



HAL
open science

Contribution à l'étude des propriétés de dynamique cristalline et magnétique d'oxydes de métaux de transition 3D

Godefroy Kugel

► **To cite this version:**

Godefroy Kugel. Contribution à l'étude des propriétés de dynamique cristalline et magnétique d'oxydes de métaux de transition 3D. Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1982. Français. NNT : 1982METZ004S . tel-01775642

HAL Id: tel-01775642

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775642v1>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE METZ

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Godefroy KUGEL

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE -METZ	
N° inv	19820085
Cote	S/M ₃ 82/4
Loc	Magasin

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS
DE DYNAMIQUE CRISTALLINE ET MAGNÉTIQUE
D'OXYDES DE MÉTAUX DE TRANSITION 3 D

Soutenue le 2 juin 1982 devant la Commission d'Examen

MM. H. BILZ	Président
D. CRIBIER	Examineur
C. CARABATOS	"
A. ZAREMBOVITCH	"
M. GERL	"
J. PROTAS	"
M. CERTIER	"

UNIVERSITE DE METZ
Président: M.DAVID Jean

U.E.R. " SCIENCES EXACTES ET NATURELLES "
Directeur: M.DURAND Dominique

MATHEMATIQUE-INFORMATIQUE

M.CHAUVIN André
M.COUSOT Patrick
M.DAX Jean-Pierre
M.RHIN Georges
M.ROGER Claude
M.ROUX André
Mme SEC Antoinette
M.SCHMITT Bruno

MECANIQUE

M.MOLINARI Alain
M.WEBER Jean-Daniel

PHYSIQUE

M.BARO Raymond
M.BAUDELET Bernard
M.CARABATOS Constantin
M.CERTIER Michel
M.CHARLIER Alphonse
M.DURAND Dominique
M.HEIZMANN Jean-Julien
M.KLEIM Roland
M.LERAY Joseph
M.LONCHAMP Jean-Pierre
M.TAVARD Claude
M.UZAN Edmond

CHIMIE

M.BLOCH Jean-Michel
Mme CAGNIANT Denise
M.FALLER Pierre
M.PAQUER Daniel
M.PLUVINAGE Guy
M.WENDLING Edgar

ECOLOGIE

M.NOURISSON Michel
M.PIHAN Jean-Claude

AUTOMATIQUE

M.MUTEL Bernard

à Christiane

à Carole

à Barbara

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Génie Physique de l'Université de Metz sous la direction de Monsieur le Professeur C.CARABATOS , Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie. Je voudrais lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir guidé tout au long de cette thèse. Ses encouragements , sa confiance et sa disponibilité sans failles , sa patience , son dynamisme et l'esprit d'ouverture avec laquelle il a assuré cette direction ont été pour moi une excellente et sympathique école scientifique , humaine et morale.

J'ai eu le plaisir et surtout l'immense honneur d'effectuer une partie de ce travail avec l'excellente équipe du Professeur H.BILZ de l'Institut Max Planck de Stuttgart. Que Monsieur le Professeur H.BILZ accepte ici l'expression de ma très profonde gratitude pour avoir accepté , malgré ses nombreuses et importantes occupations, de présider ce jury et pour m'avoir toujours réservé un excellent accueil au sein de son Laboratoire. Je suis particulièrement reconnaissant au Dr W.KRESS de cet institut avec qui j'ai eu le plaisir et la chance de travailler. " Danke schön " , Winfried , pour ta générosité et ton amitié dont j'espère pouvoir me montrer digne à l'avenir.

Ce travail n'aurait pas pu se faire sans les possibilités expérimentales du Laboratoire Léon Brillouin du CEA de Saclay. Je suis reconnaissant à son Directeur Monsieur D.CRIBIER d'avoir autorisé et encouragé ce travail et d'avoir accepté de bien vouloir juger cette thèse. La plupart des expériences de diffusion neutronique ont été le fruit d'une constante et étroite collaboration avec Monsieur B.HENNION , Ingénieur Polytechnicien de ce Laboratoire. J'ai toujours trouvé auprès de lui disponibilité , dynamisme , patience, soutien amical et critique éclairée. Un grand et sincère merci à l'ami Bernard.

Que tous les neutronistes du L.L.B. acceptent mes remerciements pour l'accueil sympathique qu'ils m'ont toujours réservé.

Je remercie vivement Monsieur A.ZAREMBOWITCH , Professeur à l'Université de Paris VI , ainsi que Monsieur M.GERL , Professeur à l'Université de Nancy, pour avoir bien voulu juger cette thèse et d'en avoir accepté , malgré leurs nombreuses occupations, la tâche de rapporteur.

J'exprime mes remerciements à Monsieur J.PROTAS , Professeur à l'Université de Nancy , et à Monsieur M.CERTIER , Professeur à l'Université de Metz d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je suis heureux de souligner l'excellent accueil que j'ai toujours reçu auprès de neutronistes de l'Institut Laue Langevin de Grenoble lors de plusieurs sessions expérimentales. A ce titre , je tiens à remercier tout spécialement Messieurs R.CURRAT et B.DORNER associés à ce travail.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur A.REVCOLEVSCHI , ainsi qu'à Messieurs G.DHALENNE et J.BERTHON du Laboratoire de Génie Chimique de l'Université d'Orsay d'avoir mis à ma disposition leur équipement et leur compétence dans la préparation des cristaux de wustite et de m'avoir fourni en échantillons de bonne qualité tout au long de cette étude.

Que mes camarades de laboratoire Messieurs FONTANA , HUGEL et VAMVAKAS, qui ont dû supporter , pendant ces années de cohabitation , mes mauvaises et bonnes humeurs , acceptent ici mes sincères remerciements.

Je suis heureux de remercier Messieurs N.WESTPHAL et A.ALVES pour toute l'assistance technique qu'ils m'ont apportée dans l'élaboration de ce mémoire et la résolution de divers problèmes. Je souhaite qu'à travers eux le personnel technique et administratif de l'IUT soit associé à mes remerciements.

Madame E.MEDUCIN a assuré avec soin et efficacité la dactylographie de ce texte malgré un délai à l'évidence trop court. Je l'en remercie tout particulièrement.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DYNAMIQUE CRISTALLINE
ET MAGNETIQUE D'OXYDES DE METAUX DE
TRANSITION A ORBITALES 3d

INTRODUCTION

CHAPITRE I - FOND THEORIQUE ET TECHNIQUE THEORIQUE

A. DYNAMIQUE CRISTALLINE

- 1) INTRODUCTION
- 2) EQUATIONS GENERALES DU MOUVEMENT ET SOLUTIONS
- 3) MODELES DE CONSTANTES DE FORCES
 - a) Modèle à ions rigides
 - b) Modèle de la coquille
 - c) Modèle de coquille déformable
- 4) POINT DE VUE QUANTIQUE

B. DYNAMIQUE DES EXCITATIONS MAGNETIQUES

- 1) INTRODUCTION
- 2) THEORIE USUELLE DES ONDES DE SPINS
 - a) Généralités
 - b) Transformations de HOLSTEIN - PRIMAKOFF
 - c) Cas d'un composé antiferromagnétique à deux sous - réseaux
- 3) THEORIE "PSEUDO-BOSONIQUE" DES EXCITATIONS MAGNETIQUES
- 4) THEORIE DE LA SUSCEPTIBILITE DYNAMIQUE GENERALISEE
 - a) Hamiltonien du système
 - b) Etats et fonctions propres de l'ion dans \mathcal{H}_i
 - c) Ecriture des opérateurs de spin
 - d) Susceptibilité dynamique
 - e) Equation du mouvement

f) Solution de l'équation du mouvement

C. THEORIE DE LA DIFFUSION NEUTRONIQUE

1) PROPRIETES FONDAMENTALES DES NEUTRONS

2) EXPRESSION GENERALE DE LA SECTION EFFICACE DE DIFFUSION

3) DIFFUSION PAR LES NOYAUX

a) Pseudo-potentiel de Fermi

b) Représentation intégrale de la fonction δ de l'énergie

c) Diffusion cohérente et incohérente

d) Diffusion nucléaire par des cristaux

α) diffusion élastique cohérente

β) diffusion cohérente à un phonon

γ) cas du cristal à plusieurs atomes par cellule

4) DIFFUSION MAGNETIQUE

a) Potentiel d'interaction

b) Calcul de la section efficace

c) Opérateurs \hat{Q}_\perp et \hat{Q}

d) Diffusion par les spins dans un cristal général

e) Diffusion élastique magnétique

f) Diffusion inélastique par les ondes de spin

D. ELEMENTS DE THEORIE DE GROUPE

1) OPERATIONS DE SYMETRIE-GROUPE

a) Groupe spatial G d'un cristal

b) Groupe ponctuel G_0 du cristal

c) Groupe du vecteur d'onde q : $G(\vec{q})$

d) Application de $\mathcal{J}(i,x)$ à une position atomique $\vec{r}(l/k)$

e) **Matrice d'interaction, matrice dynamique et groupe $G(\vec{q})$**

2) INVARIANCE DE LA MATRICE DYNAMIQUE $D(\vec{q})$

a) **Représentation mécanique $T(\vec{q}, j)$**

b) **Valeurs et vecteurs propres de $D(q)$**

α) dégénérescence

β) multiplicité

γ) indexation définitive

3) BLOC-DIAGONALISATION DE LA MATRICE $D(\vec{q})$

CHAPITRE II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A. PREPARATION CRISTALLINE - Cristaux de monoxyde de fer

1) METHODE DE PREPARATION

- a) Première phase : préparation des barreaux de $Fe_{1-x}O$
- b) Phase de cristallisation
- c) Phase d'équilibrage et fixation du rapport de non-stoéchiométrie

2) APPAREILLAGE

3) CARACTERISTIQUES GENERALES DES CRISTAUX OBTENUS

B. DIFFUSION NEUTRONIQUE

1) PRINCIPE GENERAL ET SCHEMA DE PRINCIPE

2) METHODES DE MESURES

3) LA FONCTION DE RESOLUTION

4) CARACTERISTIQUES ET DETAILS TECHNIQUES DES SPECTROMETRES

- a) Spectromètre IN 1 (ILL)
- b) Spectromètre IN 8 (ILL)
- c) Spectromètre H 4 (CEA-SACLAY)

CHAPITRE III - LA CUPRITE Cu_2O

ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DES PHONONS

A. FOND SCIENTIFIQUE - RESULTATS D'AUTRES AUTEURS

- 1) STRUCTURE CRISTALLINE
- 2) STRUCTURE DE BANDE ET SPECTRE EXCITONIQUE
- 3) DIFFUSION RAMAN SUR LA CUPRITE
 - a) Diffusion RAMAN du 1er ordre
 - b) Diffusion d'ordre multiple
 - c) Diffusion sur des cristaux présentant des impuretés
 - d) Conclusion sur la diffusion RAMAN
- 4) COMPORTEMENT ELASTIQUE DE LA CUPRITE

B. RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 1) MESURES DE BEG ET SHAPIRO
- 2) MESURES COMPLEMENTAIRES PERSONNELLES

C. MISE AU POINT DES MODELES THEORIQUES ET INTERPRETATION

- 1) PROPRIETES DE SYMETRIE DU COMPOSE ET CONSEQUENCES
 - a) Structure cristalline
 - b) Zone de BRILLOUIN - Décomposition des vibrations aux points et directions de haute symétrie
 - c) Coordonnées symétrisées
 - d) Matrices dynamiques globales et matrices bloc-diagonalisées
 - e) Description qualitative des mouvements des ions

2) DESCRIPTION DU MODELE

- a) Philosophie générale et interactions prises en compte
- b) Constantes de forces courte-portée et matrice correspondante

α) Interactions O - Cu

β) Interactions Cu - Cu

- * première famille
- * seconde famille

γ) Interactions seconds-voisins O - O

δ) Self - interaction

- c) Matrice dynamique coulombienne
- d) Eléments de matrice provenant des déformations électroniques
 - α) déformations quadripolaires
 - β) déformation de symétrie monopolaire

3) RESULTATS DES CALCULS ET DISCUSSIONS

- a) Modèle à ions rigides à interaction premier voisin O - Cu et charge effective Z^*
- b) Modèle à interactions Cu - Cu métallique type courte-portée (sans distinction de famille)
- c) Modèle à ions rigides avec interactions O - Cu et interaction CU - Cu métallique
- d) Modèle à ions rigides complet
- e) Modèle de la coquille complet

CONCLUSION

CHAPITRE IV - LA WUSTITE $Fe_{1-x}O$

ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DES PHONONS ET DES MAGNONS

A. GENERALITES SUR LA WUSTITE

- 1) STRUCTURE CRISTALLINE ET MAGNETIQUE
- 2) STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ION Fe^{2+}
- 3) ANISOTROPIE ET MAGNETOSTRICTION
- 4) CONCLUSION PARTIELLE ET TABLEAU RECAPITULATIF

B. ETUDE DE LA DYNAMIQUE CRISTALLINE DE LA WUSTITE

- 1) RESULTATS EXPERIMENTAUX
 - a) Conditions de mesures
 - b) Tableau de mesures et courbes de dispersion
 - c) Comportement dynamique de la série M0
 - d) Mesures complémentaires sur le cristal C72
- 2) MISES AU POINT DES MODELES THEORIQUES ET INTERPRETATION
 - a) Construction du modèle
 - α) interactions prises en compte
 - β) matrice dynamique $D_{\alpha\beta}^{KK'}(\vec{q})$
 - b) Calcul en modèles à ions rigides et en modèle de la coquille (Publication - Lattice dynamics of FeO)
 - c) Comparaison avec la série (Publication - Flammarion)
 - d) Nouveaux calculs
 - e) Conclusion

C. ONDE DE SPIN FONDAMENTALE DANS LA WUSTITE

- 1) PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX
 - a) Difficultés expérimentales
 - b) Détermination de la branche fondamentale d'onde de spin

c) Mesures complémentaires sur un cristal de meilleure qualité (C72)

2) INTERPRETATION PAR MODELE USUEL D'ONDES DE SPIN

a) Onde de spin fondamentale
(Publication Phys. Rev.)

