

ÉTUDE DE L'ANTIFERROMAGNÉTISME HELICOÏDAL DE  $\text{MnAu}_2$  PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS

Par ANDRÉ HERPIN et PIERRE MERIEL,

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay.

**Résumé.** — Une étude par diffraction de neutrons a montré que la structure de  $\text{MnAu}_2$ , quadratique centrée, peut être considérée comme un empilement, normalement à l'axe  $c$ , de feuillets de manganèse séparés par deux feuillets d'or.  $\text{MnAu}_2$  est d'autre part un héliomagnétique : tous les atomes de manganèse d'un même feuillet ont leurs moments parallèles entre eux et normaux à l'axe  $c$ , ces moments tournant d'un angle constant lorsqu'on passe d'un feuillet au suivant. Un champ parallèle à  $c$  influe peu sur cette structure magnétique. Par contre un champ normal à  $c$  modifie brusquement cette structure dès qu'il dépasse une valeur seuil de 9,6 kOe. Une théorie où l'on tient compte des interactions d'échange entre atomes de feuillets premiers et seconds voisins permet de rendre compte quantitativement de toutes les propriétés de cet alliage qui ont été observées.

**Abstract.** — A study by neutron diffraction has shown that the tetragonal centred structure of  $\text{MnAu}_2$  can be considered as a packing normally to the  $c$  axis of layers of manganese separated by two layers of gold. Moreover  $\text{MnAu}_2$  is a helimagnetic : all atoms of manganese of the same layer have their moments parallel between themselves and normal to the  $c$  axis, these moments turning by a constant angle when passing from one layer to the next one. A field parallel to  $c$  has little influence on this magnetic structure. On the other hand a field normal to  $c$  modifies abruptly this structure as soon as it goes beyond a threshold of 9.6 kOe. A theory, where one takes into account exchange interactions between atoms of first and second neighbouring layers, quantitatively accounts for all the properties of this alloy which have been observed.

**I. Introduction.** — Les alliages or-manganèse ont fait l'objet de nombreuses études. En 1953, Raub, Zwicker et Baur [1] donnent le diagramme du système Au-Mn et mettent en évidence le composé défini  $\text{MnAu}_2$ . En 1956 Meyer et Taglang [2] font une étude magnétique très complète de cet alliage à l'état ordonné. Pour une température inférieure à 90 °C, ce composé se comporte comme un paramagnétique fort dans les champs faibles, puis à partir d'un champ de l'ordre de 10 kOe, son aimantation croît rapidement et tend, difficilement d'ail-

ni la structure cristalline du composé ordonné, ni sa structure magnétique n'étaient connues. Une étude par diffraction de neutrons a été entreprise afin de déterminer l'une et l'autre.

1) DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — L'or ayant une forte section efficace d'absorption (60 barns pour les neutrons de 1,43 Å de longueur d'onde utilisés), l'échantillon est une plaquette polycristalline d'épaisseur optimum placée en position de transmission symétrique sur l'axe du spectromètre. Cette plaquette a été préparée par A. J. P. Meyer <sup>(1)</sup> qui a vérifié que ses propriétés magnétiques étaient bien identiques à celles de l'échantillon ayant fait l'objet de son étude [2]. La plaquette peut être entourée d'un four permettant de la porter au-dessus du point de Néel. Un électroaimant permet d'appliquer à l'échantillon un champ magnétique dont la direction est soit parallèle au vecteur de diffusion, soit perpendiculaire au plan de diffusion.

Le spectre de diffraction obtenu à la température ordinaire est représenté sur la figure 2a. Un spectre réalisé à une température supérieure à la température de Néel permet, par différence <sup>(2)</sup>, d'obtenir le

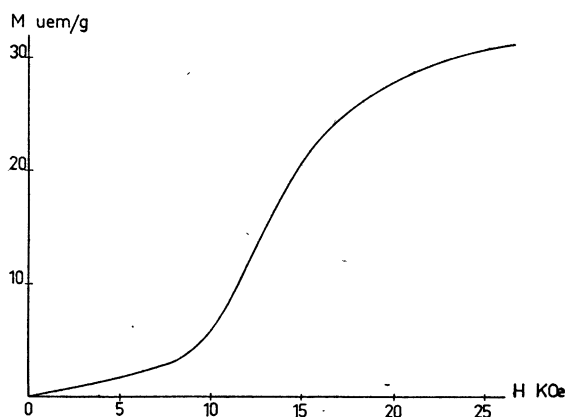


FIG. 1.

leurs, vers une saturation au-delà de 20 kOe (fig. 1). Ces propriétés sont analogues à celles des composés métamagnétiques étudiés par Néel [3]. Néanmoins,

<sup>(1)</sup> Nous remercions bien vivement A. J. P. Meyer de l'aide précieuse qu'il nous a apportée.

<sup>(2)</sup> Pour obtenir le spectre « magnétique » par différence, il est nécessaire de tenir compte de la dilatation thermique qui déplace les raies vers les petits angles quand la température croît. Nous avons pu déduire de la correction ainsi faite le coefficient moyen de dilatation  $\alpha = (25 \pm 4) \cdot 10^{-6}$ , mais la précision n'est pas suffisante pour permettre de déterminer séparément  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$ .

spectre de diffraction « magnétique » (fig. 2c). L'examen de ces deux spectres montre immédia-

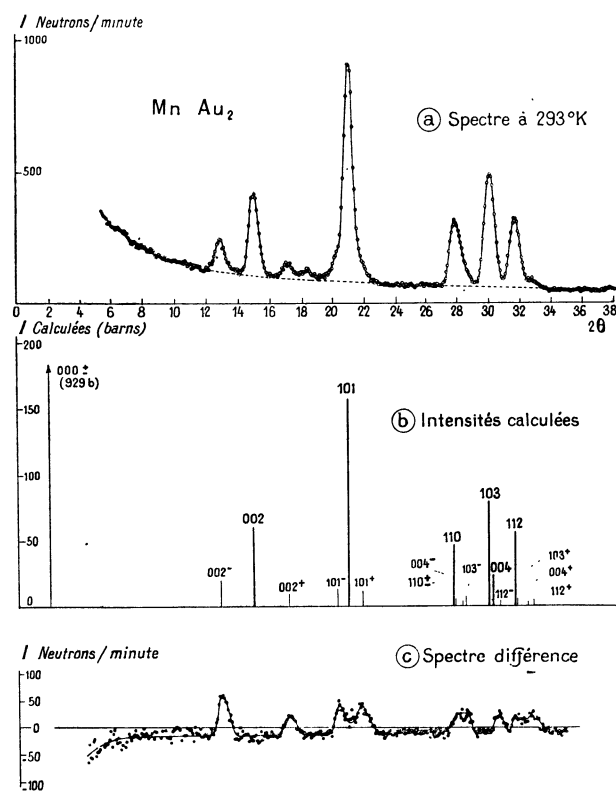


FIG. 2.

tement que les raies du spectre à température ordinaire sont soit purement nucléaires, soit purement magnétiques.

2) STRUCTURE CRISTALLINE DE  $\text{MnAu}_2$ . — Les raies nucléaires sont bien expliquées en adoptant la maille quadratique centrée proposée par Smith et Street [4] pour laquelle

$$a = 3,369 \text{ \AA} \text{ et } c/a = 2,599.$$

Cette maille est à peu près triple de celle antérieurement proposée pour le composé désordonné par Raub, Zwicker et Baur [1]. En accord avec la densité, chaque maille comprend deux molécules  $\text{MnAu}_2$ . La seule structure compatible avec les valeurs des rayons atomiques de Mn et Au et avec les intensités observées correspond aux positions suivantes des atomes dans la maille :

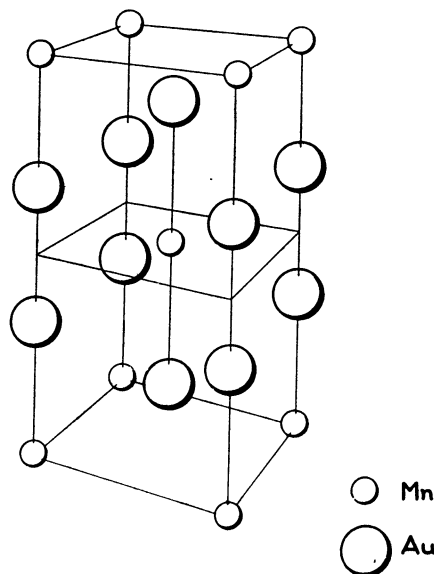
$$\text{Mn} : 0, 0, 0 \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$\text{Au} : 0, 0, z \quad 0, 0, \bar{z} \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z.$$

Dans une première étude [5] nous avons trouvé  $z$  pratiquement égal à  $1/3$ . P. Michel [6] a simulta-

nément déterminé cette structure par diffraction électronique. La valeur du paramètre  $z = 0,338$  qu'il obtient est certainement plus précise que celle que nous avons proposée, son étude portant sur un nombre beaucoup plus grand de réflexions. Nous avons par la suite utilisé pour le calcul des intensités la valeur ci-dessus du paramètre  $z$ .

