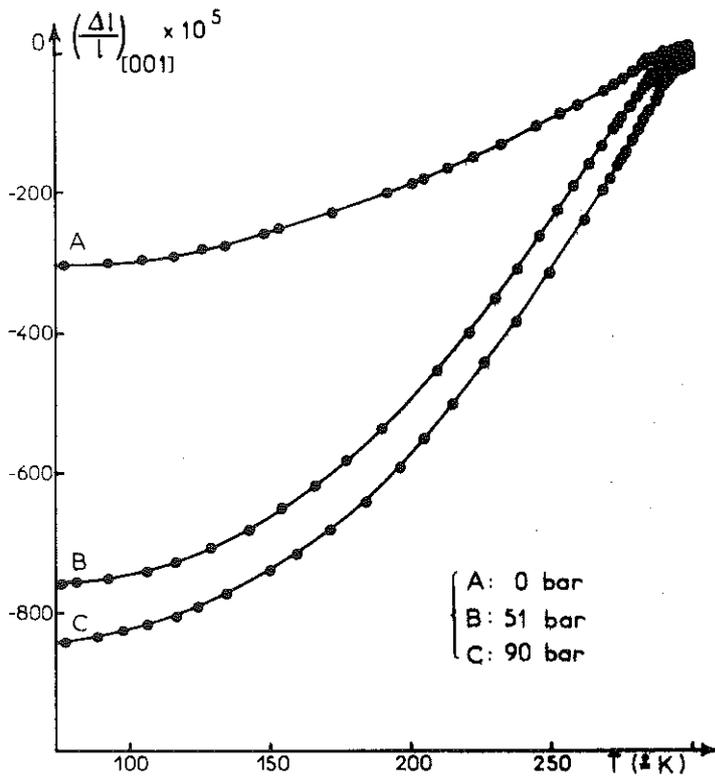


Figure 25 : CoO -
Evolution thermique de
la dilatation relative
d'un monocristal dans
la direction [001]. On
n'observe pas de
discontinuité à la
transition.

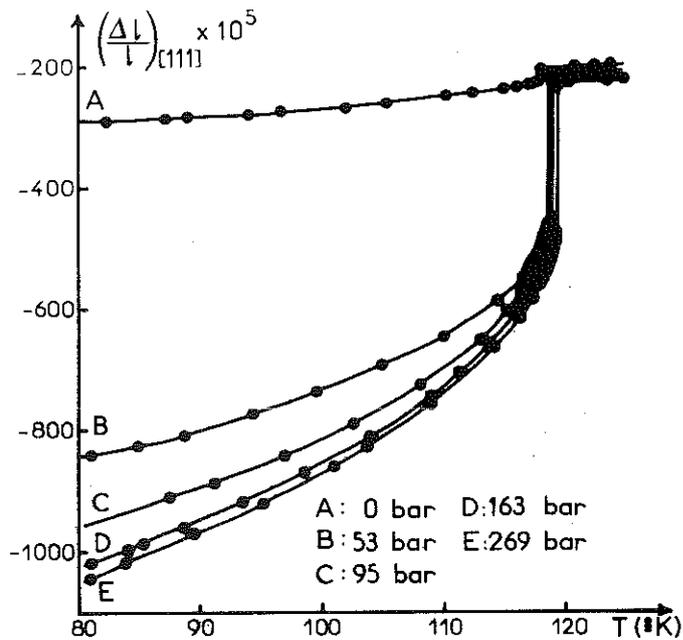
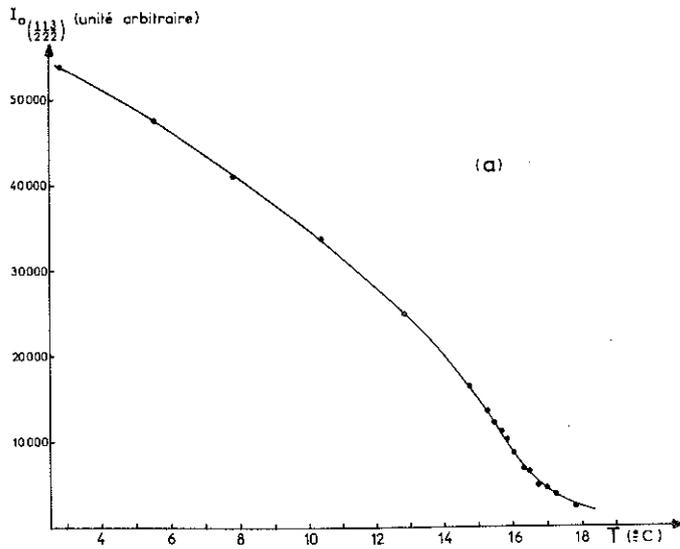
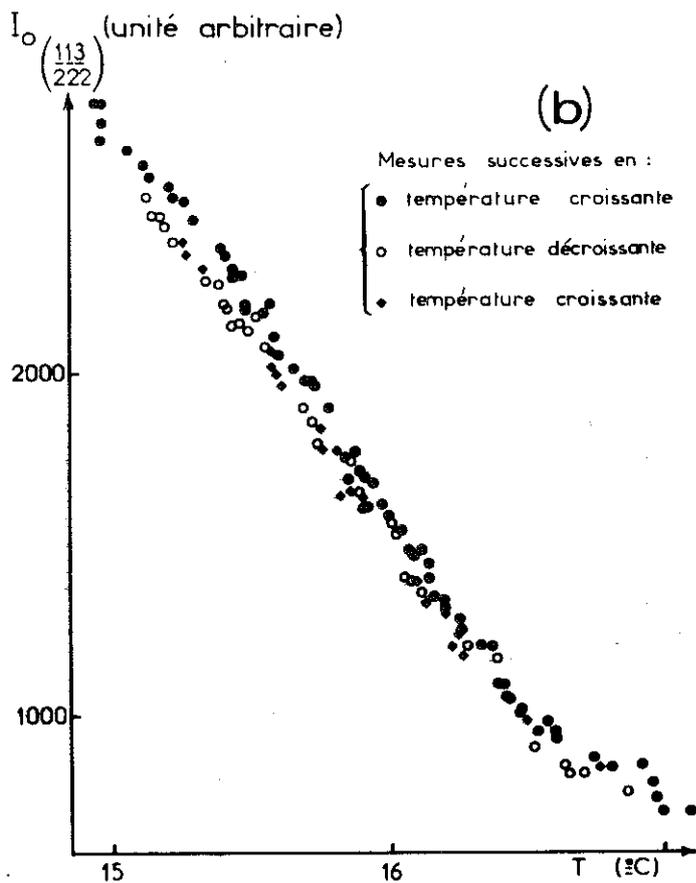