b) Interprétation des nouvelles mesures
 α) branche fondamentale

β) branche plate vers 5 THz

c) Comparaison avec les composés de la série

D. ETUDE GLOBALE DES EXCITATIONS MAGNETIQUES
INFLUENCE DE LA NON-STOECHIOMETRIE ET DE LA TEMPERATURE

1) RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Section efficace de diffusion inélastique
neutronique magnétique

b) Etude en fonction de la non-stoéchiométrie

c) Etude des excitations à différentes températures

2) INTERPRETATION DES EXCITATIONS MAGNETIQUES PAR LA
SUSCEPTIBILITE DYNAMIQUE GENERALISEE

a) Expression de l'hamiltonien total du système

b) Analyse de l'hamiltonien à ion simple
 α) champ cristallin cubique

β) couplage spin-orbite

γ) Champ cristallin dû à la distorsion
rhomboédrique et effets magnétoélastiques

δ) hamiltonien d'anisotropie magnétique

ϵ) hamiltonien de champ moléculaire

c) Calcul des états propres du triplet Γ_5 dans l'hamiltonien à ion propre

α) influence du champ moléculaire sur les niveaux

β) étude du "splitting" des niveaux en fonction de la température

γ) Influence de la distorsion rhomboédrique sur la levée de dégénérescence

d) Propriétés dynamiques dans la phase antiferromagnétique - Formalisme des susceptibilités généralisées

α) hamiltonien du système

β) équation du mouvement et susceptibilité généralisée

γ) Calcul du commutateur

- terme diagonal
- termes transverses
- terme longitudinal

δ) équation du mouvement appliqué à la susceptibilité interniveau G

ϵ) équation des susceptibilités dynamiques

e) Calcul des ondes de spin

f) Excitation aux autres opérateurs et calcul de la section efficace de diffusion inélastique de neutrons

g) Interprétation des résultats expérimentaux

α) analyse à la température de l'hélium liquide

β) analyse en fonction de la température

- β_1) étude à 50 - 75 - 100K
- β_2) étude à 150K

CONCLUSION SUR LES EXCITATIONS MAGNETIQUES

E. LA WUSTITE - COMPOSE NON-STOECHIOMETRIQUE

1) RAPPEL SOMMAIRE DES CONNAISSANCES

- a) **Formule chimique du composé**
- b) **Détermination des frontières du domaine de stabilité types de wustites**
- c) **Intensités de diffractions fondamentales type NaCl (ordre à courte distance)**
- d) **Diffraction et diffusions supplémentaires (ordre à longue distance)**
- e) **Hypothèse sur la structure cristalline**
- f) **Défauts et structure magnétique**

2) RESULTATS EXPERIMENTAUX DE DIFFUSIONS ELASTIQUES DUES A LA NON-STOECHIOMETRIE

- a) **Mesures de pics satellites de caractère nucléaire**
- b) **Mesures de pics satellites de caractère magnétique**

3) RESULTATS EXPERIMENTAUX DE DIFFUSION INELASTIQUE A BASSE TEMPERATURE

4) IDEES GENERALES SUR L'INTERPRETATION DES PHENOMENES OBSERVES

CONCLUSIONS GENERALES

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

ANNEXE I : RESOLUTION DU SPECTROMETRE A TROIS AXES

INTRODUCTION

- 1) POSITION DU PROBLEME
- 2) CALCUL DE LA FONCTION DE RESOLUTION
 - a) Paramètres intervenant dans la fonction
 - b) Hypothèses
 - c) Probabilité de passage d'un élément du spectromètre (cas du monochromateur)
 - d) Comptage au détecteur
 - e) Fonction de résolution
 - f) Normalisation
- 3) SIGNAL DETECTE
- 4) CALCUL DE L'INTENSITE ET UTILISATION DU CALCUL

ANNEXE II : PROPRIETES DE SYMETRIE DES MODES DE VIBRATIONS DE LA CUPRITE

- 1) DIRECTION Δ
- 2) POINT X
- 3) DIRECTION Σ
- 4) POINT M
- 5) DIRECTION Λ
- 6) POINT R

INTRODUCTION

Le développement rapide des techniques à semi-conducteurs a suscité depuis plusieurs décennies une recherche importante et foisonnante sur de nouveaux matériaux, leur caractérisation et leur compréhension fondamentale. Parmi ces matériaux les oxydes métalliques constituent une classe de composés les plus intéressants.

Les applications de ces composés sont très variées, notamment en électronique et en microélectronique dans la production de transistors et redresseurs, de capacités à couche mince, de thermistors et résistances ; d'autre part leurs propriétés thermoélectriques sont des plus intéressantes. Certains de ces composés interviennent de part leurs propriétés électroniques quantiques dans les lasers et les masers. On peut ajouter que les propriétés optiques, ferroélectriques, piezoélectriques, d'électroluminescence, de thermoémission et de conduction sont loin d'être totalement dominées et à plus forte raison rentabilisées.

Malgré toutes ces promesses, la connaissance fondamentale de ces composés est encore matière à développement. Deux raisons essentielles peuvent expliquer ce constat :

- la nature plus complexe de leur structure et la présence de liaisons ioniques :

Le mécanisme de transport de porteurs de charges est par conséquent plus compliqué et il est nécessaire de considérer en plus des interactions de type acoustique, des interactions de type optique. Ce caractère ionique implique des "gaps" énergétiques de valeur importante donc un caractère plutôt isolant lorsque le composé présente une composition chimique proche de la composition stoechiométrique.

- la difficulté de préparation d'échantillons de qualité contrôlée :

La tendance statistiquement "naturelle" de dévier de la composition stoechiométrique est particulièrement prononcée pour ces composés. Cela rend la préparation d'échantillons de composition donnée plus difficile et impose, pendant cette opération, des conditions d'environnement très strictes (température et pression partielle de gaz environnant). Les propriétés semi-conductrices de ces oxydes sont induites par la présence de défauts cristallins ou d'impuretés pouvant se comporter comme des donneurs ou des accepteurs. Une forte modulation des propriétés physiques est alors possible suivant le type et la quantité des défauts introduits.

Il faut d'autre part signaler que les oxydes constituent avec les métaux et les alliages de métaux un des groupes les plus intéressants de matériaux magnétiques. Ils se distinguent des métaux par le fait qu'ils existent dans une grande gamme de structures magnétiques (ferromagnétique, ferrimagnétique, antiferromagnétique) donc qu'ils montrent une grande variété de propriétés.

Le caractère isolant de la plupart des oxydes est en fait un champ d'investigation et d'applications intéressant en particulier dans le domaine des fréquences à micro-ondes où la pénétration de telles radiations se fait avec des atténuations négligeables.

La formation initiale de notre Laboratoire à Metz s'était fixée comme objectif d'apporter une contribution à la résolution des problèmes fondamentaux ainsi évoqués. En conséquence elle a entamé l'étude des propriétés des oxydes de métaux de transition 3d sous des aspects certes différents, mais néanmoins largement complémentaires.

- l'aspect électronique et de structure de bandes électroniques développés par J. HUGEL à l'aide des calculs ab initio sur NiO et applicables aux autres composés de même nature et structure.
- l'aspect vibratoire par étude expérimentale et théorique des courbes de dispersion des phonons dans les composés MO (M = Mn, Fe, Co et Ni) et plus particulièrement, le composé $Fe_{1-x}O$ *, ainsi que dans l'oxyde cuivreux Cu_2O appelé cuprite.
- l'aspect dynamique magnétique par étude expérimentale et théorique de courbes de dispersion des magnons dans $Fe_{1-x}O$

Ces deux derniers sujets ont été traités par nous-mêmes et font l'objet de l'essentiel de ce mémoire.

Mais avant de développer ces deux préoccupations, nous souhaiterions mentionner qu'avec l'arrivée de nouveaux membres dans notre Laboratoire et avec la possibilité de dominer de nouvelles techniques expérimentales, souvent en collaboration avec des chercheurs d'autres laboratoires français ou étrangers, nous avons participé à d'autres travaux. Nous ne donnerons ici que les références bibliographiques des publications essentielles auxquelles nous avons collaboré :

- Low frequency vibrational RAMAN and Infra-red spectrum on crystalline cytosine monohydrate,
par G.E. KUGEL, X. GERBAUX, C. CARABATOS, P. MARTEL
et B.M. POWELL
Vol. 35 A p. 1155 à 1169 (1979)
- Inelastic neutron scattering in tetragonal $KNbO_3$,
par M.D. FONTANA, G. DOLLING, G.E. KUGEL et C. CARABATOS,
Phys. Rev. B 20, 9, 3850 - 3858 (1979)
- Long Wavelength Phonons in the different phases of $KNbO_3$,
par M.D. FONTANA, G.E. KUGEL, G. METRAT et C. CARABATOS,
Phys. Stat. Sol. (b) 103, 211 - 219 (1981)

* Cet aspect a été développé avec l'équipe du Professeur SIESKIND du Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide de STRASBOURG.

- Ferroelectric mode and phase transition in KNbO_3 ,
par M.D. FONTANA, G.E. KUGEL and C. CARABATOS
dans "Recent developments in Condensed Matter Physics"
Ed. J.T. DEVRESSE, Plenum Press. Corp. Vol. 4 (1981)
- Lattice dynamics of the cubic-tetragonal phase transition in
 KNbO_3 ,
par M.D. FONTANA, G.E. KUGEL et C. CARABATOS
dans Proceedings of International Conference on Phonon
Physics, BLOOMINGTON (USA) Journal de Physique C6, 749
(1981)

Le travail que nous allons exposer dans le présent mémoire concerne les propriétés dynamiques de deux oxydes de métaux de transition 3d qui sont :

- la cuprite (Cu_2O)
- la wustite ou monoxyde de fer (Fe_{1-x}O)

Pour les deux composés nous nous sommes intéressés à la dynamique cristalline sous son aspect expérimental, par la détermination des énergies des phonons, et théorique, par mise au point de modèles adéquats interprétant les courbes de dispersion mesurées.

Ces études de dynamique cristalline fournissent, en plus du comportement dynamique intrinsèque reflété par les courbes de dispersion des phonons, des renseignements nombreux et précis sur différentes propriétés physiques telles que :

- la nature des liaisons de cohésion du cristal
- le degré de polarisabilité des ions constitutifs
- les déformations électroniques de certains ions
- les propriétés élastiques et diélectriques du cristal
- les densités d'état de phonons et la contribution vibratoire à la chaleur spécifique

Dans un second temps, nous avons entrepris une étude expérimentale et théorique des excitations magnétiques élémentaires dans la wustite (Fe_{1-x}O) dans sa phase antiferromagnétique. Après la détermination du phénomène fondamental, le comportement en température et pour des cristaux de différentes stoechiométries a été analysé. L'interprétation de ces excitations donne des informations à caractère plus microscopique et plus étroitement reliées à la structure électronique du composé telles que les intégrales d'échange, les contributions anisotropes, le couplage spin-orbite. Ceci permet alors une vue plus globale sur les propriétés physiques macroscopiques à caractère magnétique.

Dans le premier chapitre nous donnons l'essentiel du support théorique nécessaire à la bonne cohésion de ce mémoire. On y trouve d'une part, sous forme concise, les principes théoriques de la diffusion neutronique dont la composante inélastique est à la base du spectromètre à trois axes, utilisé dans nos mesures. D'autre part, nous fournirons dans ce chapitre les bases des modèles théoriques de dynamique cristalline et magnétique, ainsi que quelques éléments de théorie de groupe.

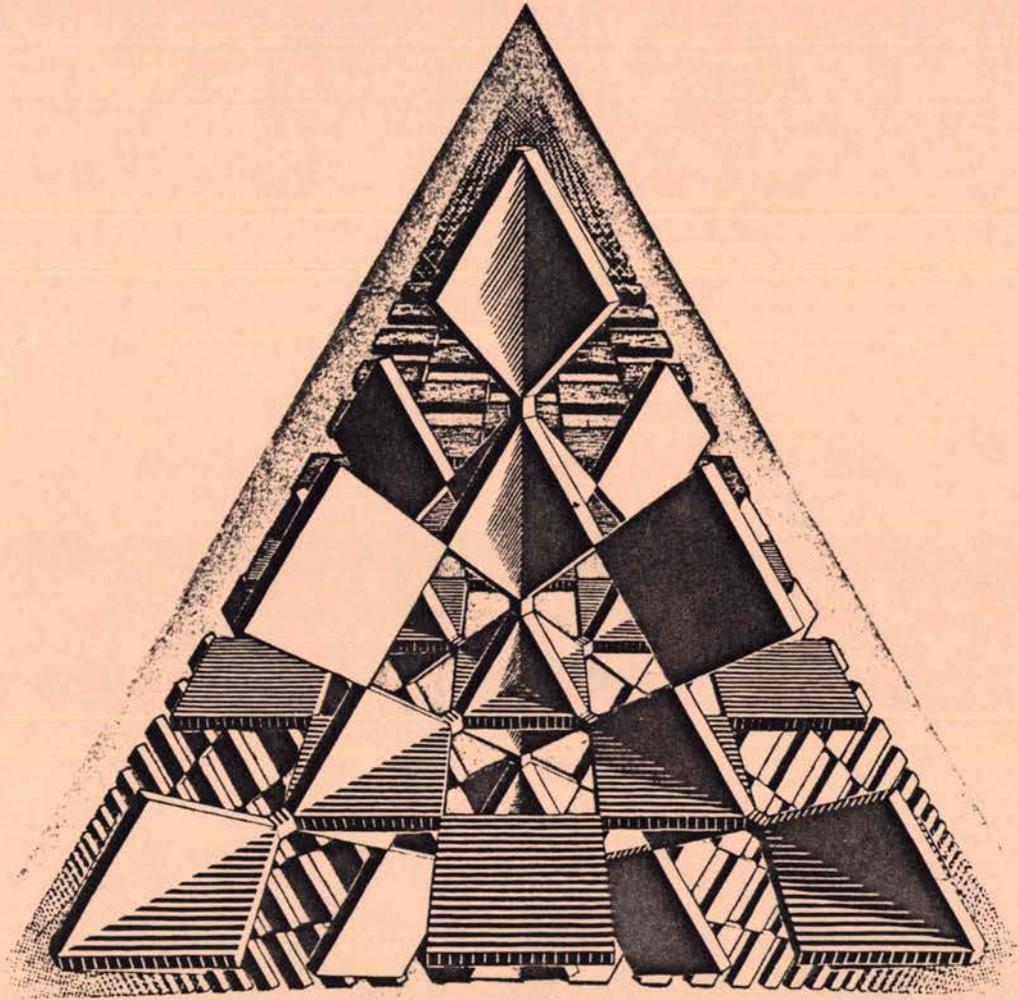
Dans le second chapitre nous présentons les différentes techniques expérimentales mises en oeuvre avec notamment la description des appareils de mesures.

Le chapitre III est consacré à la cuprite Cu_2O . Nous y donnons, après un rappel des principales propriétés du composé, nos résultats expérimentaux et théoriques sur la dynamique cristalline.

Le chapitre IV traite des différentes études réalisées sur la wustite avec notamment l'étude des pics satellites de surstructures, les mesures de diffusion inélastique neutronique par les phonons d'une part, et par les magnons d'autre part. Dans chacun des cas, différents modèles sont proposés, débouchant sur une analyse détaillée des phénomènes.

