

# THESE

---

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE 3<sup>è</sup> CYCLE

Magnétisme et Physique du Solide

par

José BARUCHEL

## S U J E T

ETUDE DES DOMAINES ANTIFERROMAGNETIQUES  
PAR TOPOGRAPHIES AUX RAYONS X DANS  $K Co F_3$

Soutenu le 17 Avril 1974  
Devant la Commission d'Examen

MM. L. NÉEL

*Président*

A. AUTHIER

J.C. BARBIER

*Examineurs*

M. SCHLENKER

## LISTE DES PROFESSEURS

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE  
ET MEDICALE DE GRENOBLE

- Président : Monsieur Michel SOUTIF

et

INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

- Président : Monsieur Louis NEEL

### PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
	BONNET-EYMARJON Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrometallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSENEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	COUMES André	Radioélectricité
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale

MM.	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphillographie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noëli	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noëli	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique Industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurologie
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	VIGNAIS Pierre	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CHEEKE John	Thermodynamique
GILLESPIE John	I.S.N.
ROCKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées
WOHLFARTH Erich	Physique du solide

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BELORIZKY Eite	Physique
BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
Mme BONNIER Jane	Chimie générale
MM. CARLIER Georges	Biologie végétale
COHEN Joseph	Electrotechnique
DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
DURAND Francis	Métallurgie
GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
GAUTRON René	Chimie
GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
GLENAT René	Chimie organique
HACQUES Gérard	Calcul numérique
IDELMAN Simon	Physiologie animale
JANIN Bernard	Géographie
JOLY Jean-René	Mathématiques pures
JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme KAHANE Josette	Physique
MM. MAYNARD Roger	Physique du solide
MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
PIERY Yvette	Physiologie animale
POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
REVOL Michel	Urologie
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
ROBERT André	Chimie papetière
SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
SIBILLE Robert	Construction Mécanique
SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM. VIALON Pierre	Géologie
VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
ZADWORNYY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mie AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
ALARY Josette	Chimie analytique
MM. AMBLARD Pierre	Dermatologie
AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
ARMAND Yves	Chimie

MM.	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	GUITTON Jacques	Chimie
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
	KUHN Gérard	Physique
	LACOURME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOURD Max	Maladies Infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PHILIP Xavier	Rhumatologie

MM. RACHAIL Michel	Médecine Interne
RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
RENAUD Maurice	Chimie
RICHARD Lucien	Botanique
Mme RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM. ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
SHOM Jean Claude	Chimie Générale
STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
VOOG Robert	Médecine Interne
VROUSSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. CRABLEE Pierre	C.E.R.M.O.
CURRIE Jan	Mathématiques appliquées
YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme BERIEL Hélène	Physiologie
Mme RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Magnétisme du C.N.R.S. que dirige le Professeur NEEL, Membre de l'Institut, Prix Nobel de Physique.

Monsieur le Professeur NEEL a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, m'a accordé son soutien pour que je puisse donner une suite à ce travail, et me fait aujourd'hui l'honneur de présider le Jury. Je tiens à lui exprimer ici ma profonde et respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur AUTHIER, Directeur du Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Université Paris VI, dont l'importance du travail théorique et expérimental qu'il mène avec son équipe dans le domaine de la diffraction dynamique des rayons X est bien connue, m'a fait l'honneur d'accepter de faire partie du Jury de cette thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

Monsieur BARBIER, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, me fait l'honneur de faire partie du Jury. Je suis très heureux de l'en remercier.

Il m'est particulièrement agréable de faire état de ma sincère reconnaissance envers Monsieur SCHLENKER, maître et ami, qui a assuré la direction de cette thèse et, plus en général, ma formation de chercheur, sans compter le temps ni les efforts.

La réalisation de ce travail aurait été impossible sans l'assistance amicale de Monsieur PERRIER de la BATHIE, qui m'a aidé à surmonter les problèmes répétés posés par notre générateur de rayons X. Je l'en remercie bien sincèrement.

Je voudrais aussi remercier le personnel des Services Techniques Centraux, et en particulier Messieurs TREVISSON et BRIOT qui m'ont maintes fois aidé.

Les monocristaux étudiés nous ont été envoyés par Monsieur NOUET, du Mans, et Madame B. WANKLYN, d'Oxford. Je tiens à les en remercier.ici.

Madame C. MALGRANGE, de l'équipe de Monsieur AUTHIER, nous a accueilli très amicalement et m'a aidé par des discussions très fructueuses. Qu'elle me permette de lui exprimer toute ma reconnaissance.

Madame BOUTROY a assuré la réalisation technique de ce mémoire avec amabilité et efficacité. Je l'en remercie bien sincèrement.

Je tiens à remercier aussi tous mes camarades du laboratoire, chercheurs, techniciens ou administratifs, qui m'ont aidé. Il m'est impossible d'en donner la liste et je les prie de m'en excuser.

## SOMMAIRE

Une table des matières détaillée se trouve en fin de volume.

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - Les domaines antiferromagnétiques	3
CHAPITRE II - Méthodes expérimentales	34
CHAPITRE III - Observation des domaines antiferromagnétiques dans des échantillons de $K Co F_3$ et de $K Ni F_3$	60
CONCLUSION	95
ANNEXE - Schémas de principe des cryostats utilisés	97
BIBLIOGRAPHIE	99
TABLE DES MATIERES	102

## INTRODUCTION

Les domaines antiferromagnétiques ont été peu et tardivement étudiés. Deux raisons principales peuvent être invoquées pour expliquer ce fait: en premier lieu ces domaines sont difficiles à mettre en évidence; d'autre part, et à la différence des domaines ferromagnétiques, leur étude ne débouche pas sur des applications immédiates dans le domaine technique.

Cette étude est pourtant importante d'un point de vue fondamental: l'interprétation du comportement de nombreuses substances antiferromagnétiques nécessite la connaissance et la compréhension de leurs structures en domaines, de manière analogue au cas ferromagnétique. Ceci est, il est vrai; moins immédiatement évident dans le cas antiferromagnétique que dans le ferromagnétique parce que la structure en domaines affecte la propriété la plus spectaculaire du corps ferromagnétique, son aimantation macroscopique. Rien d'aussi frappant n'a lieu pour un corps antiferromagnétique subdivisé en domaines. Mais l'existence des domaines antiferromagnétiques se manifeste à travers toute une série de mesures magnétiques. A titre d'exemple citons leur effet sur la variation de la susceptibilité en fonction du champ, qui a amené L. Néel (1953) à proposer, à titre d'hypothèse, leur existence; notons également que les mesures d'anisotropie magnétocristalline sur les antiferromagnétiques cubiques par des méthodes analogues à celles utilisées pour les ferromagnétiques sont très perturbées, ou même rendues impossibles du fait de la subdivision en domaines; remarquons enfin que cette subdivision empêche la détermination des directions des moments magnétiques dans le cas de la diffraction des neutrons sur un monocristal d'un matériau cubique antiferromagnétique colinéaire.

Le premier chapitre de ce travail est consacré à quelques rappels sur les antiferromagnétiques (en particulier à la symétrie des structures antiferromagnétiques) et à l'exposé succinct des connaissances actuelles, d'ordre théorique et expérimental, sur les domaines antiferromagnétiques et sur les

distorsions du réseau qui leur sont associées.

Nous avons utilisé pour la réalisation de ce travail deux techniques sensibles à la déformation du réseau associée à l'ordre magnétique: biréfringence optique et la topographie aux R.X. par transmission. La première, relativement simple et rapide, est limitée aux matériaux transparents et aux distorsions du réseau d'une certaine importance. La seconde, lente et exigeante, permet l'étude de cristaux presque parfaits non transparents à la lumière, est sensible à de très faibles distorsions du réseau, et met en évidence simultanément les domaines antiferromagnétiques et les défauts du réseau cristallin (dislocations, amas d'inclusions, etc...); elle est donc une méthode de choix pour l'étude de l'interaction des parois magnétiques et des défauts du cristal. Le deuxième chapitre est consacré à l'exposé et à l'examen des deux techniques utilisées, en insistant sur la méthode de Lang, ainsi qu'à une brève présentation de quelques résultats de la théorie dynamique de la diffraction des R.X., outil indispensable pour l'interprétation des clichés obtenus par topographie aux R.X.

L'étude expérimentale des domaines antiferromagnétiques dans un monocristal de  $K Co F_3$ , et une étude préliminaire de la subdivision en domaines dans un monocristal de  $K Ni F_3$  font l'objet du troisième chapitre. Nous y mettons en évidence les domaines antiferromagnétiques dans les deux cas (qui sont tels que les ordres de grandeur des distorsions du réseau associées à l'antiferromagnétisme y sont très différents), et étudions, dans le cas du cristal de  $K Co F_3$ , le degré de reproductibilité des configurations obtenues, l'influence des contraintes externes et en particulier du collage, et l'action d'un champ magnétique sur les domaines. Nous essayons, également, d'interpréter certains des contrastes qui apparaissent à l'intérieur d'un domaine sur les topographies aux R.X.

L'ensemble du travail ainsi que les voies de recherches qu'il ouvre sont enfin discutés en conclusion.

## CHAPITRE I

### LES DOMAINES ANTIFERRROMAGNETIQUES

#### I - 1 - Quelques rappels sur les antiferromagnétiques

Toute une série de corps, qui semblaient paramagnétiques en première approximation, montraient un comportement anormal de la courbe de susceptibilité en fonction de la température. Cette courbe apparaissait séparée en deux domaines distincts pour  $T > T_N$  et  $T < T_N$ . Des anomalies de chaleur spécifique et de dilatation, se produisant aussi à la température  $T_N$ , indiquèrent qu'il s'agissait d'un point de transition de phase. L. Néel (1932) et Landau (1933) interprétèrent ces résultats à l'aide d'un modèle à deux sous-réseaux, les spins de l'un étant antiparallèles à ceux de l'autre. La confirmation expérimentale de ce modèle a été fournie par des études de diffraction de neutrons (Shull, 1951). Depuis la signification du terme "antiferromagnétisme" s'est considérablement élargie et englobe aujourd'hui des matériaux magnétiques à plus de deux sous-réseaux ou possédant des arrangements de spins plus complexes, qui peuvent même avoir une petite aimantation résultante.

Nous nous bornerons ici au rappel de quelques résultats obtenus en considérant, dans le cadre d'un modèle à deux sous-réseaux antiparallèles, que l'interaction d'échange entre deux moments magnétiques est décrite par un hamiltonien de Heisenberg-Dirac:

$$- 2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

( $J_{ij}$  est l'intégrale d'échange et  $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  sont les opérateurs moment cinétique correspondant aux atomes  $i$  et  $j$ ) et en appliquant l'approximation du champ moléculaire.

I - 1 - a - Hypothèses et résultats de la théorie du champ moléculaire de l'antiferromagnétisme

Pour mettre en évidence les hypothèses de l'approximation du champ moléculaire, partons de l'opérateur hamiltonien de Heisenberg-Dirac pour N atomes par unité de volume:

$$\mathcal{H} = - 2 \sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^N J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (\text{I.1})$$

qui s'écrit aussi:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \cdot \left( \sum_{j \neq i} J_{ij} \vec{S}_j \right) \quad (\text{I.2})$$

Le moment magnétique de l'atome est:

$$\vec{\mu}_i = g \mu_B \vec{S}_i \quad (\text{I.3})$$

$\mu_B$  étant le magnéton de Bohr et g le facteur de Landé.

On a alors:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{H}_i \quad (\text{I.4})$$

en posant:

$$\vec{H}_i = \sum_{j \neq i} \frac{J_{ij}}{g^2 \mu_B^2} \vec{\mu}_j \quad (\text{I.5})$$

L'approximation du champ moléculaire consiste à négliger les fluctuations de  $\vec{H}_i$  et à les remplacer par  $\vec{H}_m = \langle \vec{H}_i \rangle$ . Cette approximation donne en général de bons résultats, hormis au voisinage du point critique et à l'approche du zéro absolu.

Les expériences décrites dans ce travail sont réalisées dans des zones de température où l'on peut considérer que l'approximation du champ moléculaire est parfaitement valable.

Si l'on se borne aux  $Z$  premiers voisins,  $J_{ij} = J$  et:

$$H_m = \frac{ZJ}{g^2 \mu_B^2} \frac{\vec{M}}{N} = W \vec{M} \quad (\text{I.6})$$

$W$  étant le coefficient de champ moléculaire.

Quand il existe deux sous-réseaux A et B, on a trois sortes d'interactions:

- 1) entre atomes appartenant au sous-réseau A, caractérisée par le coefficient de champ moléculaire  $W_{AA}$  ;
- 2) entre atomes appartenant au sous-réseau B, caractérisée par le coefficient de champ moléculaire  $W_{BB}$  ;
- 3) entre atomes appartenant à 2 sous-réseaux différents, caractérisée par le coefficient de champ moléculaire  $W_{AB}$ .

Nous traiterons des corps antiferromagnétiques isolants pour lesquels le couple entre moments se réalise à travers l'interaction de superéchange (voir Herpin, 1968, p.439).  $J_{ij}$  est alors négatif. Cela implique que  $W_{AB}$  est négatif. Posons  $W_{AB} = W$ , les deux sous-réseaux A et B étant identiques, on a  $W_{AA} = W_{BB} = W' > 0$ .

On peut ainsi écrire:

$$\begin{aligned} \vec{H}_A &= W' \vec{M}_A + W \vec{M}_B \\ \vec{H}_B &= W \vec{M}_A + W' \vec{M}_B \end{aligned} \quad (\text{I.7})$$

Les aimantations  $\vec{M}_A$  et  $\vec{M}_B$  sont colinéaires, à basse température et en l'absence de champ extérieur, à une direction cristallographique  $\Delta$ .

Au voisinage du zéro absolu, et en présence d'un champ extérieur  $\vec{H}$  perpendiculaire à  $\Delta$ , on arrive à une susceptibilité:

$$\chi_{\perp} = -\frac{1}{W} = \text{cste} \quad (\text{I.8})$$

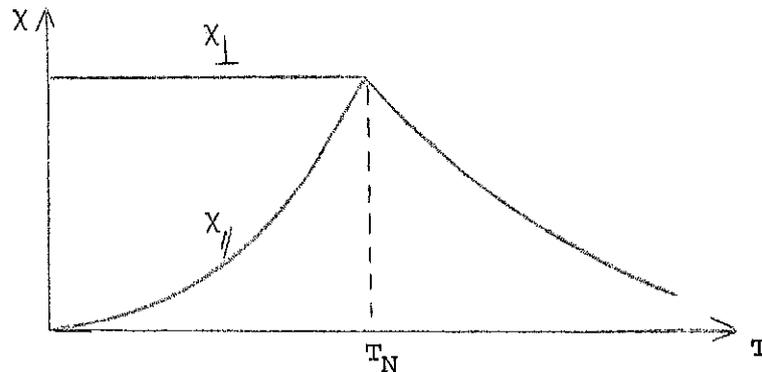


figure I.A: susceptibilités principales d'un corps antiferromagnétique en fonction de la température.

$\chi_{//}$ , correspondant au cas où  $\vec{H}$  est parallèle à  $\Delta$ , a une expression plus compliquée. Elle s'annule à 0°K et croît en fonction de T en atteignant  $\chi_{\perp}$  à  $T_N$ .

La température de Néel,  $T_N$ , obtenue à partir de cette théorie, vaut:

$$T_N = \frac{C}{2} (W' - W) \quad (I.9)$$

où C est la constante de Curie qui dépend du moment cinétique de l'atome et de son facteur de Landé.

### I - 1 - b - Anisotropie et magnétostriction antiferromagnétiques

L'hamiltonien de Heisenberg-Dirac est invariant dans une rotation de l'ensemble des opérateurs moment magnétique. Il ne privilégie donc aucune direction. Or dans un cristal les moments magnétiques s'orientent spontanément parallèlement à certaines directions cristallographiques. Très tôt divers auteurs ont suggéré que le couplage spin-orbite est à la base des mécanismes responsables de cette anisotropie dans les métaux ferromagnétiques. Ces mécanismes sont, schématiquement, également liés au champ cristallin (associé à la symétrie du cristal) qui produit un blocage de l'orbite selon une certaine direction; les spins sont alors, par l'intermédiaire du couplage spin-orbite, "sensibles" à leur orientation par rapport au cristal. Ce mécanisme ne fait pas intervenir l'existence d'une aimantation macroscopique non nulle et est donc parfaitement valable pour les antiferromagnétiques.

On trouve deux types de tentatives d'explication de l'anisotropie magnétocristalline. Les premières s'appuient sur des modèles dans lesquels les

moments sont localisés. Les secondes utilisent des modèles d'électrons itinérants, l'interaction spin-orbite jouant alors le rôle d'énergie perturbatrice de la structure de bande, et cette perturbation étant à l'origine de l'anisotropie magnétique. Ces dernières tentatives d'explication qui, il faut le dire, rendent mieux compte de l'expérience sur les métaux 3d, ne sont valables que pour des conducteurs. Nos substances antiferromagnétiques étant isolantes, c'est sans doute aux modèles localisés qu'il nous faut avoir recours.

La plus ancienne des théories phénoménologiques de l'anisotropie, fondamentalement basée sur des considérations de symétrie, est celle d'Akulov (1936) (voir Herpin, 1968, p. 335). Pour les cristaux cubiques elle mène à une expression de l'énergie du type:

$$W_K = K_0 + K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \text{p.c.}) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \quad (\text{I.10})$$

où  $K_1$  et  $K_2$  sont les constantes d'anisotropie et les  $\alpha_i$  sont les cosinus directeurs de l'aimantation (de l'aimantation des sous-réseaux dans le cas des antiferromagnétiques) par rapport aux axes quaternaires du cristal. Remarquons que les mesures de la constante  $K_1$  d'anisotropie des ferromagnétiques et antiferromagnétiques mènent à des ordres de grandeurs similaires. Mais pour bien faire, il faut comparer un ferromagnétique isolant à nos antiferromagnétiques. Récemment Escudier (1973) a mesuré les constantes d'anisotropie du YIG ferromagnétique que nous confronterons aux mesures de Nouet (1973) sur quelques perovskites antiferromagnétiques:

à 80 °K	$K (\text{YIG}) = 2,4 \cdot 10^4 \text{ ergs/cm}^3$	$K (\text{RbCoF}_3) = 8 \cdot 10^4 \text{ ergs/cm}^3$
à 240 °K	$K (\text{YIG}) = 10^4 \text{ ergs/cm}^3$	$K (\text{KNiF}_3) < 5 \cdot 10^3 \text{ ergs/cm}^3$

Les énergies mises en jeu sont donc du même ordre de grandeur dans les deux cas considérés.

Notons que l'introduction de l'anisotropie conduit à une correction, qui est en général petite, sur la valeur obtenue de  $\chi_{\parallel}$ , mais ne modifie pas le fait que  $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$ .

Le même mécanisme physique est également à la base de la magnétostriction dans les ferro et antiferromagnétiques: la distance d'équilibre de deux atomes dépend de la direction des moments magnétiques. La théorie phénoménologique de la magnétostriction (théories des paires, Néel 1954) ne fait apparaître que des puissances d'ordre pair des cosinus directeurs des aimantations. Ceci constitue une expression mathématique du fait que la magnétostriction joue de la même façon pour les ferromagnétiques et les antiferromagnétiques colinéaires. Pour tout ce qui concerne les phénomènes magnétoélastiques, les résultats obtenus pour les ferromagnétiques peuvent donc être appliqués aux antiferromagnétiques.

## I - 2 - Symétrie des structures antiferromagnétiques

Landau (voir Landau et Lifshitz, 1967, p. 512) a été le premier à signaler l'étroite relation entre les transformations ordre-désordre et les changements de symétrie, le groupe de symétrie de la phase ordonnée étant un sous-groupe du groupe de la phase désordonnée.

Remarquons dès lors, et nous y reviendrons un peu plus loin, que c'est cette perte de symétrie qui peut donner lieu à des domaines dans la phase ordonnée: ces domaines seront connectés par les éléments de symétrie perdus au cours de la transition.

Mais cette perte de symétrie ne doit pas nous faire espérer, dans le cas de la transition magnétique, de grandes modifications par rapport aux paramètres cristallins de la phase haute température. En effet, les forces les plus importantes qui maintiennent la cohésion du solide sont associées aux électrons de la couche extérieure; ces interactions conduisent à des structures non magnétiques. Seule l'interaction d'échange, relativement faible, entre les électrons 3d ou 4f des atomes des séries de transitions conduit à une structure magnétique. La perte de symétrie se traduira donc par une faible déformation par rapport à la phase non magnétique.

### I - 2 - a - Les groupes de symétrie magnétiques

L'abaissement de la symétrie associé à la mise en ordre magnétique

peut ne pas être visible par les méthodes classiques d'étude des structures cristallographiques. C'est la cas par exemple pour le fer dont la magnétostriction est de l'ordre de  $10^{-5}$ . La diffraction de R.X. sur poudres mettant difficilement en évidence des déformations du réseau  $< 10^{-4}$ , le fer semble donc être cubique tant au dessus qu'au dessous de la température de Curie. Et pourtant cet abaissement de symétrie (cubique à quadratique dans le cas du fer) est réel et indépendant de la magnétostriction. L'un des axes du cube (disons  $\vec{OZ}$  par exemple) est physiquement privilégié par rapport aux deux autres axes ( $\vec{OX}$  et  $\vec{OY}$ ) dans le cas d'un monocristal aimanté à saturation.

Cette perte de symétrie qui n'est pas vue par les méthodes classiques de diffraction des R.X. est aisément mise en évidence par d'autres mesures (mesures d'aimantation, diffraction des neutrons, ...). Souvent le groupe de symétrie purement cristallographique rend compte de cet abaissement de symétrie par rapport à la phase désordonnée. Mais quelquefois il n'en est pas ainsi, et il est nécessaire, pour tenir compte du fait physique que des directions qui sont équivalentes dans le groupe de symétrie purement cristallographique ne le sont pas en réalité, de généraliser le concept de groupe de symétrie.

On est donc amené à considérer un groupe de symétrie magnétique qui tienne compte de l'arrangement des moments magnétiques et du réseau cristallin.

Partons pour cela de  $G$ , groupe d'espace par rapport auquel est invariant le cristal dans sa phase haute température. Il existe un groupe plus général qui laisse invariant le cristal:

$$G^{\circ} = G \times \xi$$

où  $\xi$  est le groupe des translations et inversions du temps. Cette généralisation ne présente pas d'intérêt dans la phase non magnétique du cristal. Mais dans sa phase ordonnée, et du fait que le moment magnétique est un vecteur axial qui change de sens quand on change le sens du temps, elle devient essentielle.

Nous pouvons quand même restreindre les dimensions du nouveau groupe en observant que même dans la phase ordonnée les translations du temps ne jouent aucun rôle. Il est donc loisible de réduire  $\xi$  à A, groupe de deux éléments: l'identité E et l'inversion par rapport au temps E'.

Le groupe de symétrie magnétique G' sera donc un sous-groupe de  $G = G \times A$  qui ne contient pas E'. En effet si le cristal magnétique était invariant par rapport à E' cela voudrait dire que  $\vec{\mu} = -\vec{\mu}$ , et donc que le corps n'aurait aucune structure magnétique.

Une recherche systématique des groupes G' à partir des 230 groupes d'espace cristallographiques conduit aux 1421 groupes magnétiques de Choubnikov.

Pour illustrer ceci, considérons la phase ferromagnétique du fer; il s'agit d'un réseau quadratique, résultant d'un cubique faiblement déformé selon l'un des axes d'ordre 4. Sa classe cristalline magnétique comprend un axe d'ordre 4,  $C_4^{(Z)}$ , suivant lequel sont dirigés les moments magnétiques, deux axes du second ordre combinés avec l'opération E' ( $C_2^{(x)}$  E' et  $C_2^{(y)}$  E') d'un miroir perpendiculaire à  $C_4^{(Z)}$  et de deux miroirs, combinés avec l'opération E', perpendiculaires à  $C_2^{(x)}$  et  $C_2^{(y)}$ . Il est facile de voir que, du fait des combinaisons avec E', ce groupe permet l'existence d'un vecteur axial  $\vec{M}$  dirigé suivant l'axe tétragonal. Pour obtenir la classe de symétrie purement cristallographique il suffit de remplacer l'opérateur E' par l'identité. On obtient ainsi la classe 4/mmm (qui, elle, n'admet pas l'existence d'un vecteur axial).

Remarquons que la classe de symétrie purement cristallographique peut être identique à la classe de symétrie correspondant à la phase non magnétique. C'est notamment le cas des composés magnétiques hexagonaux ou quadratiques dans la phase haute température, et dont la direction du vecteur moment magnétique est selon l'axe d'ordre supérieur.

## I - 2 - b - La théorie de Villain - Application aux cubiques simples

La théorie de Villain (1959) permet, sous certaines conditions, de dire quels sont les groupes d'espace magnétiques G' compatibles avec un groupe d'espace G, et quelle est la structure magnétique la plus stable pour un système d'interactions données.

Villain, en partant de l'hypothèse, très souvent vérifiée, que les porteurs magnétiques se trouvent situés aux noeuds d'un réseau de Bravais, en considérant que les moments ne sont couplés que par des interactions d'échange ou de superéchange et en se plaçant dans le cadre de l'approximation du champ moléculaire, arrive à l'expression de la température d'ordre:

$$T_C = \frac{2 S (S + 1)}{3 k_B} \zeta(\vec{k}_0) \quad (\text{I.11})$$

où  $\zeta(\vec{k}_0)$  est le maximum de  $\zeta(\vec{k})$ , transformée de Fourier des interactions d'échange:

$$\zeta(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}'} J_{\vec{R}\vec{R}'} e^{i\vec{k}(\vec{R}' - \vec{R})} \quad (\text{I.12})$$

Il indique, pour  $T = T_C$ , la forme (I.13):

$$\vec{S}_R^\alpha = \lambda_\alpha \cos(\vec{k}_0 \cdot \vec{R} - \phi_\alpha) \quad (\text{I.13})$$

$$(\alpha = x_1 \ x_2 \ x_3)$$

des solutions du système reliant les valeurs moyennes  $\vec{S}_R$  des moments magnétiques situés au noeud  $\vec{R}$  du réseau au champ moléculaire vu par ces moments; puis il démontre que cette forme de solution est valable pour toute température, et qu'il s'agit d'une solution stable quelque soit  $T < T_C$ .

La condition sur  $\vec{k}_0$  (maximisation de  $\zeta(\vec{k})$ ) mène aux structures magnétiques possibles du corps.

Remarquons, avant d'appliquer ces résultats, que:

- 1) il n'y a pas d'hypothèse sur la portée des interactions; il est donc possible soit de se limiter aux premiers voisins soit d'introduire des interactions plus lointaines.
- 2) pour les solutions antiferromagnétiques l'hypothèse des sous-réseaux n'est pas introduite à priori.
- 3) l'anisotropie magnétique n'est pas prise en considération; il est possible de l'introduire à posteriori; dans le cas antiferromagnétique ce sera elle qui, fondamentalement, fixera la direction

des moments magnétiques que la solution de Villain ne détermine pas.

Nous appliquerons cette théorie à la structure cubique simple, puisque telle est la structure des pérovskites sur lesquelles nous travaillons. Nous nous bornerons à considérer les interactions entre premiers et seconds voisins (fig. I.B). Dans ces conditions  $\zeta(\vec{k})$  s'écrit:

$$\zeta(\vec{k}) = 2J_1 \sum_{\alpha} \cos k_{\alpha} a - 4J_2 \sum_{\alpha} \cos k_{\alpha} a \cos k_{\beta} a \quad (\text{I.14})$$

$\beta > \alpha$

où  $\alpha$  et  $\beta = x_1, x_2, x_3$

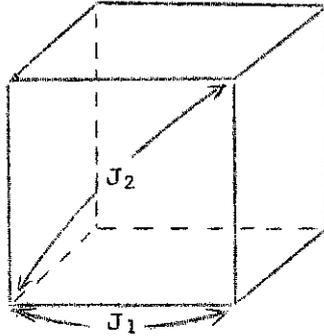


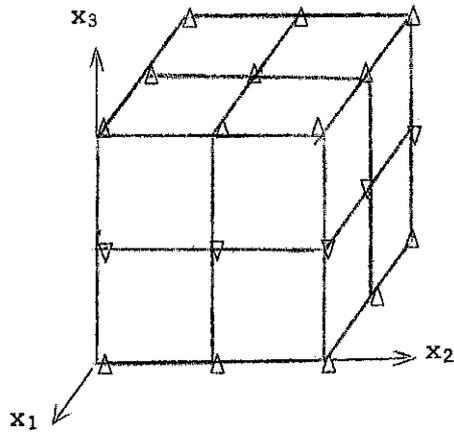
Figure I.B: Interactions magnétiques dans un cubique P.

En dérivant par rapport à  $k_{\alpha}$  on obtient le système de trois équations:

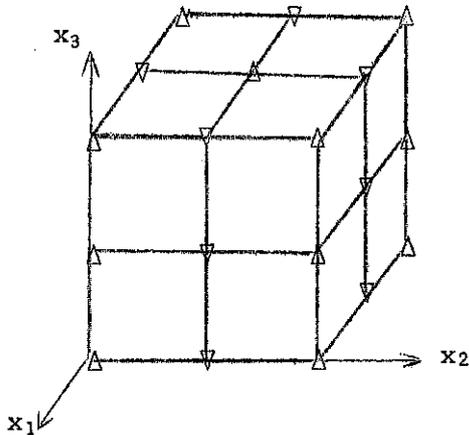
$$\sin k_{\alpha} a (J_1 + 2J_2 \sum_{\beta \neq \alpha} \cos k_{\beta} a) = 0 \quad (\text{I.15})$$

Examinons les solutions de ce système:

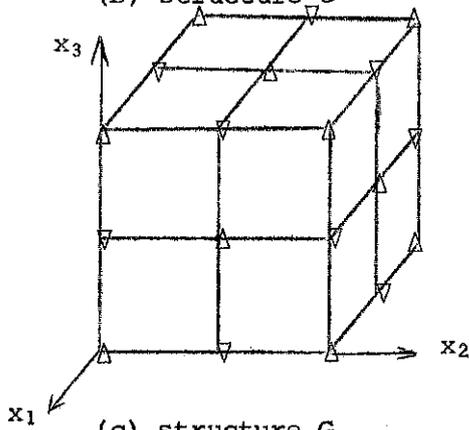
- 1)  $k_{x_1} = k_{x_2} = k_{x_3} = 0$ . En remplaçant ces résultats dans (I.13) on voit qu'il s'agit d'une solution ferromagnétique.
- 2) Si  $\cos k_{\beta} a = -\frac{J_1}{4J_2}$  pour tout  $\beta$ , les termes entre parenthèses du système (I.15) s'annulent. Cela conduit à une solution héli magnétique mais celle-ci n'est pas stable et ne doit pas être considérée.
- 3) On a aussi, et c'est le point qui nous intéresse ici, trois solutions antiferromagnétiques, usuellement dénommées A, C, G.



(a) structure A



(b) structure C



(c) structure G

- Structure A (fig. I.C.a): elle correspond à  $k_{x_1} = k_{x_2} = 0$  et  $k_{x_3} = \frac{\pi}{a}$ . En reportant ces valeurs dans (I.13) on voit qu'il s'agit de plans ferromagnétiques alternés selon  $\vec{Ox}_3$ . Cette direction n'est plus équivalente aux directions  $\vec{Ox}_1$  et  $\vec{Ox}_2$  et la structure est, par conséquent, quadratique. La maille magnétique est quadratique ( $a, a, 2a$ ), le motif étant constitué par deux atomes.

- Structure C (fig. I.C.b): elle correspond à  $k_{x_1} = k_{x_2} = \frac{\pi}{a}$  et  $k_{x_3} = 0$ . Il s'agit d'un empilement de plans ferromagnétiques alternés perpendiculairement à l'une des directions  $\langle 110 \rangle$ . La maille magnétique est cubique centrée ( $2a, 2a, 2a$ ), le motif étant constitué par 4 atomes.

- Structure G (fig. I.C.c): elle correspond à la solution  $k_{x_1} = k_{x_2} = k_{x_3} = \frac{\pi}{a}$  qui conduit à un empilement de plans ferromagnétiques alternés perpendiculairement aux directions  $\langle 111 \rangle$ . La maille magnétique est cubique à faces centrées ( $2a, 2a, 2a$ ) le motif étant constitué par 2 atomes.

Figure I.C: Structures antiferromagnétiques possibles pour un cubique P.