Figure 26 : MnO -
Evolution thermique de
la dilatation relative
dans la direction [111]
(étude de R. Maury).
La discontinuité à la
transition est nette.



(a) Intervalle thermique :
3°C - 19°C.



(b) Voisinage de la transition.
Intervalle thermique :
15°C - 17°C.

Figure 27 : CoO - évolution thermique de l'intensité de la réflexion antiferromagnétique $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2})$.

L'évolution thermique du paramètre d'ordre antiferromagnétique ne présente pas, non plus, de discontinuité à T_N . Ces mesures ont été réalisées auprès du réacteur Siloé du C.E.N. Grenoble (figure 27). Des résultats analogues viennent d'être mis en évidence par Van Doorn et Du Plessis pour l'oxyde de nickel NiO⁽⁷⁰⁾.

2 - Discussion

Dans MnO, l'anisotropie est essentiellement de nature dipolaire ; or l'énergie dipolaire est une forme quadratique des composantes de l'aimantation. Par suite, les surfaces d'égale énergie dans l'espace $\{M_x, M_y, M_z\}$ sont des ellipsoïdes, auxquels la symétrie impose d'avoir le vecteur \vec{k} comme axe de révolution. Ceci est en bon accord avec le résultat expérimental suivant lequel l'aimantation est perpendiculaire à \vec{k} .

Dans CoO, l'anisotropie dipolaire s'oppose à une anisotropie cubique à un ion :

$$H_{an} = A(M_x^4 + M_y^4 + M_z^4).$$

Cette dernière tend à orienter l'aimantation suivant $[001]$ ou $[111]$. La compétition entre ces deux types d'anisotropie donne aux spins une direction intermédiaire entre plan (111) et axe $[001]$. Dans la théorie de Landau, cette direction pourrait être obtenue, soit dès T_N par une transition du premier ordre, soit progressivement à partir d'une direction imposée, juste en dessous de T_N , par les interactions dipolaires.