La structure ainsi obtenue est représentée sur la figure 3. On voit que les atomes de manganèse

FIG. 3. — Structure de  $\text{MnAu}_2$ .

forment des feuillets perpendiculaires à l'axe  $c$  séparés par des feuillets d'or. Dans le tableau I on

TABLEAU I

ENTOURAGE D'UN ATOME DE MANGANÈSE DANS  $\text{MnAu}_2$

ORDRE DE VOISINAGE	DISTANCE Mn-Mn EN Å	COORDONNÉES RELATIVES	NOMBRE DE VOISINS
1	3,37	a, 0, 0	4
2	4,76	a, a, 0	4
3	4,99	a/2, a/2, c/2	8
4	6,74	2a, 0, 0	4
5	6,90	3a/2, a/2, c/2	16
6	7,53	2a, a, 0	8
7	8,38	3a/2, 3a/2, c/2	8
8	8,76	0, 0, c	2

trouvera les données relatives au voisinage entre atomes de manganèse.

II. Structure magnétique de  $\text{MnAu}_2$  en champ nul. — La détermination de la structure magnétique s'est avérée beaucoup plus délicate. Nous avons vérifié l'origine magnétique des raies du spectre différence en étudiant la variation de leur

intensité en fonction de la température. La figure 4 montre cette variation pour la première de ces raies. L'allure générale est correcte, l'intensité devant être proportionnelle au carré de l'aimantation de

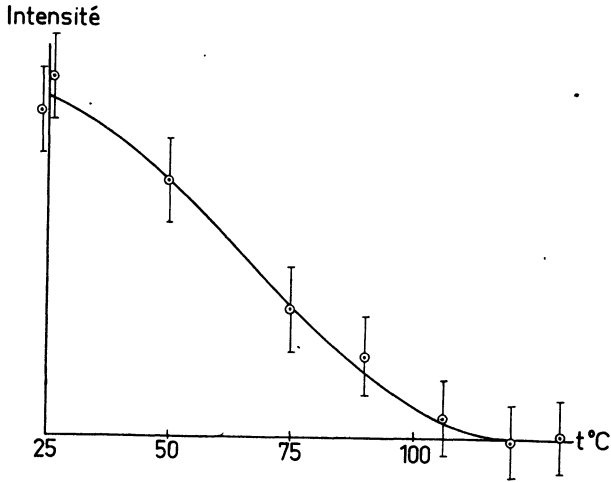


FIG. 4.

chaque sous-réseau. On peut cependant remarquer que l'intensité de cette raie ne s'annule pas au point de Néel, ce qui traduit la persistance d'un ordre à courte distance.

Si l'origine magnétique des raies figurant sur le spectre différence est certaine, il n'en reste pas moins difficile de les indexer dans une maille multiple simple de la maille cristalline. Même si l'on parvient à trouver une telle maille, encore faut-il expliquer les très nombreuses extinctions observées. Nous avons pensé qu'un tel spectre pouvait traduire l'existence d'une structure hélicoïdale, telles que celles décrites par Yoshimori [7] et Villain [8].

1) ANTIFERROMAGÉTISME HÉLICOÏDAL. — Nous ferons seulement une application de la théorie générale de l'antiferromagnétisme hélicoïdal que l'on peut trouver en [7] et [8] au cas particulier qui nous intéresse. Comme nous l'avons signalé, on peut considérer que les atomes de manganèse sont disposés en feuillets équidistants, normaux à l'axe quaternaire, distants de  $c/2$ . Nous supposons que les interactions d'échange entre atomes d'un même feuillet sont fortement ferromagnétiques, de sorte qu'en dessous de la température de Néel, tous ces atomes ont leurs moments parallèles. Nous pourrions donc traduire l'interaction entre un atome appartenant à un feuillet  $i$  et l'ensemble des atomes du feuillet  $i + q$  par le champ moléculaire

$$H_{i,q} = n'_q M_{i+q}$$

où  $M_j$  représente le moment magnétique d'un atome appartenant au feuillet  $j$ . En se limitant aux

interactions d'un atome avec les quatre feuillets voisins, le champ moléculaire agissant sur l'atome  $i$  prend la forme :

$$H_i = \sum_{q=-2}^{q=+2} H_{i,q} = n'_0 M_i + n'_1 (M_{i+1} + M_{i-1}) + n'_2 (M_{i+2} + M_{i-2}).$$

Les coefficients de champ moléculaire ainsi introduits sont des moyennes pondérées des intégrales d'échange entre les différents voisins. En désignant par  $J_p$  l'intégrale d'échange entre  $p^{\text{ièmes}}$  voisins, on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 = \frac{1}{4\mu_B^2} (4J_1 + 4J_2 + 4J_4 + 8J_6 + \dots) \\ n'_1 = \frac{1}{4\mu_B^2} (4J_3 + 8J_5 + 4J_7 + \dots) \\ n'_2 = \frac{1}{4\mu_B^2} (J_8 + \dots). \end{array} \right. \quad (1)$$

L'énergie correspondante, rapportée à un atome, est alors :

$$W = -\frac{n'_0}{2} M_i^2 - n'_1 (M_{i+1} + M_{i-1}) M_i - n'_2 (M_{i+2} + M_{i-2}) M_i.$$

Pour qu'il y ait antiferromagnétisme le champ moléculaire doit être parallèle au moment magnétique  $M_i$  et être de module constant. On en conclut que, sauf cas exceptionnels,  $M_{i+1}$ ,  $M_{i-1}$  et  $M_i$  doivent être parallèles à un plan  $P$ , donc que tous les moments magnétiques doivent être parallèles à  $P$ . De plus, l'angle  $\varphi$  de  $M_{i-1}$  avec  $M_i$  est égal à l'angle de  $M_i$  avec  $M_{i+1}$ . Remarquons que ces conclusions ne sont valables que si les différents atomes sont cristallographiquement identiques, donc sont aux nœuds d'un réseau de Bravais, et dans ce cas, le parallélisme des moments à un plan  $P$  n'est pas une hypothèse. L'énergie peut alors s'écrire :

$$W = -\frac{n'_0}{2} \mu_0^2 - 2n'_1 \mu_0 \cos \varphi - 2n'_2 \mu_0 \cos 2\varphi.$$

$\mu_0$  étant le moment magnétique d'un atome de manganèse.

En minimisant cette énergie par rapport à  $\varphi$  on trouve trois solutions possibles :

a)  $\varphi = 0$  : tous les moments sont parallèles. C'est le cas ferromagnétique.

b)  $\varphi = \pi$  : deux feuillets successifs ont leurs moments antiparallèles. C'est le cas antiferromagnétique simple.

c)  $\varphi$  donné par  $\cos \varphi = -n'_1/4n'_2$ . Les moments magnétiques sont disposés en hélice. La résultante des moments est encore nulle. On a alors affaire à un antiferromagnétisme d'un type particulier que pour abréger nous appellerons *hélimagnétisme*.