Il est important de remarquer que dans le cas de la structure C la symétrie du motif magnétique abaisse la symétrie du groupe ponctuel de cubique à quadratique ( $\vec{Ox}_1$  et  $\vec{Ox}_2$  sont équivalentes entre elles, mais ne le sont pas à  $\vec{Ox}_3$ ). Par contre le groupe ponctuel de la structure G est réellement cubique, même en tenant compte du motif magnétique. En effet les quatre directions  $\langle 111 \rangle$  sont équivalentes ainsi d'ailleurs que les trois directions  $\langle 100 \rangle$ .

Dans tout ce qui précède la direction du moment magnétique n'a pas été déterminée (puisque le  $\phi_\alpha$  de la formule I.13 ne l'a pas été). Pour déterminer la symétrie réelle du cristal antiferromagnétique, une fois que l'on sait qu'il possède une structure A, C ou G, il faut connaître la symétrie du motif cristallographique et cette direction. Le groupe de symétrie réel sera donc un sous-groupe de la structure magnétique obtenue.

Les distorsions magnétostrictives associées à l'antiferromagnétisme seront donc déterminées par l'abaissement de symétrie de cubique à quadratique et par la direction du moment magnétique dans le cas des structures A et C, tandis qu'elles ne seront fonctions que de la direction du moment magnétique dans le cas de la structure G.

Cela revient à dire que si un antiferromagnétique de structure G possède un axe d'ordre 4 pour T inférieur à  $T_N$ , le moment magnétique des sous-réseaux est dirigé suivant  $\langle 100 \rangle$ , tandis que si sa symétrie ponctuelle est plus basse, la direction du moment magnétique doit dévier par rapport à  $\langle 100 \rangle$  (nous supposons bien sûr que le motif cristallographique n'est pas à la base de la perte de symétrie en question).

### I - 3 - Les domaines antiferromagnétiques

#### I - 3 - a - Définition et considérations générales

La subdivision d'un ferromagnétique en domaines permet d'abaisser l'énergie magnétostatique de l'échantillon, et, par ce biais, l'énergie totale du système. Telle est la raison principale de l'existence de ces domaines. Rien de semblable ne se produit dans les corps antiferromagnétiques, dont l'aimantation macroscopique est nulle. Les domaines antiferromagnétiques dont l'existence a été proposée par Néel (1953) pour expliquer l'accroissement de la susceptibilité avec le champ magnétique ont une origine toute différente.

Considérons un antiferromagnétique possédant plusieurs directions  $\Delta$  a priori équivalentes. C'est le cas, notamment, des substances cubiques devenant quadratiques ou rhomboédriques dans la phase antiferromagnétique. Un

monocristal est alors généralement subdivisé en domaines, dans chacun desquels la direction d'antiferromagnétisme occupe l'une des directions équivalentes.

Bien que les domaines ferro et antiferromagnétiques proviennent de phénomènes physiques très différents, les énergies des parois sont probablement du même ordre de grandeur dans les deux cas. Cela pourrait porter à penser que les domaines antiferromagnétiques ne sont pas stables en l'absence de défauts du cristal. Ceci n'est pas nécessairement vrai, et même dans un cristal parfait nous aurions formation de domaines.

Pour justifier l'affirmation précédente, et donc l'existence des domaines il est nécessaire de se référer à leur mécanisme probable de formation, c'est à dire à la cinétique de la mise en ordre lors d'une transition de phase de deuxième espèce (qui est le cas général pour les substances antiferromagnétiques, MnO constituant, il est vrai, une importante exception - Bloch et Maury, 1972).

I.M. Lifshitz (1962) a étudié ce problème et a remarqué que la réorganisation du système ne se fait pas, comme dans le cas des transitions de première espèce, à partir de la croissance de germes ordonnés dans une matière désordonnée. En effet, à  $T_N$ , les phases ne se distinguent pas. L'ordre est probablement atteint, dans le cas qui nous intéresse, à travers une succession continue d'états, chacun d'eux étant thermodynamiquement plus favorable que le précédent.

Considérons, pour fixer les idées, le cas d'un antiferromagnétique cubique dont les axes de facile aimantation sont les  $\langle 100 \rangle$ . A  $T_N$  l'ordre à courte distance étant établi, l'apparition en un point du cristal, supposé parfait, de l'une des 3 directions d'antiferromagnétisme est accidentelle. On aura donc une série de petits volumes microscopiques correspondants aux trois domaines possibles qui, très près de  $T_N$ , ne se distinguent guère du point de vue du réseau (la magnétostriction étant très faible). La probabilité de chaque domaine étant la même, les trois domaines occupent une même proportion du volume total. A mesure que  $T$  décroît, les domaines deviennent différents, et l'énergie de paroi croît. Les régions, au début microscopiques, bougent et s'assemblent, "gonflent" donc, de façon à faire diminuer cette énergie. Ceci a été représenté à deux dimensions, et pour deux domaines

possibles, dans la figure I.D (a) (b) (c).

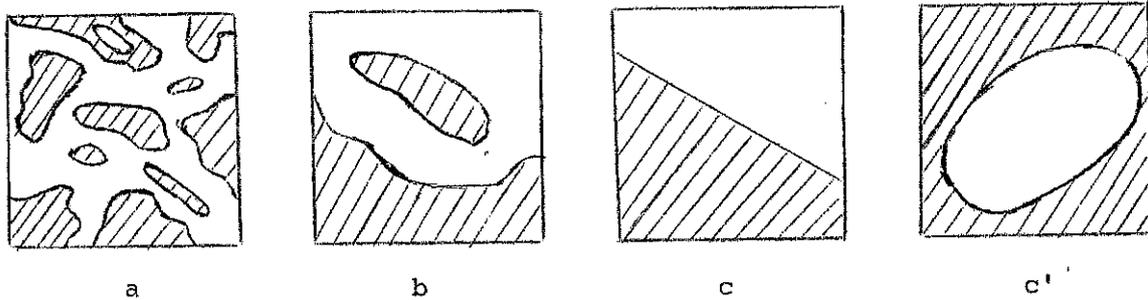


Figure I.D: Schéma de la cinétique de la formation des domaines lors d'une transition de deuxième espèce.

Il est bien évident que des contraintes dans le cristal peuvent, lors de la formation des différents domaines, imposer une direction préférentielle d'antiferromagnétisme. Dans un cristal réel les directions ne sont, localement, vraisemblablement pas équivalentes du fait des tensions internes dues aux défauts de tout ordre du réseau cristallin (surfaces, dislocations, inclusions, etc...); tous les domaines équiprobables n'auront donc pas des volumes équivalents, et des configurations similaires se reformeront systématiquement.

On pourrait penser que la forme des domaines antiferromagnétiques devrait être plus compliquée que celle des domaines ferromagnétiques puisqu'il n'y a pas de pôles magnétiques qui imposent aux parois de séparation le parallélisme à une direction, (fig. I.D.c' par exemple). Mais il est nécessaire de tenir compte de l'énergie élastique supplémentaire qu'une telle forme et orientation des parois imposerait au cristal. En effet, un domaine magnétique étant une région du cristal dans laquelle le motif constitué par les moments magnétiques est triplement périodique, la paroi antiferromagnétique est donc un défaut du réseau magnétique; mais elle est aussi un défaut du réseau cristallographique (les déformations associées à la magnétostriction se produisant dans des directions différentes dans les domaines adjacents) et la continuité du réseau ne peut subsister que pour quelques orientations privilégiées des parois. Ce sont les distorsions du réseau qui peuvent empêcher (et empêchent pour la plupart des substances étudiées jusqu'à présent) une orientation et forme arbitraires des parois. On pourrait espérer voir des formes et des orientations très différentes de celles des fer-

romagnétiques dans des antiferromagnétiques à très faible déformation magnétostrictive.

### I - 3 - b Les parois antiferromagnétiques

Comme pour les ferromagnétiques, la minimisation de la somme de l'énergie d'échange, l'énergie d'anisotropie et l'énergie élastique conduit, dans le cas général, à des parois s'étendant sur quelques dizaines de distances interatomiques et à une rotation progressive de la direction des spins.

Yamada (1966) a obtenu, pour le NiO et le MnO, une fonction approchée donnant la variation de la direction des spins dans une paroi et a pu estimer l'épaisseur et l'énergie d'une paroi (001) séparant deux domaines dans lesquels la distorsion rhomboédrique se fait selon deux axes  $\langle 111 \rangle$  différents. Il a obtenu  $80 \text{ \AA}$  ( $20 \text{ a}$ ) et  $4 \text{ ergs/cm}^2$  pour le NiO, et  $9 \text{ \AA}$  et  $20 \text{ ergs/cm}^2$  pour le MnO.

Ces résultats sont à comparer aux valeurs obtenues pour les ferromagnétiques (pour le Fe, par exemple, Kittel et Galt, 1956, donnent  $1000 \text{ \AA}$ ,  $300 \text{ a}$ , et  $1,8 \text{ ergs/cm}^2$ ) dans les métaux de transition.

Mais il n'est pas possible d'être très affirmatif en l'absence de toute étude approfondie d'ordre expérimental sur les parois antiferromagnétiques.

### I - 3 - c - Effet d'un champ magnétique et d'une contrainte

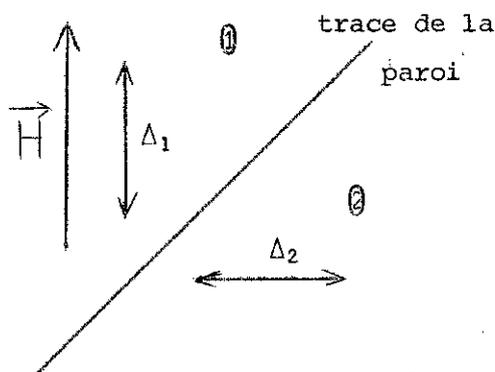


Figure I.E: Schéma pour l'effet d'un champ magnétique sur un système de domaines antiferromagnétiques.

Considérons, (fig. I.E) dans une substance antiferromagnétique, deux domaines adjacents avec des directions d'antiferromagnétisme perpendiculaires entre elles:  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$ . Si l'on soumet le cristal à un champ magnétique dirigé suivant, par exemple,  $\Delta_1$  nous aurons des énergies magnétiques  $-\frac{1}{2}V\chi_{\parallel}H^2$  pour le domaine ① et  $-\frac{1}{2}V'\chi_{\perp}H^2$  pour le domaine ② où  $V$  et  $V'$  sont les volumes de ces deux domaines. Comme  $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$ , le champ tend à augmenter le volume du domaine ② au détriment de celui du domaine ①. Il se produira donc un déplacement des parois sous l'effet d'une pression magnétique égale à  $\frac{1}{2}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})H^2$  par unité de surface.

Les parois antiferromagnétiques sont stabilisées dans les cristaux réels par les défauts du réseau: inclusions, dislocations, etc... Pour vaincre cette énergie de stabilisation, il faut que  $H > H_{\text{seuil}}$ . Le phénomène est similaire au processus d'aimantation d'un ferromagnétique subdivisé en domaines d'aimantations antiparallèles. Il y a quand même deux différences importantes:

- 1) l'ordre de grandeur de la pression magnétique sur une paroi dans les cas ferro et antiferromagnétiques;
- 2) le degré de réversibilité du déplacement de ces parois.

Nous savons que la pression magnétique par unité de surface sur une paroi dans un ferromagnétique est égale à  $\vec{H} \cdot (\vec{M}_{S_1} - \vec{M}_{S_2})$ . Avec  $\vec{H} \approx 10^4$  oe,  $\chi \approx 10^{-5}$  ergs et  $M_s \approx 10^2$  gauss, on obtient:

$$P_{\text{antiferro}} \approx 10^3 \text{ dynes/cm}^2$$

$$P_{\text{ferro}} \approx 10^6 \text{ dynes/cm}^2$$

c'est à dire que l'ordre de grandeur de la pression dans le cas ferromagnétique est  $10^3$  fois plus élevé que l'ordre de grandeur de cette pression correspondant au même champ dans le cas antiferromagnétique.

Mais pour pouvoir réellement comparer les déplacements de parois sous l'effet d'un champ dans les cas ferro et antiferromagnétiques il faudrait aussi pouvoir estimer l'énergie de stabilisation dans les deux cas. On peut le faire dans le cas ferro ou ferrimagnétique à partir de la valeur du champ coercitif. Nous n'avons pas de moyens de mesure aussi immédiats

pour les antiferromagnétiques. Si les champs de fuite et les inclusions non magnétiques ne jouaient pas un rôle essentiel, on pourrait alors considérer que l'énergie d'interaction entre une paroi et les défauts devrait être du même ordre de grandeur dans les deux cas. Si ce n'est pas le cas (et c'est vraisemblablement ce qui arrive effectivement) nous pouvons considérer que l'énergie de stabilisation d'une paroi antiferromagnétique est inférieure à celle d'une paroi ferromagnétique, puisque les autres origines de l'ancrage des parois sont probablement communes aux deux cas considérés. Cet argument nous conduit à diminuer le facteur  $10^3$  qui, d'après le calcul d'ordre de grandeur effectué précédemment, existe entre les pressions magnétiques appliquées sur une paroi ferromagnétique ou sur une paroi antiferromagnétique par un même champ.

Venons en au problème de la réversibilité du phénomène. Si on aimante un ferromagnétique par déplacement des parois de Bloch, puis on annule le champ magnétique, l'échantillon se désaimantera partiellement en suivant sa courbe d'hystérésis, pour diminuer son énergie magnétostatique; les parois ne reprendront pas leur position initiale mais ne se borneront pas non plus à se placer au minimum d'énergie cristalline le plus proche de la position atteinte. Par contre, lorsqu'on supprime le champ magnétique après le déplacement d'une paroi dans un antiferromagnétique, les domaines qui ont diminué de volume ou disparu n'ont pas de raison de se former à nouveau, et on conserve en champ nul la configuration atteinte. Donc, pour  $H > H_{\text{seuil}}$  (qui est, il est vrai - et cela complique évidemment le détail du phénomène - fonction de la position de la paroi) le déplacement de la paroi antiferromagnétique est irréversible.

Un autre mécanisme par lequel peut agir un champ magnétique sur un antiferromagnétique subdivisé en domaines est la rotation de la direction d'antiferromagnétisme. Les résultats d'expériences sur le NiO indiquent que pour ce corps, ce mécanisme est secondaire par rapport au déplacement des parois pour des champs faibles, mais peut devenir prédominant dans des champs plus élevés (Roth, 1960).

Remarquons que le couple exercé par un champ magnétique sur la direction d'antiferromagnétisme est faible par rapport au cas ferromagnétique. En effet, soit  $\Delta_0$  la position initiale qui fait un angle  $\phi$  donné avec  $\vec{H}$ .

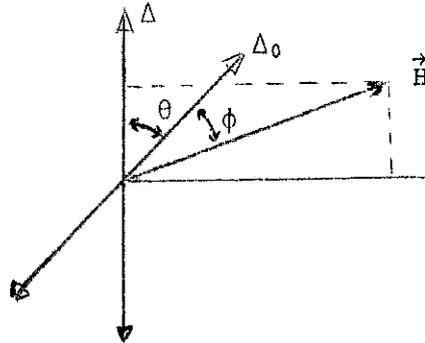


Figure I.F: Schéma pour le calcul du couple exercé par  $\vec{H}$  sur la direction d'antiferromagnétisme .

$\Delta_0$  tournera d'un angle  $\theta$  pour atteindre sa position d'équilibre (nous supposons, pour simplifier, que l'interaction d'échange est très supérieure à l'énergie correspondant au champ appliqué et que l'énergie d'anisotropie, et donc que les aimantations des sous-réseaux sont toujours colinéaires). Alors l'expression du couple qui s'exerce sur  $\Delta$  est:

$$\Gamma = \frac{dW}{d\theta} = \frac{H^2}{2} (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \sin [2(\theta+\phi)] - K \sin 2\theta \quad (I.16)$$

Nous savons que  $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$ . Si l'on néglige l'anisotropie; l'on retrouve pour l'équilibre le très classique résultat  $\theta + \phi = \frac{\pi}{2}$ , c'est à dire que les moments magnétiques se placent perpendiculairement au champ appliqué.

Le couple exercé sur la direction de ferromagnétisme est de l'ordre de  $H \cdot M_s$ , tandis que  $\Gamma_{\text{antiferro}} \approx \chi H^2$ . Pour les valeurs typiques déjà utilisées  $\Gamma_{\text{ferro}} \approx 10^6$  cgs et  $\Gamma_{\text{antiferro}} \approx 10^3$  cgs. Là aussi nous retrouvons un facteur  $10^3$  entre les cas ferro et antiferromagnétiques.

Nous pouvons conclure de l'examen des mécanismes qui modifient la structure en domaines d'un antiferromagnétique que pour obtenir des effets comparables à ceux que l'on obtient habituellement dans les ferromagnétiques il faut soumettre l'échantillon à des champs magnétiques beaucoup plus importants.

Il n'en est pas de même pour les contraintes: une faible pression appliquée à un échantillon antiferromagnétique peut, en favorisant l'une

des directions  $\Delta$  par rapport aux autres, le rendre pratiquement monodomaine. Le déplacement des parois sous l'effet d'une contrainte est plus aisé que dans le cas ferromagnétique puisque ce déplacement ne crée pas d'énergie magnétostatique, et que l'ancrage des parois antiferromagnétiques est probablement plus faible que celui des parois ferromagnétiques.

#### I - 4 - Observations et mises en évidence des domaines antiferromagnétiques

L'hypothèse des domaines antiferromagnétiques, proposée pour expliquer une série d'anomalies dans le comportement magnétique de certains corps, n'a reçu que tardivement une confirmation expérimentale. En effet, ces domaines sont difficilement observables, puisqu'ils n'ont pas d'aimantations macroscopiques. Les méthodes classiques pour l'observation des domaines ferromagnétiques (effets Kerr et Faraday) ne peuvent donc pas les mettre en évidence. La méthode de Bitter qui "voit" les champs de fuite au niveau des parois, est également impuissante. On peut, par contre, les observer optiquement dans des matériaux transparents, et où la déformation du réseau associée à l'antiferromagnétisme est assez grande, par microscopie électronique ou méthodes topographiques aux R.X. La simple mise en évidence de leur existence, par contre, est possible par de multiples techniques.

Les premiers travaux d'ordre expérimental sur les domaines antiferromagnétiques ont été réalisés par Slack (1960) et Poth (1960) sur le NiO, à l'aide de la diffraction des neutrons et de la biréfringence optique; ils ont établi les bases sur lesquelles devaient se poursuivre toutes les études postérieures, en étudiant l'aspect cristallographique d'un cristal subdivisé en domaines et en définissant les parois T et S.

#### I - 4 - a - Les domaines dans le NiO ; observations optiques; les domaines T et S

Le NiO est paramagnétique, de structure NaCl (cfc) pour  $T > T_N = 525 \text{ }^\circ\text{K}$ . Au dessous de  $T_N$  il devient antiferromagnétique et la structure cubique subit des déformations magnétostrictives, dont la plus importante est une contraction selon l'un des quatre axes  $\langle 111 \rangle$ .

Les mesures de diffraction neutronique effectuées par Roth (1958) ont montré que les moments magnétiques portés par les  $\text{Ni}^{2+}$  étaient disposés en plans (111) ferromagnétiques, empilés selon la direction de l'axe  $[111]$  qui a subi la contraction (fig. I.G).

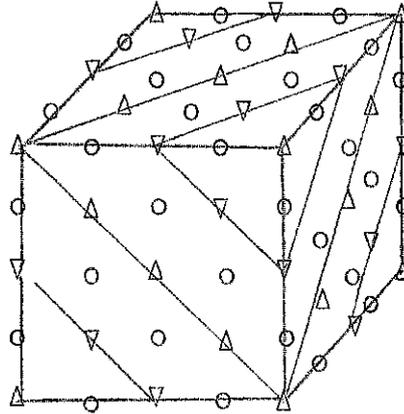


Figure I.G: Structure magnétique du NiO.

Pour  $T < T_N$ , l'axe de contraction n'étant pas le même partout, il se forme des domaines séparés par des plans  $\{100\}$  ou  $\{110\}$  (fig. I.H): il s'agit des parois T ("twin walls"). Un deuxième type de parois se produit quand, dans une région d'axe de contraction donnée, il y a un changement sur quelques distances interatomiques de l'orientation du spin (qui dans le NiO est toujours confiné dans le plan (111)): il s'agit des parois S ("spin rotation").

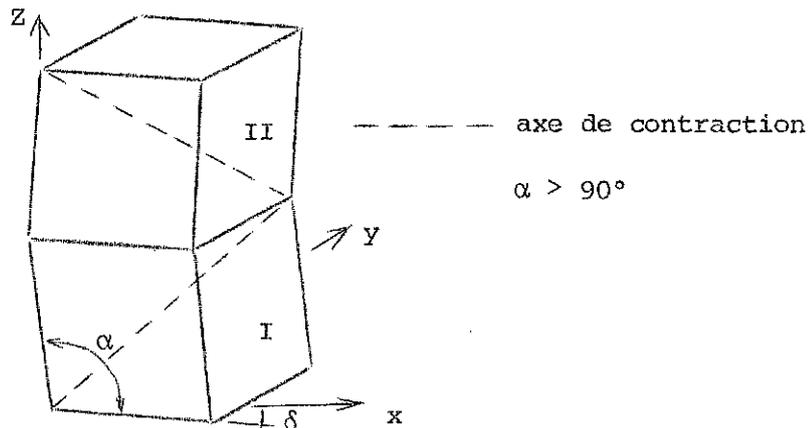


Figure I.H: Schéma des domaines T (la déformation est très exagérée).

Slack a pu tracer la carte des domaines T dans un monocristal de NiO à l'aide de la réflexion spéculaire qui permet d'observer les parois T en mettant en évidence les écarts entre plans atomiques au niveau des parois, qui produisent des différences dans la réflexion d'un faisceau de lumière. Roth a

aussi observé les domaines T à l'aide de lumière polarisée transmise à travers l'échantillon, entre analyseur et polariseur croisés. Ces deux méthodes sont indirectes dans le sens où elles ne voient que la déformation du réseau associée à la structure en domaines, et non la direction d'antiferromagnétisme. La diffraction des neutrons (Roth, 1960) fournit des informations directes sur les directions d'antiferromagnétisme présentes dans le cristal, et sur la proportion du volume total occupé par les domaines qui leur sont associés, mais ne permet pas de situer spatialement ces domaines dans l'échantillon. En effet, l'intensité d'une réflexion magnétique (hkl),

$$I(hkl) \propto |F(hkl)|^2 |g(hkl)|^2 \quad (I.17)$$

où  $F(hkl)$  est le facteur de structure magnétique et  $g(hkl)$  dépend de l'orientation relative de  $\vec{M}$  et de (hkl). Donc  $I\{111\}$  ne dépend pas de l'orientation du spin dans le plan  $\{111\}$ , et renseigne sur les pourcentages correspondant aux quatre types de domaines possibles;  $I(hkl)$  avec (hkl)  $\neq \{111\}$  fournit des informations tant sur les domaines T que sur les domaines S.

Kondoh (1963) a observé en lumière polarisée par transmission, entre analyseur et polariseur croisés, des domaines S à l'intérieur des domaines T.

Tant Roth et Slack que Kondoh, puis Kondoh et Takeda (1964), ont étudié le comportement des domaines antiferromagnétiques en présence d'un champ extérieur, ou lors de l'application d'une contrainte ou d'un traitement thermique, en obtenant des résultats très semblables. Le champ seuil de déplacement des parois T et S varie selon l'échantillon, étant de l'ordre de 5000 oe ce qui équivaut à une pression magnétique de l'ordre de 100 dynes/cm<sup>2</sup>. Après plusieurs applications de  $\vec{H}$ , allant jusqu'à 30 000 oe, les parois T s'immobilisent quelquefois, probablement piégées par des défauts du cristal. L'application d'une faible contrainte (quelques centaines de dynes/cm<sup>2</sup>) déplace les parois, de manière réversible si l'application est très courte, de manière irréversible dès que l'application atteint quelques secondes. La structure en domaines d'un cristal se simplifie considérablement après un recuit. Le cristal, réchauffé au dessus de sa température de Néel, puis refroidi, ne change sensiblement la structure des domaines qu'après le premier cycle, les cycles suivants redonnent à peu près la même configuration, pour quelques échantillons. D'autres cristaux ne gardent aucune mémoire de la configuration des domaines antiferromagnétiques antérieure.

#### I - 4 - b - L'observation des domaines antiferromagnétiques par des méthodes topographiques

Les méthodes topographiques (c'est à dire les techniques qui étudient les variations d'intensité à l'intérieur du faisceau réfléchi sur une famille de plans (hkl) du cristal au moyen d'une plaque photographique placée dans le faisceau ou en dressant une carte des intensités) ont été, très tôt, mises à contribution pour l'étude des domaines antiferromagnétiques.

En ce qui concerne la topographie aux R.X., il s'agit d'une méthode indirecte: les domaines sont vus par le biais de la déformation du réseau associée à la mise en ordre du cristal, comme pour les méthodes optiques. Mais la sensibilité aux déformations et désorientations est très supérieure à celle que l'on obtient avec la lumière polarisée. Les méthodes topographiques aux R.X. permettent donc de faire des études dans des échantillons qui ne sont pas transparents à la lumière, et d'obtenir des renseignements supplémentaires dans tous les cas. Une brève description des diverses méthodes topographiques sera développée au chapitre II.

La topographie aux neutrons, par contre, est une méthode directe, sensible simultanément aux déformations du réseau (de la même façon que les R.X.) et à la direction d'antiferromagnétisme dans le cas des réflexions magnétiques.

Les deux techniques furent utilisées pour la première fois la même année. Saito (1962), en utilisant la méthode de Berg-Barrett d'une part, et une méthode de double cristal en réflexion de l'autre (c'est à dire en étudiant la surface du cristal) a observé les parois T dans divers échantillons de NiO, et a pu, puisque les méthodes topographiques aux R.X. mettent en évidence simultanément les parois de domaines et les défauts du cristal, essayer d'étudier leur interaction. Malheureusement la qualité de ses cristaux ne lui permit de tirer que des conclusions très générales.

Alperin, et al, (1962) ont étudié un échantillon de  $MnF_2$ , antiferromagnétique uniaxe, à l'aide de neutrons polarisés. Cette technique n'est pas d'application générale pour l'étude des domaines antiferromagnétiques puisqu'elle nécessite que les réflexions magnétiques et nucléaires ne soient pas séparées, et donc que les atomes de spins opposés vérifient certaines conditions de symétrie. Le  $MnF_2$  dans lequel des domaines du type A et B

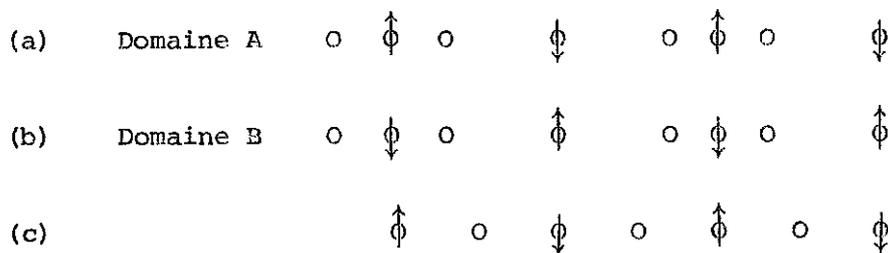


Figure I.I: Schéma à une dimension des domaines antiferromagnétiques dans un système uniaxe.

se forment, vérifie ces conditions (les cercles sans flèche indiquent des atomes non magnétiques). Remarquons que les deux domaines A et B seraient identiques si la symétrie était plus élevée (fig. I.I.c); alors, d'une part les neutrons seraient sans effet, et, d'autre part, la notion même de domaine antiferromagnétique à 180° n'aurait plus de sens.

Pour réaliser leur étude, Alperin et al. ont déplacé une fente le long du cristal et mesuré pour chaque position de la fente le rapport des intensités avec les deux polarisations possibles des neutrons:

$$R = \frac{I_+}{I_-} = \frac{(N + M)^2}{(N - M)^2}$$

où N et M sont les facteurs de structure nucléaire et magnétique. Si  $\alpha$  est la fraction des domaines A, R est une fonction de  $\alpha$  telle que  $R(0,5) = 1$ . Donc la mesure de R permet de situer spatialement les domaines A et B sans toutefois pouvoir déterminer leur forme ni observer les défauts du cristal (il aurait fallu, pour cela, un balayage à deux dimensions).

La méthode de Lang (topographie aux rayons X en transmission avec translation du cristal et de la plaque) a été utilisée par Blech et Meieran (1966) pour l'étude des domaines dans le NiO. Ils ont observé les domaines T (mais pas les domaines S), et, en comparant les images obtenues sur des réflexions selon diverses familles de plans (hkl), ont identifié l'axe de contraction correspondant à chaque domaine.

Toute une série d'études a été réalisée en utilisant la méthode de Berg-Barret sur le NiO avec application de champ magnétique (Yamada, Saito,

Shimomura, 1966), sur le CoO (Saito, Nakahigashi, Shimomura, 1966), sur du NiO épitaxial (Vernon et Spooner, 1967).

Les parois S ont été observées, en méthode de Lang, par Shimomura et Nakahigashi (1970) dans le NiO.

Récemment Ando et Hosoya (1971 et 1972) ont étudié les domaines antiferromagnétiques particuliers du chrome par la méthode du double cristal en réflexion aux R.X., et par topographie aux neutrons avec détection sur plaque photographique: ils ont pu ainsi montrer que la taille des domaines, que la théorie prévoyait de l'ordre de  $10^{-16}$  cm<sup>3</sup> était en réalité de l'ordre de  $10^{-3}$  cm<sup>3</sup>.

Les méthodes topographiques ont donc jusqu'à présent permis l'observation des domaines dans des matériaux qui ne sont pas transparents à la lumière, une étude plus fine des désorientations du réseau associées à l'ordre magnétique, et une approche qualitative du problème de l'interaction entre domaines et défauts du cristal. Dans le cas de la topographie aux neutrons appliquée aux domaines antiferromagnétiques, celle-ci a permis de dégager un ordre de grandeur physique important.

#### I - 4 - c - Mise en évidence des domaines antiferromagnétiques par d'autres méthodes

Les domaines antiferromagnétiques ont pu être observés par microscopie électronique dans le CoO (Remaut, Lagasse, Amelinckx, 1964) en obtenant des résultats similaires, pour l'échantillon très aminci qu'ils utilisaient, à ceux qu'ont obtenus plus tard Saito et al. (1966).

Au delà des quelques techniques qui permettent de les observer, les domaines antiferromagnétiques manifestent leur existence au travers de multiples mesures physiques. Nous avons mentionné plus haut qu'ils modifient les intensités des pics de diffraction magnétique (Roth, 1960). Ince et Platzker (1968) ont mis en évidence les domaines dans un monocristal de RbMnF<sub>3</sub> à la température de l'hélium liquide par résonance antiferromagnétique. Varret et Imbert (1973) ont étudié la possibilité d'obtenir un monodomaine magnétique en appliquant des contraintes sur un monocristal de KFeF<sub>3</sub>; pour

cela ils ont utilisé la spectroscopie Mossbauer.

D'autre part remarquons que les domaines antiferromagnétiques font sentir leurs effets, et de manière fort gênante, quand il s'agit de mesurer l'anisotropie d'un antiferromagnétique cubique, ou d'établir la carte de spin d'un composé, etc...

### I - 5 - Distorsions associées aux parois magnétiques

#### I - 5 - a - Interêt du problème

Deux raisons principales nous portent, dans le cadre de ce travail, à nous intéresser aux distorsions associées aux parois magnétiques.

En premier lieu, elles collaborent à la détermination de la configuration en domaines de l'échantillon dont l'étude est le but principal de ce travail. En effet, la stabilité d'une paroi ne dépend pas uniquement de son énergie par unité de surface, mais aussi de la minimisation des contraintes créées par la magnétostriction dans les domaines adjacents.

En deuxième lieu, les deux techniques expérimentales utilisées, c'est à dire la biréfringence optique et la topographie aux R.X. par transmission ne sont sensibles, comme nous l'avons déjà fait remarquer précédemment, qu'à la déformation du réseau associée à l'ordre magnétique. Il est donc d'une importance primordiale pour l'interprétation correcte des images obtenues de connaître ces déformations dans chacun des cas possibles.

Remarquons que, dans ce problème, l'existence d'une aimantation macroscopique non nulle ne joue pas un rôle essentiel, et que, par conséquent, nous pouvons considérer que tout ce qui a été établi concernant les effets élastiques et magnétoélastiques pour le cas ferromagnétique s'applique sans modifications notables au cas antiferromagnétique.