La distorsion, plus grande dans CoO que dans MnO, suggère un couplage magnétoélastique intense dans CoO. Si le schéma de Bean et Rodbell⁽⁶⁹⁾ s'applique, une forte interaction magnétoélastique justifie une forte discontinuité à T_N . Cette discontinuité devrait donc être plus marquée dans CoO que dans MnO. Une transition de cette nature semble à première vue exclue par les résultats expérimentaux. On pourrait cependant imputer l'"arrondissement" de la transition aux impuretés. Leur rôle pourrait être en effet plus important dans CoO que dans MnO, à cause de l'anisotropie. Une autre explication est une discontinuité petite, si la transition est effectivement du premier ordre. Mais cette hypothèse est en désaccord avec les conclusions de Bean et Rodbell⁽⁷¹⁾.

Selon la théorie du groupe de renormalisation, avec une dimensionnalité douze du paramètre d'ordre, la transition devrait également être a priori du premier ordre. Mais les équations de Mukamel et al, résultant d'un traitement perturbatif, sont-elles suffisantes si le couplage entre les sous-réseaux est fort ?

Il est donc indispensable d'analyser spécifiquement le cas de CoO. Quant à l'expérience, elle nécessite de meilleurs échantillons (impuretés, mosaïque). Il serait ainsi possible de préciser si l'angle du moment magnétique avec le vecteur \vec{k} est brutalement fixé à la transition, ou s'il varie progressivement pour atteindre la valeur observée à basse température.

C O N C L U S I O N

Afin d'entreprendre des études jusqu'alors irréalisables, nous avons conçu et rendu opérationnelle une série d'appareillages de contrainte uniaxiale. Nous les avons principalement adaptés à des mesures par diffusion des neutrons à basse température, lorsque la contrainte doit être appliquée parallèlement au plan de diffusion.

Nous avons tout d'abord analysé l'ordre antiferromagnétique de seconde espèce, pour dresser la liste exhaustive des structures magnétiques acceptables d'un point de vue physique et essayer d'interpréter le comportement critique de certains composés de ce type. Appliquant ensuite ces résultats généraux aux oxydes MnO, NiO et CoO, nous avons montré que les deux premiers admettent une symétrie cristalline au maximum monoclinique, associée à une structure magnétique colinéaire. Dans le cas plus complexe de l'oxyde de cobalt, deux modèles restaient en jeu, l'un colinéaire et l'autre multiaxe, entre lesquels l'expérience nous a permis de trancher. Des mesures de diffraction neutronique nous ont fourni l'évolution des domaines magnétiques, dans un échantillon contraint de façon appropriée. Nous en avons déduit que CoO s'ordonne également selon un modèle colinéaire qui correspond à une symétrie monoclinique, coupant court aux controverses dont ce corps faisait l'objet. Les moments magnétiques de MnO et NiO sont situés dans les plans (111), alors qu'ils s'en écartent de 8° dans CoO. Cette différence s'explique sur la base d'une anisotropie dipolaire, pour MnO, qui oblige les moments à s'orienter dans les strates (111). Dans CoO, en revanche, une anisotropie cubique à un ion s'oppose à la précédente. La compétition entre ces deux effets donne aux spins une direction intermédiaire entre plan (111) et axe [001]. La direction des moments dans MnO et NiO reste à déterminer.

Le paramètre d'ordre antiferromagnétique est donc de dimensionnalité 8, pour MnO et NiO, et 12 pour CoO. Lors d'une expérience de diffraction neutronique par un monocristal de MnO, soumis à des contraintes uniaxiales de direction [111], nous avons observé vers 5 kbar le passage d'une transition discontinue à une transition continue. L'oxyde de manganèse est le premier composé sur lequel un point tricritique magnétique a ainsi été mis en évidence. Nos résultats ont suscité un intérêt tout particulier auprès des spécialistes des théories du groupe de renormalisation. Ils ont interprété l'évolution de la transition par un effet de la dimensionnalité du paramètre d'ordre, abaissée de 8 à 2 lorsque le champ de contrainte appliqué brise la symétrie cubique. Cependant, il n'a pu être rendu compte de la valeur de la contrainte à laquelle la transition change de nature. Notre analyse, basée sur le modèle de champ moléculaire, décrit plus quantitativement l'existence de cette transition tricritique. La réalisation prochaine d'une étude sous pression hydrostatique, où nous suivrons l'évolution de la transition lorsque la dimensionnalité du paramètre d'ordre n'est pas modifiée, devrait nous amener à choisir entre ces deux interprétations.