En fonction des coefficients  $n'_0$ ,  $n'_1$ ,  $n'_2$ , l'énergie a

pour expression dans ces trois cas, en faisant abstraction du terme constant  $-\frac{n'_0}{2} \mu_0$  :

$$W_f = -2\mu_0(n'_1 + n'_2)$$

$$W_a = -2\mu_0(-n'_1 + n'_2)$$

$$W_h = -2\mu_0\left(-\frac{n'^2_1}{8n'_2} - n'_2\right).$$

La figure 5 représente la variation de l'énergie en fonction du rapport  $x = n_1/n_2$  dans le cas où  $n_2$

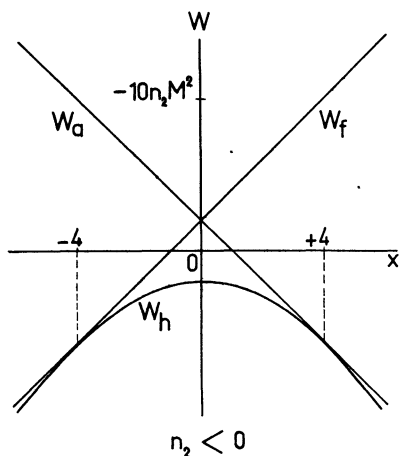


FIG. 5.

est négatif (interactions antiferromagnétiques entre feuillets seconds voisins). On voit que si la solution hélimagnétique existe, ce qui n'est possible que si  $|x| < 4$ , c'est la solution la plus stable. Pour  $x > 4$ , la solution stable est antiferromagnétique simple, et ferromagnétique si  $x < -4$ . Quand  $n_2$  est positif, les seules solutions possibles sont ferro ou antiferromagnétiques, résultat qu'exprime la figure 6.

2) DIFFRACTION DES NEUTRONS PAR UN HÉLI-MAGNÉTIQUE. — Les formules usuelles donnant le facteur de structure des raies « magnétiques » sont établies dans le cas où les moments magnétiques sont parallèles à une direction unique. Lorsqu'il n'en est pas ainsi, le carré du facteur de structure, rapporté à tout le cristal, est donné par la relation plus générale :

$$|F_c|^2 = 4(\gamma r_0)^2 f(K)^2$$

$$\left| \sum_i \left( \frac{(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{K}) \mathbf{K}}{K^2} - \mathbf{S}_i \right) \cdot \mathbf{s} \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i) \right|^2 \quad (2)$$

où  $r_0$  est le rayon classique de l'électron,  $\gamma$  le rapport gyromagnétique du neutron,  $\mathbf{K}$  le vecteur de diffusion,  $f(K)$  le facteur de forme magnétique et  $\mathbf{s}$  le spin du neutron. La somme est étendue à tous les atomes  $i$  de spin  $\mathbf{S}_i$  dont la distance à l'origine est  $\mathbf{R}_i$ .

Pour des neutrons non polarisés cette formule peut se mettre sous la forme :

$$|F_c|^2 = (\gamma r_0)^2 f(K)^2 \sum_{i,j} \mathbf{V}_i \cdot \mathbf{V}_j \exp(i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j))$$

avec

$$\mathbf{V}_i = \frac{(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{K}) \mathbf{K}}{K^2} - \mathbf{S}_i.$$

Pour un hélimagnétique nous venons de voir que tous les moments magnétiques sont parallèles à un même plan  $P$ , et parallèles entre eux à l'intérieur

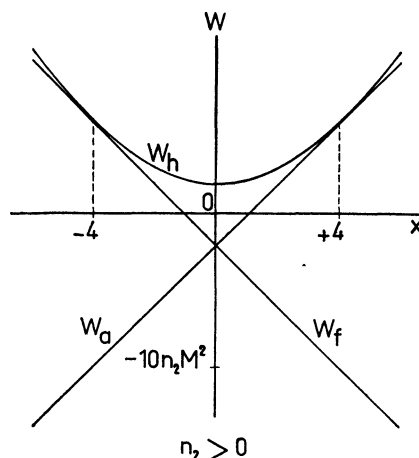


FIG. 6.

d'un même feuillet perpendiculaire à l'axe quaternaire. Le calcul montre alors que  $|F_c|^2$  n'est différent de zéro que si :

$$\mathbf{K} = \boldsymbol{\tau} \pm 2 \frac{\varphi}{c} \mathbf{w}$$

$\mathbf{w}$  étant le vecteur unitaire de la direction de l'axe quaternaire et  $\boldsymbol{\tau}$  un vecteur du réseau réciproque (défini à un facteur  $2\pi$  près). Dans ces conditions, le carré du facteur de structure, rapporté cette fois à la maille cristalline et non plus à tout le cristal, s'écrit :

$$|F_m|^2 = (\gamma r_0)^2 f(K)^2 S^2 \left( 1 + \frac{K_N^2}{K^2} \right) \quad (3)$$

où  $K_N$  est la projection de  $\mathbf{K}$  sur la normale au plan  $P$ .

C'est dire que l'intensité ne sera différente de zéro que si le vecteur de diffusion a son extrémité en un point de l'espace réciproque se déduisant d'un nœud du réseau polaire par une translation égale à  $\pm \frac{2\varphi}{c} \mathbf{w}$  (fig. 7). Chaque réflexion nu-

cléaire  $hkl$  sera donc accompagnée de deux satellites magnétiques que nous indexerons  $hkl^+$  et  $hkl^-$ , le premier correspondant, par convention, au vecteur de diffusion le plus grand. Dans le cas d'un diagramme de poudre, chaque raie nucléaire  $hkl$

sera effectivement flanquée de deux satellites magnétiques. Toutefois, les deux satellites d'une raie  $hk0$  seront confondus dans un tel diagramme,

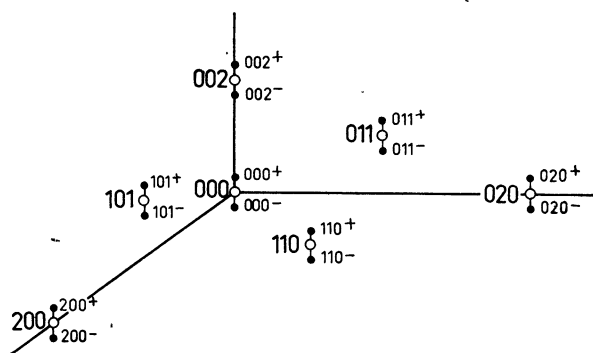


FIG. 7.

les vecteurs de diffusion qui leur correspondent étant égaux. Ce satellite unique sera noté  $hk0^\pm$ . En particulier, une réflexion  $000^\pm$  doit correspondre au nœud origine du réseau polaire.

3) STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE  $\text{MnAu}_2$ . — Le spectre différence représenté sur la figure 2 correspond justement à la description que nous venons de donner. On voit en particulier que chacune des deux raies nucléaires 002 et 101 est accompagnée de deux satellites. Pour les raies plus lointaines, l'enchevêtrement des raies est trop grand pour qu'il soit possible de les utiliser. A partir des satellites de 002, on calcule l'angle  $\varphi$  dont les moments magnétiques tournent en passant d'un feuillet au suivant

$$\varphi = 51^\circ \pm 1^\circ.$$

A l'aide de cette valeur on peut déterminer *a priori* la position des différents satellites. Ces positions sont indiquées sur la figure 2b. Sur le spectre (fig. 2a), on ne voit pas la raie  $000^\pm$  qui devrait apparaître à  $2^\circ 6'$ . Elle est beaucoup trop proche du faisceau direct pour pouvoir être observée sans précautions. Nous avons dû pour cela limiter le faisceau direct par un écran de cadmium ; un spectre différence entre  $130^\circ\text{C}$  et la température ordinaire donne le résultat représenté sur la figure 8. La raie observée est très intense, comme le montre la comparaison avec la raie  $002^-$  représentée à la même échelle, et apparaît bien à l'angle prévu. Notons en outre qu'aucun harmonique de cette raie n'a été observé, ce qui semble exclure une structure à antiphasse périodique qui donnerait également des satellites mais accompagnés d'harmoniques. La structure hélimagnétique de  $\text{MnAu}_2$  est encore confirmée par la comparaison entre les intensités observées et calculées. Les intensités mesurées ont été portées en échelle absolue par comparaison avec la somme des intensités calculées des deux premières raies nucléaires, pratiquement

indépendante de la valeur du paramètre  $z$ . Le calcul de l'intensité des raies magnétiques a été fait en supposant, par raison de symétrie, que les moments