La déformation spontanée d'un volume d'un ferro ou d'un antiferromagnétique cubique aimanté de manière homogène et inclus dans une matrice infinie identique à lui-même est donnée par Kittel et Galt (1956):

$$e_{ii}^0 = \frac{3}{2} \lambda_{100} (\alpha_i^2 - \frac{1}{3}) \quad (\text{I.18})$$

$$e_{ij}^0 = 3 \lambda_{111} \alpha_i \alpha_j$$

où  $\lambda_{100}$  et  $\lambda_{111}$  sont les constantes de magnétostriction et  $\alpha_i$  les cosinus directeurs de l'aimantation par rapport aux axes quaternaires du cube.

L'élongation observée dans une direction  $\vec{\beta} (\beta_1 \beta_2 \beta_3)$  s'écrit:

$$\frac{\delta l}{l} = \sum_{ij} e_{ij} \beta_i \beta_j \quad (\text{I.19})$$

$\lambda_{100}$  est donc l'élongation dans la direction  $\{100\}$ .

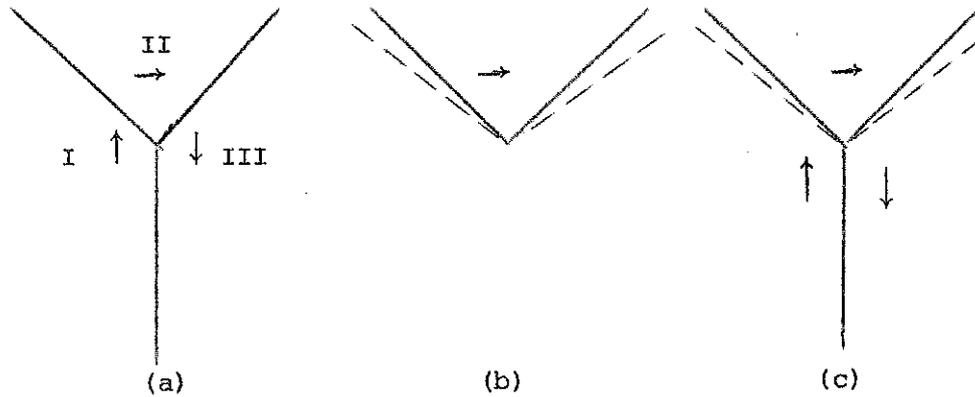


Figure I.J: Déformation magnétostrictive d'un système de domaines.

Considérons maintenant, par exemple, un ferromagnétique cubique dont les axes de facile aimantation sont les axes quaternaires (cas du fer) et dans lequel on trouve (fig. I.J.a) une série de parois qui forment un Y. Si  $\lambda_{100}$  est supérieur à 0, le domaine II tendra à devenir le domaine en pointillé de la fig. I.J.b. Or la présence des domaines I et III ne le lui permet pas (fig. I.J.c). Donc, dans un échantillon subdivisé en domaines, le tenseur déformation ne peut pas être de la forme (I.18); il devra y avoir une déformation supplémentaire. La déformation totale s'écrit:

$$e_{ij} = e_{ij}^0 + e_{ij}^+ \quad (\text{I.20})$$

où  $e_{ij}^+$  correspond à la déformation élastique du cristal.

Nous négligeons, dans ce qui suit, la déformation à l'intérieur des parois, dont le volume est petit, pour ne considérer que les déformations induites par l'existence de ces parois dans les domaines magnétiques, ce qui est énergétiquement le phénomène principal, et expérimentalement le phénomène observable.

### I - 5 - b - Distorsions dans un échantillon magnétique subdivisé en domaines

Rieder (1959), dans une très belle étude, a calculé pour les cas particuliers les plus importants les déformations et contraintes supplémentaires dans les domaines de Weiss et les parois de Bloch de monocristaux ferromagnétiques, considérés comme des milieux infinis, des types fer (c'est à dire que les axes de facile aimantation coïncident avec les axes quaternaires de symétrie), nickel (les axes ternaires sont de facile aimantation) et cobalt (l'axe senaire est l'axe facile, le cristal est uniaxe).

Il a été amené à classer les parois de Bloch en deux groupes suivant qu'il existe encore une contrainte totale à l'intérieur des domaines adjacents (groupe I) ou que la contrainte totale est nulle à l'intérieur des domaines et n'a une valeur non nulle que dans les parois elles-mêmes (groupe II). Remarquons que toutes les parois appartiendraient à ce deuxième groupe si la magnétostriction était nulle.

Seules sont considérées les parois sans charge magnétique, c'est à dire telles que  $(\vec{M}_1 - \vec{M}_2) \cdot \vec{n} = 0$ , avec  $\vec{n}$  vecteur normal au plan de paroi et  $\vec{M}$  vecteur aimantation. En réalité ce qui importe est la différence des distorsions d'un coté et de l'autre de la paroi: en effet c'est cette différence qu'il faut considérer quand on tient compte de l'énergie élastique, et c'est aussi cette différence qui permet l'observation des différents domaines par les méthodes indirectes citées plus haut.

Ainsi, les parois à  $180^\circ$  dans les ferromagnétiques ou dans les anti-ferromagnétiques colinéaires, qui sont telles que la magnétostriction de part et d'autre de la paroi est identique, appartiendront nécessairement

au groupe II, et ne seront pas vues par topographie aux R.X. (si ce n'est, faiblement, à cause de phénomènes de surface - Polcarova et Lang, 1968; Kroupa et Vagera, 1969) ni par biréfringence optique. Ce sont les énergies d'anisotropie et magnétostatique, et non les énergies élastique et magnétoélastique, qui déterminent que seuls quelques plans du cristal peuvent être des parois à 180°.

L'autre cas important de paroi dans les matériaux magnétiques cubiques est la paroi à 90°. Nous nous bornerons ici à rappeler les résultats obtenus par Rieder pour le cas des cristaux du type fer (et donc du type des perovskites antiferromagnétiques auxquelles nous nous intéressons):

Plan de paroi à 90°	voir fig.	Groupe de la paroi	Tenseur déformation élastique à l'intérieur des domaines, infiniment loin de la paroi.
{001}	I.K.a	I	$e_{zz}^+ = -e_{yy}^+ = -\frac{3}{4} \lambda_{100}$ $e_{xx}^+ = e_{xy}^+ = e_{xz}^+ = e_{yz}^+ = 0$
{110}	I.K.b	II	$e_{ij} = 0 \quad \forall i, j$
{111}	I.K.c	I	$e_{zz}^+ = e_{yy}^+ = e_{xx}^+ = e_{xy}^+ = e_{xz}^+ = 0$ $e_{yz}^+ = -\frac{\sqrt{3}}{2} \lambda_{100}$

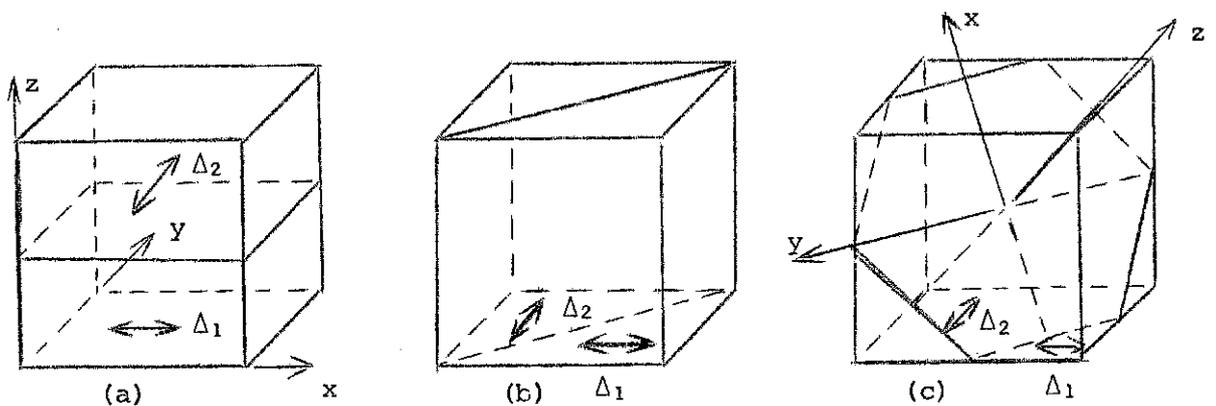


Figure I.K: Schéma des parois à 90° usuelles dans un corps ferromagnétique du type fer.

En ajoutant au tenseur de déformation élastique  $e_{ij}^+$  le tenseur de déformation magnétoélastique  $e_{ij}^0$  donné par (I.18) nous obtiendrons dans chaque cas la déformation totale; mais il faut également tenir compte (chose que Rieder ne fait pas) des rotations (c'est à dire de la partie antisymétrique  $\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i}$  du tenseur) pour obtenir le tenseur distorsion.

Kléman et Schlenker (1971) ont appliqué la théorie continue des dislocations au calcul des contraintes, déformations et rotations d'origine magnétoélastique, arrivant à des formules générales de la distorsion pour une paroi infinie, et considérant les cas particuliers ici cités.

D'après la théorie continue des dislocations, une région où la distorsion varie est une région où il existe des quasidislocations infinitésimales dont la densité est donnée par:

$$\alpha_{hi} = \sum_l \sum_k \epsilon_{hkl} \frac{\partial e_{ki}}{\partial x_l} \quad (I.21)$$

où  $\epsilon_{hkl}$  est une composante du tenseur unitaire antisymétrique du 3<sup>è</sup> ordre, et  $\alpha_{hi}$  la somme des composantes selon  $X_i$  des vecteurs de Burgers de toutes les dislocations qui traversent l'unité de surface perpendiculaire à l'axe  $X_h$ .

Le tenseur déformation magnétoélastique  $e_{ij}^0$  donne lieu à une densité de quasidislocations  $\alpha_{ij}^0$ , à laquelle il faudra ajouter une densité  $\alpha_{ij}^+$  représentant la déformation élastique, qui rendra compatibles les déformations des domaines adjacents. On aura donc:

$$\alpha_{ij}^+ = - \alpha_{ij}^0 \quad (1.22)$$

A partir de (I.21) et (I.22) il est donc possible, puisque l'on connaît les  $e_{ij}^0$  (donnés par I.18), de remonter aux distorsions du réseau (en entendant par là les déformations élastiques et les rotations) et les contraintes dans les domaines, en appliquant la loi de Hooke.

L'application de la théorie continue des dislocations est avantageuse car on peut obtenir directement le tenseur différence de distorsion d'un

domaine par rapport à l'autre sans avoir à passer par de longues considérations géométriques. Elle est aussi un outil de choix pour l'examen de l'influence des défauts cristallins sur le processus magnétique.

### I - 5 - c - La paroi {110} à 90°

La paroi {110} à 90° possède la remarquable propriété, dans les matériaux que nous considérons (magnétique cubique type fer), d'être la seule qui ne provoque pas de contrainte à longue distance (donc de type II) tout en n'étant pas une paroi à 180°.

Or de nombreux auteurs (Chikazumi et Suzuki, 1955, Polcarova 1969, Polcarova et Lang 1971) ont signalé que cette paroi n'était pas plane mais en zig-zag. Tant Chikazumi et Suzuki que Kaczer et Zeleny (1960) ont montré que l'orientation qui rend l'énergie de paroi minimum est à environ 62° par rapport au plan {100} qui contient les deux vecteurs aimantation. Ces calculs ont été faits en minimisant la somme de l'énergie d'anisotropie et de l'énergie d'échange. Kléman et Schlenker ont tenu compte, en plus, de l'énergie magnétoélastique et ont pu montrer que pour une lamelle d'épaisseur supérieure à quelques microns la paroi en zig-zag abaissait l'énergie totale par rapport à la paroi plane {110}. Ils ont aussi pu estimer la période des zig-zag dont l'ordre de grandeur serait  $4\mu$ .

Les plans de zig-zag sont proches du plan (111) ou  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ . Or nous avons vu qu'une paroi {111} à 90° crée des contraintes à distance. Mais les contraintes créées étant de signe contraire pour les deux directions du zig-zag, à longue distance elles se compensent et cette paroi a, du point de vue des domaines adjacents, des propriétés similaires à celles de la paroi {110} plane. Ne tenant pas compte de cette annulation des contraintes à longue distance, Chikaura, Mori, et Nagakura (1973) tirent de leur calcul - également basé sur la théorie continue des dislocations - les conclusions que la paroi (110) plane est énergétiquement favorable par rapport à une paroi du type (111) dès que la distance entre deux parois successives est supérieure à  $10\mu$ , (ce qui est juste) et que le "zigzagement" de la paroi ne doit pas avoir lieu, (ce qui ne l'est pas).

Tous les calculs théoriques faits pour une paroi {110} ferromagnétique sont probablement valables dans le cas antiferromagnétique puisque ce sont les mêmes énergies qui sont mises en jeu, leurs ordres de grandeur étant similaires (énergies d'échange d'anisotropie, élastique et magnéto-élastique). Les parois {110} pourraient donc présenter des zig-zags également dans les composés antiferromagnétiques.

## CHAPITRE II

### METHODES EXPERIMENTALES

#### II - 1 - Les méthodes topographiques - La méthode de Lang

##### II - 1 - a - Introduction

Les méthodes cristallographiques classiques fournissent une image du réseau réciproque d'un cristal. Il est possible d'en tirer des renseignements sur la structure du cristal et sur son degré de perfection. Mais elles ne permettent pas de localiser les défauts du réseau.

Les méthodes topographiques utilisent un faisceau diffracté par le cristal et en forment une image (photographie ou carte d'intensités). Les défauts du réseau cristallin entraînent, sur une réflexion adéquate, une variation d'intensité ou de direction du faisceau réfléchi, et sont donc visibles sur l'image obtenue. Les méthodes topographiques permettent donc de déterminer la répartition des défauts (amas d'inclusions, dislocations, bandes de croissance, macles, parois de domaines, etc...) dans le cristal; mais le mécanisme de formation du contraste étant souvent complexe, l'interprétation des images obtenues est quelquefois difficile.

##### II - 1 - b - Exposé schématique de quelques méthodes topographiques

Toute une série de techniques topographiques qui permettent l'observation des défauts cristallins soit en surface soit à l'intérieur du cristal ont été développées récemment. Nous allons décrire brièvement les principes et domaines d'application des plus importantes d'entre elles.

Méthode de Schulz

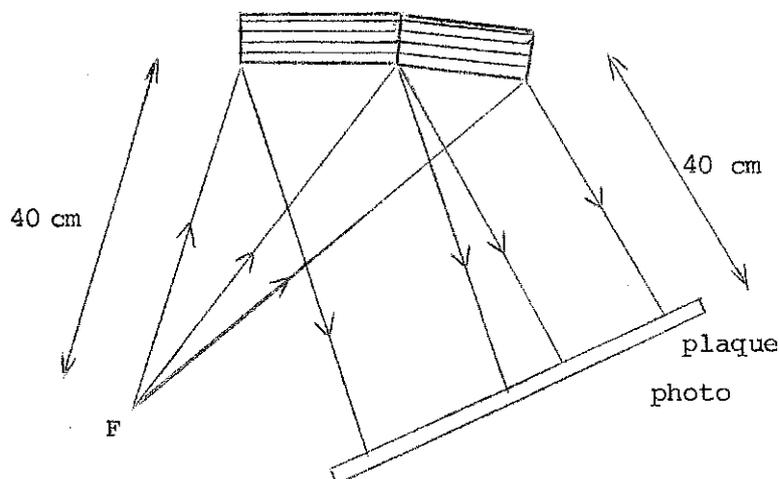


Figure II.A: Schéma de la méthode de Schulz

Elle utilise un spectre blanc de R.X. et permet (fig. II.A) de mettre en évidence des désorientations d'une certaine importance du réseau cristallin (sous-joints de grains, etc...). Une technique analogue, en transmission, a été utilisée par Guinier et Tennevin. La méthode est intéressante pour des cristaux assez imparfaits.

La méthode de Berg-Barrett

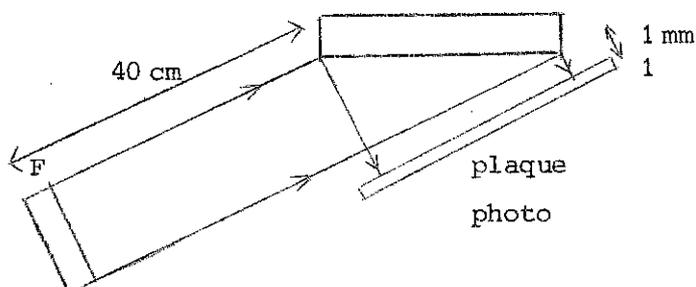


Figure II.B: Schéma de la méthode de Berg-Barrett.

Le faisceau incident est en position de Bragg pour une raie caractéristique de la radiation X. En plaçant la plaque photo très près de l'échantillon (fig. II.B) on arrive à obtenir une résolution de l'ordre de quelques microns et à mettre en évidence des faibles désorientations (dislocations par exemple) grâce aux variations d'intensité du faisceau diffracté associées

à ces défauts. Cette méthode peut aussi être utilisée en transmission.

La méthode du double cristal

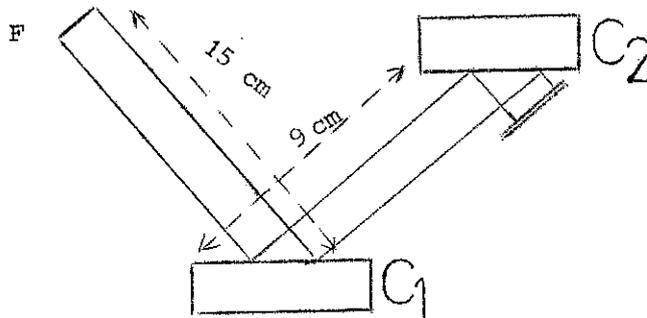


Figure II.C: Schéma de la méthode du double cristal.

Le cristal à étudier est le C2, C1 étant un cristal parfait de référence, identique et parallèle à C2. Le faisceau incident est en position de Bragg pour une raie caractéristique pour le cristal C1. Ce dispositif est très sensible aux désorientations puisqu'il permet d'obtenir une largeur de courbe de réflexion du cristal C2 très fine par rapport à la largeur que l'on obtiendrait si on illuminait directement le cristal C2 avec une raie spectrale. Des désorientations de l'ordre de la seconde d'arc peuvent être observées. Il s'agit d'une méthode très fine, servant à étudier des cristaux presque parfaits. Elle peut être utilisée, dans le cas de cristaux peu absorbants, en transmission.

La transmission anormale

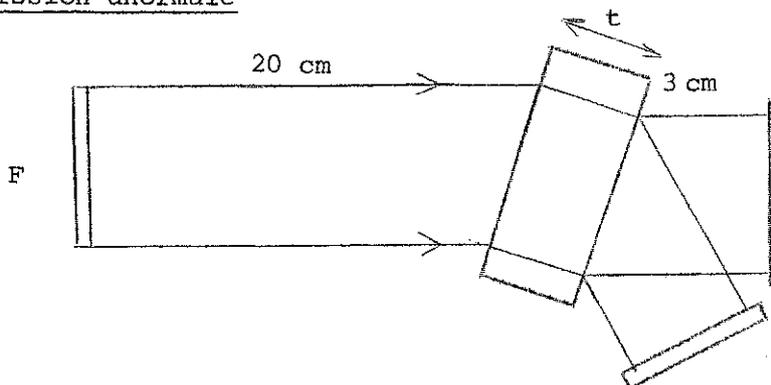


Figure II.D: Schéma du dispositif pour la transmission anormale.

Dans un cristal parfait les faisceaux réfractés et réfléchis sont couplés pour former, comme nous le verrons plus en détail un peu plus loin, un "champ d'ondes" , qui se propage le long des plans réflecteurs. L'énergie transportée par ce champ d'ondes peut être très peu absorbée par rapport au faisceau de R.X. se propageant loin des conditions de Bragg (effet Borrmann). Mais tout écart à la périodicité du réseau cristallin entraîne une absorption normale" et donc une réduction de l'énergie du champ d'ondes. A la sortie du cristal le couplage entre les ondes réfractées et réfléchies cesse d'exister; on recueille les deux faisceaux (transmis et réfléchi), maintenant séparés, sur des plaques photos; les défauts sont vus comme des "creux d'intensité".

Cette méthode s'applique à des cristaux presque parfaits très absorbants (tels que  $\mu t > 10$  , où  $\mu$  est le coefficient d'absorption et  $t$  l'épaisseur du cristal).

### II - 1 - c - La méthode de Lang (1959)

La méthode de Lang (1959) est sans doute la plus évoluée des méthodes topographiques. Elle est généralement utilisée en transmission, mais elle pourrait être utilisée en réflexion. Le faisceau incident de R.X. tombe selon un angle  $\theta_B$  de Bragg pour la raie  $K\alpha_1$  sur une famille de plans (hkl) du cristal C (voir figure II.E ci-dessous).

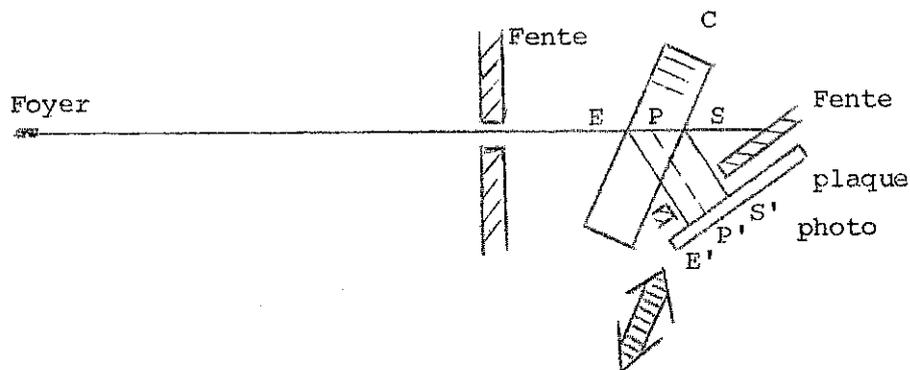


Figure II.E: Schéma de la méthode de Lang.

Ce faisceau a une divergence suffisamment petite pour que cette raie soit la seule à être réfléchiée par le cristal. Une fente F, placée après le cristal, empêche que le faisceau direct n'atteigne la plaque photographique sur laquelle on recueille le faisceau réfléchi.

Sections: L'échantillon est irradié à l'aide d'un fin pinceau de R.X. (dont la divergence est habituellement de l'ordre de 1'). L'image d'un point P, situé sur le trajet du faisceau direct, apparaît alors sur le cliché en P': il y a, au moins en ce qui concerne les images directes, une correspondance biunivoque entre l'abscisse sur le cliché et la profondeur dans le cristal.

Topographies par translations: Un grand volume du cristal peut être exploré en ajoutant au schéma des sections une translation simultanée de plaque et cristal selon la double flèche de la figure II.E. La topographie par translation (que nous appelons simplement topographie dans ce qui suit) est donc équivalente à une superposition de sections.

Remarquons que la divergence importante en méthode de Lang est celle que voit un point du cristal, et non la divergence totale du faisceau de R.X. Ceci a comme conséquence, vues les caractéristiques géométriques du foyer (petit et relativement lointain), que le faisceau peut être relativement haut et divergent, de façon à illuminer toute une tranche du cristal étudié; la divergence verticale vue par un point du cristal sera nonobstant faible et il n'y aura pas de perte de résolution.

Les images obtenues sur les topographies sont, dans une certaine approximation que nous préciserons ultérieurement, des projections sur la plaque photographique du défaut qui leur a donné naissance. Ceci permet, en général, à l'aide d'une série de topographies, de déterminer la nature et l'emplacement du défaut.

Les sections constituent un outil précieux pour l'étude des mécanismes du contraste, ou, dans une seconde étape, pour une étude plus approfondie d'un ou d'une série de défauts. En effet, le détail des images obtenues sur une topographie est d'interprétation plus difficile que dans le cas des sections, même en ce qui concerne les seules images directes, puisque l'intensité en E', par exemple (cf. fig. II.E) proviendra en gros de l'intégration des intensités diffusées par tous les points du cristal compris entre E et S".

La résolution de la méthode de Lang dépend essentiellement de facteurs géométriques du montage, du foyer et de la radiation utilisée, de la réflexion choisie, des émulsions photographiques employées. Dans les meilleures conditions elle est de l'ordre du micron.

Dans ce travail les temps de pose nécessaires pour obtenir une topographie sont de l'ordre de 20 heures. Cette valeur est représentative des temps de pose moyens en topographie aux R.X., avec des générateurs classiques. Un générateur de R.X. moderne, à anticathode tournante, les réduirait d'un facteur 10.

La méthode de Lang n'est applicable qu'à de bons cristaux, c'est à dire tels que leur densité de dislocation soit inférieure à  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ . C'est une méthode lente et délicate, et l'interprétation des images obtenues est souvent difficile.

Elle a par contre toute une série de domaines d'application, dans certains desquels elle est seule ou presque à permettre une étude: défauts dans les solides (dislocations, macles, amas d'inclusions, etc...), domaines ferroélectriques, ferromagnétiques, antiferromagnétiques. Elle permet la comparaison de ses résultats avec ceux qui sont obtenus par d'autres méthodes puisqu'elle est non destructive. Elle constitue une méthode de choix pour l'étude de l'interaction parois-défauts car elles les met en évidence simultanément.

## II - 2 - La théorie dynamique pour le cristal parfait

Plusieurs théories interprètent les intensités de rayons X diffractés par un cristal. La plupart des travaux de radiocristallographie utilisent les théories géométrique et cinématique. La première permet d'étudier les réseaux par le biais des extinctions et la seconde mène à la détermination des motifs par l'intermédiaire des intensités relatives des différents faisceaux diffractés. Leurs prévisions sont en accord avec l'expérience pour la plupart des cristaux

La théorie cinématique néglige la petite déviation des R.X. du fait de l'indice de réfraction du cristal (très légèrement inférieur à 1), mais surtout ne tient pas compte de l'interaction entre l'onde réfléchie et l'onde réfractée au voisinage de la condition de Bragg. Ce couplage ne peut être négligé que dans la mesure où on peut admettre que les volumes élémentaires successifs du cristal émettent des ondes qui n'interfèrent pas, c'est à dire dans le cas où le cristal est très imparfait. La théorie cinématique n'est donc pas adaptée à l'étude de très bons cristaux.

Or la méthode de Lang, que nous utilisons, ne peut étudier que des cristaux presque parfaits. La théorie dynamique des R.X. qui tient compte des effets négligés par la théorie cinématique est donc un outil indispensable pour la compréhension de la formation des images, et l'interprétation des contrastes.

## II - 2 - a - Propagation des rayons X dans un cristal

La théorie dynamique traite, en partant des équations de Maxwell, la propagation d'une onde plane dans un cristal, c'est à dire un milieu dont la constante diélectrique est une fonction périodique des coordonnées spatiales.

Il existe plusieurs excellents exposés de la théorie dynamique pour les cristaux parfaits. Citons, dans une liste qui n'est pas exhaustive, James (1963), Batterman et Cole (1964), Authier (1969). Nous nous bornerons ici au rappel de quelques résultats importants.

La théorie dynamique montre qu'une onde incidente plane engendre, dans un cristal, une superposition d'ondes planes dont les vecteurs d'ondes sont liés par des translations de vecteurs du réseau réciproque. Cette association d'ondes planes est un champ d'ondes. Dans le cas des R.X. l'excitation de plusieurs ondes est l'exception; en général on se place dans des conditions telles que seules deux ondes ont une amplitude non négligeable: l'onde réfractée, de vecteur d'onde  $\vec{k}_O$ , et l'onde réfléchie sur un ensemble de plans réticulaires, de vecteur d'onde  $\vec{k}_H$ . Ces deux ondes jouent un rôle symétrique; elles sont liées tant qu'elles sont dans le cristal. Le point d'union P ("tie point") caractérise le champ d'ondes.

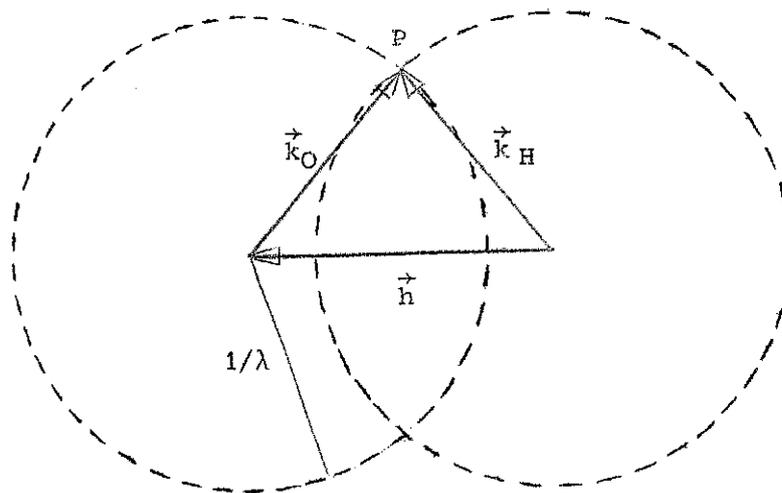


Figure II.F: Condition géométrique pour que l'onde de vecteur OP soit réfléchi ( $\vec{h}$  est un vecteur du réseau réciproque du cristal).

Notons que ces champs d'ondes ne sont pas une abstraction mathématique; ils ont une réalité physique comme l'a montré Authier (1961).

La théorie géométrique de la diffraction des R.X. indique qu'il se produit une réflexion sélective si  $\vec{k}_O = \vec{k}_H + \vec{h}$ , où  $\vec{k}_O$  est le vecteur d'onde de l'onde incidente, de module  $\lambda^{-1}$ , et  $k_H$  celui de l'onde réfléchi. Ceci veut dire que le lieu géométrique du point d'union P est l'intersection des deux sphères de rayon  $\lambda^{-1}$  et de centres O et H ( $\vec{OH} = \vec{h}$ ). La théorie dynamique, en tenant compte du couplage de ces deux ondes à travers le réseau, va introduire une modification fondamentale à ce résultat, ou, ce qui est équivalent, à la très classique loi de Bragg.

## II - 2 - b - La surface de dispersion

La théorie dynamique conduit à toute une surface de l'espace réciproque, la surface de dispersion, où la condition de diffraction est réalisée.

Il existe une grande similitude entre la surface de dispersion (qui

définit la variation du module de  $\vec{k}_O$ , par exemple, et donc celle de l'indice de réfraction  $n$  selon la direction du vecteur d'onde, puisque  $|\vec{k}_O| = n|\vec{k}|$  où  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde de l'onde incidente dans le vide) et la surface des indices des milieux anisotropes. De même que sur cette dernière la direction de propagation de l'énergie associée à un champ d'ondes est la normale à la surface de dispersion au point représentatif.

On montre que la coupe de la surface de dispersion par le plan  $(\vec{k}_O, \vec{k}_H)$  est une hyperbole (fig. II.G).

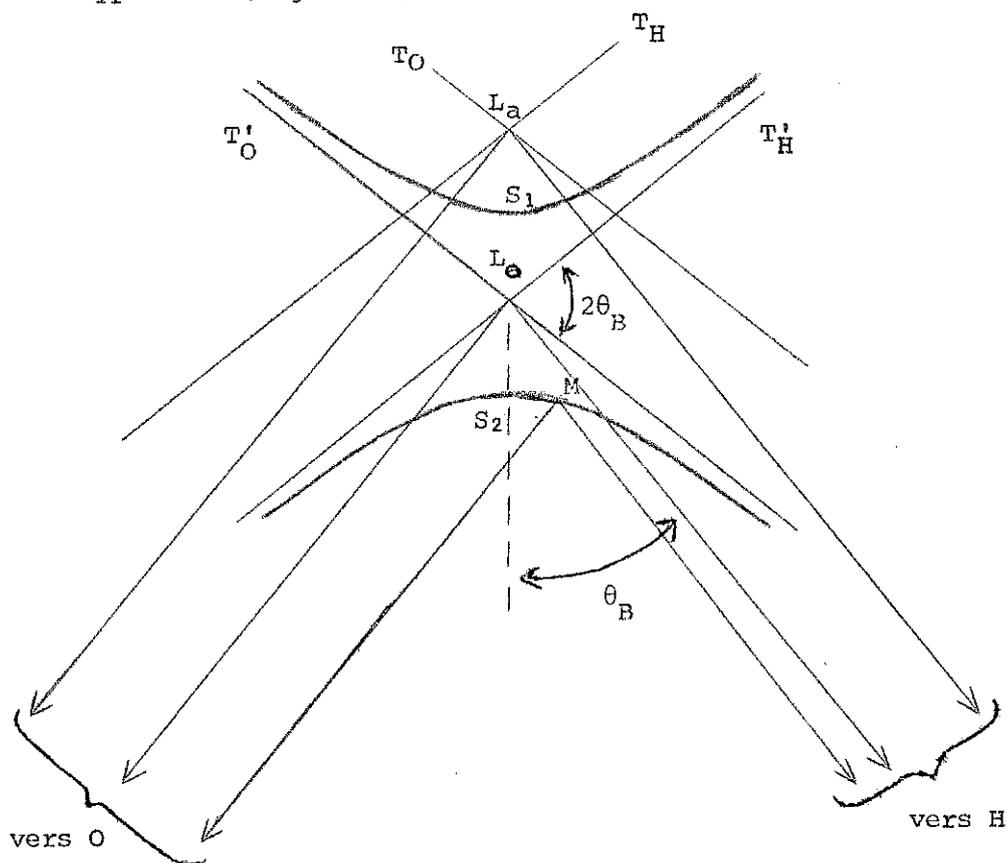


Figure II.G: Surface de dispersion au voisinage de la position de Bragg.