En annexe nous reportons différents tableaux numériques nécessaires à nos calculs, ainsi que certains aspects plus spécifiques utiles dans l'exploitation de nos résultats.

CHAPITRE I



" Soit un système d'axes "

INTERSECTION DE TROIS PLANS
M.C.ESCHER 1954

CHAPITRE I

FOND THEORIQUE ET TECHNIQUES THEORIQUES

Le présent chapitre est consacré aux théories physiques qui sont à la base de nos mesures (telles que la théorie de diffusion neutronique) ou qui ont été utilisées pour interpréter les résultats expérimentaux de phonons et de magnons. Une explication détaillée de ces théories nécessiterait une place importante. Nous n'en donnerons donc que les principaux résultats utiles à la compréhension de ce mémoire et à sa cohérence interne.

Les deux premières sections sont consacrées aux principes de base des modèles dynamiques de réseau d'une part, de spin d'autre part. Dans le second cas, nous aborderons le problème à différents niveaux afin de respecter une certaine chronologie de nos résultats expérimentaux et des calculs qui s'y rapportent.

Les deux sections suivantes concernent des aspects théoriques à la base des techniques de mesure (pour la diffusion neutronique) ou des techniques de calcul (pour les éléments de théorie de groupe).

SECTION A

DYNAMIQUE CRISTALLINE

|1-6|

1) INTRODUCTION

Les premières études de dynamique cristalline remontent vers 1912, année où sont parus deux articles fondamentaux, l'un de BORN-VON KARMAN [7] "On vibrations in Space Lattices", l'autre de DEBYE [8] "On the Theory of Specific Heat". DEBYE traite les vibrations cristallines comme des ondes élastiques dans un milieu isotrope et continu. Le point de vue de BORN-VON KARMAN considère à l'inverse le cristal comme un ensemble discret d'atomes oscillant autour de leurs positions d'équilibre. Les mouvements atomiques sont alors décrits comme une superposition d'ondes planes spécifiées par un vecteur d'onde \vec{q} , par une fréquence ω et un indice de polarisation p . La relation de dispersion de phonons est alors décrite par la fonction :

$$\omega = f(\vec{q}, p) \quad (\text{IA1})$$

Cette relation est évidemment reliée aux forces existant entre les atomes du cristal. La connaissance de cette fonction de dispersion permet alors de comprendre les forces de cohésion du cristal mais même également à d'autres propriétés physiques telles que la densité d'état de phonons, la chaleur spécifique de réseau, les propriétés élastiques et diélectriques.

Dans cette section, nous proposons de donner les fondements théoriques à la base des calculs de phonons de Cu_2O et Fe_{1-x}O présentés dans les chapitres III et IV.

2) EQUATIONS GENERALES DU MOUVEMENT ET SOLUTIONS

On considère un cristal parfait spécifié par les vecteurs du réseau ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) constitué de n atomes par cellules de vecteurs $\vec{r}(l, k)$ où l et k sont les indices correspondant respectivement à la cellule et à l'atome dans la cellule.

Le vecteur $\vec{r}(l, k)$ peut s'exprimer sous la forme :

$$\begin{aligned} \vec{r}(l, k) &= \vec{r}_l + \vec{r}_k + \vec{\mu}(l, k) \\ &= \vec{R}(l, k) + \vec{\mu}(l, k) \end{aligned} \quad (\text{IA2})$$

$$\vec{R}(l, k) = \vec{r}_l + \vec{r}_k \quad (\text{IA3})$$

avec \vec{r}_l étant le vecteur de la cellule l ,

\vec{r}_K le vecteur donnant la position d'équilibre de l'atome K dans la cellule l .

$\vec{u}(l)_K$ étant le vecteur déplacement de l'atome (K) autour de sa position d'équilibre.
(composante ($u_\alpha(l)_K$))

L'énergie potentielle Φ du cristal peut-être développée en série de TAYLOR en $\vec{u}(l)_K$

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 \quad (\text{IA4})$$

où Φ_0 est l'énergie du réseau statique

$$\Phi_1 = \sum_{l,K,\alpha} \phi_\alpha(l)_K u_\alpha(l)_K \quad (\text{IA5})$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{lK\alpha} \sum_{l'K'\beta} \phi_{\alpha\beta}(lK)_K u_\alpha(l)_K u_\beta(l')_{K'} \quad (\text{IA6})$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{6} \sum_{lK\alpha} \sum_{l'K'\beta} \sum_{l''K''\gamma} \phi_{\alpha\beta\gamma}(lK)_K u_\alpha(l)_K u_\beta(l')_{K'} u_\gamma(l'')_{K''} \quad (\text{IA7})$$

Les quantités $\phi_\alpha(l)_K$, $\phi_{\alpha\beta}(lK)_K$ sont les dérivées successives du potentiel Φ par rapport aux déplacements $u_\alpha(l)_K$ autour de la position d'équilibre comme par exemple :

$$\phi_{\alpha\beta}(lK)_K = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(l)_K \partial u_\beta(l')_{K'}} \right|_0 \quad (\text{IA8})$$

En raison de la dérivation autour de la position d'équilibre le terme Φ_1 est nul. Si on fait l'approximation harmonique, on ne considère que le terme d'ordre 2, les termes d'ordre supérieur étant éventuellement traités comme des faibles perturbations.

Le terme $\phi_{\alpha\beta}(lK)_K$ est alors équivalent à une constante de force dans la direction α sur l'atome K de la cellule l lorsque l'atome ($l'K'$) est déplacé le long de la direction β . Les constantes possèdent les propriétés :

$$\phi_{\alpha\beta}(lK)_K = \phi_{\beta\alpha}(l'K')_{K'} \quad (\text{IA9})$$

$$\phi_{\alpha\beta}(lK)_K = - \sum_{l'K'} \phi_{\alpha\beta}(lK)_K \quad (\text{IA10})$$

L'apostrophe signifiant que le terme $\kappa = \kappa'$, $\ell = \ell'$ est omis.

L'hamiltonien du système peut s'écrire

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\ell \ell'} \sum_{\kappa \kappa'} \sum_{\alpha \beta} m(\ell) \dot{u}_\alpha(\ell) + \phi_{\alpha\beta}(\ell \ell' / \kappa \kappa') u_\alpha(\ell) u_\beta(\ell') \quad (\text{IA11})$$

où $m(\ell)$ sont les masses des atomes (ℓ)

L'équation du mouvement d'un atome est donc :

$$m(\ell) \frac{\partial^2 u_\alpha(\ell)}{\partial t^2} = - \sum_{\ell' \kappa' \beta} \phi_{\alpha\beta}(\ell \ell' / \kappa \kappa') u_\beta(\ell') \quad (\text{IA12})$$

La solution de cette équation peut s'exprimer sous forme d'une onde progressive

$$u_\alpha(\ell) = \frac{1}{(Nm(\ell))^{1/2}} \sum_{\vec{q}} B(\vec{q}) e_\alpha^\kappa(\vec{q}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}(\ell) - \omega(\vec{q})t)} \quad (\text{IA13})$$

où N est le nombre de cellules unitaires et $B(\vec{q})$ une amplitude complexe dépendant des conditions initiales ; $e^\kappa(\vec{q})$ est un vecteur rendant compte de la polarisation du mode de vibration.

L'introduction des solutions (I A 13) dans l'équation du mouvement conduit à un ensemble de $3n$ équations du type

$$\omega^2(\vec{q}) e_\alpha^\kappa(\vec{q}) = \sum_{\kappa' \beta} D_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\vec{q}) e_\beta^{\kappa'}(\vec{q}) \quad (\text{IA14})$$

où l'expression $D_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\vec{q})$ est une matrice dont les éléments sont de la forme :

$$D_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} \sum_{\ell'} \phi_{\alpha\beta}(\ell \ell' / \kappa \kappa') e^{i\vec{q} \cdot \{\vec{R}(\ell) - \vec{R}(\ell')\}} \quad (\text{IA15})$$

En notation matricielle l'équation (I A 14) devient :

$$\omega^2(\vec{q}) \underline{e}(\vec{q}) = \underline{D}(\vec{q}) \underline{e}(\vec{q}) \quad (\text{IA16})$$

avec $\underline{e}(\vec{q})$ étant une matrice colonne

$$\underline{e}(\vec{q}) = \begin{pmatrix} e_\alpha^1(\vec{q}) \\ e_\beta^1(\vec{q}) \\ \vdots \\ e_\gamma^n(\vec{q}) \end{pmatrix} \quad (\text{IA17})$$

et $\underline{D}(\vec{q})$ étant une matrice ($3n \times 3n$) hermétique.

$$\underline{D}(\vec{q}) = \begin{pmatrix} D_{\alpha\alpha}^{11} & D_{\alpha\beta}^{11} & D_{\alpha\gamma}^{11} & D_{\alpha\alpha}^{12} & \dots & D_{\alpha\gamma}^{1n} \\ D_{\beta\alpha}^{11} & & & & & \vdots \\ \vdots & & & & & \vdots \\ D_{\gamma\alpha}^{1n} & - & - & - & \dots & D_{\gamma\gamma}^{nn} \end{pmatrix} \quad (\text{IA18})$$

L'équation (I A 16) présente des solutions non triviales si le déterminant Δ est nul.

$$\Delta = | D(\vec{q}) - \omega^2 \delta(\alpha\beta) \delta(\kappa\kappa') | = 0 \quad (\text{IA19})$$

On écrit souvent ce déterminant en faisant intervenir les masses des atomes telles que

$$\underline{M}(\vec{q}) = \sqrt{m_{\kappa} m_{\kappa'}} \underline{D}(\vec{q}) \quad (\text{IA20})$$

$$\Delta = | \underline{M}(\vec{q}) - \underline{M} \omega^2 \underline{I} | = 0 \quad (\text{IA21})$$

où \underline{M} est la matrice des masses des atomes
 \underline{I} une matrice unitaire

Le calcul des fréquences des modes propres revient donc à résoudre le problème aux valeurs propres de la matrice $\underline{D}(\vec{q})$ ou de $\underline{M}(\vec{q})$.

La solution correspond à $3n$ couples $(\omega_j(\vec{q}), e_j^{\kappa}(\vec{q}))$ où $\omega_j(\vec{q})$ sont les fréquences des modes j et $e_j^{\kappa}(\vec{q})$ sont les vecteurs propres qui sont orthogonaux et normés :

$$\sum_{\alpha\kappa} e_{\alpha j}^{*\kappa}(\vec{q}) e_{\alpha j'}^{\kappa}(\vec{q}) = \delta(jj') \quad (\text{IA22})$$

$$\sum_j e_{\alpha j}^{\kappa}(\vec{q}) e_{\beta j}^{*\kappa'}(\vec{q}) = \delta(\alpha\beta) \delta(\kappa\kappa')$$

Le problème essentiel dans ce type de modèle phénoménologique de vibrations cristallines consiste à évaluer les constantes de forces $\phi_{\alpha\beta}(\frac{\kappa\kappa'}{R})$. Un grand nombre de modèle de forces basé sur ce fond théorique ont été mis au point durant les dernières années [9 - 13]. La référence [13] présente une revue générale de ces différents modèles appliqués à des composés semi-conducteurs.

Dans la suite nous allons expliciter brièvement trois types de ces modèles que nous appliquerons à nos calculs au chapitre III et IV notamment :

- le modèle à ions rigides
- les modèles à ions polarisables de la coquille
- le modèle à ions déformables

3) MODELES ET CONSTANTES DE FORCES

a) Modèles à ions rigides

Le modèle à ions rigides est un des premiers modèles appliqués aux composés ioniques. Les bases ont été données par BORN et KELLERMAN [14]. Le potentiel est décomposé en une partie longue portée de type électrostatique aussi nommée coulombienne, et une partie répulsive à courte portée due aux recouvrements des nuages électroniques. Le potentiel d'interaction est donc du type :

$$U(r) = \frac{1}{2} \sum_{\ell, \kappa\kappa'} \frac{Z_{\kappa} Z_{\kappa'} e^2}{|\vec{R}(\frac{\kappa}{\ell}) - \vec{R}(\frac{\kappa'}{\ell})|} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa\kappa'} A_{\kappa\kappa'} e^{-\left(\frac{r}{\rho_{\kappa\kappa'}}\right)} \quad (\text{IA23})$$

dans lequel le potentiel courte portée est écrit sous forme d'un potentiel de BORN-MAYER ($r_{KK'}$ est la distance entre K et K').

Les constantes de forces s'écrivent alors sous la forme d'une somme d'un terme coulombien (LP) et d'un terme courte portée (CP)

$$\Phi = \Phi_{LP} + \Phi_{CP} \quad (\text{IA24})$$

Après transformation de Fourier on obtient la matrice dynamique \underline{M} à ions rigides.

$$M_{\alpha\beta}^{KK'}(\vec{q}) = R_{\alpha\beta}^{KK'}(\vec{q}) + Z_K Z_{K'} C_{\alpha\beta}^{KK'}(\vec{q}) \quad (\text{IA25})$$

$$\text{où } R_{\alpha\beta}^{KK'}(\vec{q}) = \sum_{\ell'} \phi_{\alpha\beta}^{CP}(\ell\ell')_{KK'} e^{i\vec{q} \cdot \{\vec{R}(\ell') - \vec{R}(\ell)\}} \quad (\text{IA26})$$

$$C_{\alpha\beta}^{KK'}(\vec{q}) = \sum_{\ell'} \phi_{\alpha\beta}^{LP}(\ell\ell')_{KK'} e^{i\vec{q} \cdot \{\vec{R}(\ell') - \vec{R}(\ell)\}} \quad (\text{IA27})$$

Z_K et $Z_{K'}$ sont les charges électriques des ions K et K'.

La composante courte portée R se calcule en mettant les constantes de forces $\phi_{\alpha\beta}(\ell\ell')_{KK'}$ sous forme de tenseurs paramétrisés et simplifiés à l'aide des propriétés de symétrie du cristal. La composante coulombienne est d'un traitement plus complexe et se détermine par une technique originale développée par EWALD [14] et mise en application par KELLERMAN [15].

Ce modèle suppose les ions rigides, ce qui veut dire que les nuages électroniques se déplacent rigidement avec les noyaux ; cette hypothèse interdit toute notion de polarisation électronique, donc néglige complètement les propriétés diélectriques du cristal. Cette lacune est rectifiée par le modèle de la coquille .

b) Modèle de la coquille (SHELL MODEL)

Les propriétés diélectriques ainsi que les modes optiques longitudinaux et transversaux sont mal décrites par le modèle précédent. Il est donc nécessaire de considérer explicitement les déplacements des nuages électroniques par rapport aux noyaux induits par les vibrations ainsi que les interactions entre les dipôles qui en résultent. Plusieurs méthodes du traitement ont été mises au point et référence doit être faite à WOODS et al [4], COWLEY [16], HARDY [17], KARO et HARDY [18], VERMA et SING [19]. Le modèle proposé par DICK et OVERHAUSER [20] et COCHRAN [6] sépare la distribution électronique d'un ion en deux parties :

- un coeur composé du noyau et des électrons internes
- une coquille composée des électrons de valence ayant des degrés de liberté par rapport au coeur.