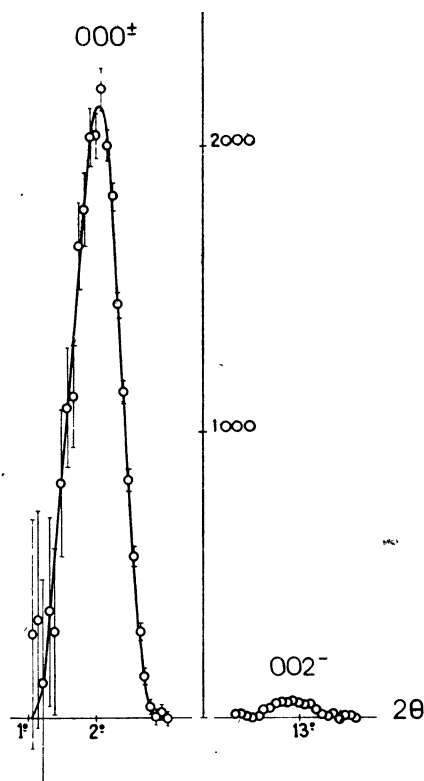
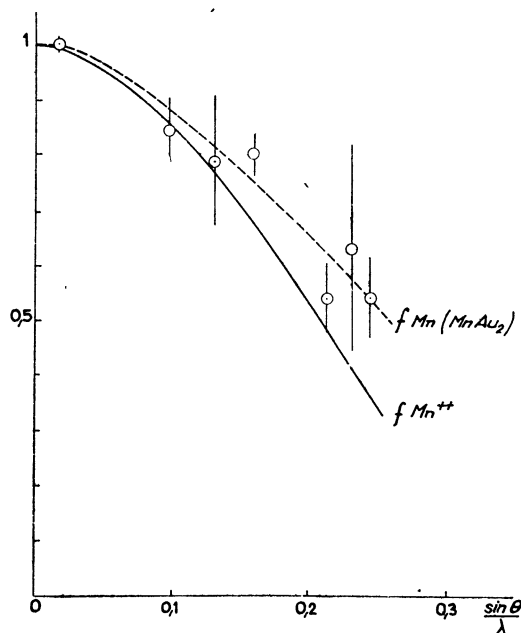
FIG. 8. — Comparaison des raies  $000^\pm$  et  $002^-$  de  $\text{MnAu}_2$ .

FIG. 9.

magnétiques étaient normaux à l'axe quaternaire, ce qui conduit à remplacer dans la formule (3)  $K_N$

par  $K_z$ . Pour déterminer la valeur du moment magnétique d'un atome de manganèse, nous nous sommes servis de la raie  $000^\pm$  qui est la plus intense et pour laquelle le facteur de forme magnétique est pratiquement égal à 1. On trouve  $\mu_0 = 3,04 \mu_B$ , valeur un peu plus forte que celle (2,88) déduite par Meyer et Taglang des mesures magnétiques. Le tableau II donne la comparaison entre les intensités observées et calculées en prenant pour facteur de forme magnétique celui de l'ion  $Mn^{++}$ . Dans le calcul, nous n'avons pas introduit de facteur de Debye, ce qui n'apporterait qu'une faible correction, les mesures n'allant pas à de grands angles. On voit sur le tableau II que le rapport entre les

TABLEAU II

COMPARAISON ENTRE LES INTENSITÉS MAGNÉTIQUES CALCULÉES ET OBSERVÉES

$hkl$	$I$ calc. (barns)	$I$ obs. (barns)	$I_c/I_0$
$000^\pm$	936	936	
$002^-$	20,6	19,9	1,04
$002^+$	9,8	10,3	0,95
$101^-$	13,0	34,1	0,72
$101^+$	11,5		
$110^\pm$	4,0	14,6	0,80
$004^-$	2,0		
$103^-$	5,7		
$112^-$	3,2	7,7	0,42
$103^+$	3,7	16,4	0,45
$004^+$	1,1		
$112^+$	2,5		

valeurs théoriques et expérimentales décroît quand l'angle de diffusion augmente. Ceci peut s'expliquer en admettant que le facteur de forme magnétique de l'atome de manganèse dans  $MnAu_2$  décroît moins vite que celui de  $Mn^{++}$ . La figure 9 donne la variation de ce facteur de forme, déduit de nos mesures, comparé à celui de  $Mn^{++}$ .

4) INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE  $MnAu_2$ . — Nous avons étudié l'influence de la température sur la structure magnétique. L'échantillon, placé dans un cryostat, était refroidi par un courant d'azote dont on pouvait contrôler la température et le débit. La température de l'échantillon était uniforme à  $0,2^\circ$  près. Au cours d'une expérience, la température de l'échantillon ne variait pas de plus de  $2^\circ$ . Nous avons vérifié que, jusqu'à  $87^\circ K$ , les spectres de diffraction restaient qualitativement semblables, ce qui semble exclure une modification de la structure magnétique, qui reste hélimagnétique. La position de la raie  $002$  varie du fait de la dilatation ther-

mique (fig. 10). On en déduit la valeur du coefficient de dilatation  $\alpha_c = 25 \pm 5 \cdot 10^{-6}$  pratiquement égale à la valeur du coefficient de dilatation moyen déduit des mesures précédentes. La détermination la plus précise de la valeur de l'angle  $\varphi$  entre les moments des atomes de deux feuillets voisins s'obtient à partir de la différence des angles de Bragg des raies  $002^-$  et  $002^+$  (<sup>3</sup>). La figure 11 montre que la

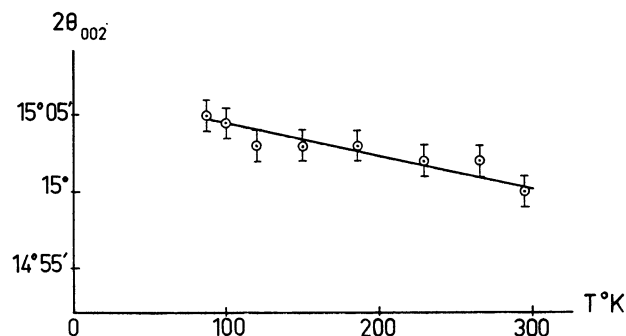


FIG. 10.

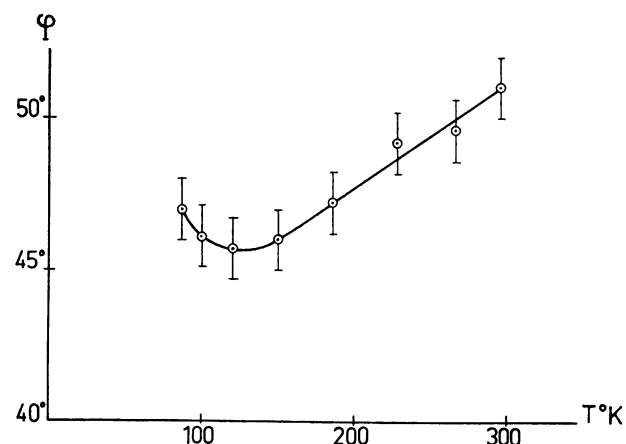


FIG. 11.

variation de l'angle  $\varphi$  avec la température est faible :  $\varphi$  commence par décroître linéairement et passe par un minimum aux environs de  $125^\circ K$ . Le fait que l'angle  $\varphi$  varie peu avec la température est en accord avec le modèle hélimagnétique utilisé, car  $\varphi$  ne dépend que des coefficients d'échange qui varient peu avec la température. L'existence d'un minimum pour  $\varphi$  montre que la variation de  $n'_1$  et  $n'_2$  ne peut être linéaire en  $T$ , ce qui n'a rien de surprenant, d'autant que ces coefficients sont des

(<sup>3</sup>) La raie faible qui apparaît entre les raies  $002^+$  et  $101^-$  (fig. 2a) est la seule qui ne puisse s'interpréter par les structures nucléaire et magnétique proposées. Son origine nucléaire est certaine : elle ne disparaît pas au-dessus de  $90^\circ C$ . Elle doit être attribuée à une impureté qu'il ne nous a pas été possible d'identifier. Malheureusement le fait qu'elle soit proche de la raie  $002^-$  empêche de pointer cette dernière avec une bonne précision.

moyennes pondérées entre plusieurs coefficients d'échange (relation (1)) dont on ne connaît pas la variation avec la température. La mesure de l'intensité du satellite  $002^-$  permet également de déterminer la variation thermique du moment magnétique