A l'échelle de la figure, les points O et H, noeuds du réseau réciproque, se trouvent à plusieurs kilomètres. Les droites  $T'_O$  et  $T'_H$ , asymptotes de l'hyperbole sont en réalité des arcs des deux cercles de rayon  $n|\vec{k}|$  et de centres O et H, représentés sur la figure II.F; c'est à dire que  $OL_O = n|\vec{k}|$ . Remarquons que ces asymptotes font entre elles un angle  $2\theta_B$ .

En réalité il y a deux surfaces de dispersion (chacune d'elles comportant deux nappes) qui correspondent aux deux polarisations possibles,  $\sigma$  et  $\pi$ , des vecteurs  $\vec{D}$  et  $\vec{H}$ . Cela se manifeste dans les diverses expressions obtenues par la théorie dynamique à travers un facteur de polarisation  $C$ , qui vaut 1 pour la polarisation  $\sigma$  et  $\cos 2\theta_B$  pour la polarisation  $\pi$ .

Ainsi on obtient, pour l'écart  $S_1 S_2$  entre les sommets de l'hyperbole (grandeur qui sera importante par la suite):

$$S_1 S_2 = \frac{r_e \lambda C |F_H^{\vec{H}}|}{\pi V \cos \theta_B} \quad (\text{II.1})$$

où:  $r_e$  est le rayon classique de l'électron  
 $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X  
 $C$  le facteur de polarisation  
 $F_H^{\vec{H}}$  le facteur de structure du cristal pour la réflexion  $\vec{H}(hkl)$   
 $V$  le volume de la maille élémentaire  
 $\theta_B$  l'angle de Bragg.

## II - 2 - c - Les conditions aux limites

La condition à la limite se traduit, pour une onde incidente plane arrivant sur un cristal semi-infini limité par un plan, par la construction de Huyghens-Snell. Considérons cette construction dans le cas qui nous intéressera le plus tout au long de ce travail, c'est à dire en transmission (cas de Laue). Pour simplifier, nous avons représenté sur la figure II.H le cas de Laue symétrique c'est à dire tel que la normale à la face d'entrée du cristal soit un vecteur qui appartienne à la famille de plans réflecteurs.

L'onde incidente sur le cristal dans le vide, de vecteur d'onde  $\vec{k}$ , est représentée par  $\vec{OM} = \vec{k}$ . La position correspondante à la loi de Bragg est  $OL_a^{\vec{H}}$ . On définit l'écart à l'incidence de Bragg qui caractérise parfaitement l'onde incidente et donc les champs d'ondes excités:

$$\Delta\theta = \frac{L_a M}{k} \quad (\text{II.2})$$

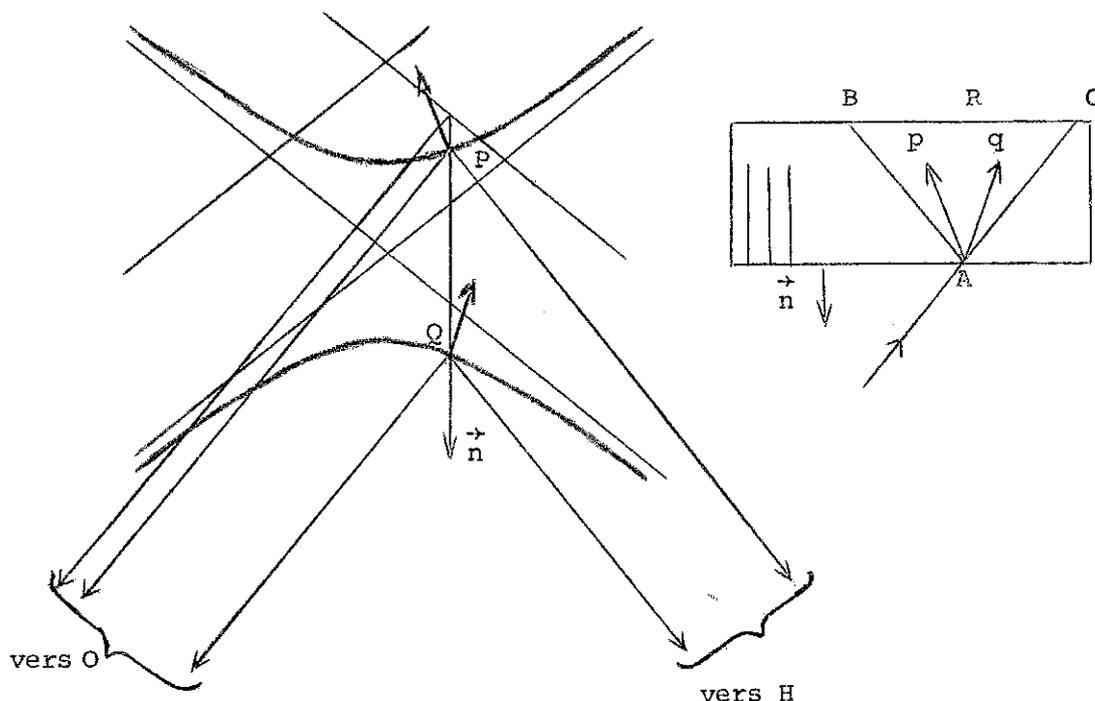


Figure II.H: Construction de Huyghens-Snell dans le cas de Laue symétrique  
 a) espace réciproque  
 b) espace direct

En particulier l'intensité de l'onde réfléchie dépend de l'écart à l'incidence de Bragg de l'onde incidente.

Une onde plane, que nous supposons polarisée  $\sigma$  ou  $\pi$ , de vecteur d'onde  $\vec{k} = \vec{OM}$  dans le vide, va exciter les deux champs d'ondes représentés par les points P et Q, intersections de la surface de dispersion et de la droite  $\vec{Mn}$ ,  $\vec{n}$  étant parallèle à la normale à la face d'entrée du cristal.  $\vec{OP}$  et  $\vec{HP}$ ,  $\vec{OQ}$  et  $\vec{HQ}$  sont les vecteurs d'ondes de 4 ondes (correspondant à 2 champs d'ondes) qui se propagent dans le cristal à partir de l'onde incidente  $\vec{k}$ . Nous appellerons, par la suite,  $\vec{OP}$  et  $\vec{OQ}$  ondes de type O et  $\vec{HP}$  et  $\vec{HQ}$  ondes de type H.

Remarquons qu'une onde non polarisée engendre quatre champs d'ondes qui se propagent dans le cristal.

A la sortie du cristal les deux ondes d'un champ d'ondes cessent d'être couplées. Il en résulte deux ondes pratiquement parallèles aux directions incidente et réfléchie.

Notons, sans entrer dans les détails, que la construction de Huyghens-Snell pour le cas en réflexion (cas de Bragg) est analogue à celle que nous avons décrite, hormis le fait qu'elle peut conduire à un phénomène nouveau par rapport au cas de Laue: la réflexion totale de l'onde incidente quand la normale à la surface du cristal ne coupe pas la surface de dispersion. La largeur du domaine de réflexion totale est de l'ordre de quelques secondes.

Dans l'expérience l'onde incidente est sphérique. Cette onde peut être décomposée en ondes planes qui, dans tous les cas usuels, excitent non une série de points mais toute la surface de dispersion. Un pinceau de rayons X arrivant en A (cf. fig. II.H.b) donne naissance à des champs d'ondes qui se propagent dans tout le triangle ABC (triangle de Borrmann). Remarquons que quatre champs d'ondes se propagent le long d'une direction AR comprise entre AB et AC.

## II - 2 - d - Effet Borrmann - Franges de "Pendellösung" et de Kato

La transmission anormale des rayons X, ou effet Borrmann, est une conséquence de l'existence du champs d'ondes, c'est à dire du couplage entre onde réfractée et onde réfléchie, et n'est donc pas prévue par la théorie cinématique.

Loin de la condition de Bragg, il se vérifie que l'absorption des rayons X est un effet de masse, principalement dû à l'effet photoélectrique. Près du point  $L_0$ , le couplage entre les deux ondes qui se propagent provoque de nouveaux phénomènes: il se forme dans le cristal un système d'ondes stationnaires dont les ventres (les noeuds) se trouvent sur les plans réticulaires pour la branche de la surface de dispersion la plus lointaine (la plus proche) de  $L_a$ . Ainsi les champs d'ondes correspondant à la branche proche de  $L_a$  seront très peu absorbés, tandis que ceux qui correspondent à l'autre branche le seront beaucoup. L'effet est maximum quand la condition de Bragg est exactement vérifiée.

Considérons maintenant un cristal illuminé par une onde plane et illimitée (fig. II.I ci-dessous).

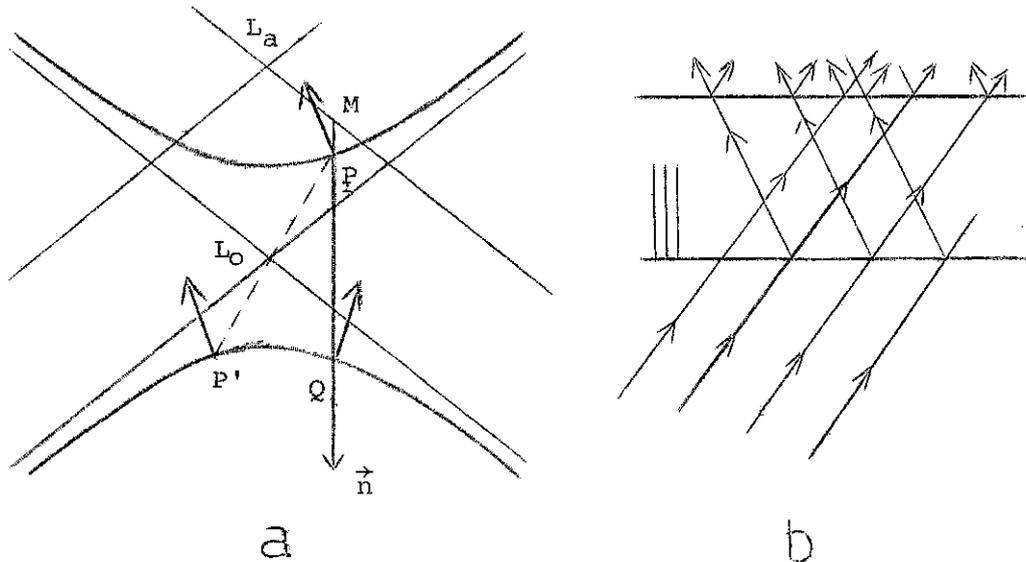


Figure II.I: Origine du phénomène de "Pendellösung"

- a) espace réciproque
- b) espace direct

Les champs d'ondes excités dans le cristal, pour une polarisation donnée, sont caractérisés par les points P et Q. Provenant d'une même onde incidente, ils sont cohérents et interfèrent : il apparaît un phénomène de battement (qu'Ewald a appelé "Pendellösung", terme qui est maintenant d'usage courant) conduisant à un échange périodique d'énergie: la direction de propagation de l'énergie varie périodiquement avec la profondeur dans le cristal entre les directions incidente et réfléchie. La période de cette variation est  $\frac{1}{|PQ|}$ . Pour le cas de Laue symétrique, et quand  $\Delta\theta = 0$  :

$$\Lambda = \frac{1}{|S_1 S_2|} = \frac{\pi v \cos\theta_B}{r_e \lambda C |F_H|} \quad (II.3)$$

$\Lambda$  est appelé période de solution pendulaire, distance d'extinction, ou période de Pendellösung. Son rôle est très important en théorie dynamique.

Dans le cas réel, l'onde est sphérique et limitée. Les champs d'ondes représentés par P et Q sont alors spatialement séparés et ne peuvent interférer. Mais les champs d'ondes correspondant à P et P' (fig. II.I.b), points

conjugués de la surface de dispersion qui se propagent dans la même direction peuvent le faire (rappelons que toute la surface de dispersion est excitée).

On montre que, dans ce cas, le lieu des maxima d'intensité des ondes du type H est, dans le cristal, une famille de cylindres hyperboliques qui ont pour asymptotes les directions incidente et réfléchi. (fig. II.J.a).

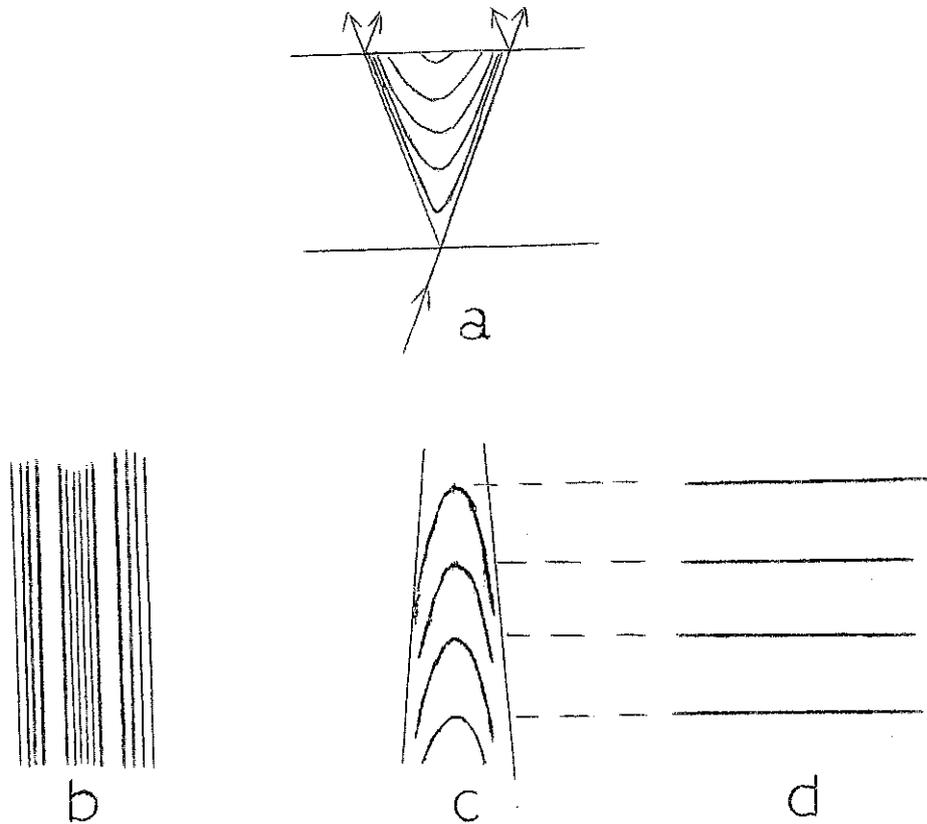


Figure II.J: Phénomènes de battement; franges de Kato.

Il est alors aisé de voir que les images obtenues lors d'une section seront du type de celles de la figure II.J.b pour un cristal qui a la forme d'une lame à faces parallèles, et du type de celles de la figure II.J.c pour un cristal taillé en forme de coin. Dans ce dernier cas l'écart entre deux sommets successifs des hyperboles correspond à une variation d'épaisseur du cristal égale à  $\lambda$ . L'image obtenue sur une topographie par translation est un réseau de franges, les franges de Kato, qui constituent des lignes d'égale épaisseur (figure II.J.d). Elles sont fréquemment observées sur les bords des cristaux étudiés par la méthode de Lang.

Ces phénomènes nécessitent que les deux branches de la surface de dispersion soient à peu près également excitées. Or nous avons vu (effet Borrmann) que les champs d'ondes correspondants à l'une des branches sont beaucoup plus absorbés que ceux qui sont associés à l'autre branche. Pour que ces effets soient facilement observables, il faudra donc travailler avec des cristaux peu absorbants.

II - 3 - Effet des imperfections cristallines sur la propagation des rayons X et la distribution d'intensités du faisceau réfléchi.

II - 3 - a - Origine du contraste des défauts.

Si le cristal est parfait, la théorie dynamique prévoit une distribution d'intensité dans le faisceau réfléchi fonction de l'absorption du cristal (fig. II.K) (notons que ce résultat ne tient pas compte des phénomènes de Pendellösung).

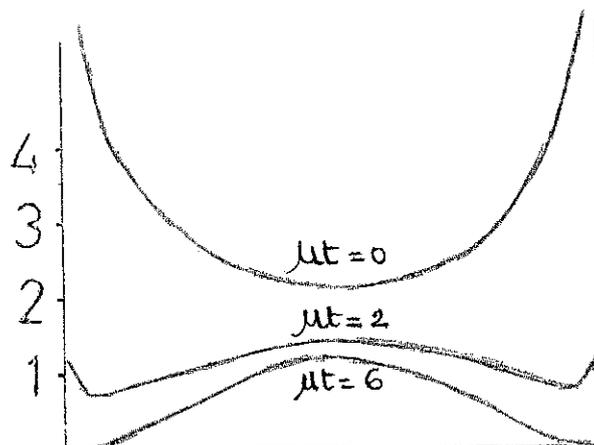


Figure II.K: Distribution d'intensité dans le faisceau réfléchi (théorie dynamique).

Les écarts à la structure périodique qui entraînent des distorsions du réseau cristallin modifient la propagation des rayons X dans le cristal et donc cette distribution d'intensités du faisceau diffracté. Dans le cas de la méthode de Lang, les éléments à partir desquels sont étudiés les

défauts du réseau cristallin sont la courbe de réflexion (courbe de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence du faisceau - "rocking curve") et surtout le contraste obtenu sur la plaque photo.

Le contraste produit par un défaut donné provient de multiples phénomènes distincts, et dépend de la radiation et de la réflexion utilisées, de la position du défaut, de l'épaisseur de cristal et de sa nature, etc..

Le paramètre qui caractérise la déformation du point de vue des rayons X est la variation de l'écart à l'incidence de Bragg,  $\delta(\Delta\theta)$ . Ce paramètre est à comparer pour une interprétation du contraste à  $\underline{\delta}$ , largeur intrinsèque de réflexion du cristal (c'est à dire largeur à mi-hauteur du pic de la courbe de réflexion pour le cristal parfait et une divergence nulle du faisceau incident). La théorie dynamique indique que, pour le cas de Laue et en négligeant l'absorption, :

$$\delta = \frac{2 r_e \lambda^2 |F_H^*| c}{\pi V_C \sin 2\theta_B} \quad (\text{II.4})$$

On montre que cette valeur est identique à celle de la largeur du domaine de réflexion totale, dans le cas de Bragg. L'ordre de grandeur de  $\delta$  est de quelques secondes d'arc.

Authier (1966) donne deux formulations de  $\delta(\Delta\theta)$ , l'une étant plus commode que l'autre en fonction du défaut dont il s'agit. Ainsi, si l'on a une région perturbée du cristal  $\delta(\Delta\theta) = \Delta\theta' - \Delta\theta$  ( $\Delta\theta'$  est l'écart à l'incidence de Bragg pour la région perturbée que nous considérons, et  $\Delta\theta$  l'écart à l'incidence de Bragg pour le cristal parfait) s'écrit, en fonction de l'angle de rotation des plans réflecteurs  $\gamma = (\vec{n}, \vec{n}')$  ( $\vec{n}$  et  $\vec{n}'$  sont les normales à ces plans), de  $\phi$ , angle entre la normale au plan d'incidence et l'axe de rotation des plans réticulaires, et de la variation de la distance interréticulaire  $\delta d$ :

$$\delta(\Delta\theta) = \gamma \cos\phi - \frac{\gamma^2}{2} \text{tg}\theta + \frac{\delta d}{d} \text{tg}\theta \quad (\text{II.5})$$

ou bien, en fonction du vecteur déplacement,  $\vec{u}(\vec{r})$ :

$$\delta(\Delta\theta) = - \frac{1}{k \sin 2\theta} \frac{\partial(\vec{h} \cdot \vec{u})}{\partial x_H} \quad (\text{II.6})$$

où  $\vec{h} = \vec{k}_O - \vec{k}_H$  et  $\frac{\partial}{\partial x_H}$  représente la dérivation dans la direction réfléchie.

L'influence des défauts se fait sentir, dans la méthode de Lang, de trois manières principales:

1) une fraction des régions très déformées se trouve sous l'incidence de Bragg pour des rayons du faisceau direct qui ne le sont pas pour le cristal parfait (dans le cas qui nous intéresse, rappelons que la divergence est de l'ordre de 1' pour les sections, et de 2' pour les topographies, tandis que la largeur intrinsèque de réflexion  $\delta$  est de l'ordre de quelques secondes d'arc), et donnent donc naissance à un faisceau réfléchi et aux images directes. Ce type d'image est également appelé cinématique, car la région qui en est à l'origine est petite par rapport à  $\Lambda$ , distance d'extinction, et donc la diffraction provenant de cette région ne répond pas à la théorie dynamique mais à la théorie cinématique.

2) les régions à déformation lentement variable induisent des perturbations sur le trajet des champs d'ondes qui se propagent à l'intérieur du triangle de Borrmann. Ces petites variations de l'écart à l'incidence de Bragg ont pour effet de courber les champs d'ondes, puisque près de la condition de Bragg (et c'est le cas pour les champs d'ondes que nous considérons) la moindre variation du point représentatif sur la surface de dispersion mène à une grande variation de la direction de propagation. Ce phénomène est à l'origine des images dynamiques.

3) Les régions très déformées, ou dont la déformation varie brutalement, constituent, du point de vue des champs d'ondes qui se propagent dans le triangle de Borrmann, une région de "mauvais cristal" où le couplage entre les ondes n'existe plus. Les champs d'ondes "sortent" donc du cristal parfait, pour y "rentrer" à nouveau une fois la région en question traversée; ceci entraîne une multiplication des champs d'ondes qui interfèrent entre eux et donnent lieu à l'image intermédiaire.

Remarquons que la proportion d'images directes ou dynamiques est fonction de  $\mu t$ , absorption du cristal. Pour  $\mu t \lesssim 1$  les images directes sont

largement prédominantes; pour  $1 \lesssim \mu t \lesssim 10$  on observe simultanément les images directes et dynamiques; si  $\mu t \gtrsim 10$  seul le contraste Borrmann est visible.

Examinons, plus concrètement, le cas des images d'une dislocation.

### II - 3 - b - Images d'une dislocation (Authier, 1967)

Il est plus simple d'étudier le contraste de l'image d'une dislocation pour une section puis de voir ce que devient l'image pour une topographie.

Une ligne de dislocation crée un champ de déformation dans le cristal, maximum au coeur de la dislocation et qui décroît jusqu'à devenir nul à l'infini.

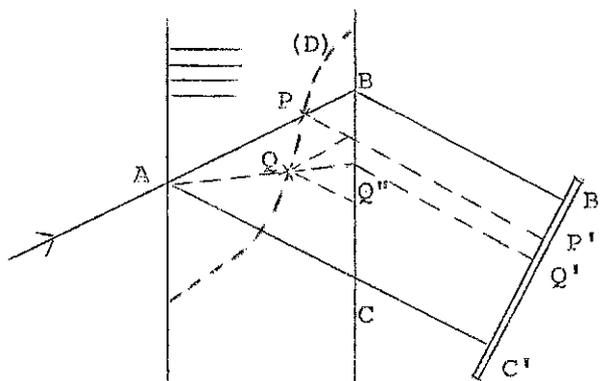


Figure II.L: Images d'une dislocation.

Soit une dislocation isolée (D) qui coupe le plan de figure par exemple en P et Q (fig. II.L ci-dessus). Son influence est triple:

- 1) au point P la dislocation coupe le faisceau direct. Une partie de la région qui entoure P (celle dont la désorientation par rapport au cristal parfait est supérieure à une ou deux fois la largeur de la courbe de réflexion) se trouve en position de Bragg pour une partie du faisceau direct, et réfléchit de l'intensité en P', image directe de P.

2) la ligne de dislocation coupe en  $\mathcal{Q}$  le trajet des champs d'ondes qui se propagent à l'intérieur du triangle de Borrmann, et dévie une partie de l'énergie de son trajet initial, donnant naissance à l'image dynamique.

3) on obtient des franges d'interférence que produisent les champs d'ondes en entrant à nouveau dans du "bon cristal" après avoir traversé la dislocation; ces franges constituent l'image intermédiaire.

Remarquons que les ondes du type  $PP'$  ont un grand écart à l'incidence de Bragg et vont subir l'absorption normale; si  $\mu t$  est très grand, elles seront très fortement absorbées avant d'atteindre la face de sortie, et le renforcement de l'intensité en  $P'$ , c'est à dire l'image directe, n'apparaîtra pas.

L'intensité de l'image directe dépendra aussi fortement de la réflexion et du cristal utilisé, à travers le facteur de structure  $F(hkl)$ : le contraste de l'image directe est d'autant plus fort que le facteur de structure est plus grand.

La largeur de l'image directe d'une dislocation est la projection sur la plaque photo de la distance qui sépare les régions qui sont à l'origine de l'image, de part et d'autre du coeur de la dislocation (ces régions correspondent, comme nous l'avons signalé précédemment, à des variations de l'écart à l'incidence de Bragg qui sont supérieurs à l'ordre de grandeur de la largeur de la courbe de réflexion). Ceci mène à des largeurs de l'image de l'ordre de quelques microns et, si le profil de réflexion du cristal est très étroit, peut conduire à des images doubles (Authier et Pétroff, 1964).

Notons enfin que l'image directe est toujours noire (c'est à dire plus illuminée que le fond, puisque l'on se réfère toujours au négatif obtenu sur la plaque, quel que soit le sens de la déformation. Ceci est naturel puisque l'énergie diffractée par un défaut à partir du faisceau incident est toujours une énergie supplémentaire par rapport à celle que diffracterait le cristal parfait.

Les régions qui contribuent à la formation de l'image dynamique sont beaucoup plus éloignés du coeur de la dislocation que celles qui produisent

l'image directe. Ce fait, et plus généralement leur mode de formation, expliquent que l'image dynamique est plus diffuse que l'image directe; mais, selon les cas, la largeur et le contraste de ce type d'images varie beaucoup. Intuitivement il est facile de voir (fig; II.L) qu'au point Q de dislocation "fait ombre" par rapport au trajet AQ" et qu'il y aura en Q' un creux d'intensité, et donc une image blanche. En fait l'image dynamique peut également présenter un contraste noir-blanc ou noir-blanc-noir. Ces images sont sensibles au sens de la déformation du réseau, et peuvent donc, dans certains cas, inverser leur contraste dans les réflexions  $hkl$  et  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ .

La visibilité de l'image d'une dislocation est aussi fonction de la valeur du produit  $\vec{h} \cdot \vec{u}$  où  $\vec{u}$  est le vecteur déplacement de la ligne de dislocation. Ceci est lié au très classique critère d'extinction des dislocations  $\vec{h} \cdot \vec{b} = 0$ , qui demeure l'outil le plus utile pour l'identification de  $\vec{b}$ , vecteur de Burgers de la dislocation (bien qu'il ne soit pas une condition rigoureusement suffisante, dans le cas général) (Howie, Whelan, 1962). Quand à la direction de la ligne de dislocation elle-même, elle peut être déduite à partir de considérations géométriques simples basées sur une paire stéréo (réflexion du type  $hkl$  et  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ ).

### II - 3 - c - Contraste créé par un défaut plan

La méthode de Lang met en évidence tout défaut qui produit une distorsion du réseau suffisante: c'est le cas, bien sûr, des dislocations, mais aussi des défauts ponctuels (amas d'inclusions) et des défauts plans.

La présence de fautes d'empilement (ou plus en général de fines lamelles en position de macule ou encore d'une fine zone hors diffraction) modifie totalement la distribution d'intensités et donne naissance à des systèmes de franges complexes (Authier, 1968). Le mécanisme qui est à la base de la formation de ce système de franges est, comme pour l'image intermédiaire d'une dislocation, la multiplication des champs d'ondes qui se produit quand les rayons X, après être sortis du "bon cristal" pour traverser la zone hors-diffraction, entrent à nouveau dans du "bon cristal".

## II - 4 - Contraste créé par une paroi magnétique

### II - 4 - a - Contraste d'une paroi de domaine

Du point de vue des rayons X, les parois ferromagnétiques, anti-ferromagnétiques et ferroélectriques se manifestent de la même façon: à travers la distorsion du réseau associée à l'ordre.

Deux cas peuvent se présenter: soit la désorientation relative de deux domaines adjacents est petite par rapport à la divergence du faisceau incident, et ils sont donc également illuminés sur la topographie, soit cette désorientation est grande par rapport à la divergence du faisceau, et les deux domaines diffractent selon des pics différents de la courbe de réflexion. Dans le premier cas (dont l'exemple le plus connu est le Fe-Si) la paroi est vue à cause des déformations de réseau dans son voisinage, le contraste étant alors analogue à celui d'une dislocation, ou bien grâce à la faible variation de l'écart à l'incidence de Bragg entre les deux domaines adjacents. Dans le second cas (qui correspond au Ni-O et au Ba Ti O<sub>3</sub>, par exemple) seule une famille de domaines est illuminée, l'autre ou les autres ne diffractant pas. La paroi ne se distingue pas du reste du domaine, si ce n'est par des phénomènes d'interférence qui peuvent résulter de la forme "en coin" du domaine, etc... On peut prévoir un cas intermédiaire où les deux domaines seraient illuminés dans des proportions différentes, ces proportions variant selon le point de la courbe de réflexion où l'on se place.

Nous avons vu que les méthodes topographiques sont incapables de distinguer deux domaines ayant la même déformation. C'est le cas des domaines à 180° dans les ferromagnétiques. Nous négligeons dans ce travail, ainsi qu'on le fait en général dans les expériences de topographie, la déformation à l'intérieur des parois dont le volume est petit. Remarquons que dans le cas de domaines ferromagnétiques à 180° ceci est une approximation particulièrement bonne. En effet, Rieder a montré que, pour le milieu infini, la déformation totale à l'intérieur de la paroi est constante, et égale à celle des domaines adjacents.

Quelques chose d'analogue arrive probablement dans le cas des parois d'antiphase magnétique (fig. II.M) dont l'existence dans les matériaux anti-ferromagnétiques a été suggérée par Remaut, Lagasse et Amelinckx (1964).

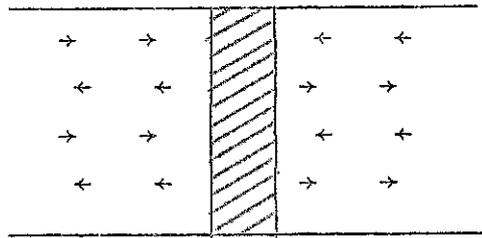


Figure II.M: Parois d'antiphase magnétique.

La déformation est évidemment la même dans les deux domaines d'antiphase adjacents - qui sont identiques - et on peut penser que la déformation à l'intérieur de la paroi d'antiphase doit être très proche de celle de la paroi de Bloch à  $180^\circ$ , donc de la déformation des domaines adjacents. Sans faire d'hypothèses sur le volume d'une telle paroi, nous pensons pouvoir affirmer que, si elle existe, elle ne sera vue ni par la méthode de Lang ni par la biréfringence optique.

#### II - 4 - b - Visibilité et contraste des parois à $90^\circ$ dans les matériaux magnétiques du type fer

Les parois à  $90^\circ$  seront, par contre, décelables par les méthodes topographiques dans toutes les réflexions où les plans réflecteurs (hkl) auront subi une distorsion suffisante du fait de la subdivision en domaines. ou, ce qui est équivalent, dans toutes les réflexions où la variation de l'écart à l'incidence de Bragg entre les domaines est non nulle et suffisamment grande.