Dans CoO, cependant, nous n'avons pas noté de discontinuité à la transition, bien que deux techniques d'investigation aient été mises en oeuvre, la diffraction des neutrons et la mesure de coefficients de dilatation. Des résultats analogues viennent d'ailleurs d'être publiés pour l'oxyde de nickel NiO. Des impuretés masquent-elles le caractère discontinu ou CoO admet-il réellement une transition du second ordre, surprenante a priori ? Il est donc indispensable d'approfondir spécifiquement le cas de l'oxyde de cobalt CoO à l'aide des théories du groupe de renormalisation. D'un point de vue expérimental, il faudrait préciser si l'angle entre moment magnétique et vecteur d'onde est brutalement fixé à la transition ou s'il atteint progressivement sa valeur à basse température. A cette fin, des échantillons de plus grande pureté et de plus fine mosaïque semblent utiles.

D'autre part, la maîtrise de cette technique d'application de contraintes uniaxiales nous a valu de contribuer à l'étude du fluorure de cobalt CoF_2 ; l'élaboration de sa carte de densité d'aimantation nécessite en effet la forte prépondérance de l'un des deux domaines magnétiques en présence. Grâce à des mesures de diffraction de neutrons polarisés et à la détermination des effets d'extinction, nous avons pu chiffrer les pourcentages de domaines. Nous avons réussi à rendre les

cristaux monodomaines, par application simultanée d'une contrainte et d'un champ magnétique, puis avons abordé l'étude de la densité d'aimantation du composé. La difficulté d'interprétation des résultats expérimentaux réside dans l'effet de moment orbital non bloqué qui se superpose à celui de covalence. Nous avons entrepris de dissocier ces contributions en adaptant un modèle au cas traité. Nous avons obtenu de premiers résultats, mais un modèle plus sophistiqué, c'est-à-dire tenant compte séparément de ces effets, serait à construire.

Nous avons également employé notre technique dans des expériences de propagation d'une onde ultrasonore. Conscients de l'apport des contraintes uniaxiales dans le domaine de la physique des solides, nous pensons, à la suite de ces travaux, qu'il est maintenant possible de les utiliser de façon plus générale.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - K. HESS
J. Phys. Chem. Sol., 33, 139 (1972).
J.P. HODYCH
J. Phys. E, 6, 1037 (1973).
F.H. POLLAK
Proc. Conf. on Phase transitions and their applications in materials science, Pennsylvania, 243 (1973).
D.G. SEILER et F. ADDINGTON
Rev. Sc. Instr., 43, 749 (1972).
E.B. SEL'DISHEVA et L.A. BARANOVSKII
Ind. Lab., 39, 332 (1973).
V.J. TEKIPPE, H.R. CHANDRASEKHAR, P. FISHER et A.K. RAMDAS
Phys. Rev., B 6, 2348 (1972).
H. VOGELMANN et T.A. FJELDLY
Rev. Sc. Instr., 45, 309 (1974).
- 2 - R. COURTEL, H. BUCKLE et F. SEBILLEAU
C.R. Acad. Sc. Paris, 238 (22 février 1954).
- 3 - W.H. ZACHARIASEN
Acta Cryst., 23, 558 (1967).
- 4 - H.A. ALPERIN, P.J. BROWN, R. NATHANS et S.J. PICKART
Phys. Rev. Lett., 8, 237 (1961).
- 5 - R. NATHANS, H.A. ALPERIN, S.J. PICKART et P.J. BROWN
J. Appl. Phys., 34, 1182 (1963).
- 6 - M.E. LINES
Phys. Rev., A 137, 982 (1965).
- 7 - M.E. FOGGIO et M. BLUME
Phys. Rev., B 15, 3465 (1977).