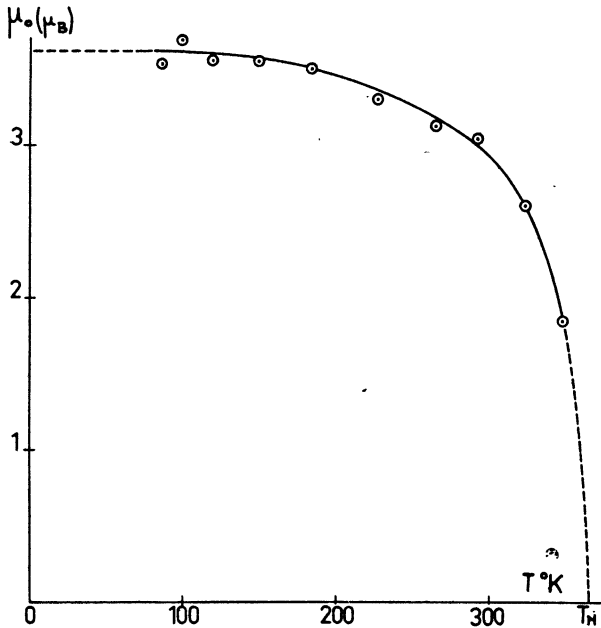


FIG. 12.

tique (fig. 12). L'extrapolation au zéro absolu donne une aimantation de  $3,6 \mu_B$  par atome de manganèse.

**III. Action d'un champ sur la structure magnétique de  $\text{MnAu}_2$ .** — Nous avons ensuite cherché à expliquer le mécanisme auquel  $\text{MnAu}_2$  doit ses pro-

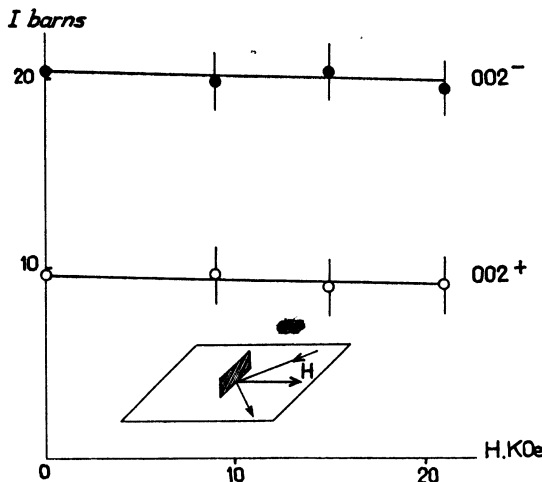


FIG. 13.

priétés métamagnétiques, mécanisme dont nous ne donnerons qu'une théorie approchée. Expérimentalement, ce mécanisme se manifestera par l'in-

fluence d'un champ sur l'intensité des raies magnétiques. Une première information intéressante est obtenue en étudiant la variation de l'intensité des raies  $002^+$  et  $002^-$  en fonction d'un champ appliqué parallèlement à l'axe quaternaire. La figure 13 montre que l'intensité de ces raies varie au maximum de quelques pour cent pour des champs allant jusqu'à 20 kOe. Ceci montre que pour des champs de cet ordre, la direction des moments s'écarte très peu du plan 001. Une telle rigidité doit être attribuée à un champ cristallin très intense, au moins égal à 100 kOe. L'existence d'une aussi forte anisotropie, et la structure magnétique elle-même excluent un mécanisme d'aimantation analogue à celui d'un métamagnétique du type  $\text{FeCl}_2$  [9].

**1) THÉORIE.** — Dans ces conditions, lorsqu'on applique un champ magnétique à un cristal de  $\text{MnAu}_2$  d'une intensité inférieure à quelques dizaines de kOe, seule la composante de ce champ située dans le plan perpendiculaire à l'axe quaternaire pourra agir sur les moments magnétiques. Il nous suffit donc d'étudier théoriquement l'action d'un champ perpendiculaire à l'axe  $c$  sur la disposition des moments. On trouve le résultats suivant : selon la valeur du champ, les moments peuvent présenter deux configurations, l'une voisine de la configuration hélimagnétique, l'autre voisine de la configuration ferromagnétique, rigoureusement atteinte pour un certain champ que nous appellerons *champ limite*. On obtiendra la première solution en étudiant la susceptibilité initiale, la seconde en étudiant le champ limite et l'approche à la saturation.

Nous appellerons  $\theta_p$  l'angle des moments des atomes du  $p^{\text{ième}}$  feuillet normal à l'axe  $c$  avec la direction du champ. L'expression générale de l'énergie est alors, à un terme constant près, proportionnelle à

$$W = - \sum_p [n_1 \cos (\theta_p - \theta_{p-1}) + n_2 \cos (\theta_p - \theta_{p-2})] - \mu_0 H \sum_p \cos \theta_p \quad (4)$$

où  $n_i = n'_i \mu_0^2$ .

**a) Susceptibilité initiale.** — Dans un champ faible les moments sont peu déplacés par rapport à la configuration hélicoïdale, ce qui s'écrit :

$$\theta_p = \theta_0 + p\varphi + \varepsilon_p \quad (5)$$

où  $\varepsilon_p$  est petit. Dans ces conditions, l'équation d'équilibre pour le moment  $\mu_p$ , obtenue en minimisant l'énergie par rapport à  $\theta_p$  s'écrit d'après (4) :

$$\begin{aligned} & -n_1 \cos \varphi (2\varepsilon_p - \varepsilon_{p-1} - \varepsilon_{p+1}) \\ & -n_2 \cos 2\varphi (2\varepsilon_p - \varepsilon_{p-2} - \varepsilon_{p+2}) = \mu_0 H \sin (\theta_0 + p\varphi) \end{aligned}$$

équation dont la solution est

$$\varepsilon_p = A \sin (\theta_0 + p \varphi) \quad (6)$$

avec

$$A = \frac{-\mu_0 H}{4 \left( n_1 \cos \varphi \sin^2 \frac{\varphi}{2} + n_2 \cos 2\varphi \sin^2 \varphi \right)} \\ = \frac{+\mu_0 H}{16n_2} \frac{1}{\sin^4 \frac{\varphi}{2} (1 + 2 \cos \varphi (1 + \cos \varphi))}. \quad (7)$$

La valeur moyenne de la projection du moment dans la direction du champ est :

$$\bar{\mu} = \mu_0 \overline{\cos (\theta_0 + p \varphi + \varepsilon_p)} \\ = -\mu_0 \overline{\varepsilon_p \sin (\theta_0 + p \varphi)} = -\frac{1}{2} \mu_0 A.$$

On en déduit la susceptibilité par atome :

$$\chi = -\frac{\mu_0^2}{32n_2} \frac{1}{\sin^4 \frac{\varphi}{2} (1 + 2 \cos \varphi (1 + \cos \varphi))}.$$

L'approximation que nous faisons, et qui se trouve largement justifiée par un calcul plus poussé, est de supposer que l'aimantation varie linéairement avec le champ, quel que soit le champ :

$$M = \chi H \quad \varepsilon_p = -2 \frac{\chi H}{\mu_0} \sin (\theta_0 + p \varphi)$$

le pas de l'hélice gardant la même valeur. On en déduit l'expression de l'énergie, rapportée à un atome :

$$W_1 = -n_1 \cos \varphi - n_2 \cos 2\varphi - \frac{1}{2} \chi H^2 = W_0 - \frac{1}{2} \chi H^2.$$

b) *Champ limite.* — Dans un champ très intense tous les moments magnétiques sont parallèles au champ. Si l'on fait décroître le champ, les moments s'écartent de la direction du champ lorsque celui-ci devient inférieur à un certain *champ limite*  $H_0$  dont on peut calculer l'expression.