Polcarova et Gemperlova (1969), en partant des résultats de Rieder, et en tenant compte en plus des rotations du réseau (obtenues à partir des conditions aux limites sur la paroi) ont calculé les distorsions et les variations de l'écart à l'incidence de Bragg pour diverses réflexions de deux domaines séparés par une paroi (110) à  $90^\circ$ . Elles ont montré que  $\delta(\Delta\theta) = 0$ , et donc que la paroi est invisible si  $(\vec{m}_1 - \vec{m}_2) \cdot \vec{h} = 0$ , où  $\vec{m}_1$  et  $\vec{m}_2$  sont les aimantations des deux domaines adjacents. Ce résultat est indépendant du  $\mu$ t du cristal et est en accord avec l'expérience (Polcarova et Kaczer, 1967), et avec le modèle utilisé de la paroi (110) à  $90^\circ$

(voir figure II.N ci-dessous) : la paroi est considérée être, du point de vue du réseau, une macle cohérente (macle par pseudo-mériédrie réticulaire). Ce résultat découle également des formules obtenues par Kléman et Schlenker.

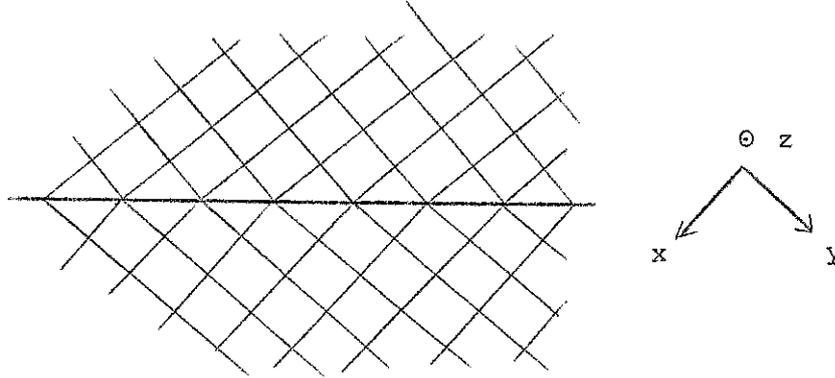


Figure II.N: Schéma de la macle cohérente selon un plan perpendiculaire au plan de macle.

Cette règle avait été établie pour le Ni O sous une forme légèrement différente ( adaptée au cas antiferromagnétique) par Blech et Meieran (1966). Elle se vérifie également pour le YIG (Patel, Jackson, Dillon, 1968) et dans nos expériences, mais ne rend pas compte du contraste obtenu lors de l'étude de domaines dans des orthoferrites (Patel, Van Uitert, Mathiot, 1973). Une explication possible de ce fait serait à chercher, d'après ces auteurs, dans les distorsions magnétoélastiques de ces matériaux où la transition entre domaines serait très étalée et la rotation des plans réflecteurs graduelle.

Nous pouvons, pour les antiferromagnétiques cubiques dont  $\Delta$  est selon l'un des trois axes d'ordre 4, dresser le tableau II.1 où  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  sont les directions d'antiferromagnétisme des domaines I et II, I et III, ou II et III (I, II, III correspondant à  $\Delta$  selon Ox, Oy, Oz).

Une ambiguïté se pose lors du calcul de  $\Delta_1 - \Delta_2$  ; nous avons considéré (ce qui est équivalent aux considérations de Blech et Meieran pour le Ni O) les directions orientées de façon que leur composante normale soit conservée en traversant la paroi, par analogie avec le cas ferromagnétique.

Domaines	Parois	$(\Delta_1 - \Delta_2)$	$\vec{h}$ tel que la paroi est éteinte
I - II	(110)	$[\bar{1}\bar{1}0]$	hkl
	( $\bar{1}\bar{1}0$ )	$[110]$	$h\bar{k}l$
I - III	(101)	$[10\bar{1}]$	hlk
	( $10\bar{1}$ )	$[101]$	$h\bar{l}k$
II - III	(011)	$[01\bar{1}]$	lhk
	( $01\bar{1}$ )	$[011]$	$l\bar{h}k$

Tableau II.1: Parois de type (110) à 90° et réflexions où elles sont éteintes.

Remarquons que dans le cas antiferromagnétique une paroi du type (101) (qui sépare deux domaines des types I et III dans un échantillon de surface (001)) peut traverser totalement le cristal, tandis qu'elle ne se manifeste qu'en tant que paroi de domaine de fermeture dans le cas ferromagnétique (puisque l'apparition en surface d'un domaine du type III entraînerait l'augmentation de l'énergie magnétostatique du corps en question).

Polcarova et Lang (1968) et Schlenker, Brissonneau et Perrier (1968) ont étudié expérimentalement et expliqué les contrastes, respectivement, des réflexions complémentaires  $\bar{1}10$  et 020 d'une paroi de type (110) à 90° dans le Fe3% Si.

Pour les réflexions pratiquement réalisables sur une plaquette cristalline antiferromagnétique de  $\Delta$  selon  $\langle 100 \rangle$  et de surface (001), le contraste prévu sur les topographies et sections est, dans le cas de la paroi (110), le même que celui qui a été obtenu pour le Fe Si. Dans

le cas de la paroi (101), le type de contraste est fonction (tant dans le cas antiferromagnétique que dans le ferromagnétique) de la valeur de la constante de magnétostriction: si  $\lambda_{100}$  est grand les deux domaines diffractent indépendamment, c'est à dire selon deux pics distincts de la courbe de réflexion; dans le cas contraire les deux domaines diffractent simultanément, et on peut espérer retrouver un contraste analogue à celui de la paroi (110) du Fe-Si, quand le cristal de faces (001) est incliné par rapport au faisceau incident (Polcarova et Lang, 1968).

Quand les deux domaines sont simultanément en réflexion on se trouve dans un cas analogue à celui d'un cristal possédant une faute d'empilement et l'on peut donc rencontrer des franges très semblables à celles que Authier (1968) a mis en évidence lors de l'étude du contraste provoqué par ces défauts plans.

## II - 5 - La biréfringence optique

Les propriétés optiques des milieux anisotropes sont bien connues. Nous ne les rappellerons donc pas ici. Disons simplement que pour l'observation des domaines antiferromagnétiques dans nos échantillons nous mettons à profit le passage, associé à l'ordre magnétique, de la symétrie cubique dans la phase paramagnétique (pour laquelle le cristal est donc optiquement isotrope) à une symétrie plus basse dans la phase antiferromagnétique (le cristal devenant alors uniaxe s'il possède encore un axe d'ordre 4 ou 3, et biaxe dans le cas général).

Nos études optiques de domaines antiferromagnétiques se voient limitées par le fait que nous devons travailler à basse température (puisque les  $T_N$  des substances que nous étudions sont inférieures à la température ambiante), et qu'avec le cryostat optique dont nous disposons il n'est pas possible de tourner l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire au faisceau de lumière incident. Nous sommes, par conséquent, toujours dans le cas d'illumination normale à la face, entre polariseur et analyseur croisés, d'une plaquette monocristalline. Nous travaillons en lumière blanche, et ce que nous mesurons est l'intensité lumineuse à la sortie de l'analyseur.

Pour un cristal uniaxe il est facile de montrer que cet éclairement s'écrit, dans le cas d'une radiation monochromatique, :

$$I = a^2 \sin^2 2\alpha \sin \frac{2\phi}{2} \quad (\text{II.7})$$

où  $\alpha$  est l'angle de la direction du polariseur et de "l'axe rapide" du cristal et  $\phi$  est le déphasage entre l'onde ordinaire et l'onde extraordinaire, qui est proportionnel à l'inverse de la longueur d'onde considérée.

En lumière blanche, les extinctions indiquées par (II.7) quand la direction de polarisation de l'onde incidente coïncide avec une ligne neutre du cristal sont maintenues, ainsi que les points d'éclairement maximum pour les positions diagonales à  $\frac{\pi}{4}$ . Certaines longueurs d'ondes, qui satisfont à la condition  $\phi = 2\pi q$  ( $q$  entier) sont éteintes par l'analyseur, qui transmet les autres radiations avec leurs intensités respectives.

Ce sont les extinctions totales qui nous permettent de déterminer, dans les cas favorables, les directions d'antiferromagnétisme des différents domaines. En effet, remarquons que si la lame cristalline est taillée normalement à l'axe optique, elle est toujours éteinte entre polariseur et analyseur croisés. Si, par contre, elle est taillée parallèlement à l'axe optique, elle est caractérisée par une biréfringence maximum et ne s'éteint que dans le cas où la direction de polarisation de l'onde incidente coïncide avec une ligne neutre.

Le cas du cristal biaxe est plus compliqué, et nous n'en parlons pas ici.

## CHAPITRE III

### OBSERVATION DES DOMAINES ANTIFERROMAGNETIQUES DANS DES ECHANTILLONS DE $K Co F_3$ ET DE $K Ni F_3$

#### III - 1 - Plan des expériences

Dans ce travail nous avons étudié les structures en domaines d'un échantillon de  $K Co F_3$  dans des conditions expérimentales diverses, et réalisé une étude préliminaire des domaines dans un échantillon de  $K Ni F_3$ .

Nous nous sommes attachés à l'étude de ces substances parce que ce sont les seuls corps antiferromagnétiques susceptibles d'une subdivision en domaines dont le point d'ordre se situe entre la température ambiante et celle de l'azote liquide (zone de température couverte par nos cryostats à rayons X et optique) et dont nous disposons en bons cristaux, c'est à dire tels que la méthode de Lang leur soit applicable.

Notre premier objectif a été de mettre en évidence la structure en domaines de l'échantillon de  $KCoF_3$  et de dresser le plan de cette configuration. Nous avons ensuite étudié le degré de reproductibilité d'une structure lors d'un réchauffement jusqu'à l'ambiante et d'un nouveau refroidissement jusqu'au dessous de  $T_N$  et nous avons testé, dans la mesure de nos possibilités expérimentales, l'influence de la vitesse de refroidissement. Puis nous avons observé l'influence des contraintes sur la formation d'une configuration en procédant à de nouveaux collages de l'échantillon, c'est à dire en appliquant de nouveaux systèmes de contraintes. Finalement nous avons étudié l'influence d'un champ magnétique sur une structure déjà formée et lors de la formation de la configuration.

L'étude des échantillons de  $K Ni F_3$ , qui est en cours, n'est nullement répétitive par rapport à celle réalisée sur le cristal de  $K Co F_3$ . En effet, on ne sait rien sur la déformation du réseau associée à l'ordre magnétique (hormis le fait qu'elle est très faible) ni sur la direction

des moments magnétiques dans le  $K Ni F_3$ . Aucune étude expérimentale n'a été réalisée antérieurement sur les domaines antiferromagnétiques dans des matériaux dont les distorsions magnétostrictives sont de cet ordre de grandeur; l'étude de ces domaines peut donc apporter de nouveaux éléments pour la compréhension du sujet.

### III - 2 - Quelques propriétés des fluopérovskites $K Co F_3$ et $K Ni F_3$

#### III - 2 - a - Structures cristallographique et magnétique du $K Co F_3$ et du $K Ni F_3$

Les composés ioniques de formule  $ABX_3$  cristallisent souvent selon la structure pérovskite. C'est le cas des composés qui nous intéressent ( $K Co F_3$  et  $K Ni F_3$ ); ils sont cubiques simples dans leurs phases paramagnétiques, et leur groupe d'espace est le  $P m\bar{3}m$  (fig. III.A ci dessous).

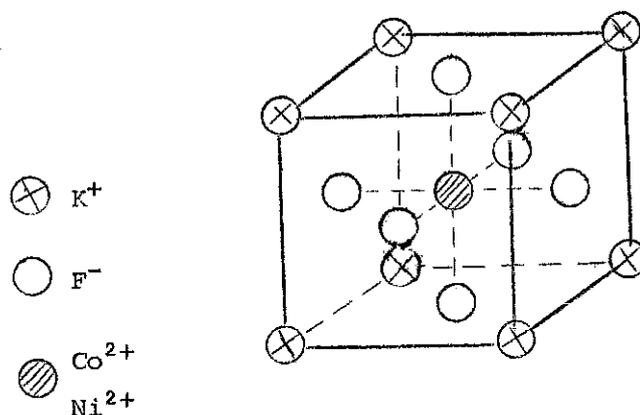


Figure III.A: Schéma de la structure pérovskite

Au dessous de  $T = T_N$  le  $K Co F_3$  et le  $K Ni F_3$  deviennent antiferromagnétiques. Les diagrammes de diffraction de rayons X sur poudres ont mis en évidence une distorsion quadratique dans le  $K Co F_3$ , tandis qu'elles ne décèlent pas d'écart à la structure cubique pour le  $K Ni F_3$ .

Les expériences de diffraction neutronique sur poudres (Scatturin et al., 1961) ont montré que la maille magnétique est cubique à faces

centrées - structure Na Cl - de paramètre double du paramètre cristallographique; la structure antiferromagnétique est donc la structure G (voir fig. I.D.c). Mais, du fait de l'utilisation de poudres, la direction des spins reste indéterminée par rapport aux axes cristallographiques.

Nous avons résumé dans le tableau suivant les différentes mesures physiques d'intérêt se rapportant au  $K Ni F_3$  et au  $K Co F_3$  que l'on trouve dans la littérature.

Réf.	K Co F <sub>3</sub>						K Ni F <sub>3</sub>			
	a Å 298°K	a Å 77°K	c Å 77°K	$\frac{c-a}{a}$	T <sub>N</sub> °K	μ (μ <sub>B</sub> )	a Å 298°K	a Å 77°K	T <sub>N</sub> °K	μ (μ <sub>B</sub> )
1					114	4,95			275	4,39
2	4,069						4,014			
3						3,33				2,22
4	4,069	4,057	4,049	2.10 <sup>-3</sup>	135	3,92	4,015	4,002	280	2,19
5	4,069	4,061	4,050	2,5. .10 <sup>-3</sup>	117		4,010		246	
6							4,010	3,999		

- 1: Hirakawa, Hirakawa, Hashimoto, 1960.
- 2: Okazaki, Suemune, 1961.
- 3: Scatturin, Corliss, Elliot, Hastings, 1963.
- 4: Machin, Martin, Nyholm, 1963.
- 5: Nouet, 1973.
- 6: Nos mesures.

Tableau III.1: Quelques paramètres cristallographiques et magnétiques des composés  $K Co F_3$  et  $K Ni F_3$ .

Les mesures que nous avons effectuées ont été réalisées à partir des réflexions du type h00 sur un monocristal de  $K Ni F_3$ , de la même provenance que ceux que nous utilisons dans ce travail, au laboratoire de Spectrométrie Physique (Rapport de Cristallographie, DEA, 1972).

### III - 2 - b - Caractéristiques optiques et radiocristallographiques des échantillons

Le  $K Co F_3$ , optiquement isotrope dans sa phase paramagnétique, devient en première approximation uniaxe dans sa phase antiferromagnétique. Cette approximation n'en est pas une si la déformation observée par les méthodes radiocristallographiques classiques est la seule que subit le cristal. S'il y a un abaissement de symétrie supplémentaire (c'est à dire si le cristal n'est pas réellement quadratique) la phase antiferromagnétique du  $K Co F_3$  serait très légèrement biaxe. Cette petite déformation supplémentaire, si elle existe, peut également échapper à la méthode optique employée, vu que la sensibilité aux déformations de notre dispositif est relativement réduite.

Nous ne savons, par contre, rien sur les propriétés optiques du  $K Ni F_3$  pour  $T < T_N$ , puisque, d'une part, nous ne connaissons pas la déformation magnétostrictive du réseau, et, d'autre part, aucune mesure optique n'a été faite précédemment, à notre connaissance, sur la biréfringence de la phase antiferromagnétique du  $K Ni F_3$ . L'expérience que nous décrivons à la fin de ce travail indique que cette biréfringence existe et est visible à l'aide du microscope polarisant dont nous disposons.

Nous avons résumé dans les tableaux III.2 et III.3 les paramètres intéressants du point de vue de la topographie aux rayons X concernant les échantillons de  $K Co F_3$  et de  $K Ni F_3$  dont nous disposons. Les réflexions indiquées sont celles que nous avons effectivement utilisées; elles correspondent aux réflexions telles que l'intensité diffractée soit importante et que leur géométrie soit compatible avec le plan de surface de nos échantillons (plans (001) pour le  $K Co F_3$  et  $(2\bar{1}0)$  pour le  $K Ni F_3$ ) et avec les contraintes qu'impose le fait qu'ils se trouvent dans un cryostat lors de

leur étude par la méthode de Lang. Le facteur de structure  $F(hkl)$  donne une indication de l'intensité de la réflexion, et la période de solution pendulaire est indispensable à l'interprétation des phénomènes de diffraction dynamique des rayons X apparaissant sur les clichés.

		Mo $K\alpha$ ( $\lambda = 0,714 \mu$ )		Ag $K\alpha$ ( $\lambda = 0,559 \mu$ )	
$\mu t$ pour l'échantillon utilisé ( $t = 0,28 \text{ mm}$ )		2,2		1,1	
Réflexion	$F(hkl)$	$\theta_B$ (en $^\circ$ )	$\Lambda$ (en $\mu$ )	$\theta_B$ (en $^\circ$ )	$\Lambda$ (en $\mu$ )
100	15,97	5,0	65,6	3,9	83,9
110	28,84	7,1	36,2	5,6	46,3
200	50,68	10,1	20,4	7,9	26,2
220	39,58	14,4	25,7	11,2	33,3
400	29,22	20,5	33,7	15,9	44,2

Tableau III.2: Paramètres concernant la diffraction dynamique des rayons X par l'échantillon de  $K Co F_3$ .

Nous avons utilisé, dans le tableau qui précède, les valeurs de Nouet pour les paramètres cristallins du  $K Co F_3$  ; nous utilisons les nôtres pour ceux du  $K Ni F_3$  (voir tableau III.3, page suivante).

		Mo K $\alpha$ ( $\lambda = 0,714 \mu$ )		Ag K $\alpha$ ( $\lambda = 0,559 \mu$ )	
$\mu t$ pour l'échantillon utilisé ( $t = 0,28 \text{ mm}$ )		2,2		1,1	
Réflexion	F(hkl)	$\theta_B$ (en°)	$\Lambda$ (en $\mu$ )	$\theta_B$ (en°)	$\Lambda$ (en $\mu$ )
110	29,80	7,2	33,5	5,7	42,9
200	51,23	10,3	19,3	8,0	24,8
210	13,61	11,5	72,4	9,0	93,3
220	40,06	14,6	24,3	11,4	31,4
400	29,48	20,9	31,9	16,2	41,9

Tableau III.3: Paramètres concernant la diffraction dynamique des rayons X par l'échantillon de  $K Ni F_3$ .

### III - 3 - Dispositifs expérimentaux utilisés

Nous utilisons, pour nos topographies, un générateur Hilger semi-microfoyer (dimensions approximatives du foyer:  $0,1 \times 1,4 \text{ mm}^2$  ce qui mène à un foyer apparent de  $0,07 \times 0,1 \text{ mm}^2$ ) sur lequel est montée une chambre de Lang du type Authier-Rimsky. Le faisceau diffracté par le cristal est recueilli sur des plaques nucléaires Ilford L4 dont l'émulsion a  $50 \mu d'$  épaisseur.

Nous avons utilisé, pour le collage de nos échantillons, la colle 3M EC 826 dont le comportement à la température de l'azote liquide est relativement satisfaisant. Disons néanmoins que ses caractéristiques élastiques ne permettent son utilisation que pour des petits monocristaux (dont le

volume est, pour fixer les idées, inférieur à  $10 \text{ mm}^3$  pour le type de matériaux utilisés ici).

Nous disposons, pour l'étude par topographie aux rayons X des échantillons dans leur phase antiferromagnétique, d'un cryostat à l'azote adaptable sur la chambre de Lang. Il a été conçu par le bureau d'études et réalisé par les services techniques centraux du C.N.R.S. Le refroidissement de l'échantillon se fait grâce à un gaz d'échange (hélium à faible pression) ce qui permet d'obtenir une température homogène d'environ  $78 \text{ }^\circ\text{K}$  (mesurée à l'aide d'un thermocouple) au niveau de l'échantillon. Un système de rotation, commandé de l'extérieur, permet de faire tourner l'échantillon dans son plan. Un schéma de principe de l'appareil est donné en annexe.

Nous avons monté un petit électroaimant adapté au cryostat rayons X, dont l'entrefer est de 20 mm, et qui atteint, sous 110 volts,  $10\,500 \text{ Oe}$  dans la partie centrale de l'entrefer.

Un petit cryostat optique, également conçu par le bureau d'études et réalisé par les services techniques centraux du C.N.R.S., nous a été livré il y a quelques mois. Il s'adapte sur notre microscope polarisant Leitz (Orthoplan-Pol) et permet de refroidir l'échantillon jusqu'à  $84 \text{ }^\circ\text{K}$  environ. Un gaz d'échange (hélium à faible pression) est prévu ici aussi pour réduire les gradients de température au niveau de l'échantillon. Ce montage, dont un schéma de principe est donné en annexe, permet de faire des observations de biréfringence optique dans les phases para et antiferromagnétiques de nos échantillons.

Il nous faut dire que, malheureusement, la comparaison des images optiques et topographiques n'est valable que dans les grandes lignes de la structure en domaines et dans la mesure où elle se révèle être fondamentalement reproductible puisqu'il est nécessaire de réchauffer au dessus du point de Néel puis de refroidir à nouveau si on veut passer de l'observation aux rayons X à l'observation optique ou vice-versa.

L'adaptation d'une régulation de température est prévue à brève échéance sur les deux cryostats.

III - 4 - Considérations préliminaires à l'étude d'une structure en domaines dans K Co F<sub>3</sub>

Nous disposions, au début de ce travail, des échantillons de K Co F<sub>3</sub> et de K Ni F<sub>3</sub>. Trois raisons, d'importance inégale, nous ont conduits à entreprendre d'abord l'étude des domaines antiferromagnétiques dans le K Co F<sub>3</sub>. En premier lieu, le plan (001) de surface du K Co F<sub>3</sub> permettait de se limiter aux réflexions symétriques, dont le réglage est un peu plus simple que celui des réflexions asymétriques; d'autre part, et ceci est un peu plus important, la qualité cristalline de l'échantillon de K Co F<sub>3</sub> est supérieure à celle de l'échantillon de K Ni F<sub>3</sub>; mais surtout les distorsions magnétostrictives principales du K Co F<sub>3</sub> sont connues, tandis que celles du K Ni F<sub>3</sub>, trop faibles pour être décelées par les études classiques de radiocristallographie, ne le sont pas.

La connaissance de la déformation magnétostrictive et de la structure antiferromagnétique du K Co F<sub>3</sub> nous a permis de tirer certaines conclusions sur l'orientation de la direction d'antiferromagnétisme: en effet, nous avons déjà signalé, au paragraphe I - 2 - b que si un antiferromagnétique de structure G possède un axe d'ordre 4 dans sa phase ordonnée, le moment magnétique des sous-réseaux est dirigé suivant cet axe. Nous pouvons donc en déduire que, du moins en première approximation, le moment du K Co F<sub>3</sub> ( qui a une structure antiferromagnétique du type G et qui subit, lors de la transition magnétique, une déformation quadratique) est selon l'axe  $\langle 100 \rangle$ .

Un calcul d'ordre de grandeur, basé sur le modèle de la paroi-macle cohérente, et sur la valeur numérique donnée par Nouet pour  $\lambda_{100}$  du K Co F<sub>3</sub> (  $- 1,7 \cdot 10^{-3}$  ) indique que pour une réflexion Ag K $\alpha$  200 la variation à l'écart à l'incidence de Bragg  $\delta(\Delta\theta)$  entre deux domaines dont les directions d'antiferromagnétisme sont  $[100]$  et  $[001]$  est de l'ordre de 9 minutes d'arc. Cette valeur est très supérieure à la divergence du faisceau incident, et il faut donc s'attendre a priori au fait que les différents domaines puissent diffracter, dans certains cas, selon des pics différents de la courbe de réflexion, et donc que les topographies obtenues ne donnent l'image que d'une partie du cristal.

L'étude d'une structure en domaines dans le  $K Co F_3$  se fait donc, évidemment, à partir des images topographiques (topographies et sections) mais nécessite également la connaissance des courbes de réflexion mesurées à partir de la diffraction des différentes régions du cristal.

Il est utile, avant d'aborder l'étude d'une configuration en domaines, de connaître les défauts contenus dans notre échantillon. La figure II.B montre une topographie du cristal de  $K Co F_3$  à la température ambiante (donc dans sa phase paramagnétique); il s'agit d'une réflexion  $1\bar{1}0$ , qui montre simultanément tous les défauts du cristal (un seul des défauts "B" apparaissant, par exemple, sur les réflexions du type 020). Une série de topographies et de sections nous ont permis de caractériser ces défauts. En haut l'on peut observer une région A de relativement mauvais cristal, avec une densité de dislocation élevée. Les régions marquées B sont des bandes de croissance. On observe également, en C, des défauts de surface. Mais une grande partie du cristal ne présente pas de défauts importants.

### III - 5 - Etude des configurations $A_1$ et $A_2$ dans le $K Co F_3$

L'échantillon de  $K Co F_3$  étudié a été obtenu par une méthode de flux par J. Nouet; il provient d'une lamelle cristalline de faces parallèles à (001); ses dimensions actuelles sont  $2,7 \times 2,5 \text{ mm}^2$  et  $0,28 \text{ mm}$  d'épaisseur.

Lors de l'étude des configurations  $A_1$  et  $A_2$  l'échantillon de  $K Co F_3$  était collé par un coin sur environ  $0,8 \times 0,2 \text{ mm}^2$ . Les structures en domaines  $A_1$  et  $A_2$  correspondent à deux refroidissements successifs, à quelques jours d'intervalle, de la température ambiante à celle de l'azote liquide. Une série de refroidissements antérieurs et postérieurs a montré que l'allure générale de la structure en domaine était conservée; nous reviendrons plus en détail sur ce point au paragraphe III - 5 - e.

Les notations a , b , etc... qui caractérisent une topographie indiquent le pic de la courbe de réflexion sur lequel cette topographie a été prise. Les bords arrondis que l'on observe sur la plupart des clichés

correspondent à l'ombre du porte échantillon. La face collée de l'échantillon correspond à la face de sortie des rayons X.

### III - 5 - a - La configuration $A_1$ ; résultats

Les figures III.C à III.F sont des topographies effectuées sur l'échantillon de  $KCoF_3$  au cours d'un même refroidissement à 78 °K (rappelons que  $T_N(KCoF_3) = 117$  °K). Le point de collage est le coin supérieur gauche. Lors de ce refroidissement les courbes de réflexion des réflexions 110 et de la réflexion 020 présentaient deux pics de diffraction pour le raie  $K\alpha_1$ , a et b. Les topographies ont été réglées sur ces pics. Chacune de ces topographies (fig. III.C) ne donne l'image que d'une partie du cristal. Les limites des régions qui diffractent sont parallèles à  $[100]$ ; Les résultats sont très analogues sur les réflexions 020. Nous appellerons cette structure en domaines  $A_1$ .

La courbe de réflexion correspondant à la réflexion 200 n'a qu'un seul pic  $K\alpha_1$ , et tout le cristal est illuminé sur la topographie (fig.III.E).

A l'intérieur des régions illuminées l'on remarque une série de lignes. La figure III.C.b montre un quadrillage essentiellement parallèle à  $[100]$  et  $[010]$ , mais avec des petites déviations par rapport à ces directions dans certaines zones. Celles de ces lignes qui sont parallèles à  $[010]$  ne sont pas visibles sur une réflexion 020 (fig. III.D), tandis que celles qui sont parallèles à  $[100]$  sont éteintes sur la réflexion 200.

Ces lignes ont le même espacement sur les topographies  $\bar{1}10$  et 200; il ne s'agit donc pas de phénomènes dynamiques (rappelons que  $\Lambda$ , distance d'extinction, est fonction de la réflexion  $hkl$ , et que - tableau III.2 - il existe un facteur 2 entre  $\Lambda(110)$  et  $\Lambda(200)$ ). Un faible contraste entre les lignes les plus marquées laisse croire que ces phénomènes dynamiques, correspondant au fait que la subdivision en domaines produit des régions "en coin" en position de Bragg, (comme nous le verrons plus bas), existent mais sont masqués par le contraste de ces lignes, plus important.

La figure III.F montre les images, sur deux réflexions symétriques, de la paroi perpendiculaire à la surface située près de la zone de collage.

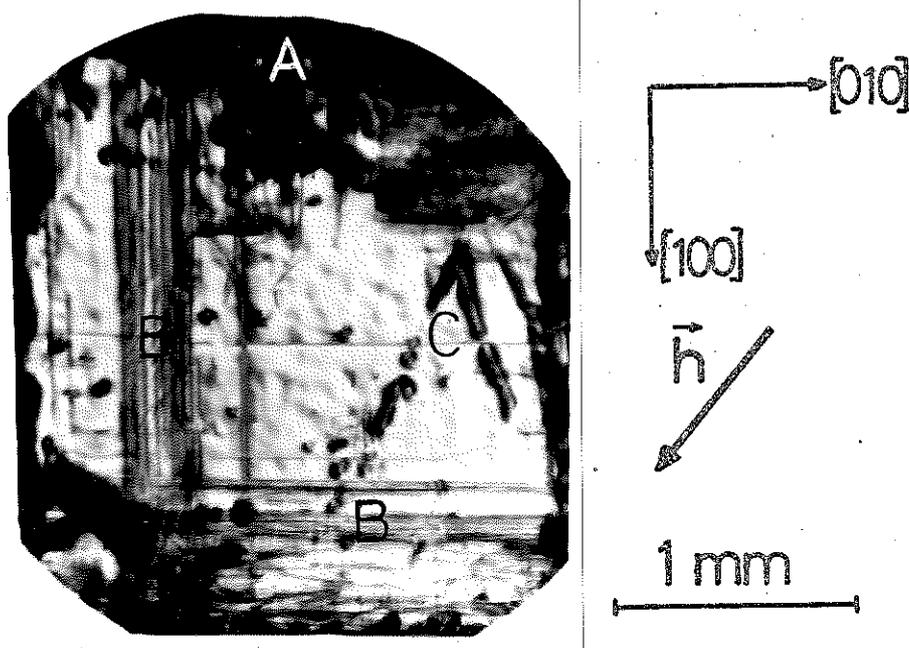


Figure III.B: Topographie à température ambiante.  $Ag K\alpha_1 \bar{1}10$ . Echantillon de  $KCoF_3$

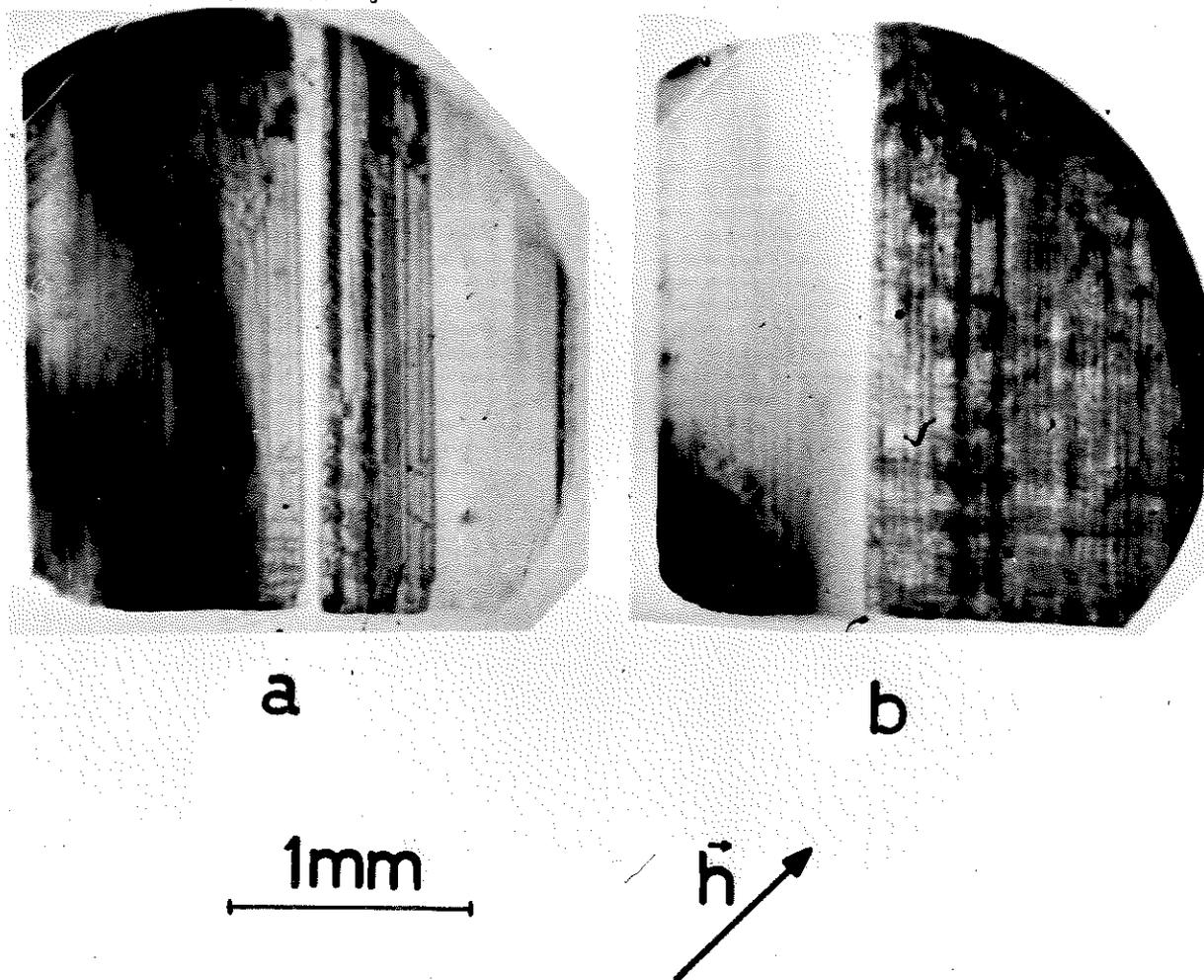


Figure III.C: Configuration  $A_1$  en domaines du  $KCoF_3$ . Topographies à 78°K.  $Ag K\alpha_1, \bar{1}10$ .