Le degré de liberté supplémentaire autorise donc des dipôles électriques induits pouvant interagir entre eux d'une part et avec les déplacements ioniques d'autre part. La figure I A 1 montre les différents types d'interactions D, S et F que fait apparaître ce modèle.

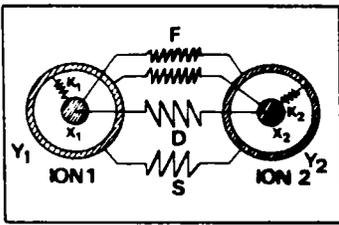


Figure I A 1 :
Modèle de la coquille

En posant conformément à la référence [4]
 $T = S + F$

$$R = S + D + 2F$$

on obtient les interactions

$$\phi_R, \phi_T, \phi_S$$

qui interviennent dans les modèles de la coquille.

Dans les équations du mouvement du système on introduit en plus des déplacements ioniques $u_\alpha(\vec{k})$, une coordonnée de polarisation électronique $w_\alpha(\vec{k})$:

$$m_k \ddot{u}(\vec{k}) = - \frac{\partial \phi_2}{\partial u(\vec{k})} \quad (\text{IA28})$$

$$m_k \ddot{w}(\vec{k}) = - \frac{\partial \phi_2}{\partial w(\vec{k})} \quad (\text{IA29})$$

La nullité de cette seconde équation est une conséquence de l'approximation adiabatique.

Par introduction de solution en ondes planes du type I A 13 et par transformation de Fourier, ces équations se mettent sous la forme matricielle suivante :

$$\omega^2 \underline{\underline{M}} \underline{\underline{u}} = (\underline{\underline{R}} + \underline{\underline{Z}} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{Z}}) \underline{\underline{u}} + (\underline{\underline{T}} + \underline{\underline{Z}} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{Y}}) \underline{\underline{w}} \quad (\text{IA30})$$

$$0 = (\underline{\underline{T}} + \underline{\underline{Z}} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{Y}})^+ \underline{\underline{u}} + (\underline{\underline{Y}} + \underline{\underline{Y}} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{Y}}) \underline{\underline{w}} \quad (\text{IA31})$$

$$\text{avec } \mathcal{S}_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\vec{q}) = S_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\vec{q}) + \delta(\alpha\beta)\delta(\kappa\kappa')k_{\kappa} \quad (\text{IA32})$$

et \tilde{R} , \tilde{I} , \tilde{S} , sont les transformées de Fourier des constantes de forces ϕ_R, ϕ_T, ϕ_S .

En éliminant ω dans (I A 30) et (I A 31) on obtient l'équation matricielle du modèle de la coquille :

$$\omega^2 \tilde{M} \underline{u} = \tilde{D} \underline{u} \quad (\text{IA33})$$

$$\text{où } \tilde{D} = (\tilde{R} + \tilde{Z}\tilde{C}\tilde{Z}) - (\tilde{T} + \tilde{Z}\tilde{C}\tilde{Y})(\tilde{S} + \tilde{Y}\tilde{C}\tilde{Y})^{-1}(\tilde{T} + \tilde{Z}\tilde{C}\tilde{Y})^+ \quad (\text{IA34})$$

Si on fait l'hypothèse que les interactions passent par les coquilles [4] c'est à dire que :

$$\phi_R = \phi_T = \phi_S \quad (\text{IA35})$$

le modèle de la coquille fait intervenir, en plus des paramètres de courte portée, les paramètres suivants :

γ_K : charges des coquilles des ions considérés comme polarisables

k_K : constantes de forces entre coeur et coquille de l'ion K .

Ces grandeurs peuvent être reliées conformément aux équations de COCHRAN [6] et WOODS [4] et à des quantités à caractère plus physique α_K et d_K qui sont les polarisabilités électroniques et mécaniques des atomes K .

$$\alpha_K = \frac{\gamma_K^2}{k_K + (T_{KK})_0} \quad (\text{IA36})$$

$$d_K = \frac{-\gamma_K (T_{KK})_0}{k_K + (T_{KK})_0} \quad (\text{IA37})$$

où $(T_{KK})_0$ est la trace de la matrice $T(\vec{q})$ pour $\vec{q} = 0$.

Ces expressions sont valables dans le cas où on néglige les termes d'interférences [4].

Le modèle de la coquille décrivant les distributions de charges par des dipôles ponctuels localisés sur les sites atomiques donne dans beaucoup de cas des résultats satisfaisants. Néanmoins, il n'est pas surprenant de constater que pour certains composés cette approximation se révèle insuffisante. Ces incertitudes ont pu être résolues par des modèles plus performants rendant alors plus explicitement compte des déformations des nuages électroniques.

c) Modèle de coquille déformable.

Dans le modèle précédent les coquilles sont considérées comme des entités rigides ayant un degré de liberté par rapport au coeur du même ion. Les modèles de coquilles déformables par contre permettent aux nuages électroniques de se déformer en respectant la symétrie locale des phonons impliqués.

Le premier calcul dans ce sens a été exécuté par SCHROEDER [21] et NUSSLEIN et SCHROEDER [22] de l'école du Pr. H. BILZ dans le "breathing shell model". Les auteurs tiennent alors compte d'un gonflement (et contraction) isotrope de l'ion. La matrice dynamique générale du système s'écrit alors sous la forme :

$$\underline{D} = \underline{D}_{RI} + \underline{D}_{SH} + \underline{D}_{BR} \quad (\text{IA38})$$

où \underline{D}_{RI} , \underline{D}_{SH} et \underline{D}_{BR} sont respectivement les contributions à ions rigides, de la coquille et de respirations (BR). La contribution supplémentaire peut se mettre sous la forme :

$$\underline{D}_{BR} = - \underline{Q} \underline{H}^{-1} \underline{Q}^+ \quad (\text{IA39})$$

où les quantités \underline{Q} et \underline{H} sont des matrices désignant les couplages entre les déformations de la coquille et les déplacements des coquilles et du coeur.

D'une manière tout à fait générale, on peut caractériser chaque ion déformable dans un cristal à structure donnée par un ensemble de constantes de couplage électron-ion reflétant les symétries des déformations possibles. La matrice de couplage courte portée \underline{D}_{CP} se met donc sous la forme globale

$$\underline{D}_{CP} = \underline{D}_{RI} + \underline{D}_{DEF} \quad (\text{IA40})$$

$$\text{où } \underline{D}_{DEF} = - \sum_i \underline{T}_{\Gamma_i} (S_{\Gamma_i} + K_{\Gamma_i})^{-1} \underline{T}_{\Gamma_i}^+ \quad (\text{IA41})$$

où les Γ_i représentent les différentes représentations des symétries permises et les \underline{T}_{Γ_i} et S_{Γ_i} sont les couplages courte portée entre : électrons et ions d'une part, électrons-électrons d'autre part.

Dans le cadre d'une telle approche, on peut donc envisager des déformations de différentes symétries Γ_i appliquées à un ion K , déformations induites par des phonons possédant cette symétrie. Comme cela est montré par WEBER [23] et KLEPPMANN [24], ces déformations trouvent leurs bases dans la structure électronique de bande du composé et peuvent être reliées à des résultats de calcul de bande (KLEPPMANN)

Lors de l'analyse des courbes de dispersion des phonons de Cu_2O (Chapitre III), nous montrerons la méthode de construction des éléments de matrice \tilde{D}_{DEF} pour différents Γ_i et nous mettons en évidence l'influence de certaines de ces déformations sur les courbes de dispersion de phonons.

4) POINT DE VUE QUANTIQUE

L'hamiltonien du mouvement d'un noyau dans l'approximation harmonique est, conformément aux paragraphes précédents :

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha \ell \mathbf{k}} \frac{1}{2m_{\kappa}} p_{\alpha}^2(\ell) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha \ell \mathbf{k} \\ \beta \ell' \mathbf{k}'}} \mu_{\alpha}(\ell) \phi_{\alpha\beta}(\ell \ell' \mathbf{k} \mathbf{k}') \mu_{\beta}(\ell') \quad (\text{IA42})$$

où $p_{\alpha}(\ell)$ est le moment conjugué du déplacement $\mu_{\alpha}(\ell)$

On montre que l'hamiltonien quantique correspondant à cette équation peut se réduire à une somme de $3N$ oscillateurs harmoniques indépendants

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{j, \vec{q}} \hbar \omega_j(\vec{q}) \left\{ \hat{a}_j^{\dagger}(\vec{q}) \hat{a}_j(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right\} \quad (\text{IA43})$$

où $\hat{a}_j^{\dagger}(\vec{q})$ et $\hat{a}_j(\vec{q})$ sont des opérateurs de création et d'annihilation de phonons définis par les nombres quantiques j et \vec{q} qui sont respectivement des indices de mode et de vecteur d'onde.

L'équation du mouvement s'écrit alors

$$i\hbar \frac{\partial \hat{a}_j(\vec{q}, t)}{\partial t} = [\hat{a}_j(\vec{q}, t), \mathcal{H}] = \hbar \omega_j(\vec{q}) \hat{a}_j(\vec{q}, t) \quad (\text{IA44})$$

$$\text{avec} \quad \hat{a}_j(\vec{q}, t) = \hat{a}_j(\vec{q}) e^{-i\omega_j(\vec{q}) \cdot t} \quad (\text{IA45})$$

$$\text{et} \quad \hat{a}_j^{\dagger}(\vec{q}, t) = \hat{a}_j^{\dagger}(\vec{q}) e^{i\omega_j(\vec{q}) \cdot t} \quad (\text{IA46})$$

Les déplacements $\mu_{\alpha}(\ell)$ et moments conjugués $p_{\alpha}(\ell)$ se mettent alors sous la forme :

$$\mu_{\alpha}(\ell) = \sum_{j, \vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_{\kappa}\omega_j(\vec{q})}} \sigma_{\alpha\mathbf{k}}^j(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}(\ell)} \{ \hat{a}_j(\vec{q}) + \hat{a}_j^{\dagger}(-\vec{q}) \} \quad (\text{IA47})$$

$$p_{\alpha}(\ell) = \sum_{j, \vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar \omega_j(\vec{q}) m_{\kappa}}{2N}} \sigma_{\alpha\mathbf{k}}^j(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}(\ell)} \{ \hat{a}_j(\vec{q}) - \hat{a}_j^{\dagger}(-\vec{q}) \} \quad (\text{IA48})$$

Si on écrit les déplacements $u_{\alpha}(\vec{k})$ sous la forme combinée $u_{\alpha}(\ell)$ l'équation déterminant les déplacements et les fréquences propres correspondant à l'équation (I A 12) du traitement classique devient :

$$m_{\alpha} \omega^2 u_{\alpha}(\ell) = \sum_{\beta \ell'} \phi_{\alpha\beta}(\ell\ell') u_{\beta}(\ell') \quad (\text{IA49})$$

Dans ce cas le déplacement peut être considéré comme un opérateur de la forme :

$$\hat{u}_{\alpha}(\ell, t) = \sum_{j, \vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_{\alpha}\omega_j(\vec{q})}} \left[\sigma_{\alpha}^j(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}(\ell) - i\omega_j(\vec{q})t} \hat{a}_j(\vec{q}) + \sigma_{\alpha}^{*j}(\vec{q}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}(\ell) + i\omega_j(\vec{q})t} \hat{a}_j^{\dagger}(\vec{q}) \right] \quad (\text{IA50})$$

Cette expression est utile dans la détermination des sections efficaces de diffusion cohérente de neutrons par les phonons et permet un calcul plus aisé de cette quantité comme nous le verrons dans la section C de ce chapitre I.

SECTION B

DYNAMIQUE DES EXCITATIONS MAGNETIQUES

1) INTRODUCTION

Dans cette section nous nous proposons de mettre en place les aspects théoriques permettant de calculer les excitations élémentaires des systèmes de spins. Les excitations élémentaires, tout comme les excitations du réseau cristallin, peuvent être traitées comme des quasi-particules d'énergie $\hbar\omega$ et de moment $\hbar\vec{q}$ et sont appelées ondes de spins, ou magnons ou encore excitations magnétiques.

La condition nécessaire pour l'apparition de magnons est l'existence d'un couplage des spins. Les énergies des magnons s'étalent, comme pour les phonons, dans le domaine thermique (0 à quelques centaines de cm^{-1}) et dépendent très fortement de la nature précise des interactions et de la distribution des spins dans le composé, donc de l'ordre magnétique.

Dans cette section, nous abordons le problème d'une manière progressive en explicitant trois théories complémentaires appliquées aux isolants intitulées respectivement :

- Théorie usuelle des ondes de spins [25-30]
- Théorie "pseudo-bosonique" des excitations de spins [31, 32, 33]
- Théorie de la susceptibilité dynamique généralisée [34, 35]

Dans le chapitre IV, nous appliquons la première et la troisième de ces théories au cas des magnons dans le monoxyde de fer Fe_{1-x}O .

2) THEORIE USUELLE DES ONDES DE SPINS

a) Généralités

Dans les systèmes isolants et semi-conducteurs, les électrons étant localisés sur les sites atomiques, on peut considérer les spins atomiques comme des quantités ordonnées fournissant ainsi un système de type ferro, antiferro ou ferrimagnétique suivant l'ordre d'arrangement des spins.