Soit  $\eta_p$  l'angle, supposé petit, du moment magnétique  $\mu_p$  avec le champ  $H$  ; l'équation d'équilibre du moment  $\mu_p$  s'écrit, d'après (4), pour les petites valeurs de  $\eta_p$  :

$$-n_1(2\tau_p - \tau_{p-1} - \tau_{p+1}) \\ -n_2(2\tau_p - \tau_{p-2} - \tau_{p+2}) = \mu_0 H \tau_p.$$

L'ensemble de ces équations forme un système d'équations linéaires homogènes qui n'admet que la solution  $\tau_p = 0$ , sauf si  $\mu_0 H$  est une valeur propre. Le champ limite  $H_0$  sera donc la valeur propre la plus grande de ce système dont les fonctions propres sont :

$$\tau_p = \zeta_1 \sin (p\psi + \delta).$$

La valeur propre correspondant à  $\psi$  est

$$\mu_0 H(\psi) = -2n_1(1 - \cos \psi) \\ -2n_2(1 - \cos 2\psi) = -2(n_1 + n_2) - W_0(\psi).$$

où  $W_0(\psi)$  est l'énergie du système héliomagnétique, l'angle des moments de deux feuillets voisins étant  $\psi$ .  $H_0(\psi)$  est donc maximum quand  $W_0(\psi)$  est minimum, c'est-à-dire lorsque  $\psi$  est égal à l'angle  $\varphi$  défini par  $\cos \varphi = -n_1/4n_2$ . On a donc :

$$H_0 = -\frac{16n_2}{\mu_0} \sin^4 \frac{\varphi}{2}. \quad (8)$$

c) *Approche à la saturation.* — Nous allons maintenant calculer l'aimantation pour des valeurs du champ voisines de  $H_0$ , c'est-à-dire la susceptibilité différentielle au voisinage de la saturation. Dans le paragraphe précédent nous avons écrit l'équation d'équilibre du moment  $\eta_p$  sous la forme linéaire valable seulement pour des angles  $\eta_p$  infiniment petits. Sinon cette équation s'écrit :

$$-n_1(\sin(\tau_p - \tau_{p-1}) + \sin(\tau_p - \tau_{p+1})) \\ -n_2(\sin(\tau_p - \tau_{p-2}) + \sin(\tau_p - \tau_{p+2})) = \mu_0 H \sin \tau_p. \quad (9)$$

La non-linéarité de cette équation entraîne deux conséquences : une limitation de l'amplitude  $\eta_p$  et l'apparition d'harmoniques, ce qui est habituel pour les systèmes non linéaires. Les termes anharmoniques étant des fonctions impaires de  $\tau_p$ , seuls apparaîtront les harmoniques impairs et le développement de  $\eta_p$  s'écrit :

$$\eta_p = \zeta_1 \sin(p\varphi + \delta) + \zeta_3 \sin(3p\varphi + \delta') + \dots \quad (10)$$

où  $\zeta_1, \zeta_3, \dots$  sont des fonctions de  $H_0 \leftarrow H$ . Nous nous limiterons au calcul du premier coefficient  $\zeta_1(H)$  qui est de degré le plus bas en  $H_0 \leftarrow H$ , et même au premier terme de ce développement. Pour cela, utilisons un développement de l'équation (9)

$$-n_1(2\tau_p - \tau_{p-1} - \tau_{p+1}) \\ -n_2(2\tau_p - \tau_{p-2} - \tau_{p+2}) = \mu_0 H_0 \tau_p \\ + \frac{n_1}{6} [(\tau_p - \tau_{p-1})^3 + (\tau_p - \tau_{p+1})^3] \\ + \frac{n_2}{6} [(\tau_p - \tau_{p-2})^3 + (\tau_p - \tau_{p+2})^3] \\ + \frac{\mu_0 H_0}{6} \tau_p^3 = -\mu_0(H_0 - H) \tau_p.$$

Si l'on remplace  $\tau_p$  par  $\zeta_1 \cos(p\varphi + \delta)$ , la première ligne s'annule identiquement par définition de  $H_0$  ; la seconde ligne nous donne des termes en  $\zeta_1^3 \cos(p\varphi + \delta)$  et des termes en  $\zeta_1^3 \cos 3(p\varphi + \delta)$ , ces derniers devant être compensés par les termes provenant de  $\zeta_3 \cos(3p\varphi + \delta')$ . Ceci montre tout d'abord que le second coefficient  $\zeta_3$ , proportionnel



à  $\zeta_1^3$  est d'un ordre supérieur en  $H_0 - H$ . En égalant les termes en  $\cos(p\varphi + \delta)$ , on trouve :

$$\zeta_1^3 f(\varphi) = \mu_0(H_0 - H) \zeta_1$$

avec

$$f(\varphi) = \frac{\mu_0 H_0}{8} (2 + (1 + 2 \cos \varphi)^2) \quad (11)$$

d'où

$$\zeta_1 = \sqrt{\frac{\mu_0(H_0 - H)}{f(\varphi)}}. \quad (12)$$

L'aimantation correspondante est donc

$$M = \mu_0 \overline{\cos \gamma_p} = \mu_0 \left(1 - \frac{1}{2} \gamma_p^2\right) = \mu_0 \left(1 - \frac{1}{4} \zeta_1^2\right)$$

ou

$$M = \mu_0 - \frac{\mu_0^2(H_0 - H)}{4f(\varphi)}.$$

On voit donc qu'au voisinage de la saturation, l'aimantation varie linéairement avec le champ magnétique. Le calcul plus précis montre que cette approximation reste bonne, même pour des valeurs de  $H_0 - H$  qui ne sont plus petites. En nous limitant à ce premier terme, l'énergie s'écrit :

$$W_2 = \mu_0 H_0$$

$$\left\{ \frac{1 - 4 \cos \varphi}{16 \sin^4 \frac{\varphi}{2}} - \frac{H}{H_0} - \frac{2}{2 + (1 + 2 \cos \varphi)^2} \left(1 - \frac{H}{H_0}\right)^2 \right\}.$$

d) *Structure magnétique de  $\text{MnAu}_2$  en présence d'un champ.* — D'après ce qui précède nous pouvons nous représenter l'action sur  $\text{MnAu}_2$  d'un champ normal à l'axe  $c$  de la manière suivante : lorsque le champ croît à partir de zéro, la configuration héliomagnétique de départ se déforme légèrement. Pour une certaine valeur du champ, que nous appellerons le *champ seuil*, la configuration des moments doit changer brusquement et devenir voisine de la configuration ferromagnétique. Quand le champ continue d'augmenter, les moments tendent à être parallèles, et le sont dès que le champ atteint la valeur du champ limite.

Le problème que nous devons résoudre maintenant est le suivant : quelles sont les configurations stables pour les différentes valeurs du champ — ce qui revient à rechercher les lois de variation  $\theta_p = \theta_p(H)$  — et en particulier quelle est la valeur du champ seuil.

Les premiers termes du développement de  $\theta_p(H)$  pour les deux configurations possibles ont été donnés aux paragraphes *a)* (formules 5, 6, 7) et *c)* (formules 10, 11, 12) précédents, et peuvent être utilisés dans une première approximation. On peut aussi, à cette même approximation, calculer le rapport  $\frac{H_s}{H_0}$  du champ seuil au champ limite en égalant

les valeurs des énergies correspondant aux deux configurations. Si l'on pousse les développements aux termes d'ordre supérieurs en  $H$ , on voit que

ces termes décroissent si rapidement que la première approximation est largement suffisante. Nous nous en sommes encore assurés par un calcul numérique : la valeur de  $\varphi$  étant très voisine de  $2\pi/7$ ,

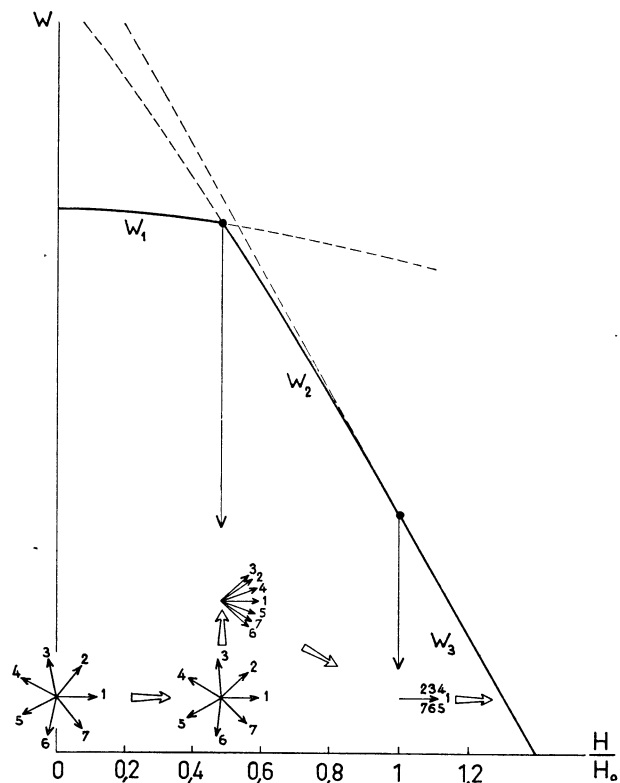


FIG. 14.