- 8 - J.W. STOUT et S.A. REED
J. Amer. Chem. Soc., 76, 5279 (1954).
- 9 - P. RADHAKRISHNA, P.J. BROWN, D. HERRMANN-RONZAUD et R. ALBEN
J. Phys. C, à paraître.
- 10 - R.A. ERICKSON
Phys. Rev., 90, 779 (1953).
- 11 - A.S. BOROVNIK-ROMANOV
Sov. Phys. J.E.T.P., 11, 786 (1960).
- 12 - T. MORIYA
J. Phys. Chem. Sol., 11, 73 (1959).
- 13 - I.E. DZYALOSHINSKII
Sov. Phys. J.E.T.P., 6, 621 (1958).
- 14 - I.E. DZYALOSHINSKII
Sov. Phys. J.E.T.P., 6, 1120 (1958).
- 15 - M. BLUME, L.M. CORLISS, J.M. HASTINGS et E. SCHILLER
Phys. Rev. Lett., 32, 544 (1974).
- 16 - R. ALBEN, M. BLUME, L.M. CORLISS et J.M. HASTINGS
Phys. Rev., B 11, 295 (1975).
- 17 - A.S. PROKHOROV et E.G. RUDASHEVSKII
Zh. E.T.F. Pis. Red., 10, 175 (1969) ;
Short Com. Phys., 11, 3 (1975).
- 18 - D. PAQUETTE, V. JACCARINO et M. BUTLER
Int. J. Magnetism, 6, 25 (1974).
- 19 - R.A. COWLEY, W.J.L. BUYERS, P. MARTEL et R.W.H. STEVENSON
J. Phys. C, 6, 2997 (1973).
- 20 - A. ABRAGAM et M.H.L. PRYCE
Proc. Roy. Soc., A 206, 173 (1951).
- 21 - A. ABRAGAM et B. BLEANEY
"Electron paramagnetic resonance of transition ions", Clarendon
Press, Oxford (1970).

- 22 - H.M. GLADNEY
Phys. Rev., 146, 253 (1956).
- 23 - P.J. BROWN, P.J. WELFORD et J.B. FORSYTH
J. Phys. C, 6, 1405 (1973).
- 24 - R.E. WATSON et A.J. FREEMAN
Acta Cryst., 14, 27 (1961).
- 25 - J. BROWN
Communication personnelle.
- 26 - (a) C.G. SHULL, W.A. STRAUSSER et E.O. WOLLAN
Phys. Rev., 83, 333 (1951).
(b) Y.Y. LI
Phys. Rev., 100, 627 (1955).
(c) W.L. ROTH
Phys. Rev., 110, 1333 (1958).
- 27 - C.J. BRADLEY et A.P. CRACKNELL
"The mathematical theory of symmetry in solids", Clarendon Press,
Oxford (1972).
- 28 - W.L. ROTH
Phys. Rev., 111, 772 (1958).
- 29 - L.D. LANDAU et M.E. LIFSHITZ
"Statistical physics", 2e Edition, Pergamon Press, New York (1968).
L.D. LANDAU
Zh. Eksp. Teor. Fiz., 7, 19 et 627 (1937).
- 30 - (a) D. MUKAMEL
Phys. Rev. Lett., 34, 481 (1975).
(b) R. ALBEN
C.R. Acad. Sc. Paris, B 279, 111 (1974).
- 31 - D. BLOCH, D. HERRMANN-RONZAUD, C. VETTIER, W.B. YELON et R. ALBEN
Phys. Rev. Lett., 35, 963 (1975).
- 32 - D. MUKAMEL et S. KRINSKY
Phys. Rev., B 13, 5065 (1976).

- 33 - K.G. WILSON et J. KOGUT
Phys. Rep., 12C, 75 (1974).
M.E. FISHER
Rev. Mod. Phys., 46, 597 (1974).
A. AHARONY
"Phase transitions and critical phenomena", édité par C. Domb et
M.S. Green, Academic Press, New York, 6
- 34 - C. BREZIN, J.C. LE GUILLOU et J. ZINN-JUSTIN
Phys. Rev., 10, 892 (1974).
- 35 - R. LINDSAY et F.H. MICHELSON
Bull. Amer. Phys. Soc., 11, 108 (1966).
- 36 - (a) R. GEORGES
Thèse d'Etat, Université de Grenoble (1969).
(b) D. BLOCH, P. CHARBIT et R. GEORGES
C.R. Acad. Sc. Paris, B 266, 430 (1968).
- 37 - J.I. KAPLAN
J. Chem. Phys., 22, 1709 (1954).
- 38 - M. BONFANTE, B. HENNION, F. MOUSSA et G. PEPY
Sol. Stat. Commun., 10, 553 (1972).
- 39 - M.F. COLLINS, V.K. TONDON et W.J.L. BUYERS
Int. J. Magnetism, 4, 17 (1973).
- 40 - D.S. RODBELL, D.M. OSIKA et P.E. LAWRENCE
J. Appl. Phys., 36, 666 (1965).
- 41 - (a) L. NEEL
Ann. Phys., 8, 27 (1937).
(b) S. GREENWALD et J.S. SMART
Nature, 166, 523 (1950).
(c) J. KANAMORI
Progr. Theor. Phys., 17, 197 (1957).
(d) D.S. RODBELL et J. OWEN
J. Appl. Phys., 35, 1002 (1964).
(e) M.E. LINES et E.D. JONES
Phys. Rev., 139, A 1313 (1965).