Les interactions magnétiques proviennent des recouvrements orbitaux provoquant des échanges directs ou indirects exprimés sous la forme d'intégrales d'échange $J(l, l')$ couplant les spins sur les sites l et l' . Dans une première approximation ces intégrales sont considérées comme des scalaires ne dépendant que des distances $\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}$ et l'hamiltonien principal régissant tout le système est l'hamiltonien d'HEISENBERG.

$$\mathcal{H} = \sum_{l, l'} J(l, l') \vec{S}_l \cdot \vec{S}_{l'} \quad (\text{IB1})$$

On peut ajouter à cet hamiltonien des contributions tenant compte de l'anisotropie magnétique et des effets dus à la présence des moments orbitaux. L'étude des ondes de spins consiste à étudier les états propres d'un tel hamiltonien. Dans le cas d'un composé ferromagnétique à température nulle, l'état parfaitement ordonné $|0\rangle$ est l'état fondamental avec la composante de spin total le long de la direction d'aimantation Oz tel que

$$S_z |0\rangle = NS |0\rangle \quad (\text{IB2})$$

Les états propres pour lesquels S_z est égal à $NS-1$ sont considérés comme des ondes de spins et peuvent s'écrire

$$|q\rangle = S^-(\vec{q}) |0\rangle \quad (\text{IB3})$$

$$\text{où } S^-(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{2SN}} \sum_{\ell} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_{\ell}} S_{\ell}^-$$

Dans le cas d'un composé antiferromagnétique, on peut montrer [30] que l'état ordonné fondamental n'est pas un état propre de \mathcal{H} . On construit alors la théorie des ondes de spin à partir d'un état fondamental approximé ayant l'énergie classique la plus faible qui correspond à l'état de NEEL dans lequel les spins d'un sous-réseau sont opposés à ceux de l'autre sous-réseau. Si on se fixe comme objectif d'étudier les excitations magnétiques et non l'état fondamental, une telle approximation est raisonnable. Cette affirmation se montre justifiée au niveau expérimental pour la plupart des composés.

b) Transformations de HOLSTEIN-PRIMAKOFF [36]

L'étude d'excitations collectives se fait de façon courante à l'aide des techniques de seconde quantification. Il s'agit de mettre l'hamiltonien de spin sous la forme

$$\mathcal{H} = E_0 + \sum_{\vec{q}} \hbar\omega(\vec{q}) \hat{a}_{\vec{q}}^+ \hat{a}_{\vec{q}} + \mathcal{H}_{\text{inter}} \quad (\text{IB4})$$

où E_0 est l'énergie de l'état fondamental et $\mathcal{H}_{\text{inter}}$ est un terme d'interaction entre les excitations.

La somme sur le vecteur d'onde \vec{q} représente un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants. Dans le cadre de l'approximation dite linéaire, les termes d'interaction sont négligés ce qui correspond à l'approximation harmonique du cas des phonons.

Les magnons obéissent aux propriétés des bosons ce qui entraîne pour les opérateurs de création et d'annihilation \hat{a}^+ et \hat{a} des règles de commutation du type

$$[\hat{a}_{\ell}, \hat{a}_{\ell'}^+] = \delta(\ell\ell') \quad (\text{IB5})$$

$$[\hat{a}_{\ell}, \hat{a}_{\ell'}] = [\hat{a}_{\ell}^+, \hat{a}_{\ell'}^+] = 0 \quad (\text{IB6})$$

L'opérateur de nombre de déviation de spin sur le site l est

$\hat{n}_l = S - S_{zl}$ et les états propres sont alors les états propres de $|S_{zl}\rangle$

Soit \hat{a}_l^+ un opérateur de boson créant une déviation de spin (réduisant S_{zl} de 1)

\hat{a}_l un opérateur annihilant une déviation.

Les relations de HOLSTEIN-PRIMAKOFF [36] établissent une relation entre les opérateurs \hat{a}_l^+ , \hat{a}_l et les opérateurs de spin $\hat{S}_{\alpha l}$ ($\alpha = +, -, z$) telles que

$$\hat{S}_{+l} = \sqrt{2S} \left(1 - \frac{\hat{a}_l^+ \hat{a}_l}{2S}\right)^{1/2} \hat{a}_l \quad (\text{IB7})$$

$$\hat{S}_{-l} = \sqrt{2S} \hat{a}_l^+ \left(1 - \frac{\hat{a}_l^+ \hat{a}_l}{2S}\right)^{1/2} \quad (\text{IB8})$$

$$\hat{S}_{zl} = S - \hat{a}_l^+ \hat{a}_l \quad (\text{IB9})$$

Dans l'approximation linéaire, on ne considère que les premiers termes du développement, c'est à dire :

$$\hat{S}_{+l} = \sqrt{2S} \hat{a}_l \quad (\text{IB10})$$

$$\hat{S}_{-l} = \sqrt{2S} \hat{a}_l^+ \quad (\text{IB11})$$

$$\hat{S}_{zl} = S - \hat{a}_l^+ \hat{a}_l \quad (\text{IB12})$$

c) Cas d'un composé antiferromagnétique à deux sous-réseaux.

Dans ce cas les opérateurs $\hat{S}_{\alpha l}$ sont réécrits dans chaque sous-réseau avec les spins "up" i et les spins "down" j

$$\text{D'où : } \begin{cases} \hat{S}_{+i} = \sqrt{2S} \hat{a}_i \\ \hat{S}_{-i} = \sqrt{2S} \hat{a}_i^+ \\ \hat{S}_{zi} = S - \hat{a}_i^+ \hat{a}_i \end{cases} \quad (i) \quad \begin{cases} \hat{S}_{+j} = \sqrt{2S} \hat{b}_j^+ \\ \hat{S}_{-j} = \sqrt{2S} \hat{b}_j \\ \hat{S}_{zj} = -S + \hat{b}_j^+ \hat{b}_j \end{cases} \quad (j) \quad (\text{IB13})$$

En raison de l'invariance par translation de l'hamiltonien on introduit les transformées de Fourier des opérateurs \hat{a}_i^+ , \hat{a}_i , \hat{b}_j^+ , \hat{b}_j

$$\hat{a}_i = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{\vec{q}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \hat{a}_{\vec{q}} \quad (\text{IB15}) \quad \hat{b}_j = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \hat{b}_{\vec{q}} \quad (\text{IB16})$$

$$\hat{a}_i^+ = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \hat{a}_{\vec{q}}^+ \quad \hat{b}_j^+ = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{\vec{q}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \hat{b}_{\vec{q}}^+$$

où N est le nombre total de spin

A l'aide de ces transformations on peut réduire l'hamiltonien de spin (échange + termes anisotropes) sous la forme générale

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{q}} \alpha (\hat{a}_{\vec{q}}^{\dagger} \hat{a}_{\vec{q}} + \hat{b}_{\vec{q}}^{\dagger} \hat{b}_{\vec{q}} + \hat{a}_{-\vec{q}}^{\dagger} \hat{a}_{-\vec{q}} + \hat{b}_{-\vec{q}}^{\dagger} \hat{b}_{-\vec{q}}) \\ + \beta (\hat{a}_{\vec{q}}^{\dagger} \hat{b}_{\vec{q}} + \hat{a}_{\vec{q}} \hat{b}_{\vec{q}}^{\dagger} + \hat{a}_{-\vec{q}}^{\dagger} \hat{b}_{-\vec{q}} + \hat{a}_{-\vec{q}} \hat{b}_{-\vec{q}}^{\dagger}) \quad (\text{IB17})$$

$$+ \gamma (\hat{a}_{\vec{q}}^{\dagger} \hat{a}_{-\vec{q}} + \hat{b}_{\vec{q}}^{\dagger} \hat{b}_{-\vec{q}}) + \gamma^* (\hat{a}_{\vec{q}} \hat{a}_{-\vec{q}}^{\dagger} + \hat{b}_{\vec{q}} \hat{b}_{-\vec{q}}^{\dagger})$$

$$+ \delta (\hat{a}_{\vec{q}} \hat{b}_{-\vec{q}}^{\dagger} + \hat{a}_{-\vec{q}} \hat{b}_{\vec{q}}^{\dagger}) + \delta^* (\hat{a}_{\vec{q}}^{\dagger} \hat{b}_{-\vec{q}} + \hat{a}_{-\vec{q}}^{\dagger} \hat{b}_{\vec{q}})$$

+ terme constant à négliger.

où α , β , γ et δ sont des quantités complexes rendant compte des interactions considérées dans le modèle.

Comme cela est spécifié dans la relation I B 4, il s'agit de diagonaliser cet hamiltonien pour le mettre sous la forme de somme d'oscillateurs harmoniques. On cherche donc des modes propres de la forme :

$$\alpha_{\vec{q}}^{\nu}(t) = \alpha_{\vec{q}}^{\nu}(0) e^{-i\omega(\vec{q}) \cdot t} \quad (\text{IB18})$$

où $\alpha_{\vec{q}}^{\nu}(0)$ est une combinaison linéaire des opérateurs de base

$$\alpha_{\vec{q}}^{\nu}(0) = x_{\vec{q}}^{\nu} \hat{a}_{\vec{q}} + y_{\vec{q}}^{\nu} \hat{b}_{\vec{q}}^{\dagger} + z_{\vec{q}}^{\nu} \hat{a}_{-\vec{q}}^{\dagger} + t_{\vec{q}}^{\nu} \hat{b}_{-\vec{q}} \quad (\text{IB19})$$

ν étant un indice de mode.

La relation de commutation

$$[\alpha_{\vec{q}}^{\nu}(0), \alpha_{\vec{q}'}^{\nu'}(0)] = \delta_{\nu\nu'} \delta_{\vec{q}\vec{q}'} \quad (\text{IB20})$$

fournit des conditions de normalisation et d'orthogonalité des vecteurs propres.

L'équation du mouvement

$$\frac{d}{dt} \alpha_{\vec{q}}^{\nu}(t) = -i [\alpha_{\vec{q}}^{\nu}(t), \mathcal{H}] \quad (\text{IB21})$$

se traduit par un système d'équations linéaires dont la matrice est de la forme générale :

$$\begin{vmatrix} \alpha & -\beta & -\gamma & \delta \\ \beta & -\alpha & -\delta & \gamma \\ \gamma^* & -\delta^* & -\alpha & \beta \\ \delta^* & -\gamma^* & -\beta & \alpha \end{vmatrix}$$

Les valeurs propres de l'hamiltonien de spin sont alors de la forme suivante :

$$E^{\pm}(\vec{q}) = \sqrt{\alpha^2 - \beta^2 - |\gamma|^2 + |\delta|^2} \pm \sqrt{4(\alpha\delta - \beta\gamma)^2 - (\gamma\delta^* - \gamma^*\delta)^2} \quad (\text{IB22})$$

En résolvant le système pour chaque vecteur propre on obtient la matrice des vecteurs propres des modes $\underline{T}(\vec{q})$

$$\text{telle que } \underline{\alpha}(\vec{q}) = \underline{T}(\vec{q}) \hat{\alpha} \vec{q} \quad (\text{IB23})$$

qui intervient notamment dans le calcul de la section efficace de diffusion inélastique cohérente de neutrons par les magnons.

Cette méthode est appliquée au chapitre IV Section C à l'interprétation de l'onde de spin fondamentale dans le cas de Fe_{1-x}O . En fait, et nous allons voir plus tard, cette théorie n'est valable qu'en première approximation car elle ne tient pas compte des propriétés électroniques complexes de l'ion Fe^{2+} placé dans le cristal, ni des effets de température.

3) THEORIE "PSEUDO-BOSONIQUE" DES EXCITATIONS MAGNETIQUES

Nous ne détaillons pas cette méthode car nous ne l'avons pas appliquée à nos résultats. Cette méthode, mise au point par GROVER [31], est valable dans le cas où seul le niveau fondamental est peuplé, donc aux basses températures. Par contre, contrairement à la théorie précédente, elle permet le calcul des excitations magnétiques dans un système où les multiplets de l'ion magnétique sont séparés en n états sous l'action de perturbations telles que le couplage spin-orbite, le champ moléculaire d'échange.....

On définit des opérateurs de type

$$\hat{a}_n^{\pm}(\vec{k})$$

rendant compte de l'excitation de l'ion K du sous-réseau l de l'état fondamental $|0\rangle$ à l'état excité $|n\rangle$ avec une fréquence de transition

$$\nu_n = \frac{E_n - E_0}{\hbar} \quad (\text{IB24})$$

Les opérateurs de spins sont alors donnés par les relations suivantes

$$S_+(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}} S_{+\mathbf{n}0} \hat{a}_{\mathbf{n}}^+(\mathbf{k}) + S_{+0\mathbf{n}} \hat{a}_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) \quad (\text{IB25})$$

$$S_z(\mathbf{k}) = S_{z00} + \sum_{\mathbf{n}} S_{z\mathbf{n}0} [\hat{a}_{\mathbf{n}}^+(\mathbf{k}) + \hat{a}_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})] \\ + \sum_{\mathbf{n}} (S_{z\mathbf{n}\mathbf{n}} - S_{z00}) \hat{a}_{\mathbf{n}}^+(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) \quad (\text{IB26})$$

où les $S_{\alpha\mathbf{n}\mathbf{n}'}$ sont les éléments de matrice $\langle \mathbf{n} | S_{\alpha} | \mathbf{n}' \rangle$

On applique ces transformations à l'hamiltonien de spin à considérer en faisant les mêmes opérations que dans la théorie usuelle :

- transformation de Fourier,
- transformation en opérateurs indépendants $\hat{\alpha}_{\vec{q}}$.

L'hamiltonien est donc diagonalisé donnant pour chaque vecteur d'onde \vec{q}

- un jeu de fréquence $\omega_s(\vec{q})$,
- des vecteurs propres $\mu_s(\vec{q}, \mathbf{k}, \mathbf{n})$, $\nu_s(\vec{q}, \mathbf{k}, \mathbf{n})$,

où s est un indice de branche.

Les vecteurs propres $\mu_s(\vec{q}, \mathbf{k}, \mathbf{n})$ et $\nu_s(\vec{q}, \mathbf{k}, \mathbf{n})$ spécifient la fraction de l'onde de spin provenant de la création et de l'annihilation d'un état singulet de l'ion de telle sorte que l'opérateur d'annihilation de l'onde de spin $\alpha_s(\vec{q})$ soit :

$$\alpha_s(\vec{q}) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{n}} \mu_s(\vec{q}, \mathbf{k}, \mathbf{n}) \hat{a}_s(\vec{q}, \mathbf{k}, \mathbf{n}) - \nu_s(\vec{q}, \mathbf{k}, \mathbf{n}) \hat{a}_s^+(\vec{q}, \mathbf{k}, \mathbf{n}) \quad (\text{IB27})$$

4) THEORIE GENERALE DE LA SUSCEPTIBILITE DYNAMIQUE GENERALISEE (SDG) |35|

La théorie de type pseudo-boson de GROVER est valable uniquement à température nulle étant donné que les seules transitions permises partent du niveau fondamental $|0\rangle$. Elle ne rend donc pas compte de la dépendance en température du spectre de magnons dans un système à plusieurs niveaux.

La théorie SDG fonctionne avec des opérateurs de base annihilant ou créant un état propre de l'ion, ces états étant calculés dans les perturbations cristallines déjà citées. Toutes les transitions entre tous les états du multiplet fondamental sont prises en compte, la température intervenant à l'aide d'un facteur de population $f_{\mathbf{n}}$. D'autre part, comme on calcule un ensemble d'ondes de spins provenant d'un niveau donné, et que celles-là sont couplées par l'interaction d'échange, cette théorie inclue l'interaction entre modes pour une température donnée. Comme nous venons de le montrer, cette théorie est donc la généralisation à tous les niveaux accessibles et à toutes températures des théories précédentes, ce qui autorise la déduction de toutes les propriétés magnétiques du système.