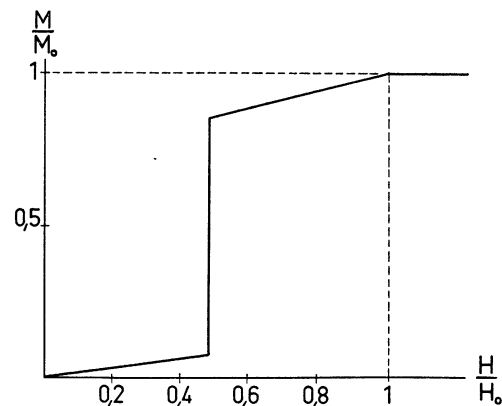


FIG. 15.

il est possible, avec cette valeur, de résoudre, grâce à un ordinateur électronique, le système des sept équations  $\partial W / \partial \theta_p = 0$  (\*). Le résultat confirme ce que nous attendions.

(\*) Nous remercions la Section de Calcul Électronique Arithmétique du Centre d'Études Nucléaires de Saclay à qui nous devons ces calculs.

La figure 14 donne ce résultat. On voit que pour  $H_s = 0,485 H_0$  l'énergie de la deuxième configuration devient inférieure à celle de la première. Il y a donc pour cette valeur du champ un saut brusque de la première configuration à la seconde. L'arrangement des moments magnétiques des sept feuillets successifs est représentée à la partie inférieure de la figure pour  $H = 0, H_s, H_0$ .

La figure 15 représente l'aimantation d'un feuillet en fonction du champ appliqué dans le plan du feuillet. La comparaison avec la courbe d'aimantation expérimentale d'un échantillon polycristallin (fig. 1) suggère une valeur de  $H_s$  de l'ordre de 10 kOe.

2) ÉTUDE PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS DE L'INFLUENCE DU CHAMP SUR LA STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE  $MnAu_2$ . — Si le mécanisme que nous venons de proposer est exact on doit s'attendre à modifier considérablement l'intensité d'une raie satellite lorsque la composante du champ dans le plan des moments magnétiques est importante. En effet quand cette composante atteint la valeur du champ limite la raie satellite doit disparaître, la saturation ferromagnétique étant atteinte. On peut donc penser que, quand cette composante atteindra la valeur du champ seuil, pour laquelle la configuration quasi-hélimagnétique passe à la configuration quasi-ferromagnétique, l'intensité de la raie subira une chute brutale. Ainsi que nous l'avons déjà signalé, la courbe d'aimantation suggère une valeur du champ seuil de l'ordre de 10 kOe, de sorte que l'on peut espérer mettre aisément en évidence ces variations d'intensité, pourvu que le champ appliqué fasse un angle  $\alpha$  assez faible avec le plan des moments magnétiques.

En disposant le champ parallèlement au vecteur de diffusion, on ne peut espérer observer cet effet sur les raies  $002^+$  et  $002^-$ , le champ étant alors normal au plan des moments magnétiques. C'est bien ce que nous avons observé. Par contre, avec la même disposition du champ par rapport au vecteur de diffusion, la situation est beaucoup plus favorable pour les satellites  $101^+$  et  $101^-$ , l'angle  $\alpha$  entre le vecteur de diffusion (donc le champ), et le plan des moments étant petit dans les deux cas. La composante  $H \cos \alpha$  du champ dans le plan des moments est en effet égale à  $0,964 H$  pour  $101^-$  et  $0,896 H$  pour  $101^+$ . La figure 16 donne le résultat de cette expérience. On voit que l'intensité de ces raies subit bien une décroissance rapide dès que le champ atteint 10,2 kOe pour  $101^-$  et 10,7 kOe pour  $101^+$ .

Mais il est également possible de mettre en évidence le changement de configuration des moments dans leur plan sur les satellites  $002^-$  et  $002^+$ , si l'on dispose le champ non parallèlement au vecteur de diffusion, mais normal au plan de diffusion, le champ étant alors parallèle au plan des moments.

La figure 17 donne le résultat de l'expérience sur le satellite  $002^-$ . Le satellite  $002^+$  donne un résultat absolument identique. La valeur du champ pour laquelle s'amorce la chute d'intensité est égale cette fois à 9,5 kOe. Cette valeur doit être considérée

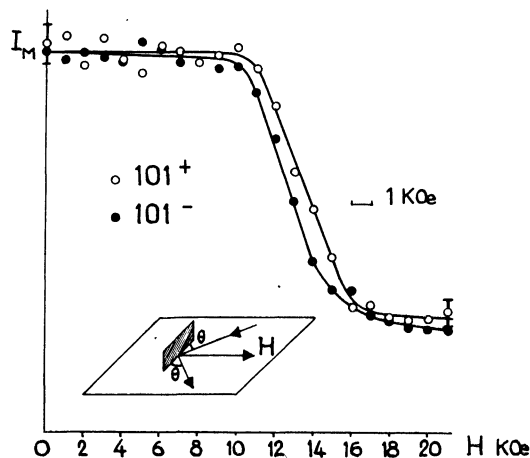


FIG. 16.

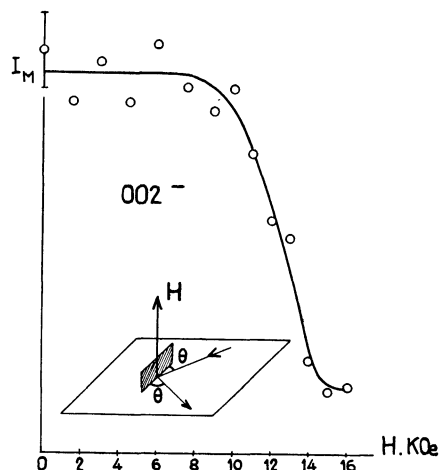


FIG. 17.

comme la valeur du champ seuil  $H_s$  et doit en principe coïncider avec les valeurs des projections  $H'_s \cos \alpha$  des champs seuils « apparents »  $H'_s$  obtenus pour les réflexions  $101^-$  et  $101^+$ . Le tableau III montre qu'il en est bien ainsi. La valeur moyenne

TABLEAU III

DÉTERMINATION DE LA VALEUR DU CHAMP SEUIL

$hkl$	$002^\pm$	$101^+$	$101^-$
—	—	—	—
$H'_s$	9,5	10,7	10,2
$H_s$	9,5	9,6	9,8

du champ seuil qu'on en déduit, 9,6 kOe, est en bon accord avec celle que laissait prévoir la courbe d'aimantation.

On peut en outre, avec la même disposition du champ, avoir la preuve qu'on tend bien, dans les champs forts, vers une saturation ferromagnétique. Il suffit pour cela d'étudier l'influence du champ sur l'intensité de la réflexion 002, car, lorsque la saturation ferromagnétique est atteinte, à l'intensité nucléaire de cette réflexion doit s'ajouter une composante magnétique qui, le calcul le montre, doit atteindre 46 % de la composante nucléaire.

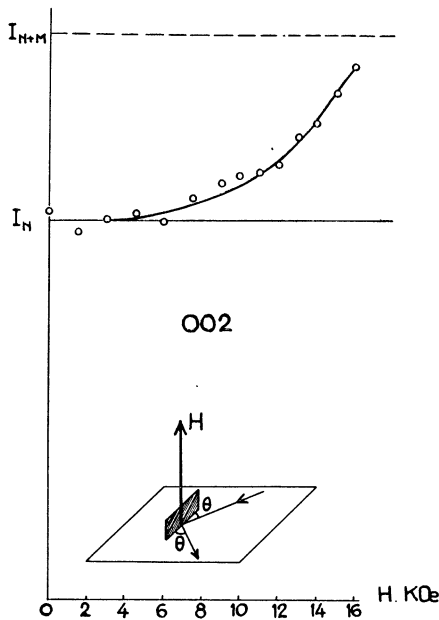


FIG. 18.