Figure III.D: Ag  $K\alpha$  020, 78°K.  
Echantillon de  $K Co F_3$ .

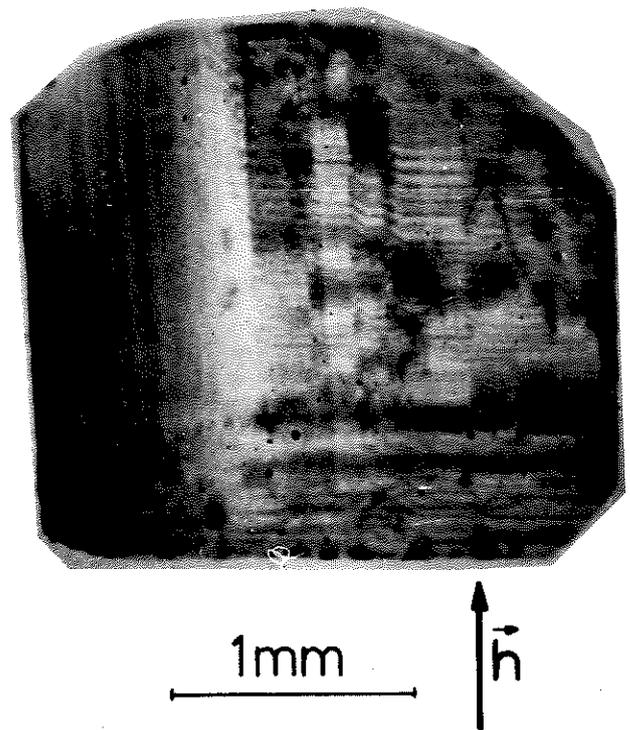


Figure III.E: Mo  $K\alpha$   $\bar{2}00$ , 78°K.  
Echantillon de  $K Co F_3$ .



0.5 mm

Figure III.F: Réflexions symétriques  $\bar{1}10$  et  $1\bar{1}0$ , 78°K, montrant l'inversion de contraste de la paroi, séparant des domaines du type I et II.

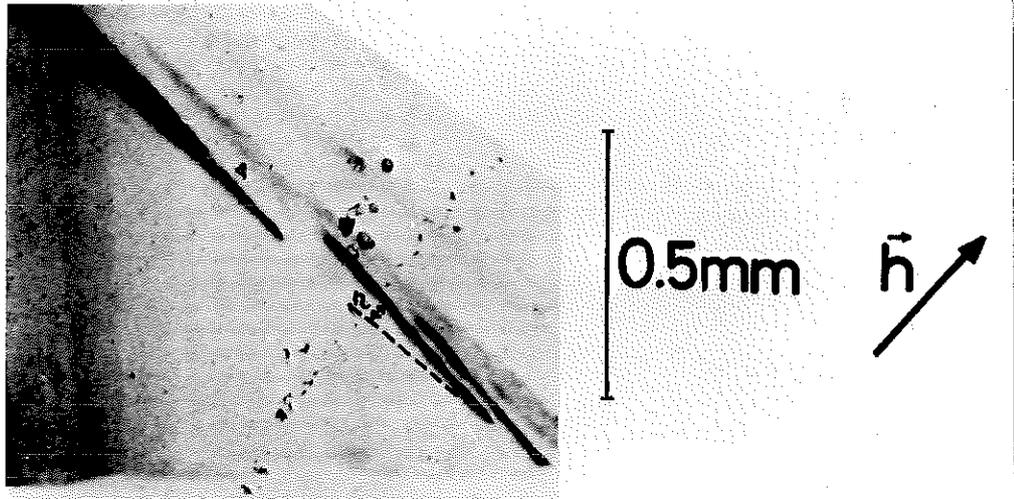


Figure III.G: Section  $\bar{1}10$  Ag  $K\alpha_1$  (superposée à une topographie servant à localiser avec précision la position de la section).

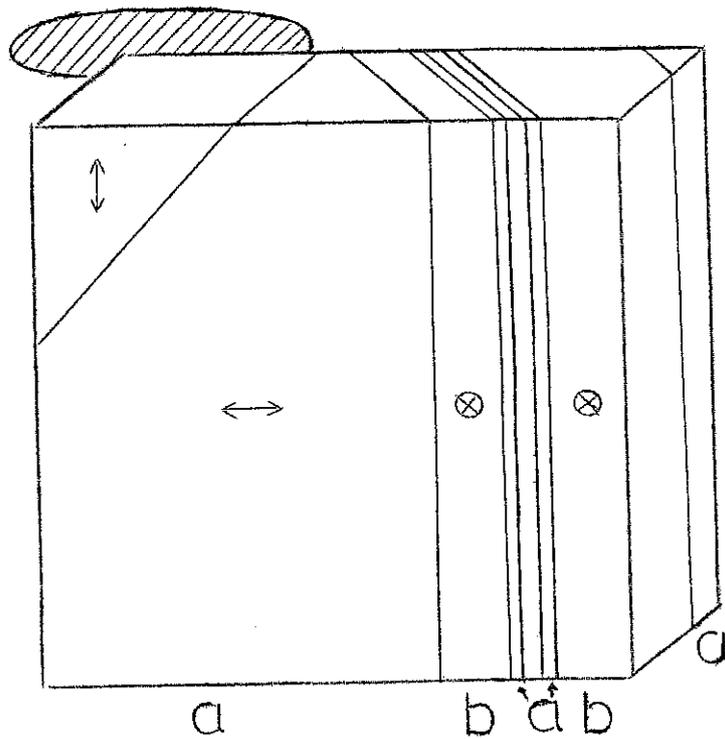


Figure III.H: Diagramme schématique de la structure en domaines T correspondant à la configuration  $A_1$ .

Remarquons que le contraste s'inverse quand on passe de la réflexion  $\bar{1}10$  à la réflexion  $1\bar{1}0$ .

La figure III.G montre une section centrée sur le pic a. On y voit, en particulier, deux lamelles intercalées dans le domaine correspondant au pic b que l'on pouvait déjà deviner à partir de l'observation des topographies.

### III - 5 - b - La configuration A<sub>1</sub>; discussion

Le premier point à éclaircir concerne la direction des plans de paroi qui séparent les régions du cristal qui diffractent selon les pics a et b. L'étude de la direction des lamelles que l'on voit sur la section III.G résout, dans ce cas particulier, le problème puisque cette même section indique que toutes les parois de séparation sont, dans cette configuration, parallèles (hormis, bien-sûr, la paroi perpendiculaire aux faces du cristal située sur le bord supérieur gauche des topographies).

Nous supposons que les plans de paroi appartiennent à la famille de plans d'axe  $[100]$ . Cette hypothèse semble découler des diverses topographies obtenues. Un calcul trigonométrique montre alors que, pour la réflexion utilisée, l'angle  $\nu$  que fait la paroi avec la surface (001) est tel que:

$$\operatorname{tg} \nu = \frac{\operatorname{tg} \eta}{\operatorname{tg} \theta_B} \frac{\sqrt{2}}{2 \cos \theta_B - \operatorname{tg} \nu} \quad (\text{III.1})$$

où  $\eta$  est l'angle, expérimentalement mesurable, que fait la direction de l'image de la paroi (c'est à dire l'image du bord du domaine ou de la lamelle) avec le bord de la section, et  $\theta_B$  l'angle de Bragg.

L'angle mesuré  $\eta$  vaut  $7,5^\circ$ ; on obtient alors  $\nu = 45,6^\circ$ . Ceci est en bon accord avec la théorie qui prévoit que les parois à  $45^\circ$  de la surface en moyenne (compte tenu d'un zigzaguerment possible) sont énergétiquement favorables puisqu'elles ne produisent pas de contraintes à longue distance. L'accord est également bon avec les renseignements fournis par les topographies; en effet, la projection d'une paroi à  $45^\circ$  de la surface (001) sur la plaque photographique a une largeur, sur une réflexion  $110$ , de  $1,1 t$

ou  $0,9 t$  ( $t$  étant l'épaisseur du cristal) selon le signe de l'angle que font surface et paroi. Cette largeur correspond à celle de la région du cristal où on a superposition des deux domaines ; la mesure réalisée sur les topographies de la fig.III-C mène effectivement à  $1,1 t$ , avec  $t = 280 \mu$ .

Nous pouvons affirmer que la séparation entre les deux régions qui diffractent selon les deux pics de la courbe de réflexion est à  $45^\circ$  de la surface, et est parallèle au plan  $(01\bar{1})$  (ce dernier résultat provenant de la mesure de la largeur de la projection de la paroi, mais surtout de considérations géométriques à partir de la section III-G, en tenant compte du vecteur diffraction  $\vec{h}$  et de la position du cristal pendant cette section).

A l'intérieur de la région qui diffracte selon le pic  $a$  (fig.III-C-a et fig.III-F) et près de la zone de collage, on peut observer une paroi  $(110)$  perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Remarquons que le contraste de cette paroi est inversé sur des réflexions symétriques  $\bar{1}10$  et  $1\bar{1}0$ . Ceci est tout à fait analogue à ce qui se passe, pour ce même plan de paroi, dans le Fe-Si. Or, comme nous le verrons un peu plus loin (tableau III-4) le  $\delta(\Delta\theta)$  théorique entre les domaines est nul dans le cas où  $\frac{1}{2}$  l'angle  $\alpha$  que font la normale à la surface et un vecteur parallèle à  $(\vec{k}_0 + \frac{\vec{h}}{2})$  est nul ; la finesse de l'image de la paroi nous indique que nous nous trouvons bien dans ce cas. Polcarova et Lang (1968) ont également obtenu une image de la paroi  $(110)$  pour  $\alpha = 0$  dans le Fe-Si, et l'ont attribuée aux distorsions proches de la paroi provoquées par le zigzagement de celle-ci. Les parois  $(110)$  antiferromagnétiques dans le  $K Co F_3$  sembleraient donc, du point de vue du zigzagement, se comporter de la même façon que les parois  $(110)$  ferromagnétiques.

Dans sa phase antiferromagnétique le cristal est donc, en première approximation, divisé en domaines tels que l'axe d'antiferromagnétisme occupe des directions  $\langle 100 \rangle$  différentes dans deux domaines adjacents. Nous appellerons dans tout ce qui suit domaines T, par analogie avec la description de la division en domaines du Ni O réalisée par Roth et Slack (voir I-4-a) les domaines correspondants à ces distorsions cristallographiques importantes. Remarquons quand même que cette dénomination est peut être discutable puisque ces domaines sont associés à la direction du spin, les domaines T de Roth et de Slack ne l'étant pas (ou du moins pas de façon aussi directe).

Passons, maintenant, à la discussion du contraste à l'intérieur des domaines T. On peut observer, bien sûr, les défauts visibles sur la topographie à la température ambiante, mais surtout toute une série de lignes, en gros parallèles aux directions  $[100]$  et  $[010]$ . Disons que ces lignes se situent très probablement sur la surface de sortie des R.X.. Cette affirmation est justifiée par la variation de directions de ces lignes sur les "accidents" correspondants à la face de sortie des R.X. : ainsi sur la fig. III - E, et en partant du bord droit, nous observons que les lignes, initialement parallèles à  $[010]$ , se "tordent" vers le haut quand elles rencontrent la sortie de la première lamelle, reviennent à leur position initiale entre les deux lamelles; le phénomène se répète quand elles rencontrent la face de sortie de la deuxième lamelle.

Ces lignes sont associées à de faibles distorsions. Elles s'éteignent dans certaines réflexions (nous nous occuperons plus en détail de ce point lors de la discussion de la structure B). Nous pouvons les interpréter comme étant l'image, provenant du voisinage de la face de sortie des R.X., de parois de domaines séparant des régions du cristal présentant de faibles distorsions les unes par rapport aux autres, distorsions qui n'empêchent pas que toutes ces régions se trouvent simultanément en position de diffraction. Ces régions ne seraient donc plus quadratiques; ceci implique, comme nous l'avons signalé au paragraphe I - 2 - b, que la direction d'antiferromagnétisme ne serait plus exactement parallèle à  $\langle 100 \rangle$ . La méthode de Lang ne nous permet malheureusement pas de chiffrer cet écart.

Nous appellerons cette seconde sorte de parois de domaines, toujours avec Roth et Slack, parois S.

Les grandes lignes de la structure en domaines T peuvent être comprises sans avoir recours aux domaines S. Nous avons mis en évidence que les parois sont du type  $\{011\}$ , c'est-à-dire, comme nous l'avons signalé précédemment, des parois qui ne produisent pas de contraintes à longue distance, et qui permettent aux domaines adjacents de subir la déformation correspondant à la magnétostriction spontanée, avec une petite rotation d'un domaine par rapport à l'autre. La détermination du plan des parois qui séparent les régions qui diffractent selon les pics a et b se fait à partir des sections et des mesures de largeur de l'image de paroi sur les topographies. Il nous reste à déterminer les directions d'antiferromagnétisme des différents

domaines. Ceci est très simple dans notre cas, du fait de l'existence du petit domaine "en coin" près de la zone de collage. En effet, pour que la paroi (110) ne provoque pas de contraintes à longue distance, elle doit séparer des domaines de types I et II (rappelons notre convention : les domaines de types I, II, III ont des directions d'antiferromagnétisme selon Ox, Oy, Oz). De même, la paroi (011) doit séparer des domaines de types II et III. Le domaine intermédiaire est donc nécessairement du type II. Nous pouvons en déduire le diagramme schématique de la configuration  $A_1$ , en ce qui concerne les domaines T, de la fig. III - H.

Disons, pour conclure cette discussion, que ce modèle explique pourquoi la courbe de réflexion, qui présente deux pics selon les réflexions  $\bar{1}10$  et  $020$ , ne présente plus qu'un seul pic selon la réflexion  $\bar{2}00$ . En effet le  $\delta(\Delta\theta)$  entre les deux domaines de type II et III est nul sur cette dernière réflexion.

### III - 5 - c - La configuration $A_2$ ; résultats

(Schlenker, Baruchel, Nouet, 1973)

Les figures III - I et III - J correspondent à un nouveau refroidissement à 78 K, l'échantillon étant toujours collé de la même façon que lors du refroidissement antérieur. On obtient ainsi une configuration qui a de nombreux points en commun avec la précédente et que nous appellerons  $A_2$ .

La courbe de réflexion de la réflexion 110 (Fig. III - I) présente, pour la configuration  $A_2$ , quatre pics  $K\alpha_1$  correspondant à autant de régions du cristal. Les topographies III - I - a, ... d sont réalisées en se plaçant successivement sur les quatre pics, dans l'ordre dans lequel ils apparaissent sur la courbe de réflexion. La distance angulaire moyenne de deux pics est  $5,5'$  (ce point sera discuté en détail lors de l'étude de la structure B).

Nous retrouvons un domaine magnétique "en triangle" sur le bord supérieur gauche de la topographie (fig. III - I - b), c'est-à-dire le coin de collage (bien qu'on observe également un "décrochement" qui contient la direction  $[010]$  de la paroi (110), entouré d'une région de contraintes) et

et des limites de régions qui diffractent selon un pic donné parallèles à  $[100]$ .

On peut observer, comme avant, l'ensemble du cristal sur une réflexion 100 (fig. III - J). Nous observons, dans la partie droite du cristal, des raies parallèles à  $[010]$ ,  $[110]$  et  $[1\bar{1}0]$  (qui apparaissent, mais sont masquées par d'autres contrastes, dans les topographies III - I). Les mêmes lignes ont été observées sur des réflexions 200 et 400, et ceci confirme qu'il ne s'agit pas de phénomènes d'interférence des R.X.. Les lignes en question changent de direction selon les zones du cristal et il est possible, comme nous le verrons, d'associer ces zones aux domaines diffractant séparément de la fig. III - I.

### III - 5 - d - La configuration $A_2$ ; discussion :

Nous nous trouvons en présence, pour l'interprétation de la configuration  $A_2$ , d'un point nouveau par rapport à la configuration  $A_1$  : le grand nombre de pics de la courbe de réflexion. En effet, chaque type de domaine diffractait, dans la configuration  $A_1$ , selon un seul pic.

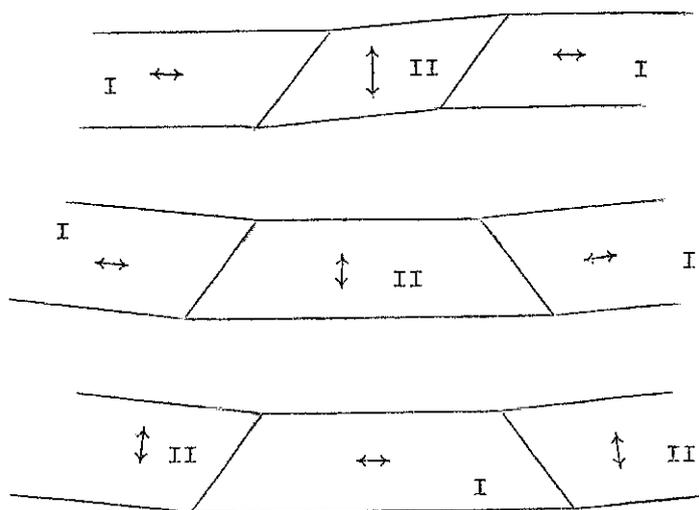


Fig. III - L : Schéma des arrangements possibles d'une structure en domaines

- a) arrangement sans courbure d'ensemble du cristal
- b) arrangement qui courbe le cristal avec  $\frac{c}{a} < 1$
- c) arrangement qui courbe le cristal avec  $\frac{c}{a} > 1$

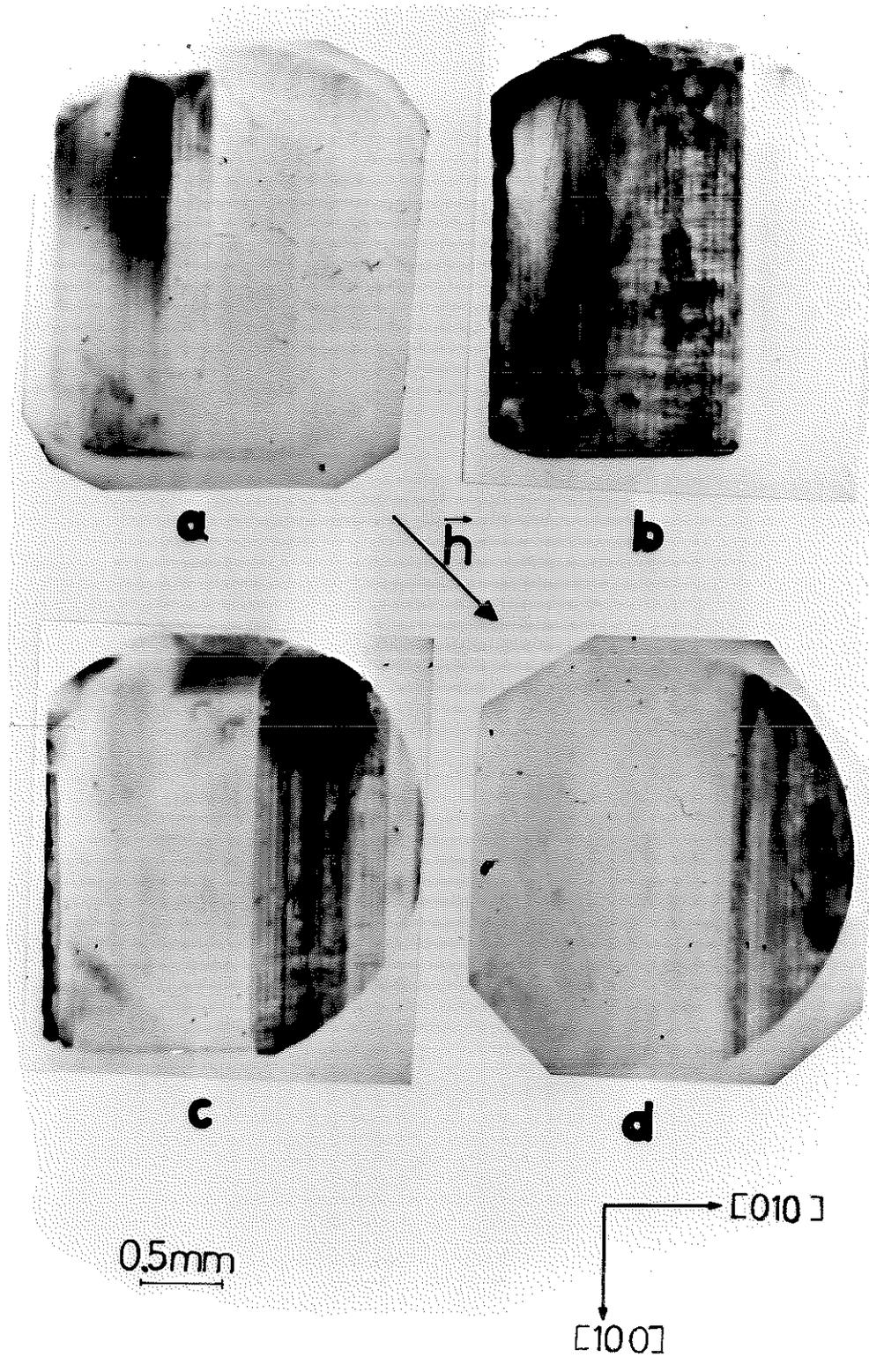


Figure III.I: Configuration A<sub>2</sub> du K Co F<sub>3</sub> Topographies à 78°K. Mo K $\alpha_1$  110.

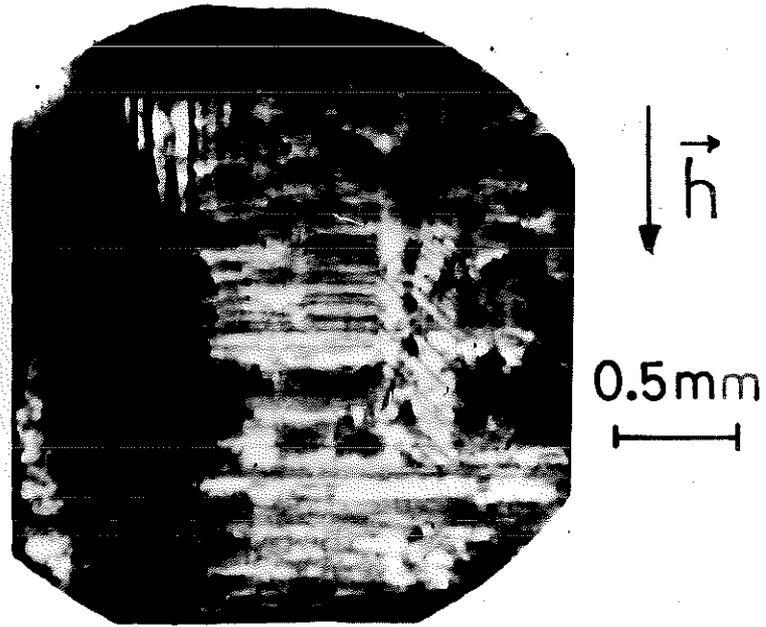


Figure III.J: Structure  $A_2$  ,  $K Co F_3 \cdot Mo KO_1$  , 100.

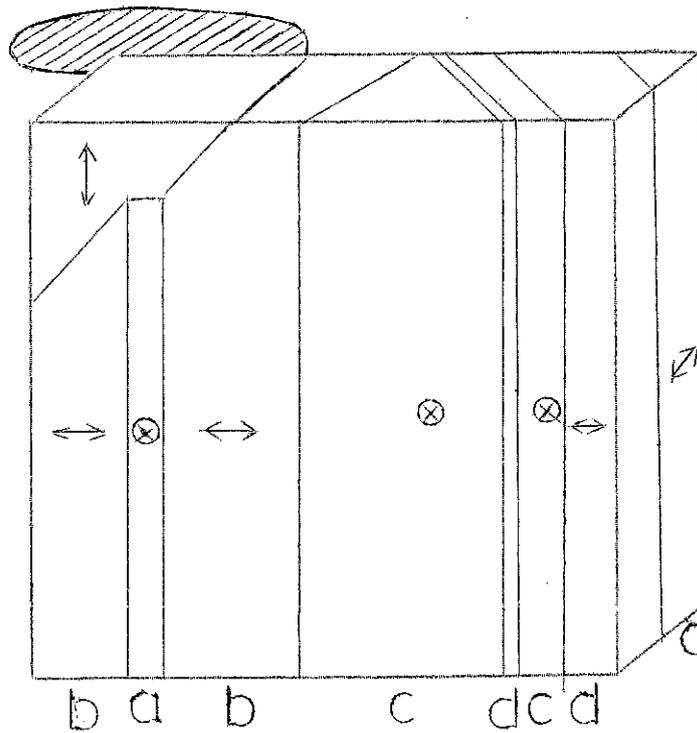


Figure III.K: Diagramme schématique de la structure en domaines T correspondant à la configuration  $A_2$ .

Mais remarquons, et cela éclaire ce point, que le fait que deux domaines diffractent sur des pics différents ne veut nullement dire, à moins qu'ils ne soient adjacents, que ce sont des domaines de types magnétiquement différents. Ainsi, si les deux domaines de type I de la fig. III - L - a diffractent selon un même pic de la courbe de réflexion, il n'en est pas de même pour les domaines du type I de la fig. III - L - b, où les rotations s'ajoutent : les deux domaines du même type diffractant alors selon deux pics distincts de la courbe de réflexion.

Remarquons dès lors (et nous y reviendrons quand nous discuterons les structures en domaines B) que dans une situation comme celle de la fig. III - L - b, la distance angulaire, mesurée sur la courbe de réflexion d'une réflexion 110, par exemple, entre l'un des domaines de type I et le domaine de type II n'est pas la même que la distance angulaire entre le domaine de type II et l'autre domaine de type I. En effet, dans un cas la variation d'angle de Bragg produite par la variation de la distance interreticulaire s'ajoute à la rotation du réseau, tandis qu'elle se retranche dans l'autre.

Comme pour la structure  $A_1$ , nous sommes en présence de parois à  $45^\circ$  de la surface, qui se placent maintenant non seulement selon  $(0\bar{1}1)$  mais aussi selon  $(011)$ , imprimant une courbure d'ensemble au cristal. Diverses lamelles, intercalées dans des domaines diffractant selon un autre pic que celui sur lequel elles diffractent, rendent difficiles les mesures de superpositions de domaines pour déterminer les orientations des parois ; en effet les lamelles ont pour effet de "prolonger" la projection du domaine sur la topographie, et donc la largeur de la "paroi apparente". Nous nous sommes donc basés sur une section pour déterminer la direction des parois, et nous avons procédé de la même façon que pour la configuration  $A_1$  pour la détermination des directions d'antiferromagnétisme des différents domaines. Le modèle de la fig. III - K en est le résultat. Il est en accord avec la courbure d'ensemble du cristal qu'indique la courbe de réflexion, compte tenu du fait que  $\frac{c}{a}$  est  $< 1$  pour le  $K Co F_3$  (figs. II - L - b et II - L - c). Disons que la succession des pics de la courbe de réflexion correspond à une rotation croissante des régions car l'ordre de grandeur de la rotation du réseau est, pour la réflexion 110, supérieur à celui de la variation d'écart à l'incidence de Bragg causé par la variation de la distance entre plans réflecteurs.

Les traces des domaines S sont également visibles sur les topographies correspondantes à la configuration  $A_2$ . La liaison entre le changement de directions des lignes observées et les faces de sortie des domaines T est plus nette ici que lors de la configuration  $A_1$ . La fig. III - J montre une variation radicale de la direction des lignes (de  $[010]$  à  $[110]$ ) quand elles rencontrent la face de sortie du domaine correspondant au pic  $\underline{c}$  (sur laquelle on observe également la trace de la lamelle  $\underline{d}$  intercalée), ces lignes reprenant leur direction initiale en passant dans le domaine correspondant au pic  $\underline{b}$ .

### III - 5 - e - Discussion d'ensemble des configurations du type A :

Nous avons constaté, sur les deux configurations présentées, ainsi que d'autres, antérieures et postérieures, réalisées sans décoller le cristal du porte-échantillon, une "semi-reproductibilité" : près du point de collage il se forme un domaine du type I, le reste du cristal étant composé alternativement de domaines des types II et III, séparés par des parois  $(0\bar{1}1)$  ou  $(011)$  ; on observe, sur les domaines qui ne sont pas immédiatement voisins du point de collage, des lignes situées sur la face de sortie des R.X., que l'on interprète comme étant des traces de parois S. Mais le détail (nombre de domaines T des types II et III, position et nombre des lamelles intercalées dans les domaines principaux, traces des parois S) varie de configuration à configuration.

Cette semi-reproductibilité est indépendante de la vitesse du refroidissement ; il faut dire que la gamme de temps de refroidissement de la température ambiante à celle de l'azote liquide, qu'il nous est possible d'utiliser est réduite : 8 minutes pour le refroidissement le plus rapide, 80 minutes pour le plus lent.

Le cristal se refroidit de manière homogène, puisqu'il est plongé dans un gaz d'échange ; aucun gradient de température ne peut être invoqué pour expliquer que l'allure générale de la structure en domaines soit conservée de refroidissement à refroidissement.

Deux phénomènes pouvaient donc être à la base de la semi-reproductibilité observée : les contraintes internes du cristal ou les contraintes

du collage. L'effet du collage sera net une fois les configurations B étudiées ; disons dès maintenant que le changement de point et la réduction de la surface de collage ont entraîné une structure principalement formée par un domaine T avec quelques lamelles intercalées.

Nous attribuons donc, essentiellement, la formation des structures A aux contraintes de collage. Nous ne pouvons malheureusement pas chiffrer ces contraintes, et, pis encore, nous sommes dans l'impossibilité de leur donner un signe : en effet, remarquons que les structures  $A_1$  et  $A_2$  courbent le cristal dans des sens opposés. Nous ne pouvons, donc, que constater l'action du collage, sans préciser son mécanisme.

Il serait peut être possible de tirer un ordre de grandeur approximatif de la contrainte appliquée par la colle en tenant compte des résultats de l'application de divers champs magnétiques lors du refroidissement ou sur une structure déjà constituée du type A. Mais cela nous semble si incertain que nous ne le ferons pas. Nous donnerons simplement ici les résultats d'application du champ magnétique sur l'échantillon collé de la façon que nous avons indiqué : le refroidissement sous un champ de 3 300 oe parallèle à  $[001]$  (seule direction dans laquelle il nous est facile d'appliquer un champ magnétique, à cause de la géométrie du cryostat), conduit à une structure en domaines du type A, où l'on assiste, par rapport aux structures  $A_1$  et  $A_2$ , à une prolifération de pics dans la courbe de réflexion, et donc à une courbure d'ensemble du cristal. Une nouvelle application du même champ sur l'échantillon refroidi ne modifie pas les domaines. Une application d'un champ de 9 300 oe sur l'échantillon à froid mène à une réorganisation des domaines T et S.