Dans la suite de ce paragraphe 4 nous allons donner les principes fondamentaux de cette théorie qui est appliquée en détail à l'antiferromagnétique à deux sous-réseaux qu'est le monoxyde de fer Fe_{1-x}O . (Chapitre IV section D)

a) Hamiltonien du système

Nous nous plaçons dans le cas d'un système cristallin contenant des ions de métaux de transition ou de terres rares qui portent donc un moment angulaire global (orbital et spin) \vec{S} couplés par un échange isotrope $J(ij)$ et soumis à des interactions de champ cristallin. L'hamiltonien s'écrit alors

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_{cc}^{(i)} + \sum_{ij} J(ij) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (\text{IB28})$$

Cet hamiltonien peut être séparé en un terme à ion propre

$$\mathcal{H}_1 = \sum_i (\mathcal{H}_{cc}^{(i)} + S_z^{(i)} (2 \sum_j J(ij) \langle S_z^{(j)} \rangle)) \quad (\text{IB29})$$

qui est la somme des contributions du champ cristallin et du champ moléculaire sur l'ion i

et un terme d'interaction entre ions

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2 = & \sum_{ij} J(ij) S_z^{(i)} [S_z^{(j)} - 2 \langle S_z^{(j)} \rangle] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij} J(ij) [S_+^{(i)} S_-^{(j)} + S_-^{(i)} S_+^{(j)}] \end{aligned} \quad (\text{IB30})$$

b) Etats et fonctions propres de l'ion dans \mathcal{H}_1 :

La diagonalisation de \mathcal{H}_1 pour un champ moléculaire donné (H_{cm}) mène à un ensemble de fonctions propres $|n\rangle$ de valeurs propres ω_n telles que $\mathcal{H}_1 |n\rangle = \omega_n |n\rangle$. Ces états $|n\rangle$ sont des combinaisons linéaires des fonctions de base et il est alors possible de calculer les éléments de matrice des composantes de spin S_z , S_+ et S_- entre tous les $(2S+1)(2L+1)$ niveaux du multiplet fondamental.

Le spin moyen est donné par la relation :

$$\langle S_z \rangle = \sum_n S_{zn} n \times f_n \quad (\text{IB31})$$

où

$$S_{zn} = \langle n | S_z | n \rangle$$

$$f_n = \frac{\exp(-\omega_n/k_B T)}{\sum_m \exp(-\omega_m/k_B T)} \quad (\text{IB32})$$

Par réinjection de cette valeur moyenne $\langle S_z \rangle$ dans le champ moléculaire on achève le calcul des énergies et des fonctions propres d'une manière self-consistante.

c) Ecriture des operateurs de spins

Dans le formalisme de la seconde quantification, l'hamiltonien à ion propre peut se mettre sous la forme

$$\mathcal{H}_1 = \sum_i \sum_n \omega_n C_n^+(i) C_n(i) = \sum_i \sum_n \omega_n L_n(i) \quad (\text{IB33})$$

où les $C_n^+(i)$ et $C_n(i)$ sont des opérateurs de création et d'annihilation de l'état $|n\rangle$ sur l'ion i .

Le moment de spin \vec{S} peut de la même façon être décrit par les projections suivantes :

$$S_+(i) = \sum_{mn} S_{+mn}^{(i)} C_m^+(i) C_n(i)$$

$$S_-(i) = \sum_{mn} S_{-mn}^{(i)} C_m^+(i) C_n(i) \quad (\text{IB34})$$

$$S_z(i) = \sum_{mn} S_{zmn}^{(i)} C_m^+(i) C_n(i)$$

où
$$S_{\alpha mn} = \langle m | S_{\alpha} | n \rangle \quad (\text{IB35})$$

Les opérateurs d'annihilation C_n possèdent les propriétés suivantes :

$$[C_m, C_n^+]_{\pm} = \delta_{mn} \quad (\text{IB36})$$

$$[C_m^+ C_n, C_r C_s] = \delta_{nr} C_m^+ C_s - \delta_{sm} C_r^+ C_n \quad (\text{IB37})$$

$$\sum_{rs} [C_m^+ C_n, C_r C_s] S_{\alpha rs} = \sum_s (C_m^+ C_s S_{\alpha rs} - C_s^+ C_n S_{\alpha sm}) \quad (\text{IB38})$$

où $\alpha = +, -, z$.

Les éléments de matrice $S_{\alpha mn}$ dépendent fortement des contributions et de la symétrie du champ cristallin ce qui peut induire des simplifications dans ces éléments de matrices, comme par exemple pour une structure cubique des propriétés du type

$$S_{+mn} \neq 0 \Rightarrow \begin{cases} S_{-mn} = 0 \\ S_{zmn} = 0 \end{cases} \quad (\text{IB39})$$

d) Susceptibilité dynamique

La susceptibilité dynamique exprimée par la fonction de GREEN de la forme générale :

$$G(j,j',t) = G[S(j), S(j'), t] \quad (\text{IB40})$$

est, dans un système cubique, anisotrope et se décompose en une partie transverse et une partie longitudinale qui sont respectivement :

$$\begin{aligned} G^{+-}(\lambda, j, t) &= G[S_+(\lambda), S_-(j), t] \\ &= -\lambda \theta(t) \langle [S_+(\lambda, t), S_-(j, 0)] \rangle \end{aligned} \quad (\text{IB41})$$

et
$$G^{zz}(\lambda, j, t) = -\lambda \theta(t) \langle [S_z(\lambda, t), S_z(j, 0)] \rangle \quad (\text{IB42})$$

où $\theta(t)$ est une fonction échelle.

On définit les transformées de Fourier suivantes

$$G(\vec{q}, t) = \frac{1}{N} \sum_i G(i, j, t) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{\pi}_i - \vec{\pi}_j)} \quad (\text{IB43})$$

$$G(i, j, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(i, j, t) e^{i\omega t} dt \quad (\text{IB44})$$

ce qui entraîne

$$G(\vec{q}, \omega) = \sum_i \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} G(i, j, t) dt e^{i\vec{q} \cdot [\vec{\pi}_i - \vec{\pi}_j]} \quad (\text{IB45})$$

e) Equation du mouvement

L'équation du mouvement du système peut s'exprimer à l'aide des fonctions de GREEN $G(i, j, \omega)$ telle que

$$\omega G(A, B, \omega) = \langle [A, B] \rangle + G([A, \mathcal{H}], B, \omega) \quad (\text{IB46})$$

• où A et B sont respectivement S_+ et S_- pour les parties transverses, S_z et S_z pour les parties longitudinales.

• \mathcal{H} est l'hamiltonien du système magnétique.

En fait pour la commodité du calcul il est plus simple de définir d'abord une susceptibilité \hat{G} de transition interniveau à l'aide de laquelle la susceptibilité dynamique générale peut être exprimée

$$G^{\nu\beta}(ij, \omega) = \sum_{mn} S_{\alpha mn} \hat{G}^{\beta}(mn, ij, \omega) \quad (\text{IB47})$$

L'équation du mouvement est appliquée à \hat{G}^{β} en prenant pour A la quantité $C_m^{\dagger} C_n$ et pour B les opérateurs S_{β} .

Si on considère que l'hamiltonien magnétique conformément aux équations I B 29, 30 et 33, peut s'exprimer par

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_i \sum_n \omega_n C_n^{\dagger}(i) C_n(i) \\ &+ \sum_{ij} J(ij) S_z(i) [S_z(j) - 2 \langle S_z(j) \rangle] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ij} J(ij) [S_+(i) S_-(j) + S_-(i) S_+(j)] \end{aligned} \quad (\text{IB48})$$

on voit que l'équation du mouvement fait intervenir trois types de termes, grâce au commutateur $[A, \mathcal{H}]$

- les termes diagonaux provenant de \mathcal{H}_1
- les termes longitudinaux (en S_z)
- les termes transverses (en S_+ et S_-)

Explicitons ces différentes parties du commutateur $[A, \mathcal{H}]$

α) Terme diagonal

On montrera en appliquant la propriété I B 37 que

$$\begin{aligned} [A, \mathcal{H}]_d &= \sum_k \sum_r [C_m^{\dagger}(i) C_n(j), C_r^{\dagger}(k) C_r(k)] \omega_r \\ &= \delta_{ij} (\omega_n - \omega_m) C_m^{\dagger}(i) C_n(j) \end{aligned} \quad (\text{IB49})$$

β) Terme transverse

A l'aide de I B 38, la contribution transverse $[A, \mathcal{H}]_t$ donne des termes de la forme

$$\begin{aligned} \sum_{kl} J_{kl} [C_m^{\dagger}(i) C_n(i), S_+(k) S_-(l)] &= \sum_l J_{il} \sum_s [S_{+ns}^{(i)} C_m^{\dagger}(i) C_n(i) - \\ &S_{+sm}^{(i)} C_s^{\dagger}(i) C_n(i)] \sum_{pq} S_{-qp}^{(l)} C_q^{\dagger}(l) C_p(l) + \sum_l J_{li} \sum_s [S_{-ns}^{(i)} C_m^{\dagger}(i) C_n(i) - \\ &S_{-sm}^{(i)} C_s^{\dagger}(i) C_n(i)] \sum_{pq} S_{+qp}^{(l)} C_q^{\dagger}(l) C_p(l) \end{aligned} \quad (\text{IB50})$$

Le découplage des équations est fait par la méthode des phases aléatoires

$$C_m^{\dagger}(i) C_s(i) C_q^{\dagger}(l) C_p(l) = f_m^{(i)} \delta_{ms} C_q^{\dagger}(l) C_p(l) + f_q^{(l)} \delta_{pq} C_m^{\dagger}(i) C_s(i) \quad (\text{IB51})$$

ce qui donne pour l'équation I B 50

$$\begin{aligned} \sum_{kl} \dots &= \sum_l J_{il} [S_{+mn} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{-qp} C_q^{\dagger}(l) C_p(l) + S_{-mn} (f_m - f_n) \\ &\sum_{pq} S_{+qp} C_q^{\dagger}(l) C_p(l)] \end{aligned} \quad (\text{IB52})$$

γ) Terme longitudinal

Le terme longitudinal peut être calculé de manière similaire et donne alors :

$$[A, \mathcal{H}]_{\ell} = 2 \sum_{\ell} \mathcal{J}_{il} S_{zmn} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{zqp} C_q^{\dagger}(\ell) C_p(\ell) \quad (\text{IB53})$$

L'équation du mouvement I B 46 pour les susceptibilités interniveau donne alors :

$$\begin{aligned} \omega \hat{G}^{\beta}(mn, ij, \omega) &= (f_m - f_n) S_{\beta nm} \delta_{ij} + (\omega_n - \omega_m) \hat{G}^{\beta}(mn, ij, \omega) \\ &+ \sum_{\ell} \mathcal{J}_{il} [S_{+mn} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{-qp} \hat{G}^{\beta}(qp, lj, \omega) \\ &+ S_{-mn} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{+qp} \hat{G}^{\beta}(qp, lj, \omega) \\ &+ 2 \sum_{\ell} \mathcal{J}_{il} S_{znm} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{zqp} \hat{G}^{\beta}(qp, lj, \omega) \end{aligned} \quad (\text{IB54})$$

f) Solution de l'équation du mouvement

La solution de l'équation précédente pour des intégrales d'échange nulles ($\mathcal{J}_{ij} = 0$), donc dans le cas où l'hamiltonien \mathcal{H}_2 est négligeable, donne la susceptibilité dynamique du site propre

$$\hat{G}^{\beta}(mn, ij, \omega) = \frac{(f_m - f_n) S_{\beta nm}}{\omega - \omega_n + \omega_m} \quad (\text{IB55})$$

La susceptibilité générale interniveau est obtenue après transformation de Fourier, multiplication par S_{amn} et sommation sur mn

$$g^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) = g^{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{mn} \frac{S_{amn} S_{\beta nm} (f_m - f_n)}{\omega - \omega_n + \omega_m} \quad (\text{IB56})$$

Par application de la même procédure à l'équation du mouvement I B 54 on aboutit à la fonction de GREEN du système magnétique global

$$\begin{aligned} G^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) &= g^{\alpha\beta}(\omega) + g^{\alpha+}(\omega) \mathcal{J}(\vec{q}) G^{\beta}(\vec{q}, \omega) \\ &+ g^{\alpha-}(\omega) \mathcal{J}(\vec{q}) G^{-\beta}(\vec{q}, \omega) \\ &+ 2 g^{\alpha z}(\omega) \mathcal{J}(\vec{q}) G^{z\beta}(\vec{q}, \omega) \end{aligned} \quad (\text{IB57})$$

qui peut s'écrire sous la forme d'un système d'équations linéaires

$$\underline{M}(\omega) \underline{G} = \underline{g} \quad (\text{IB58})$$

Les solutions du problème sont alors données par

$$\underline{G} = M^{-1}(\omega) \underline{g} \quad (\text{IB59})$$

Les excitations magnétiques qui sont données par les pôles de la fonction susceptibilité dynamique généralisée, peuvent être obtenues de différentes façons

- par diagonalisation de la matrice de susceptibilité généralisée
- par la recherche des pics de $\text{Im}(G^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega))$ en fonction de l'énergie par les différents vecteurs d'onde
- par la recherche des zéros du déterminant de l'équation
I B 58

$$\det(M(\omega)) = 0 \quad (\text{IB60})$$

Nous adoptons cette dernière méthode dans la recherche de pôles. Pour le calcul de la section efficace de diffusion il suffit d'ajouter à ω une petite partie imaginaire $i\epsilon$ et de calculer la limite

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \text{Im}(\epsilon M^{-1}(\omega + i\epsilon) \underline{g}(\omega + i\epsilon)) \quad (\text{IB61})$$

En conclusion, la méthode de susceptibilité dynamique généralisée permettant de tenir compte au niveau de l'hamiltonien initial de toutes les interactions possibles (champ cristallin, spin orbite...) peut donner une description correcte des excitations magnétiques du système à toutes les températures. D'autre part la connaissance de la fonction de GREEN du système autorise le calcul d'autres grandeurs physiques telles que la section efficace de diffusion neutronique $S(\vec{Q}, \omega)$

SECTION C

THEORIE DE LA DIFFUSION NEUTRONIQUE

Dans cette section nous rappelons les formules générales qui correspondent aux processus de diffusion de neutrons par des cristaux et les excitations élémentaires pouvant exister dans ces cristaux. Sans entrer dans les détails des calculs, nous développerons cette section en quatre paragraphes concernant:

- les propriétés fondamentales des neutrons,
- l'expression générale de la section efficace de diffusion de neutron,
- la diffusion par les noyaux,
- la diffusion magnétique.