La figure 18 montre l'effet observé qui confirme ces prévisions.

On peut rendre théoriquement compte de la variation d'intensité des satellites magnétiques avec le champ observé. Nous supposons toujours que les moments magnétiques ne peuvent tourner que dans le plan des feuillets de manganèse, et que la périodicité de la structure magnétique correspond à  $N$  feuillets. En appelant  $\theta_j$  l'angle entre les moments des atomes du feuillet  $j$  avec la direction de la projection  $H'$  du champ  $H$  sur le plan du feuillet, une application de la relation (2) donne aisément l'expression du facteur de structure pour  $N$  feuillets :

$$F^2 = f(K)^2 (\gamma r_0)^2 S^2$$

$$\left\{ \frac{K_N^2}{K^2} \left[ \sum_{j=1}^N \cos \theta_j \cos j\varphi \right]^2 + \left[ \sum_{j=1}^N \sin \theta_j \sin j\varphi \right]^2 \right\}.$$

D'où le rapport de l'intensité de la raie pour la valeur  $H$  du champ à l'intensité en champ nul :

$$\frac{I(H)}{I(0)} = \frac{\frac{K_N^2}{4K^2} \Gamma^2 + \Sigma^2}{N^2 \frac{K_N^2}{K^2} + 1}$$

avec

$$\Gamma = \sum_{j=1}^N \cos \theta_j(H) \cos j\varphi$$

$$\Sigma = \sum_{j=1}^N \sin \theta_j(H) \sin j\varphi.$$

Ce rapport a été calculé numériquement dans les trois cas correspondant à nos expériences sur 002-, 101- et 101+. La figure 19a donne le résultat de ce

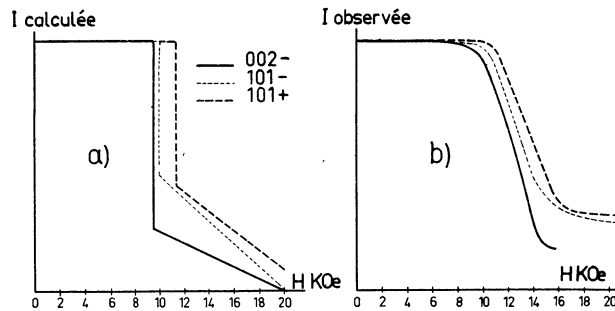


FIG. 19.

calcul. La comparaison avec la figure 19b où sont superposées les trois courbes expérimentales montre que l'expérience est en bon accord avec les prévisions. Le fait que la chute d'intensité pour la valeur du champ seuil soit plus progressive que prévu peut s'interpréter par l'existence d'un champ local équivalent à un champ démagnétisant, qui serait d'après les courbes expérimentales, de l'ordre de 5 kOe.

Si l'on se reporte maintenant aux grandeurs que nous avons introduites au cours des calculs, nous voyons qu'il est possible de les évaluer à la température ordinaire où l'expérience nous a donné  $H_s = 9,6$  kOe. La résolution numérique des équations  $W_1 = W_2$  nous ayant conduit à  $H_s = 0,485 H_0$  on en déduit la valeur du champ limite :  $H_0 = 19,8$  kOe. On peut ensuite, par application de la relation (8) obtenir la valeur des coefficients d'échange :

$$n_2 = \frac{-\mu_0 H_0}{16 \sin^4 \varphi / 2} = -1,02 \cdot 10^{-15} \text{ erg}$$

ce qui équivaut à une température de  $-7,3$  °K, et

$$n_1 = -4n_2 \cos \varphi = +2,56 \cdot 10^{-15} \text{ erg. (18,2 °K).}$$

3) FORME DE LA COURBE D'AIMANTATION POUR UN POLYCRISTAL. — Par diffraction de neutrons nous avons pu obtenir les valeurs du champ seuil et du moment magnétique des atomes de manganèse à la température ordinaire. Il est alors possible de calculer en valeur absolue, avec le modèle que nous avons utilisé, l'aimantation d'un échantillon polycristallin en fonction du champ appliqué, afin de vérifier si le résultat est en accord avec l'expérience (fig. 1). Dans ce calcul, on suppose toujours que la seule composante du champ susceptible de faire varier l'aimantation d'un cristallite est la composante normale à l'axe  $c$  de ce cristallite. L'aimantation varie avec cette composante suivant la loi représentée sur la figure 15, et lui est constamment parallèle. Cette loi, nous l'avons déjà signalé, est représentée avec une très bonne approximation par

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{M}{M_0} = \chi H \text{ si } H < H_s \\ \frac{M}{M_0} = (1 - \chi') H_0 + \chi' H \text{ si } H_s \leq H \leq H_0 \\ \frac{M}{M_0} = 1 \text{ si } H \geq H_0. \end{array} \right.$$

En supposant les cristallites orientés au hasard, on trouve aisément :

$$\begin{aligned} \frac{M}{M_0} &= \chi H \int_0^{\sin^{-1}(H_s/H)} \sin^3 \theta \, d\theta \\ &+ \int_{\sin^{-1}(H_s/H)}^{\sin^{-1}(H_0/H)} [(1 - \chi') H_0 + \chi' H \sin \theta] \sin^2 \theta \, d\theta \\ &+ \int_{\sin^{-1}(H_0/H)}^{\pi/2} \sin^2 \theta \, d\theta. \end{aligned}$$

Les termes successifs de cette somme correspondant, dans l'ordre, aux contributions des cristallites orientés de telle sorte que la composante du

champ normale à leurs axes  $c$  soit inférieure à  $H_s$ , comprise entre  $H_s$  et  $H_0$ , et supérieure à  $H_0$ .

Le calcul numérique conduit à la courbe représentée en trait plein sur la figure 20. La compa-

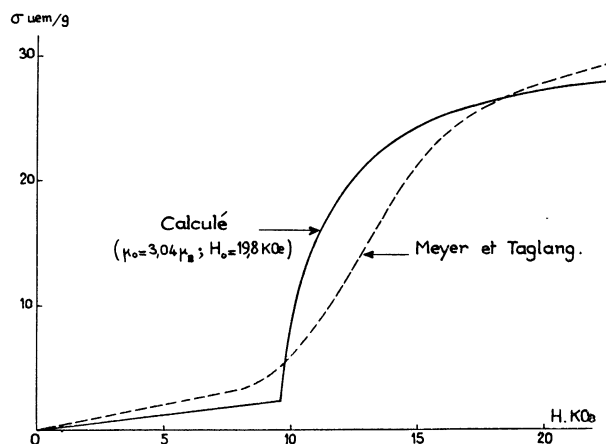


FIG. 20.

raison avec la courbe expérimentale reportée sur la même figure, en tirets, confirme la valeur du modèle proposé.

La croissance trop lente de la courbe expérimentale, immédiatement après le champ seuil, est à rapprocher de la chute d'intensité progressive observée pour les intensités des satellites magnétiques. Le fait que la susceptibilité initiale soit inférieure à la susceptibilité observée peut s'expliquer par l'existence d'un paramagnétisme constant dont nous n'avons évidemment pas tenu compte. En outre, aux champs élevés, il est certain que la courbe théorique doit remonter, dès que le champ devient assez intense pour faire sortir les moments magnétiques du plan des feuilletts.

Manuscrit reçu le 4 janvier 1961.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] RAUB (E.), ZWICKER (U.) et BAUR (H.), *Z. Metall.*, 1953, **44**, 312.
- [2] MEYER (A. J. P.) et TAGLANG (P.), a) *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 457. b) Colloque National de magnétisme, Strasbourg, juillet 1957.
- [3] NÉEL (L.), a) 10<sup>e</sup> Conseil de Physique Solvay, R. Stoops, édit., Bruxelles, 1955, 251. b) *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 1549.
- [4] SMITH (J. H.) et STREET (R.), *Proc. Phys. Soc.*, 1957, B **70**, 1089.
- [5] HERPIN (A.), MERIEL (P.) et MEYER (A. J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 3170.
- [6] MICHEL (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2632.
- [7] YOSHIMORI (A.), *J. Physic. Soc., Japan*, 1959, **14**, 807.
- [8] VILLAIN (J.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **11**, 303.
- [9] KOEHLER (W. C.), WILKINSON (M. K.), CABLE (J. W.) et WOLLAN (E. O.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 180.