Maintenant qu'il est bien établi que les parois antiferromagnétiques qui apparaissent, pour l'essentiel, dans le  $K Co F_3$  sont des parois du type  $110$  à  $90^\circ$ , et avant de passer à l'étude des configurations B, il nous semble utile d'étudier de façon plus systématique les variations de l'écart à l'incidence de Bragg entre domaines pour les réflexions utilisées.

Le tableau III - 4 indique les valeurs de  $\delta(\Delta\theta)$  entre deux domaines adjacents pour les réflexions  $110$  et  $020$  dans le cas de substances antiferromagnétiques dont la direction des aimantations des sous-réseaux est

un axe quaternaire, et donne des valeurs numériques pour le  $K Co F_3$ .

Remarquons que  $\delta(\Delta\theta)$  (voir formule II - 5) se réduit, dans le cas simple des réflexions symétriques utilisées, et pour les ordres de grandeur expérimentaux de  $\gamma$  et de  $\theta_B$  à :

$$\delta(\Delta\theta) = \frac{\delta d}{d} \operatorname{tg} \theta_B + \delta\theta \quad (\text{III} - 2)$$

Le terme  $\frac{\delta d}{d} \operatorname{tg} \theta_B$  représente la variation de l'angle de Bragg que produit la variation de distance interatomique, et  $\delta\theta$  est la variation d'angle d'incidence causée par la rotation du réseau.

Les  $\delta(\Delta\theta)$  entre domaines pour des réflexions utilisées mais non mentionnées sur le tableau III - 4 se déduisent par permutations circulaires.

Tableau III-4 - Variation de l'écart à l'incidence de Bragg pour les parois usuelles  
et les réflexions utilisées dans le K Co F<sub>3</sub>.

Réflexion	Domaines	$\frac{\delta h}{d}$	Parois	$\delta\theta$	$ \delta(\Delta\theta) $	$ \delta(\Delta\theta) $ Ag pour les 2 réflexions symé- triques (en minutes) (1)	$ \delta(\Delta\theta) $ Mo pour les 2 réflexions symé- triques (en minutes) (1)			
020	I-II	$\frac{3}{2} \lambda_{100}$	$\overline{110}$ $\overline{110}$ (2)	0	$\frac{3}{2}  \lambda_{100}  \text{tg } \theta_B$	1,25'	1,25'	1,6'	1,6'	
	I-III	0	101 $\overline{101}$	0	0	0	0	0	0	
	II-III	$\frac{3}{2} \lambda_{100}$	011 $\overline{011}$	$-\frac{3}{2} \lambda_{100}$	$-\frac{3}{2} \lambda_{100} (1 \pm \text{tg } \theta_B)$	7,75'	10,25'	7,4'	10,6'	
110	I-II	0	$\overline{110}$ (3)	$3 \lambda_{100} \sin \alpha$	$3  \lambda_{100} \sin \alpha $	$18  \sin \alpha $	$18  \sin \alpha $	$18  \sin \alpha $	$18  \sin \alpha $	
			110	0	0	0	0	0	0	
	I-III	$\frac{3}{4} \lambda_{100}$	101							
			$\overline{101}$	$-\frac{3\sqrt{2}}{4} \lambda_{100}$	$-\frac{3}{4} \lambda_{100} (\sqrt{2} \pm \text{tg } \theta_B)$	5,95'	6,8'	5,8'	6,95'	
			011							
	II-III	$\frac{3}{4} \lambda_{100}$	$\overline{011}$							

- (1) Valeurs numériques en prenant  $\lambda_{100} = -1,7 \cdot 10^{-3}$  pour le K Co F<sub>3</sub> (Naret 1973)
- (2) Cas étudié par Schlenker, Brissonneau et Perrier (1968)
- (3) Cas étudié par Polcarova et Lang (1968) ;  $\alpha$  est l'angle que font la normale à la surface, (parallèle à (001)), et un vecteur parallèle à  $(k_0 + \frac{h}{2})$ . Un terme analogue apparaît en (2), mais est alors négligeable.

III - 6 - Etude des configurations B dans le K Co F<sub>3</sub>

Les configurations du type B ont été obtenues en collant l'échantillon par un autre coin et en réduisant à un tiers de la précédente la surface de collage. On assiste, ici aussi, à une semi-reproductibilité, puisque l'on obtient, pour tous les refroidissements, un domaine T principal (que nous verrons être de type III) et des domaines du type I et II sur les bords et sous forme de lamelles intercalées dans le domaine central. Ces lamelles sont mobiles de refroidissement en refroidissement, mais l'allure générale de la structure en domaine est conservée.

Nous disposons, pour l'étude de cette structure, des sections, topographies et courbes de réflexion, mais aussi des images optiques résultant de la biréfringence du cristal dans sa phase antiferromagnétique, puisque le cryostat optique adapté à notre microscope polarisant nous avait été livré.

III - 6 - a - Configuration B<sub>1</sub>; étude par topographie aux rayons X.  
Résultats de l'application d'un champ magnétique.

Les figures III.M et III.N sont des topographies effectuées à 78°K, une fois l'échantillon recollé. Le point de collage est maintenant le coin supérieur droit sur les clichés présentés. On observe des régions de contrainte au voisinage de ce point qui se perdent à mesure que l'on s'éloigne. Lors de ce refroidissement la courbe de réflexion présentait trois pics, que nous appellerons dans l'ordre a, b et c, sur toutes les réflexions  $\langle 110 \rangle$  ou  $\langle 200 \rangle$  utilisées. Nous nommerons cette configuration, dans ce qui suit, B<sub>1</sub>.

La figure III.M correspond à une réflexion  $\bar{1}\bar{1}0$ . On observe sur la figure III.M.a des domaines étroits sur les bords et deux lamelles près du point de collage; sur la figure III.M.b un domaine T central, dont l'image recouvre toute celle du cristal à l'exception d'une étroite bande sur le bord supérieur et dans lequel on retrouve le quadrillage caractéristique des réflexions du type 110; sur la figure III.M.c des domaines sur les quatre bords du cristal et des lamelles d'épaisseurs diverses intercalées dans le domaine principal. Un autre cliché, également centré sur le pic c mais moins

exposé ne permet plus de voir toutes les lamelles, mais montre par contre une série de lignes parallèles à  $[\bar{1}\bar{1}0]$  dans le domaine du haut de la figure III.M.c.

Sur la réflexion  $\bar{2}00$  (fig. III.N) certains des domaines observés sur la figure III.M sont éteints. Le cliché III.N.b montre toute une série de lignes essentiellement parallèles à  $[010]$ , et qui subissent quelquefois des déviations par rapport à cette direction lors de leur rencontre avec la sortie des lamelles intercalées dans le domaine central. On observe aussi, sur le bord supérieur de la figure, quelques lignes parallèles à  $[110]$ .

Sur une réflexion  $020$  on peut voir les domaines éteints sur la figure III.N tandis que ceux qui sont observés sur cette figure sont éteints.

L'étude systématique de la courbe de réflexion est résumée dans le tableau III.5, que nous commenterons lors de la discussion.

Réflexion	Ecart angulaire des pics a et b	Ecart angulaire des pics b et c	$\lambda_{100}$ résultant ( $\times 10^3$ )
110	5,5'	4,4'	- 1,45 $\pm$ 0,2
$\bar{1}\bar{1}0$	4,4'	5,3'	
020	8,5'	5,7'	- 1,45 $\pm$ 0,15
$0\bar{2}0$	5,8'	8,5'	
$\bar{1}\bar{1}0$	4,4'	5,6'	- 1,46 $\pm$ 0,2
$\bar{2}00$	8,5'	5,7'	- 1,45 $\pm$ 0,15

Tableau III.5: Etude de la courbe de réflexion de la configuration B  
(Radiation  $Mo K\alpha_1$ )

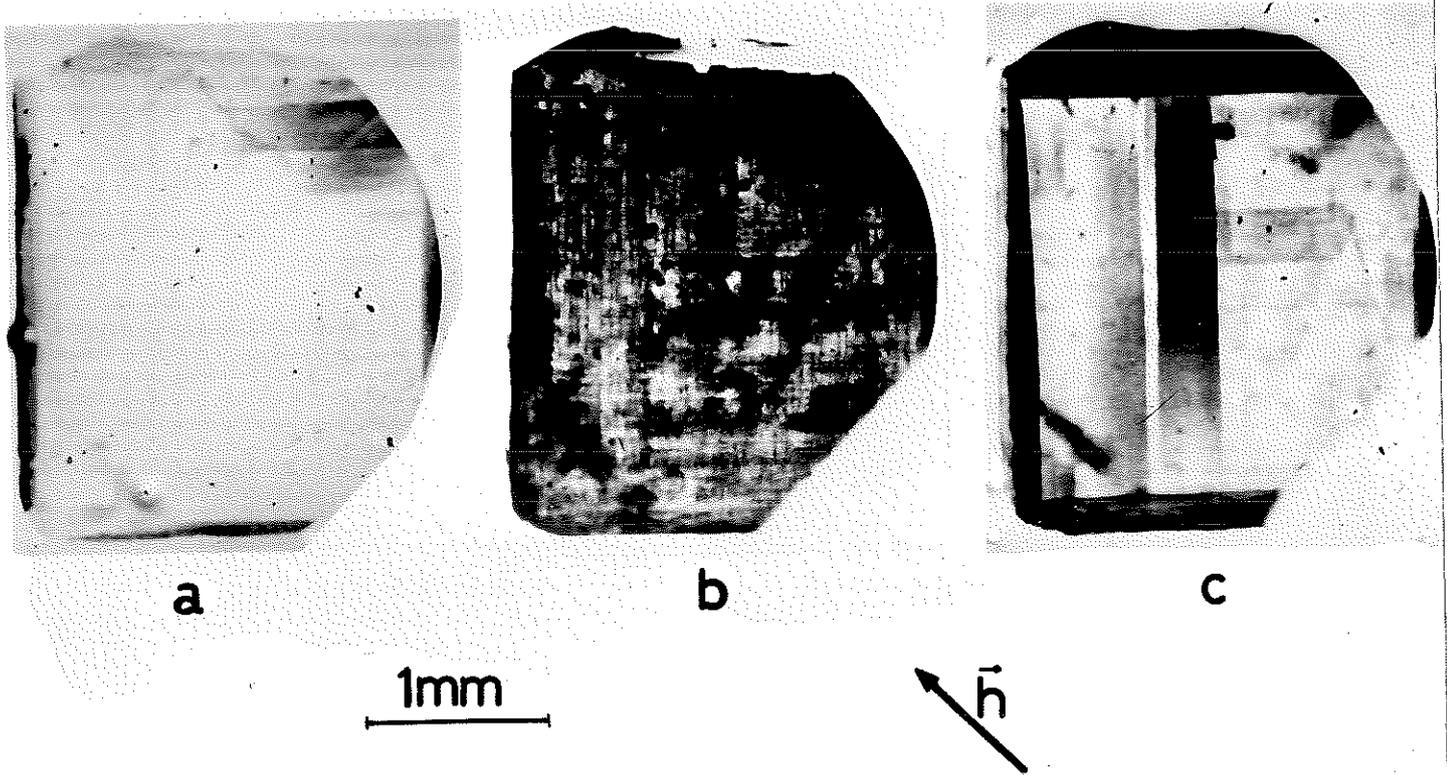


Figure III.M: Configuration  $B_1$  dans le  $KCoF_3$ .  $Mo K\alpha_1$   $\bar{1}\bar{1}0$ ,  $78^\circ K$ .

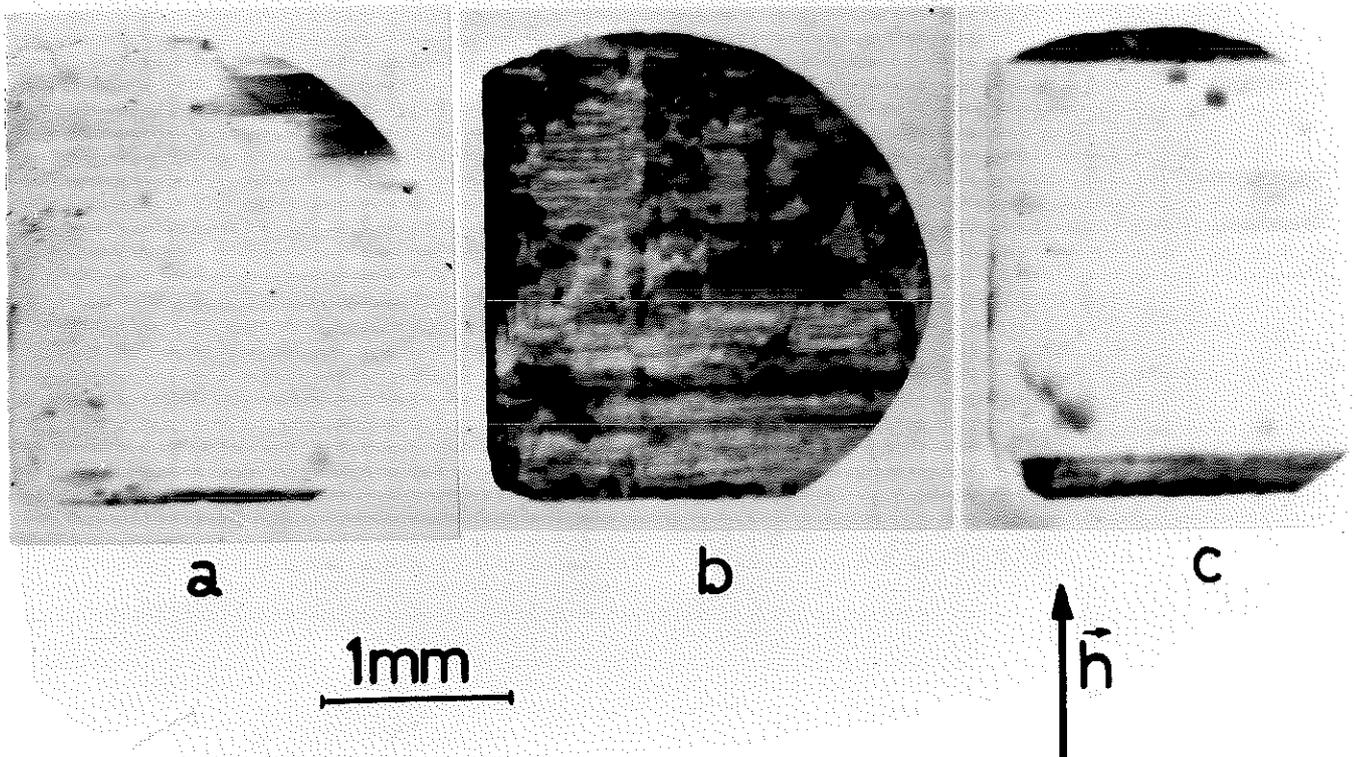


Figure III.N: Configuration  $B_1$  dans le  $KCoF_3$ .  $Mo K\alpha_1$   $\bar{2}00$ ,  $78^\circ K$ .

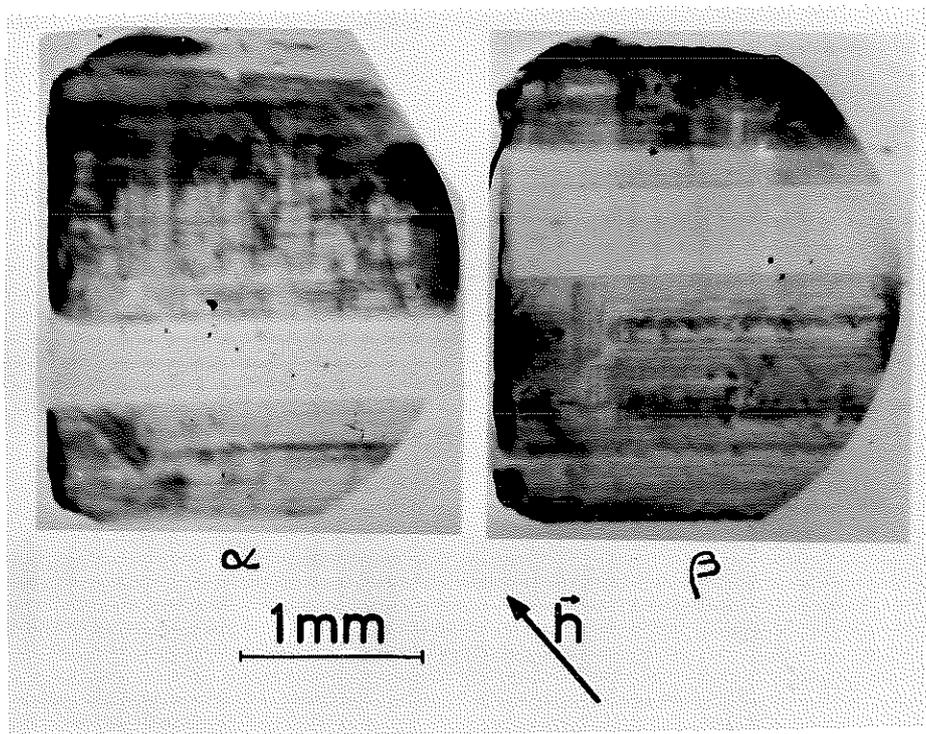
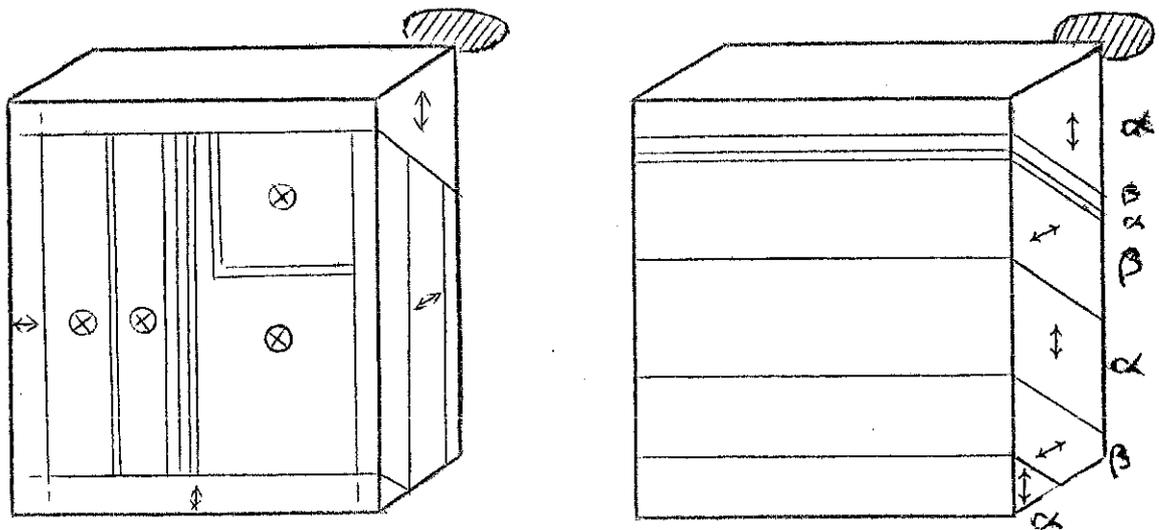


Figure III.O: Résultats de l'application d'un champ d'environ 10500 Oe dirigé suivant  $[001]$  sur la configuration  $B_1$ .  $Mo K\alpha_1$ ,  $\bar{1}\bar{1}0$ , 78°K.



(a) Configuration B

(b) après application d'un champ.

Figure III.P: Modèles schématiques des structures en domaines T correspondant  
 (a) aux figures III.M et III.N  
 (b) à la figure III.O.

Les topographies de la figure III.O ont été obtenues après application pendant quelques secondes d'un champ de 10 500 Oe environ, parallèle à  $[001]$ , sur la configuration B étudiée. La courbe de réflexion ne présentait alors plus que deux pics (en vérité il était possible de deviner un troisième, mais son intensité était si faible qu'il était quasi-impensable d'essayer de faire des topographies en se centrant sur lui) que nous avons appelés  $\alpha$  et  $\beta$ .

Nous n'avons donc plus affaire à un domaine central et quelques lamelles, mais à deux domaines qui occupent des volumes de cristal à peu près équivalents. Il est possible d'associer ces domaines à ceux qui existaient avant l'application du champ magnétique. Le domaine correspondant au pic  $\alpha$  présente, dans sa partie supérieure, un petit décrochement en demi-cercle qui permet de l'identifier avec le domaine central, qui correspondait au pic b. Le pic  $\beta$  est à une distance angulaire de  $5,4'$  du pic  $\alpha$  sur une réflexion  $\bar{1}10$ . En comparant ce résultat à ceux du tableau III.5 on peut conclure que les domaines diffractant selon le pic  $\beta$  proviennent probablement de la croissance des domaines qui diffractaient selon le pic c.

### III - 6 - b - Résultats de l'étude par biréfringence optique d'une configuration B<sub>2</sub>

La figure III.Q.a est une photographie prise au microscope et, en lumière transmise, du monocristal de  $K Co F_3$  utilisée dans ce travail. On y voit des défauts de surface produits par le polissage chimique. A température ambiante le cristal s'éteint totalement entre polariseur et analyseur croisés.

La figure III.Q.b montre ce qui est obtenu, à  $85^\circ K$ , entre analyseur et polariseur presque croisés, de façon que les domaines soient inégalement illuminés mais qu'aucun d'eux ne soit totalement éteint. Nous appellerons par la suite cette configuration B<sub>2</sub>. Le domaine que l'on voit sur le bord supérieur des photos III.Q.b correspond au domaine supérieur de la photo III.M.c. On observe également des petits domaines sur les bords de l'échantillon comme sur la configuration B<sub>1</sub>.

Cette technique ne nous permet pas de choisir entre les deux orientations possibles de la lamelle, mais la largeur de son image nous indique l'orientation par rapport à la surface des parois de séparation entre domaines.

Nous avons signalé au paragraphe II - 5 qu'une lame optique taillée normalement à l'axe optique est toujours éteinte entre analyseur et polariseur croisés, tandis qu'une lame taillée parallèlement à l'axe optique ne s'éteint que pour la direction de polarisation parallèle à l'une des lignes neutres.

L'expérience indique que le domaine central est toujours éteint entre analyseur et polariseur croisés tandis que les domaines sur les bords et la lamelle ne s'éteignent que pour certaines positions du polariseur, ces positions étant distantes l'une de l'autre d'un angle  $\frac{\pi}{2}$ . Ceci montre que le domaine central est tel que son axe  $\vec{c}$  est perpendiculaire à la surface de l'échantillon, tandis que les autres domaines ont des axes parallèles à cette surface. L'observation optique nous permet donc de déterminer directement sans passer par des considérations géométriques la direction de l'axe d'antiferromagnétisme.

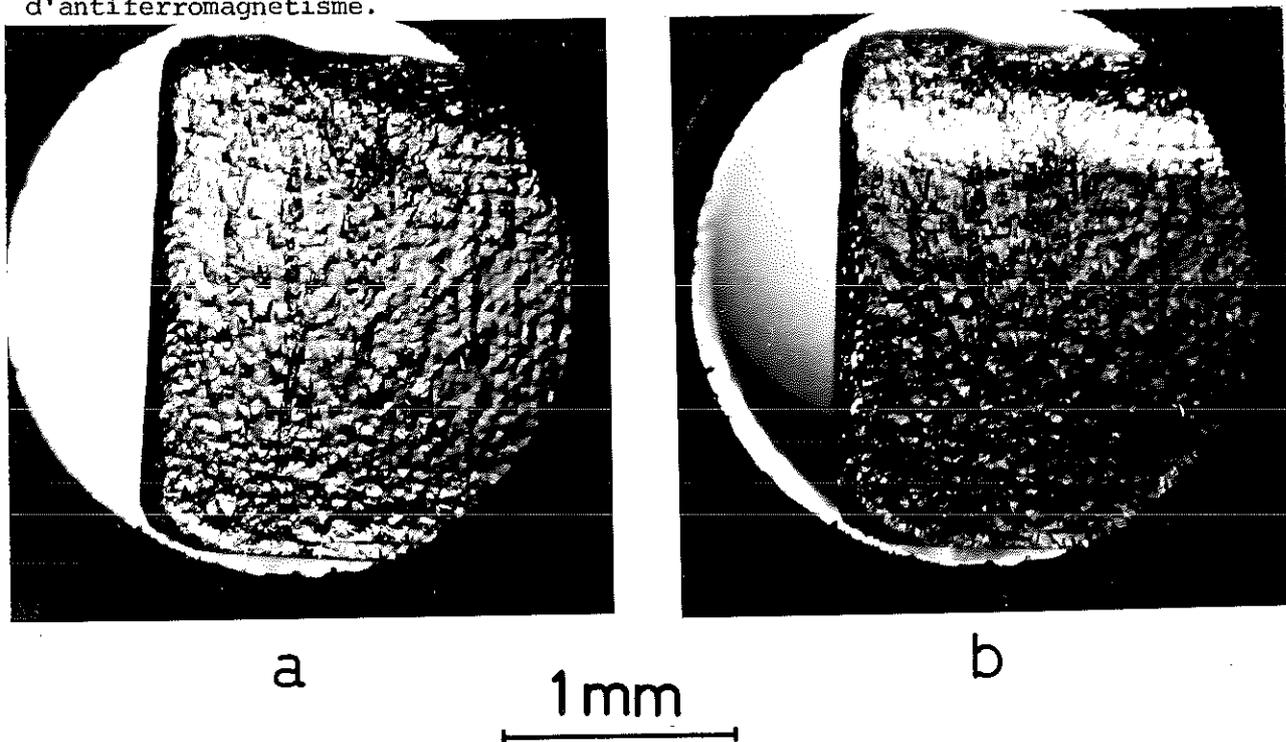


Figure III.Q: Résultats de l'observation optique de la configuration B<sub>2</sub>  
a) en retirant l'analyseur du trajet de la lumière,  
b) entre analyseur et polariseur presque croisés.

### III - 6 - c - Résultats de refroidissements sous champs magnétique.

Nous avons recollé l'échantillon par le même coin par deux fois après l'étude des configurations  $B_1$  et  $B_2$ . Les configurations obtenues ont été très similaires à la configuration  $B_1$ .

Nous avons alors procédé à des refroidissements sous champ magnétique: 8 000 Oe de l'ambiante jusqu'à 80°K, puis 10 500 Oe de 160°K à 90°K (nous étions, dans ce deuxième cas, limités par l'échauffement des bobines). Le résultat a été le même, négatif et surprenant, dans tous les cas: la configuration obtenue était essentiellement formée par un domaine central dont l'axe  $\vec{c}$  était perpendiculaire à la surface, et deux domaines des types I et II sur les bords qui se rejoignaient au point de collage.

### III - 6 - d - Discussion d'ensemble des configurations B

Les configurations  $B_1$  et  $B_2$  ont en commun le domaine central, les petits domaines sur les bords et les lamelles intercalées dans le domaine central. L'observation optique indique que l'axe d'antiferromagnétisme du domaine central est perpendiculaire à la surface; ce résultat pouvait également être déduit des considérations élastiques puisque les deux autres possibilités ( $\Delta$  selon  $Ox$  ou  $Oy$ ) ne sont pas compatibles avec, simultanément, des parois des types (011) et (101) qui séparent le domaine central des domaines sur les bords. Cela nous mène au modèle schématique de la figure III.P.a.

Mais le détail de chaque configuration est loin d'être simple (nous pensons en particulier à la structure  $B_1$ , étudiée par une méthode très sensible qui met en évidence de très faibles désorientations): près du point de collage on peut observer (fig. III.M.a) un domaine en "dague", ou des lamelles qui se perdent; ces domaines résultent probablement de contraintes externes mais puisqu'ils occupent un très faible volume par rapport au volume total du cristal, nous pouvons les négliger en première approximation, pour tirer des conclusions générales.

Nous obtenons, à partir de l'étude des courbes de réflexions,  $\lambda_{100} = 1,45 \pm 0,15$ , valeur plus faible que celle qui a été obtenue par Nouet,

mais plus élevée que celle qui découle des résultats de Machin, Martin et Nyholm. Outre le fait que la chambre de Lang nous permet une plus grande précision que celle de Nouet, cette différence peut être due à ce que cet auteur a réalisé ses mesures sur des échantillons qu'il a fait croître par d'autres méthodes que le flux, ce qui a pu conduire à une stoechiométrie différente de celle de l'échantillon qu'il nous a envoyé. Le fait d'observer deux valeurs distinctes pour les écarts angulaires  $(a, b)$  et  $(b, c)$ , valeurs qui s'inversent dans la réflexion symétrique, est parfaitement en accord avec les prévisions comme nous l'avions signalé au paragraphe III-5-d.

Nous assistons, comme pour les configurations A, à l'extinction des parois S dont la trace sur la surface de sortie des rayons X est parallèle à  $\vec{h}$ , sur les réflexions 020 et 200. Mais il n'en est pas de même sur les réflexions du type 110 où certaines lignes parallèles à  $\vec{h}$  sont observées. Il ne nous est, pour le moment, pas possible de tirer des règles d'extinction et nous n'avons pas encore de modèle des domaines S à proposer. L'étude approfondie des domaines S, au moyen de sections et en présence de conditions expérimentales diverses, fera l'objet de recherches ultérieures.

On assiste, après application d'un champ magnétique d'une certaine importance dirigé suivant  $[001]$  sur la configuration B<sub>1</sub>, à une croissance des domaines dont l'axe  $\vec{c}$  est parallèle à  $[100]$  au détriment du domaine central dont l'axe  $\vec{c}$  est parallèle à  $[001]$ . Ceci est conforme aux prévisions qui auraient pu être faites a priori. On pourrait, par contre, être surpris de la quasi-disparition, lors de cette application du champ, des domaines dont l'axe  $\vec{c}$  est parallèle à  $[010]$ . Une explication possible de ce fait est que la croissance simultanée des deux types de domaines favorisés par le champ aurait pu conduire, vu la configuration initiale, à une configuration élastiquement défavorable.

Remarquons (voir fig. III.L et III.N par exemple) que les domaines S se réorganisent en même temps que les domaines T lors de l'application du champ magnétique.

Au bout de toute une série de manipulations sur notre échantillon, nous avons observé un ancrage rigide des parois: la structure en domaines T réapparaît toujours de manière identique; il y a reproductibilité et pas seulement semi-reproductibilité. L'application d'un champ magnétique ou

même le refroidissement sous champ ne modifient pas cette configuration. Nous n'avons pas d'interprétation de ce phénomène. Disons simplement qu'il semble s'apparenter à celui qui a été observé par Roth (mouvement visqueux puis immobilisation des parois sous faibles pressions et champs magnétiques de 20 à 30 000 Gauss) dans le cas du Ni O.

### III - 7 - Etude préliminaire du K Ni F<sub>3</sub>

Nous présentons ici, à titre de comparaison, des topographies d'un monocristal de K Ni F<sub>3</sub> de faces parallèles à (2 $\bar{1}$ 0), de 0,25 mm d'épaisseur et de forme irrégulière (les cotes moyennes étant 3,5 et 5 mm), résultant d'une croissance par méthode de flux et qui nous a été envoyé par Madame B. Wanklyn (Oxford). Cet échantillon a été poli mécaniquement et chimiquement.

On peut voir sur la figure III.R.a une image du cristal (Ag K $\alpha_1$ , 110) à température ambiante, c'est à dire au dessus de sa température de Néel. On observe des zones très perturbées, A, sur les bords, des franges, B, des réseaux de dislocations, C, et ce qui semble être des défauts de surface, D.

A 78°K, dans la phase antiferromagnétique ( $T_N = 246^\circ\text{K}$ ) (fig. III.R.b) la même réflexion (dont la courbe de réflexion ne présente toujours qu'un seul pic K $\alpha_1$ ) montre toute une série de lignes à 45° dans un sens ou dans l'autre par rapport à la direction [001]. On observe également, par endroits, une "structure fine" à l'intérieur des lignes à 45° de [001] qui forment des angles d'environ 30 et 120° par rapport à [001] (l'incertitude sur ces angles étant grande du fait de la très petite longueur des lignes formant cette structure fine).