Ces rappels sont basés sur les références bibliographiques [37] et [38].

1) PROPRIETES FONDAMENTALES DES NEUTRONS

Dans les dernières années le neutron est devenu une sonde largement utilisée pour l'étude de la matière et des phénomènes fondamentaux qui s'y déroulent.

Les raisons essentielles sont les suivantes :

- la masse des neutrons est telle que pour les neutrons thermiques la longueur d'onde de BROGLIE associée est de l'ordre des distances interatomiques dans les solides et les liquides.
- le neutron n'est pas porteur de charge électrique ce qui lui confère une bonne pénétration dans la matière donc une diffusion possible.
- son énergie est proche des excitations de la matière condensée ce qui donne la possibilité d'observer des diffusions inélastiques.
- il porte un moment magnétique d'où la possibilité d'interaction avec les électrons (non-apariés d'atomes magnétique).

Ces différentes propriétés fondamentales entraînent que les interactions des neutrons avec la matière peuvent être utilisées pour l'étude des structures cristallines et magnétiques ainsi que leur dynamique.

2) EXPRESSION GENERALE DE LA SECTION EFFICACE DE DIFFUSION DE NEUTRON

La section efficace différentielle de diffusion de neutrons $d\sigma/d\Omega$ est définie comme étant le nombre de neutrons diffusés par seconde dans l'angle solide $d\Omega$ dans la direction θ, φ divisé par le flux incident Φ .

Cette quantité représente la somme des processus dans lesquels le système diffuseur passe de l'état initial $|\lambda\rangle$ à un état final $|\lambda'\rangle$, le neutron passant par l'état $|k\rangle$ à l'état $|k'\rangle$; elle peut s'écrire

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\substack{\lambda\lambda' \\ kk'}} = \frac{1}{\Phi} \frac{1}{d\Omega} \sum_{k'} W_{k\lambda \rightarrow k'\lambda'} \quad (\text{IC1})$$

où $W_{k\lambda \rightarrow k'\lambda'}$ est le nombre de transitions par seconde d'un état $|k\lambda\rangle$ à un état $|k'\lambda'\rangle$.

Calculé par la règle d'or de FERMI, W devient :

$$\sum_{k'} W_{k\lambda \rightarrow k'\lambda'} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_{k'}(E) | \langle k'\lambda' | V | k\lambda \rangle |^2 \quad (\text{IC2})$$

où $\rho_{k'}(E)$ est la densité d'états finaux.

V est le potentiel d'interaction.

En calculant le flux de neutrons et la densité $\rho_{k'}(E)$ et en tenant compte de la condition de conservation d'énergie, on peut définir la section efficace de diffusion différentielle partielle (SEDDP) dans laquelle le neutron passe de $|k\rangle$ à $|k'\rangle$, la cible de $|\lambda\rangle$ à $|\lambda'\rangle$.

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\substack{k\lambda \\ k'\lambda'}} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 | \langle k'\lambda' | V | k\lambda \rangle |^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \quad (\text{IC3})$$

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k'^2) = E - E'$$

On obtient la SEED totale pour tous les processus de diffusion en sommant l'équation précédente sur tous les états finaux λ' et en moyennant sur tous les états initiaux apparaissant avec la probabilité p_λ . On tient d'autre part compte de la probabilité de distribution de polarisation du neutron incident p_σ

d'où

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{\lambda\sigma} p_\lambda p_\sigma \sum_{\lambda'\sigma'} | \langle k'\lambda'\sigma' | V | k,\lambda,\sigma \rangle |^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \quad (\text{IC4})$$

3) DIFFUSION PAR LES NOYAUX

a) Pseudo-potentiel de FERMI

Le potentiel d'interaction entre un neutron et un noyau produisant une diffusion isotrope s'exprime sous la forme d'une fonction de DIRAC

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \delta(\vec{r} - \vec{R}) \quad (\text{IC6})$$

b est la longueur de diffusion

\vec{r} est la coordonnée du neutron

\vec{R} est la position du noyau.

En écrivant l'amplitude de diffusion

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle \quad (\text{IC7})$$

sous la forme (pour $\vec{R} = 0$)

$$f = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \times \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \int d\mathbf{r} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \delta(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = b \quad (\text{IC8})$$

et en sommant sur 1 noyau, la SEDD s'écrit

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{|\mathbf{k}'|}{|\mathbf{k}|} \sum_{\lambda, \sigma} p_{\lambda} p_{\sigma} \sum_{\lambda', \sigma'} |\langle \sigma' \lambda' | \sum_{\mathbf{l}} b_{\mathbf{l}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\mathbf{l}}} | \sigma \lambda \rangle|^2 \times \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \quad (\text{IC9})$$

avec $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$

Pour la suite, nous allons considérer les neutrons non polarisés ce qui revient à supprimer les sommations sur les états de polarisation des neutrons σ .

b) Représentation intégrale de la fonction δ de l'énergie :

La fonction δ de l'énergie peut s'exprimer sous la forme intégrale

$$\delta(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + \hbar\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i \frac{E_{\lambda'} - E_{\lambda}}{\hbar} t} e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IC10})$$

où les états λ et λ' sont des états propres de l'hamiltonien du système diffusant tels que

$$e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} |\lambda\rangle = e^{-iE_{\lambda}t/\hbar} |\lambda\rangle \quad (\text{IC11})$$

Les éléments de matrice de l'amplitude de diffusion f peuvent aussi s'écrire :

$$b_{\ell} b_{\ell'} \langle \lambda | e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\ell'}} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\ell}} | \lambda \rangle \quad (\text{IC12})$$

Il en résulte que la SEDDP pour une transition $\lambda \rightarrow \lambda'$ devient :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \sum_{\ell \ell'} b_{\ell} b_{\ell'} \langle \lambda | e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\ell'}} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\ell}} | \lambda \rangle \times \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i \frac{E\lambda' - E\lambda}{\hbar} t} e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IC13})$$

$$= \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\ell \ell'} b_{\ell} b_{\ell'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \lambda | e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\ell'}} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | e^{i \frac{\mathcal{H}_{\ell}}{\hbar} t} \times e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\ell}} e^{-i \frac{\mathcal{H}_{\ell}}{\hbar} t} | \lambda \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IC14})$$

Par sommation sur les états finaux et par moyennage sur les états initiaux on obtient finalement :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\ell \ell'} b_{\ell} b_{\ell'} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt \sum_{\lambda} p_{\lambda} \langle \lambda | e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\ell'}} \times e^{i \frac{\mathcal{H}_{\ell}}{\hbar} t} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\ell}} e^{-i \frac{\mathcal{H}_{\ell}}{\hbar} t} | \lambda \rangle \quad (\text{IC15})$$

On peut récrire cette expression en termes de représentation de HEISENBERG de l'opérateur : $\vec{R}_{\ell}(t) = e^{i \frac{\mathcal{H}_{\ell}}{\hbar} t} \vec{R}_{\ell} e^{-i \frac{\mathcal{H}_{\ell}}{\hbar} t}$ (IC16)

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\ell \ell'} b_{\ell} b_{\ell'} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt \langle e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\ell'}(0)} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\ell}(t)} \rangle \quad (\text{IC17})$$

où la quantité $\langle e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\ell'}(0)} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_{\ell}(t)} \rangle = \langle \chi_{\ell \ell'}(t, \ell, \ell') \rangle$

(IC18)

est la moyenne thermique de l'opérateur $\chi_{\ell\ell'}(t, \ell, \ell')$ défini par

$$\chi_{\ell\ell'}(t, \ell, \ell') = \langle \lambda | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\ell}(0)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\ell}(t)} | \lambda \rangle \quad (\text{IC19})$$

d'où

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\ell\ell'} b_{\ell} b_{\ell'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \chi_{\ell\ell'}(t, \ell, \ell') \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IC20})$$

c) Diffusion cohérente et diffusion incohérente

Cette notion provient des propriétés des longueurs de diffusion b_{ℓ} et $b_{\ell'}$ des sites ℓ et ℓ' . En effet, la valeur moyenne de $b_{\ell} b_{\ell'}$ sur les distributions de spins nucléaires et d'isotopes est :

$$\overline{b_{\ell}^* b_{\ell'}} = |\bar{b}|^2 + \delta_{\ell\ell'} (\overline{|b|^2} - |\bar{b}|^2) \quad (\text{IC21})$$

ce qui décompose la SEDD en deux parties :

- la diffusion cohérente dépendant des corrélations entre les positions du noyau à différents moments et des corrélations entre les positions de noyaux différents à des temps différents (ce qui donne lieu à des termes d'interférences).
- la diffusion incohérente provenant de la distribution moyenne des longueurs de diffusion.

Si on appelle

$$\sigma_{\text{COH}} = 4\pi |\bar{b}|^2 \quad (\text{IC22})$$

et

$$\sigma_{\text{INC}} = 4\pi (\overline{|b|^2} - \bar{b}^2) \quad (\text{IC23})$$

on obtient les deux formules de base de la diffusion par les noyaux.

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right|_{\text{COH.}} = \frac{\sigma_{\text{COH}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\ell\ell'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \chi_{\ell\ell'}(t, \ell, \ell') \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IC24})$$

$$\left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right|_{\text{INC.}} = \frac{\sigma_{\text{INC}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\ell} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \chi_{\ell\ell}(t, \ell, \ell) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IC25})$$

d) Diffusion nucléaire par des cristaux

Dans une première étape nous allons nous restreindre au cas du cristal de BRAVAIS comportant un atome par cellule élémentaire donc

$$\vec{R}_\ell = \vec{\ell} + \vec{\mu} \quad (\text{IC26})$$

La somme sur les cellules ℓ' devient alors

$$\sum_{\ell'} \langle e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}_{\ell'}(0)} e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}_{\ell'}(t)} \rangle = N \sum_{\ell} e^{i\vec{K}\cdot\vec{\ell}} \langle e^{-i\vec{K}\cdot\vec{\mu}_\ell(0)} e^{i\vec{K}\cdot\vec{\mu}_\ell(t)} \rangle \quad (\text{IC27})$$

Comme nous l'avons déjà mentionné dans la théorie quantique des phonons (relation I A 47) un déplacement $\vec{\mu}_\ell$ peut s'exprimer sous forme d'une somme de déplacements dus à des modes normaux

$$\vec{\mu}_\ell = \sqrt{\frac{\hbar}{2mN}} \sum_s \frac{\vec{\sigma}_s}{\sqrt{\omega_s}} \left\{ \hat{a}_s e^{i\vec{q}\cdot\vec{\ell}} + \hat{a}_s^+ e^{-i\vec{q}\cdot\vec{\ell}} \right\} \quad (\text{IC28})$$

où s est un indice contenant \vec{q} et l'indice de mode j

$\vec{\sigma}_s$ est le vecteur de polarisation du mode (\vec{q}, j)

En prenant le formalisme d'HEISENBERG pour les opérateurs \hat{a}_s et \hat{a}_s^+ tel que

$$\hat{a}_s(t) = e^{i\frac{\omega_s}{\hbar}t} \hat{a}_s e^{-i\frac{\omega_s}{\hbar}t} = \hat{a}_s e^{-i\omega_s t} \quad (\text{IC29})$$

on peut écrire les produits scalaires $\vec{K}\cdot\vec{\mu}_\ell(t)$ intervenant dans les formules de la SEDD

$$\vec{K}\cdot\vec{\mu}_\ell(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2mN}} \sum_s \frac{\vec{K}\cdot\vec{\sigma}_s}{\sqrt{\omega_s}} \left(\hat{a}_s e^{i(\vec{q}\cdot\vec{\ell} - \omega_s t)} + \hat{a}_s^+ e^{-i(\vec{q}\cdot\vec{\ell} - \omega_s t)} \right) \quad (\text{IC30})$$

La SEDD cohérente s'écrit alors

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \Big|_{\text{coh}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{N}{2\pi\hbar} \sum_{\ell} e^{i\vec{K}\cdot\vec{\ell}} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^U e^V \rangle e^{i\omega t} dt \quad (\text{IC31})$$

$$\text{où } U = -i\vec{K}\cdot\vec{\mu}_0(t) = -i \sum_s g_s \hat{a}_s + g_s \hat{a}_s^+ \quad (\text{IC32})$$

$$V = -i\vec{K}\cdot\vec{\mu}_\ell(t) = i \sum_s h_s \hat{a}_s + h_s^* \hat{a}_s^+ \quad (\text{IC33})$$

avec

$$g_s = \sqrt{\frac{\hbar}{2mN}} \frac{\vec{K}\cdot\vec{\sigma}_s}{\sqrt{\omega_s}} \quad (\text{IC35})$$

$$h_s = \sqrt{\frac{\hbar}{2mN}} \frac{\vec{K}\cdot\vec{\sigma}_s}{\sqrt{\omega_s}} e^{i(\vec{q}\cdot\vec{\ell} - \omega_s t)} \quad (\text{IC36})$$

Grâce aux propriétés de commutation de opérateurs \hat{a}_s et \hat{a}_s^+ la moyenne thermique $\langle e^u e^v \rangle$ devient

$$\langle e^u e^v \rangle = e^{\langle u^2 \rangle} e^{\langle uv \rangle} \quad (\text{IC37})$$

et la SEDD cohérente se résume par

$$\frac{d^2 r}{d\Omega dE'} \Big|_{\text{coh}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{N}{2\pi k} e^{\langle u^2 \rangle} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\langle uv \rangle} e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IC38})$$

Le processus de diffusion peut être classé suivant le nombre d'oscillateurs excités ce qui revient à développer $\exp \langle uv \rangle$

$$\exp \langle uv \rangle = 1 + \langle U.V \rangle + \frac{1}{2} \langle U.V \rangle^2 + \dots \quad (\text{IC39})$$

correspondant respectivement aux processus à 0, 1 et deux phonons.