- 42 - H. BARTHOLIN, D. BLOCH, et R. GEORGES
C.R. Acad. Sc. Paris, 264, 360 (1967).
- 43 - D. BLOCH et R. MAURY
Phys. Rev., B 7, 4883 (1973).
- 44 - D. HERRMANN-RONZAUD
Conf. Int. Magn., Amsterdam (1976).
D. HERRMANN-RONZAUD, A.S. PAVLOVIC et A. WAIN TAL
Physica, 86-88B, 570 (1977).
- 45 - D.W. OLIVER
J. Appl. Phys., 40, 893 (1969).
- 46 - N. UCHIDA et S. SAITO
J. Acoust. Soc. Amer., 51, 1602 (1972).
- 47 - M.F. CRACKNELL et R.G. EVANS
Sol. Stat. Commun., 8, 359 (1970).
- 48 - W.C. OVERTON et A.F. SCHUCH
Los Alamos Scientific Laboratory Report, LA-3615-MS
(31 octobre 1966).
- 49 - S.S. TODD et K.R. BONNICKSON
J. Amer. Chem. Soc., 73, 3894 (1951).
- 50 - B. LÜTHI, T.J. MORAN et R.J. POLLINA
J. Phys. Chem. Sol., 31, 1741 (1970).
- 51 - H.S. BENNETT
Phys. Rev., 185, 801 (1969).
- 52 - D. BLOCH, R. MAURY, C. VET TIER et W.B. YELON
Phys. Lett., 49A, 354 (1974).
- 53 - J. LAJZEROWICZ
Communication personnelle.
P. BAK
Phys. Rev., B 14, 3980 (1976).

- 54 - C.W. GARLAND et B.B. WEINER
Phys. Rev., B 3, 1634 (1971).
W.B. YELON, B. COX, P.J. KORTMAN et W.B. DANIELS
Phys. Rev., B 9, 4843 (1974).
- 55 - R.B. GRIFFITHS
Phys. Rev., B 7, 545 (1973).
- 56 - R.J. BIRGENEAU, G. SHIRANE, M. BLUME et W.C. KOEHLER
Phys. Rev. Lett., 33, 1098 (1974).
J.A. GRIFFIN et S.E. SCHNATTERLY
Phys. Rev. Lett., 33, 1576 (1974).
- 57 - N. GIORDANO et W.P. WOLF
Phys. Rev. Lett., 39, 342 (1977).
- 58 - D. MUKAMEL et S. KRINSKY
Phys. Rev., B 13, 5065 et 5078 (1976).
- 59 - S.A. BRAZOVSKII et I.E. DZYALOSHINSKII
J.E.T.P. Lett., 11, 164 (1975).
- 60 - (a) P. BAK, S. KRINSKY et D. MUKAMEL
Phys. Rev. Lett., 36, 829 (1976).
(b) E. DOMANY, D. MUKAMEL et M.E. FISHER
Phys. Rev., B 15, 5432 (1977).
- 61 - G. SLACK
J. Appl. Phys., 31, 1571 (1960).
N.C. THOMBS et H.P. ROOKSBY
Nature, 165, 442 (1950).
- 62 - S. SAITO, K. NAKAHIGASHI et Y. SHIMOMURA
J. Phys. Soc. Japan, 21, 850 (1966).
- 63 - B. VAN LAAR
Phys. Rev., 138, A 584 (1965).
- 64 - B. VAN LAAR, J. SCHWEIZER et R. LEMAIRE
Phys. Rev., 141, 538 (1966).
- 65 - E.F. BERTAUT
J. Phys. Chem. Sol., 30, 763 (1969).

- 66 - T. NAGAMIYA, S. SAITO, Y. SHIMOMURA et E. UCHIDA
J. Phys. Soc. Japan, 20, 1285 (1965).
- 67 - D.C. KAHN et R.A. ERICKSON
Phys. Rev., B 1, 2243 (1970).
- 68 - R. MAURY
Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Grenoble (1973).
- 69 - D.S. RODBELL et C.P. BEAN
J. Appl. Phys., 33, 1037 (1962).
- 70 - C.F. VAN DOORN et P. de V. DU PLESSIS
Phys. Lett., 66A, 141 (1978).
- 71 - J. VILLAIN
Communication personnelle.