L'observation optique du même échantillon montre qu'à température ambiante le cristal s'éteint entre polariseur et analyseur croisés, à l'exception de quelques points isolés. La figure III.S.a montre une photographie du cristal à la température ambiante. A 85°K entre analyseur et polariseur croisés (fig. III.S.b) on observe des zones claires et sombres, séparées par une ligne sombre en zig-zag irréguliers. A l'intérieur de

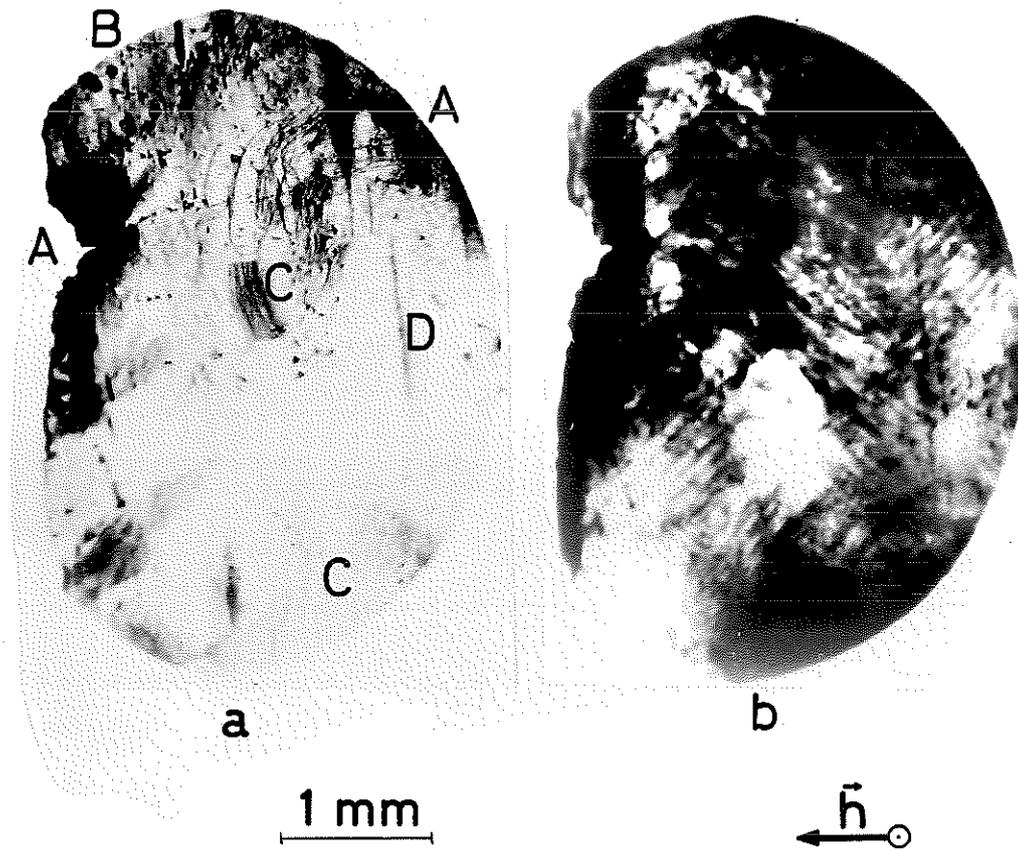


Figure III.R: Echantillon de  $K Ni F_3$  . Ag  $K\alpha_1$  , 110 , 78°K.

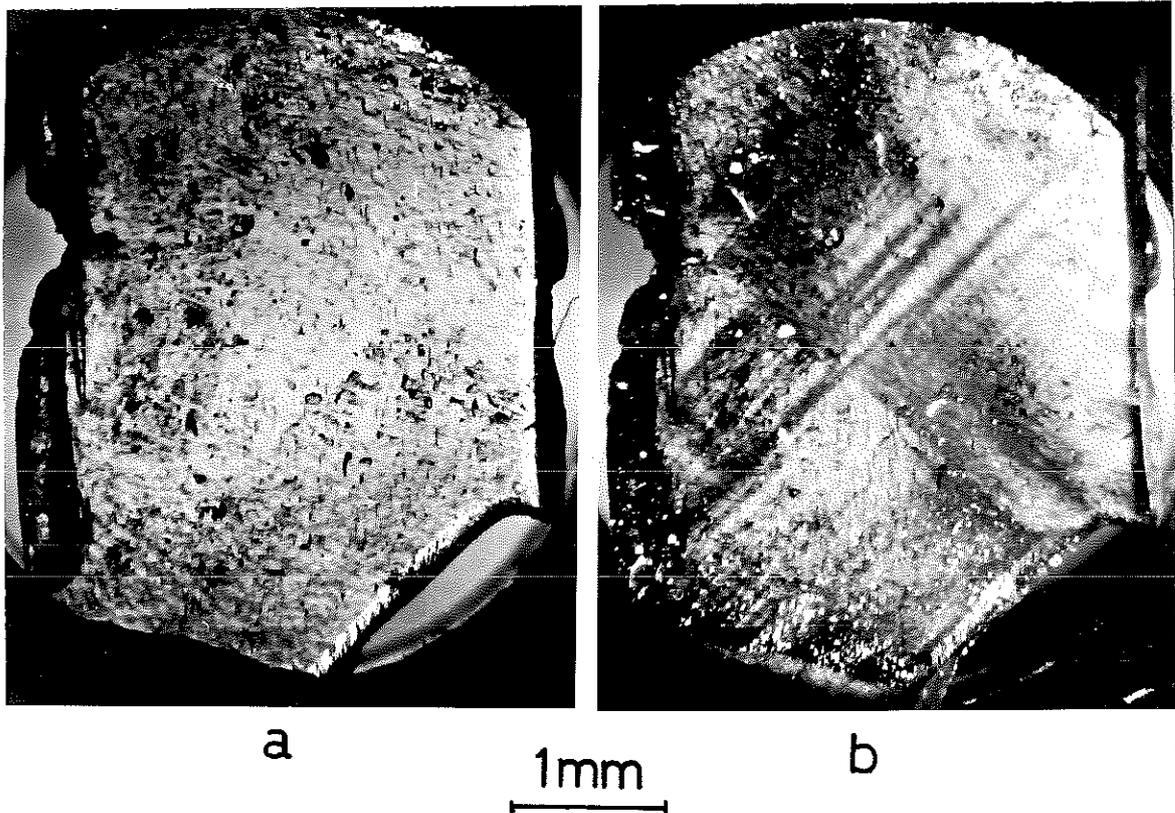


Figure III.S: Echantillon de  $K Ni F_3$ ; observation optique:  
a) à température ambiante  
b) à 85°K entre polariseur et analyseur croisés.

chaque zone il est possible de voir toute une série de franges.

Ces résultats montrent que le  $K Ni F_3$  ne garde pas (comme l'avait affirmé toute une série d'auteurs à partir des diagrammes de poudres) la symétrie cubique dans la phase antiferromagnétique, mais ils ne permettent pas de chiffrer la distorsion. Ceci montre simultanément la puissance et les limitations de la méthode de Lang.

Or il ne nous semble pas raisonnable d'entreprendre une étude des domaines dans le  $K Ni F_3$  sans avoir quelques informations sur sa déformation magnétostrictive. Nous comptons, pour cela, mettre à profit le diffractomètre à basses températures mis au point par F. Sayetat (1974). La sensibilité relativement élevée de cet appareillage et le fait d'avoir observé les déformations magnétostrictives par biréfringence optique nous permettent un certain espoir de succès.

Nous pensons, comme nous l'avons déjà signalé, que l'étude des domaines dans le  $K Ni F_3$  peut apporter de nouvelles lumières sur le sujet. En effet, aucun corps à déformation magnétostrictive aussi faible n'a été étudié par le passé et il n'est donc pas possible, a priori, de faire des suppositions sur les caractéristiques des domaines qui se forment dans un échantillon tel que le nôtre. Si la déformation était quadratique, cela permettrait la double comparaison des deux corps de même structure antiferromagnétique mais dont les constantes de magnétostriction sont très différentes,  $K Co F_3$  et  $K Ni F_3$  et des deux corps ferro et antiferromagnétiques  $Fe-3\%Si$  et  $K Ni F_3$  dont les constantes de magnétostriction ont probablement des ordres de grandeur similaires.

## CONCLUSION

L'étude d'un monocristal presque parfait de  $K Co F_3$  dans sa phase antiferromagnétique par la méthode de Lang et biréfringence optique nous a permis de montrer que les domaines T, associés à la distorsion quadratique du cristal, sont séparés pour l'essentiel par des parois du type (011), c'est à dire des parois qui n'impriment pas de contrainte à longue distance dans le cristal.

Nous avons, d'autre part, établi que les configurations de domaines T sont principalement déterminées par les contraintes que produit la colle qui fixe le cristal sur le porte-échantillon, et non par les contraintes internes du cristal.

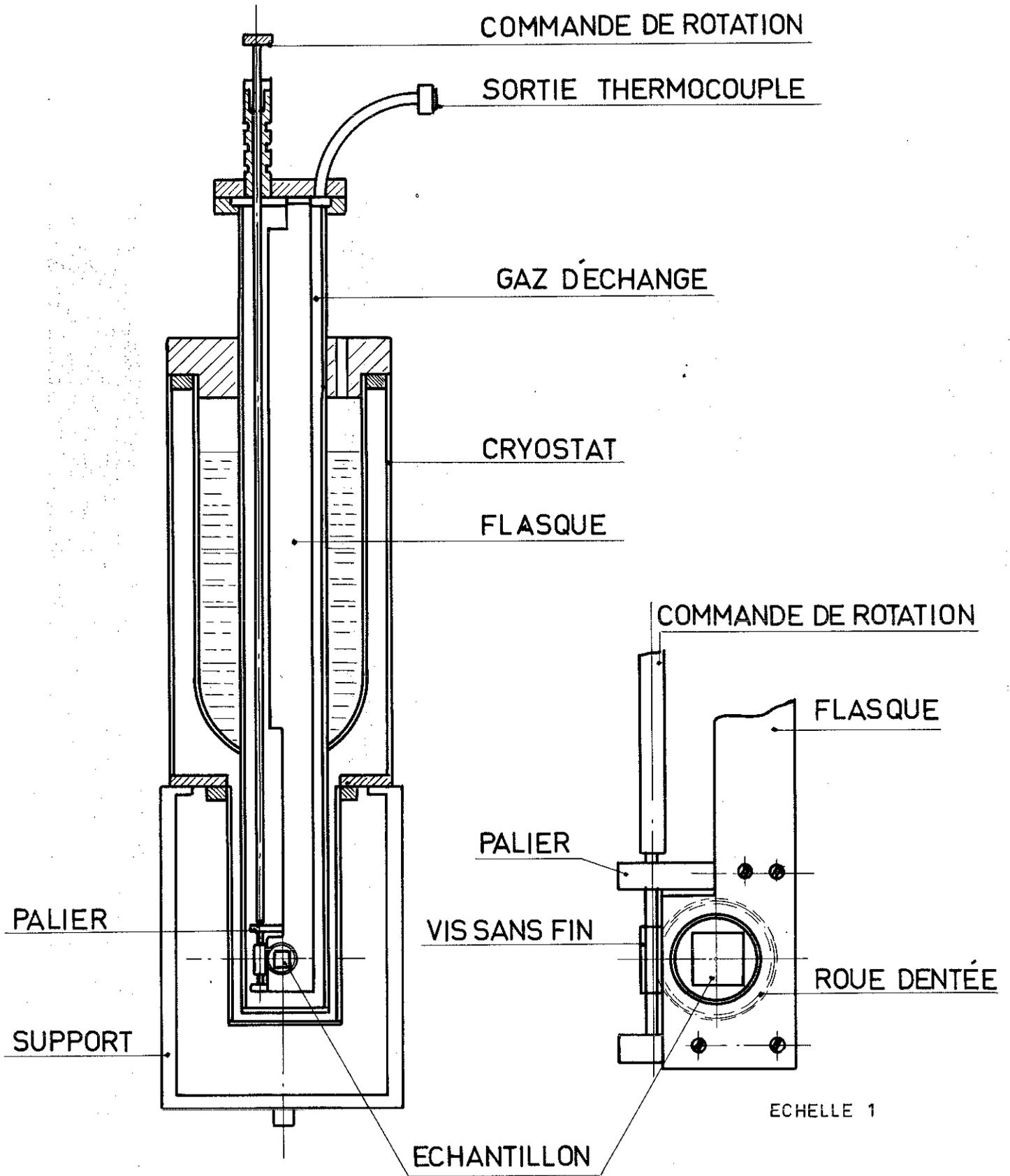
A l'aide de la méthode de Lang, nous avons mis en évidence de faibles désorientations à l'intérieur des domaines T qui peuvent s'interpréter comme étant des domaines S; l'existence de ces domaines implique que la direction d'antiferromagnétisme dévie par rapport à la direction de l'axe quaternaire, et que la symétrie réelle de la phase antiferromagnétique du  $K Co F_3$  est au plus monoclinique. Disons que tout n'est pas résolu en ce qui concerne les domaines S: nous ne savons pas interpréter le fait que seules les images provenant du voisinage de la face de sortie des rayons X sont visibles sur les topographies et sections, et nous n'avons pu établir sûrement les règles d'extinction des contrastes observés. Ces problèmes feront l'objet de recherches ultérieures. Remarquons quand même que l'application d'un champ magnétique entraîne une réorganisation simultanée des domaines T et S et que le contraste des défauts disparaît sur les réflexions magnétiques, en topographie aux neutrons (Schlenker et Baruchel, 1974) ce qui constitue des demi-preuves de l'origine magnétique des domaines S.

L'étude des courbes de réflexion obtenues nous a permis de mesurer la magnétostriction spontanée du  $K Co F_3$  à la température de l'azote liquide. La valeur obtenue se situe entre les valeurs extrêmes citées dans la littérature.

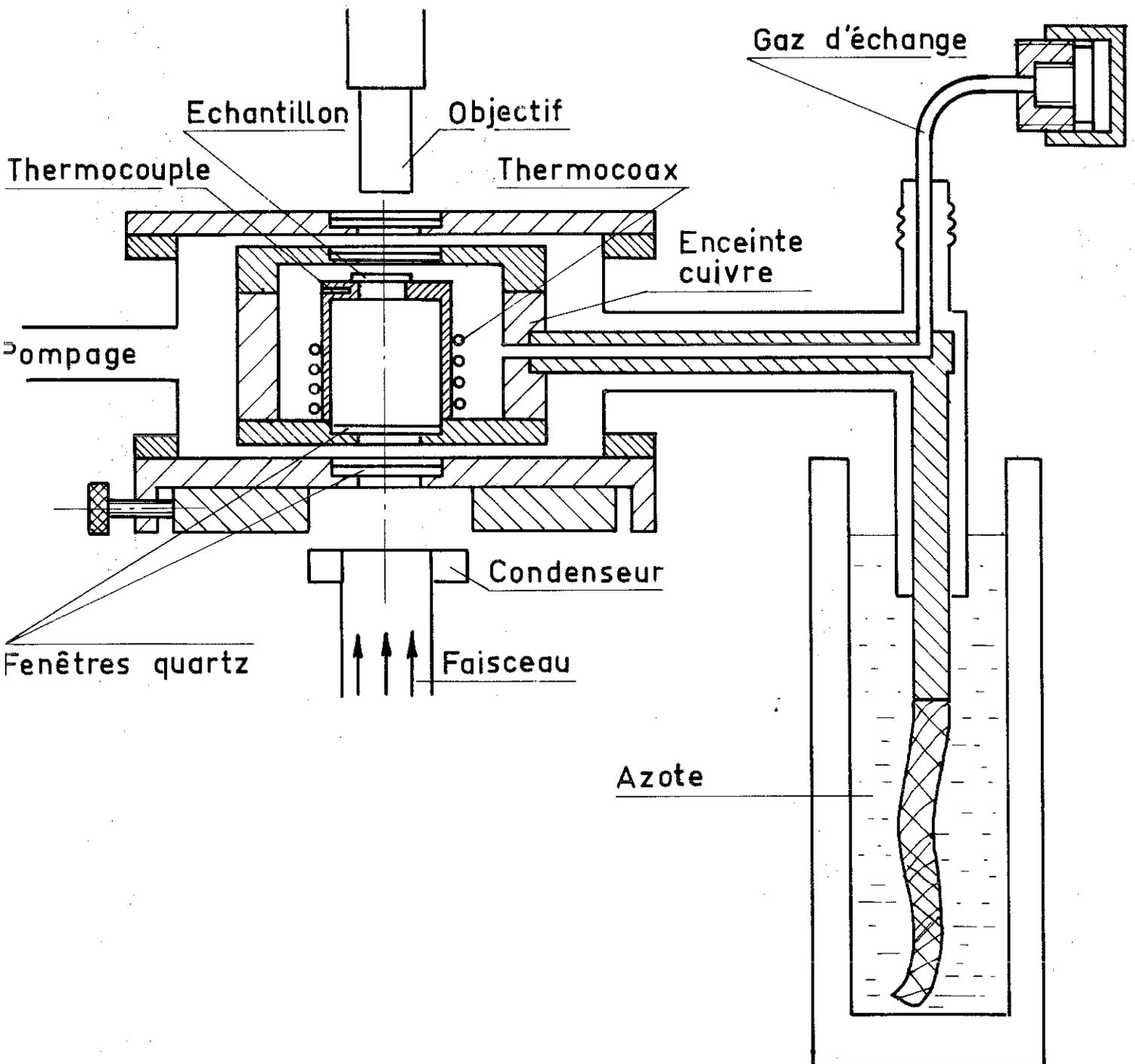
A titre de comparaison nous avons jugé utile de reproduire une topographie et une photo entre polariseur et analyseur croisés d'un échantillon de  $K Ni F_3$  dans sa phase antiferromagnétique. Cette étude, dont nous croyons que les résultats peuvent donner lieu à des apports originaux sera poursuivie une fois que nous aurons quelques informations sur les distorsions magnétostrictives du  $K Ni F_3$ .

En ce qui concerne le  $K Co F_3$  nous comptons nous attaquer, dans l'immédiat, au problème de l'obtention d'un monodomaine. En effet la connaissance de la façon de produire systématiquement (et simplement) un monodomaine ouvre la voie à toutes les mesures magnétiques perturbées ou rendues impossibles par la subdivision en domaines, ainsi qu'à la résolution du problème des domaines S et à la détermination de la direction réelle d'antiferromagnétisme grâce à la diffraction des neutrons.

Nous pensons également mettre, dans un proche avenir, en évidence les domaines antiferromagnétiques dans le  $K Co F_3$  au moyen de topographie aux neutrons. Cette technique, encore très jeune, mais en plein développement, constitue une méthode directe d'observation des domaines puisqu'elle est sensible, à travers les réflexions magnétiques, à la direction des moments magnétiques et non pas seulement aux déformations du réseau.



Annexe 1: Schéma de principe du cryostat adapté à la chambre de Lang. Les fenêtres au niveau de l'échantillon sont en mylar. La hauteur du cryostat est de 75 cm.



Annexe 2: Schéma de principe du cryostat optique adapté à notre microscope polarisant. Le refroidissement de l'échantillon se fait par conduction et gaz d'échange.

- BIBLIOGRAPHIE -

- ALPERIN ; BROWN ; NATHANS ; PICKART (1962) Phys. Rev. Letters 8,  
6, pp 237 à 239. Domaines dans Mn F<sub>2</sub> par neutrons polarisés.
- ANDO ; HOSOYA (1972) Phys. Rev. Letters 29, 5, pp 281 à 285.  
Domaines dans Cr par topographie aux neutrons.
- AUTHIER (1961) Bull. Soc. Fr. Mineral Crist. 84, p. 51. Réalité physique des champs d'ondes.
- AUTHIER ; PETROFF (1964) C.R. Acad. Sc. Paris t. 258, 6, pp. 4238 à 4241. Double image des dislocations en méthode de Lang.
- AUTHIER (1966). J. de Phys. 27 pp. 57 à 60. Formulations de la variation de l'écart à l'incidence de Bragg.
- AUTHIER (1967). Advances in X-Ray Analysis, 10 pp. 9 à 31. Contraste des images d'une dislocation.
- AUTHIER (1968) Phys. Stat. Sol. 27, pp. 77 à 93. Contraste des images d'une faute d'empilement.
- AUTHIER (1969) Ecole d'été d'Anvers. Théorie dynamique.
- BATTERMAN ; COLE (1964) Reviews of Modern Physics, 36 pp. 681 à 717. Théorie dynamique.
- BLECH ; MEIERAN (1966) Phil. Mag. 14, pp. 275 à 288. Domaines dans Ni O par méthode de Lang.
- BLOCH ; MAURY (1972) Phys. Rev. B, 7, 11, pp. 4883 à 4888. Etude de MnO sous contrainte.
- CHIKAURA ; MORI ; NAGAKURA (1973) J. Phys. Soc. Jap. 35, 2, pp. 404 à 408. Orientation des parois à 90° dans le Fe.
- CHIKAZUMI ; SUZUKI (1955) J. Phys. Soc. Jap. 10, p. 523. Parois de domaines ferromagnétiques à 90°.
- ESCUDIER (1973) Thèse, Univ. Sc. et Med. Grenoble. Anisotropie de l'aimantation.
- HERPIN (1968) Théorie du Magnétisme.
- HIRAKAWA, HIRAKAWA ; HASHIMOTO (1960) J. Phys. Soc. Jap. 15, 11, pp. 2063 à 2068. Propriétés magnétiques de quelques perovskites KMF<sub>3</sub>.
- HOSOYA ; ANDO (1971) Phys. Rev. Letters 26, 6, pp. 321 à 323. Domaines dans Cr par topographie aux rayons X.
- HOWIE ; WHELAN (1962) Proc. Royal Soc. A 267, pp. 206 à 230. Théorie dynamique des électrons ; contraste de l'image d'une dislocation.
- INCE ; PLATZKER (1968). Phys. Rev. 175, 2, pp. 650 à 653. Domaines dans Rb Mn F<sub>3</sub> par résonance antiferromagnétique.
- JAMES (1963) Solid State Physics vol. 15 pp. 53 à 220. Théorie dynamique

- KACZER ; ZELENY (1960) Czech. J. Phys. B10, P. 561. Orientation d'une paroi à  $90^\circ$  dans le Fe.
- KITTEL ; GALT (1956). Solid State Physics, Vol.3, pp. 437 à 568. Théorie des domaines ferromagnétiques.
- KLEMAN ; SCHLENKER (1972) J. Appl. Phys. 43, 7 pp. 3184 à 3190. Théorie continue des dislocations appliquée à la magnétoélasticité.
- KONDOH (1963) J. Phys. Soc. Jap. 18, pp. 595 à 596. Domaines dans NiO par biréfringence optique
- KONDOH ; TAKEDA (1964) J. Phys. Soc. Jap. 19, 11, p. 2041 à 2051 Domaines dans NiO par biréfringence optique.
- KROUPA ; VAGERA (1969) Czech. J. Phys. B19 p. 1204 à 1213. Magnétostriction en surface au voisinage d'une paroi de Bloch à  $180^\circ$ .
- LANDAU (1933) Physik Z. Sowjet Union 4, 675. Antiferromagnétisme.
- LANDAU ; LIFCHITZ (1967) Physique Statistique. Editions MIR, Moscou.
- LANG (1959). Acta Cryst. 12, 249. Méthode de Lang.
- LIFSHITZ (1962) Soviet Physics JETP 15, 5, pp. 939 à 942. Cinétique des transitions de deuxième espèce.
- MACHIN, MARTIN, NYHOLM (1963) J. Chem. Soc. pp. 1490 à 1500 Propriétés magnétiques de quelques pérovskites  $KMF_3$ .
- NEEL (1932) Ann. Phys. 17, p. 5. Théorie de l'antiferromagnétisme
- NEEL (1953). Proc. Intern. Conf. on Theoret. Phys. Kyoto - Tokyo pp. 701 à 713. Ferri et antiferromagnétisme.
- NEEL (1954) J. Phys. Rad. 15, p. 225. Théorie des paires.
- NOUET (1973) Thèse, Univ. Paris VI. Etudes cristallographiques, magnétiques, optiques et élastiques de quelques perovskites.
- OKAZAKI ; SUEMUNE (1961). J. Phys. Soc. Jap. 16, p. 671. Paramètres cristallins de quelques perovskites  $KMF_3$ .
- PATEL ; JACKSON ; DILLON (1968) J. Appl. Phys. 39, 8, pp. 3767 à 3770. Domaines dans YIG par topographie aux rayons X et observation optique.
- PATEL ; VAN UITERT, MATHIOT (1973). J. Appl. Phys. 44, 8, pp. 3763 à 3765. Domaines dans orthoferrites par topographie aux rayons X.
- POLCAROVA ; KACZER (1967). Phys. Stat. Sol. 21 pp. 635 à 642. Contraste des parois de domaines dans Fe-Si par méthode de Lang.
- POLCAROVA ; LANG (1968) Bull. Soc. Fr. Mineral Crist. 91 pp. 645 à 652. Contraste des parois à  $90^\circ$  dans Fe-Si par méthode de Lang
- POLCAROVA ; GEMPERLOVA (1969) Phys. Stat. Sol. 32 pp. 769 à 778. Variations de l'écart à l'incidence de Bragg pour parois à  $90^\circ$  dans Fe-Si.

- REMAUT ; LAGASSE ; AMELINCKX (1964). Phys. Stat. Sol. 7 pp. 497 à 510. Domaines dans CoO par microscopie électronique.
- RIEDER (1959) Abh. Braunsch. Wiss. Ges. 11, p. 20 à 61. Déformations élastiques dans parois et domaines ferromagnétiques.
- ROTH (1958) Phys. Rev. 110, p. 1333. Etude par diffraction de neutrons sur poudres de MnO, FeO, CoO et NiO.
- ROTH (1960) J. Appl. Phys. 31, 11, pp. 2000 à 2011. Domaines dans NiO.
- SAITO (1962) J. Phys. Soc. Jap. 17, 8, pp. 1287 à 1299. Domaines dans NiO par topographie aux rayons X
- SAITO ; NAKAHIGASHI, SHIMOMURA (1966). J. Phys. Soc. Jap. 21, 5, pp. 850 à 860. Etude cristallographique et domaines dans CoO.
- SAYETAT (1974). Thèse Univ. Sc. et Med. Grenoble. Diffraction des rayons X à basse température. Application aux grenats.
- SCATTURIN ; CORLISS ; ELLIOT ; HASTINGS (1961). Acta Cryst. 14 pp. 19 à 26. Structures magnétiques des perovskites  $KMF_3$  (M : métal de transition 3d)
- SCHLENKER ; BRISSONNEAU ; PERRIER (1968) Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist. 91 pp. 653 à 665. Origine du contraste des images de parois de domaines
- SCHLENKER ; BARUCHEL ; NOUET (1973). Communication présentée à la Conf. Internat. de Magnétisme de Moscou. Domaines dans  $K Co F_3$  par méthode de Lang
- SCHLENKER ; BARUCHEL (1974) à être publié. Non contraste des défauts sur les réflexions magnétiques de  $K Co F_3$  par topographie aux neutrons.
- SHIMOMURA ; NAKAHIGASHI (1970) J. Appl. Cryst. 3, 6, p. 548. Observations des domaines S dans NiO par méthode de Lang.
- SHULL ; STRAUER ; WOLLAN (1951) Phys. Rev. 83, p. 333. Diffraction des neutrons par un antiferromagnétique.
- SLACK (1960) J. Appl. Phys. 31, 9, pp. 1571 à 1582. Domaines dans NiO.
- VARRET ; IMBERT (1973) Phys. Stat. Sol. (b) 56 pp. 127 à 134 Domaines dans  $K Fe F_3$  par effet Mössbauer
- VERNON ; SPOONER (1967) J. of Material Science 2, pp. 415 à 423. Etude de NiO épitaxial par topographie aux rayons X.
- VILLAIN (1959) J. Phys. Chem. Solids 11 pp. 303 à 309. Structures des substances magnétiques
- YAMADA (1966) J. Phys. Soc. Jap. 21, 4, pp. 650 à 664. Etude théorique des parois antiferromagnétiques.
- YAMADA ; SAITO ; SHIMOMURA (1966) J. Phys. Soc. Jap. 21, 4, pp. 672 à 680. Domaines dans NiO ; étude sous champ par la méthode de Berg-Barrett.

## TABLE DES MATIERES

<i>Introduction</i>	1
<b>CHAPITRE I - Les domaines antiferromagnétiques</b>	3
I - 1 - Quelques rappels sur les antiferromagnétiques	3
I - 1 - a - Hypothèses et résultats de la théorie du champ moléculaire de l'antiferromagnétisme.	4
I - 1 - b - Anisotropie et magnétostriction antiferromagnétiques.	6
I - 2 - Symétrie des structures antiferromagnétiques	8
I - 2 - a - Groupes de symétrie magnétiques	8
I - 2 - b - Le théorie de Villain - Application aux cubiques simples.	10
I - 3 - Les domaines antiferromagnétiques	14
I - 3 - a - Définition et considérations générales	14
I - 3 - b - Les parois antiferromagnétiques	17
I - 3 - c - Effet d'un champ magnétique et d'une contrainte.	17
I - 4 - Observations et mises en évidence des domaines antiferromagnétiques.	21
I - 4 - a - Les domaines dans le Ni O; observation optique; les domaines T et S.	21
I - 4 - b - L'observation des domaines antiferromagnétiques par des méthodes topographiques.	24
I - 4 - c - Mise en évidence des domaines antiferromagnétiques par d'autres méthodes	26

I - 5 -	Distorsions associées aux parois magnétiques	27
I - 5 - a -	Intérêt du problème	27
I - 5 - b -	Distorsions dans un échantillon magnétique divisé en domaines.	29
I - 5 - c -	La paroi (110) à 90°	32
 <i>CHAPITRE II - Méthodes expérimentales</i>		34
II - 1 -	Les méthodes topographiques - la méthode de Lang	34
II - 1 - a -	Introduction	34
II - 1 - b -	Exposés schématiques de quelques méthodes topographiques	34
II - 1 - c -	La méthode de Lang	37
II - 2 -	La théorie dynamique pour le cristal parfait	39
II - 2 - a -	Propagation des rayons X dans un cristal	40
II - 2 - b -	La surface de dispersion	41
II - 2 - c -	Les conditions aux limites	43
II - 2 - d -	L'effet Borrmann - Les franges de pendellösung et de Kato	45
II - 3 -	Effet des imperfections cristallines sur la propagation des rayons X et la distribution d'intensités du faisceau réfléchi.	48
II - 3 - a -	Origines du contraste des défauts	48
II - 3 - b -	Images d'une dislocation	51
II - 3 - c -	Contraste créé par un défaut plan	53
II - 4 -	Contraste créé par une paroi magnétique	54
II - 4 - a -	Contraste d'une paroi de domaine	54
II - 4 - b -	Visibilité et contraste des parois dans les matériaux magnétiques du type Fe.	55
II - 5 -	La biréfringence optique	58

CHAPITRE III - Observation des domaines antiferromagnétiques dans des échantillons de $K Co F_3$ et de $K Ni F_3$	60
III - 1 - Plan des expériences	60
III - 2 - Quelques propriétés des fluopérovskites $K Co F_3$ et $K Ni F_3$ .	61
III - 2 - a - Structures cristallographiques et magnétiques du $K Co F_3$ et du $K Ni F_3$	61
III - 2 - b - Caractéristiques optiques et radiocris- tallographiques des échantillons	63
III - 3 - Dispositifs expérimentaux utilisés	65
III - 4 - Considérations préliminaires à l'étude d'une structure en domaines dans le $K Co F_3$	67
III - 5 - Etude des configurations $A_1$ et $A_2$ dans le $K Co F_3$	68
III - 5 - a - La configuration $A_1$ - Résultats	69
III - 5 - b - La configuration $A_1$ - Discussion	72
III - 5 - c - La configuration $A_2$ - Résultats	75
III - 5 - d - La configuration $A_2$ - Discussion	76
III - 5 - e - Discussion d'ensemble des configurations du type A	80
III - 6 - Etude des configurations B dans le $K Co F_3$	84
III - 6 - a - La configuration $B_1$ - Etude par topo- graphie aux rayons X - Résultats de l'application d'un champ magnétique.	84
III - 6 - b - La configuration $B_2$ - Etude par biréfringence optique.	88
III - 6 - c - Résultats de refroidissements sous champ magnétique	90
III - 6 - d - Discussion d'ensemble des configurations du type B	90
III - 7 - Etude préliminaire du $K Ni F_3$	92

CONCLUSION	95
ANNEXES - Schémas de principe des cryostats utilisés	97
BIBLIOGRAPHIE	99

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 14 mars 1974

Le Président de la thèse



Professeur L. NÉEL  
MEMBRE DE L'INSTITUT  
DIRECTEUR DU LABORATOIRE  
DE MAGNÉTISME

Vu, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université  
Scientifique et Médicale

Grenoble, le 14 Mars 1974  
Le Président de l'Institut  
National Polytechnique