α) Diffusion élastique cohérente : ($\exp \langle uv \rangle = 1$)

On montre facilement que la formule de la SEDD

$$\frac{d^2 r}{dE' d\Omega} \Big|_{\text{coh}} = \frac{k'}{k} \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{N}{2\pi k} e^{\langle u^2 \rangle} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IC40})$$

donne après une intégration sur dE' la SEDD

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{coh}} &= \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} N e^{\langle u^2 \rangle} \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \\ &= \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} N e^{\langle u^2 \rangle} \frac{(2\pi)^3}{V_0} \sum_{\vec{\tau}} \delta(\vec{k} - \vec{\tau}) \end{aligned} \quad (\text{IC41})$$

où V_0 est le volume de la cellule élémentaire

$\vec{\tau}$ un vecteur de base du réseau réciproque

La quantité $e^{\langle u^2 \rangle}$ est appelée facteur de DEBYE-WALLER

$$e^{\langle u^2 \rangle} = e^{-2W} = e^{-\langle (\vec{k} \cdot \vec{u}_0(0))^2 \rangle} \quad (\text{IC42})$$

$$\text{Donc } \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{COH. ELAS.}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} N \frac{(2\pi)^3}{V_0} e^{-2W} \sum_{\vec{\tau}} \delta(\vec{k} - \vec{\tau}) \quad (\text{IC43})$$

Cette diffusion ayant lieu uniquement lorsque le vecteur de transfert $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$ est égal à un vecteur du réseau réciproque, est ainsi équivalente à une diffusion de BRAGG.

β) Diffusion cohérente à un phonon ($e^{\langle U.V \rangle} = \langle U.V \rangle$)

La moyenne $\langle UV \rangle$ peut se développer à partir des opérateurs \hat{a}_s et \hat{a}_s^\dagger à partir desquels U et V sont définis :

$$\begin{aligned} \langle UV \rangle &= \sum_{ss'} \langle \lambda | (g_s \hat{a}_s + g_s \hat{a}_s^\dagger) | (\hbar_{s'} a_{s'} + \hbar_{s'}^* a_{s'}^\dagger) | \lambda \rangle \\ &= \sum_s g_s \hbar_s^* \langle n_s + 1 \rangle + g_s \hbar_s \langle n_s \rangle \end{aligned} \quad (\text{IC44})$$

où n_s est le facteur de population

$$\langle UV \rangle = \frac{\hbar}{2mN} \sum_s \frac{(\vec{K} \cdot \vec{\sigma}_s)^2}{\omega_s} \left[e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{\ell} - \omega_s t)} \langle n_s + 1 \rangle + e^{i(\vec{q} \cdot \vec{\ell} - \omega_s t)} \langle n_s \rangle \right] \quad (\text{IC45})$$

D'autre part les sommes sur le temps et sur les sites pouvant se transformer sous forme de fonction δ

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega_s - \omega)t} dt = 2\pi \delta(\omega_s - \omega), \quad \sum_{\vec{\ell}} e^{i(\vec{K} - \vec{q}) \cdot \vec{\ell}} = \frac{(2\pi)^3}{V_0} \sum_{\vec{c}} \delta(\vec{K} - \vec{q} - \vec{c}) \quad (\text{IC46})$$

on obtient les SEDD pour la création et l'annihilation d'un phonon :

$$\begin{aligned} \left. \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right|_{\pm 1}^{\text{COH}} &= \frac{V_{\text{COH}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{(2\pi)^3}{V_0} \frac{1}{2m} e^{-2W} \sum_s \sum_{\vec{c}} \frac{(\vec{K} \cdot \vec{\sigma}_s)^2}{\omega_s} \times \begin{cases} n_s + 1 \\ n_s \end{cases} \\ &\quad \times \delta(\omega_{\mp} - \omega_s) \delta(\vec{K} + \vec{c} \mp \vec{q}) \end{aligned} \quad (\text{IC47})$$

Les fonctions δ font apparaître les conditions de conservation d'énergie et de moment

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k'^2) = \hbar \omega_s \quad (\text{IC48})$$

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{K} = \vec{c} + \vec{q} \quad (\text{IC49})$$

devant être satisfaites pour l'existence de la diffusion.

γ) Cas d'un cristal à plusieurs atomes par cellule

La position d'un atome K dans la cellule l est définie par

$$\vec{r}(l_K) = \vec{r}_e + \vec{r}_K + \vec{u}(l_K) \quad (IC50)$$

Les sections efficaces de diffusion élastique et inélastique (création) cohérente sont alors données par

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{\text{COH}}^{\text{ELAS.}} = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\vec{c}} \delta(\vec{k} - \vec{c}) \left[\sum_{\kappa} \bar{b}_{\kappa} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\kappa}} e^{-W_{\kappa}} \right]^2 \quad (IC51)$$

$$\text{où } W_{\kappa} = \frac{\hbar}{4m_{\kappa}N} \sum_s \frac{|\vec{k} \cdot \vec{\sigma}_s|^2}{\omega_s} \langle 2n_s + 1 \rangle \quad (IC52)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE'} \Big|_{\text{COH}}^{\text{INEL.}} = \frac{k'}{k} \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_s \sum_{\vec{c}} \frac{1}{\omega_s} \left[\sum_{\kappa} \frac{\bar{b}_{\kappa}}{\sqrt{m_{\kappa}}} e^{-W_{\kappa}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\kappa}} \cdot \vec{k} \cdot \vec{\sigma}_s \right]^2 \times \langle n_s + 1 \rangle \delta(\omega - \omega_s) \delta(\vec{k} - \vec{q} + \vec{c}) \quad (IC53)$$

Les quantités entre crochets sont couramment appelées facteurs de structure nucléaire et inélastique.

4) DIFFUSION MAGNETIQUE

Dans le calcul de la section efficace de diffusion de neutrons par un processus magnétique, il est nécessaire de faire apparaître l'état de spin du neutron d'où la formule générale :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle k' \sigma' \lambda' | V_m | k \sigma \lambda \rangle|^2 \delta(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + \hbar\omega) \quad (IC54)$$

où V_m est le potentiel d'interaction entre le neutron et les électrons du système diffusant.

a) Potentiel d'interaction

Le potentiel d'interaction d'un neutron de moment magnétique μ_n d'opérateur de spin $\vec{\sigma}_N$ dans un champ magnétique \vec{H} est donné par

$$V_m = -\gamma \mu_n \vec{\sigma}_N \cdot \vec{H} \quad (IC55)$$

où γ est le rapport gyromagnétique du neutron ($\gamma = -1,91$)

Le champ magnétique \vec{H} dû à un électron provient de la contribution de spins et de la contribution orbitale. Dans la suite du raisonnement nous ne considérons que la contribution de spin qui s'écrit

$$\vec{H} = \text{rot} \left(\frac{\vec{\mu}_e \wedge \vec{R}}{R^3} \right) \quad (\text{IC56})$$

où \vec{R} est le vecteur position et μ_e le moment magnétique de l'électron

$$\vec{\mu}_e = -2\mu_B \vec{S} \quad (\text{IC57})$$

Le potentiel considéré s'écrit ainsi :

$$V_m = -\gamma\mu_N \vec{\sigma} \cdot \vec{H}_s = \gamma\mu_N 2\mu_B \vec{\sigma} \cdot \text{rot} \left(\frac{\vec{S} \wedge \vec{R}}{R^3} \right) \quad (\text{IC58})$$

b) Calcul de la section efficace

On montre [37, 38] que les éléments de matrice $\langle k' | V_m | k \rangle$ peuvent s'écrire sous la forme

$$\langle k' | V_m | k \rangle = 4\pi e^{i\vec{k} \cdot \vec{\lambda}_i} \vec{\sigma} \cdot \left\{ \vec{k} \wedge (\vec{S}_i \wedge \vec{k}) \right\} \quad (\text{IC59})$$

où $\vec{\lambda}_i$ est le vecteur position de l'électron

\vec{k} est un vecteur unitaire

$$\text{tel que } \vec{k} = \frac{\vec{K}}{|\vec{K}|} \quad \text{avec } \vec{K} = \vec{k} - \vec{k}' \quad (\text{IC60})$$

En posant

$$\vec{Q}_\perp = \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{\lambda}_i} \left\{ \vec{k} \wedge (\vec{S}_i \wedge \vec{k}) \right\} \quad (\text{IC61})$$

on a

$$\sum_i \langle k' | V_m | k \rangle = 4\pi Q_\perp \quad (\text{IC62})$$

$$\text{et } \left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right|_{\sigma\lambda \rightarrow \sigma'\lambda'} = (\gamma\mu_0)^2 \frac{k'}{k} |\langle \sigma'\lambda' | \vec{\sigma} \cdot \vec{Q}_\perp | \sigma\lambda \rangle|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + \hbar\omega) \quad (\text{IC63})$$

$$\text{avec } \mu_0 = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \quad (\text{IC64})$$

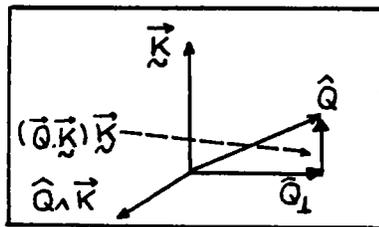
c) Opérateur \hat{Q}_\perp et \hat{Q}

$$\text{Si on appelle } Q = \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{\lambda}_i} S_i$$

l'opérateur \hat{Q}_\perp peut se mettre sous la forme $\hat{Q}_\perp = \vec{k} \wedge (\hat{Q} \wedge \vec{k})$

ce qui montre que \hat{Q}_\perp est la projection de \hat{Q} dans le plan perpendiculaire à \vec{k} . Il en résulte que

$$\hat{Q}_\perp = \hat{Q} - (\hat{Q} \cdot \vec{k}) \cdot \vec{k} \quad (\text{IC65})$$



On en déduit que
$$\hat{Q}_\perp^+ \cdot \hat{Q}_\perp = \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \kappa_\alpha \kappa_\beta) Q_\alpha^+ Q_\beta \quad (\text{IC66})$$

où α et β sont des indices de coordonnées.

En sommant sur les états finaux $|\sigma'\lambda'\rangle$ et en moyennant sur les états initiaux $|\sigma\lambda\rangle$, en tenant compte de l'indépendance des coordonnées neutronique et électronique et en faisant appel aux propriétés des spins neutroniques, on trouve dans le cas des neutrons non polarisés :

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega dE'} = (\gamma n_0)^2 \frac{k'}{k} \sum_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} - \kappa_\alpha \kappa_\beta \sum_{\lambda\lambda'} p_\lambda \langle \lambda | Q_\alpha^+ | \lambda' \rangle \langle \lambda' | Q_\beta | \lambda \rangle \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + \hbar\omega) \quad (\text{IC67})$$

d) Diffusion par les spins dans un cristal

Supposons un cristal où les électrons sont localisés près des positions des ions du réseau définis par

$$\vec{r}_i = \vec{R}(\vec{k}) + \vec{r}_v \quad (\text{IC68})$$

où \vec{r}_v est le vecteur position par rapport à l'ion (\vec{k})

On a alors
$$\hat{Q} = \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}(\vec{k})} \sum_v e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_v} \vec{J}_v \quad (\text{IC69})$$

où \vec{J}_v est le moment de spin de l'électron i .

La section efficace différentielle de diffusion magnétique (SEDDM) devient alors

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} &= (\gamma n_0)^2 \frac{k'}{k} \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \kappa_\alpha \kappa_\beta) \sum_{\vec{k}'\vec{k}} \sum_{\vec{K}} F_{\vec{k}'}^*(\vec{K}) F_{\vec{k}}(\vec{K}) \\ &\times \sum_{\lambda\lambda'} p_\lambda \langle \lambda | e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}(\vec{k}')} S_\alpha(\vec{k}') | \lambda' \rangle \langle \lambda' | e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}(\vec{k})} S_\beta(\vec{k}) | \lambda \rangle \\ &\times \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + \hbar\omega) \end{aligned} \quad (\text{IC70})$$

où
$$F_{\vec{k}}(\vec{K}) = \int \rho_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{IC71})$$

est le facteur de forme magnétique

• $\rho_{\vec{k}}(\vec{r})$ étant la densité normalisée de spins d'électrons non appariés dans l'ion \vec{k} .

• $S_\alpha(\vec{k})$ sont les composantes du vecteur de spin $S(\vec{k})$ de l'ion (\vec{k})

On peut réécrire cette expression en découplant dans les fonctions de corrélation la partie spatiale de la partie magnétique :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} &= (\gamma\mu_0)^2 \frac{k'}{k} \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \kappa_\alpha \kappa_\beta) \sum_{\substack{\ell\ell' \\ k k'}} F_{k'}^*(\vec{k}) F_k(\vec{k}) \\ &\times e^{i\vec{k}\cdot[\vec{R}(\vec{k}') - \vec{R}(\vec{k})]} \times \langle \lambda | S_\alpha(\vec{k}') | \lambda' \rangle \langle \lambda' | S_\beta(\vec{k}) | \lambda \rangle \\ &\times \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + \hbar\omega) \end{aligned} \quad (IC72)$$

Cette section efficace peut être exprimée à l'aide d'opérateurs dépendant du temps d'HEISENBERG

$$S_\beta(\vec{k}, t) = e^{i\frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}t} S_\beta(\vec{k}) e^{-i\frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}t} \quad (IC73)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} &= \frac{(\gamma\mu_0)^2}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \kappa_\alpha \kappa_\beta) \sum_{\substack{\ell\ell' \\ k k'}} F_{k'}^*(\vec{k}) F_k(\vec{k}) \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}(\vec{k}', 0)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}(\vec{k}, t)} \rangle \\ &\times \langle S_\alpha(\vec{k}', 0) S_\beta(\vec{k}, t) \rangle e^{i\omega t} dt \end{aligned} \quad (IC74)$$

où on a remplacé la fonction δ par l'intégrale sur le temps (Eq. I C 46). Pour un réseau de BRAVAIS la SEDDM précédente se simplifie en

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} &= \frac{(\gamma\mu_0)^2}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} N \left\{ \frac{1}{2} g F(\vec{k}) \right\}^2 \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \kappa_\alpha \kappa_\beta) \sum_{\ell} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_\ell} \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\mu}_\alpha(0)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{\mu}_\beta(t)} \rangle \times \langle S_\alpha(0,0) S_\beta(\ell,t) \rangle e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (IC75)$$

e) Diffusion élastique magnétique

Les sections efficaces de diffusion élastique sont obtenues en remplaçant les éléments de matrice des relations (I C 74) et (I C 75) par leurs limites lorsque t tend sur l'infini.

Si on applique cette limite au cas d'un composé antiferromagnétique où la direction d'aimantation est prise le long de Oz on obtient l'expression suivante :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|^{ELAS.} = (\gamma\lambda_0)^2 \frac{N}{2} \frac{(2\pi)^3}{V_{0m}} \sum_{\vec{\tau}_m} |F_M(\vec{\tau}_m)|^2 e^{-2W} \times \left\{ 1 - (\vec{\tau}_m \cdot \vec{n})^2 \right\} \times \delta(\vec{K} - \vec{\tau}_m) \quad (IC76)$$

$$\text{où } F_M(\vec{\tau}_m) = \frac{1}{2} g \langle S_z \rangle^2 F(\tau_m) \sum_{\kappa} \sigma_{\kappa} e^{i\vec{\tau}_m \cdot \vec{R}_{\kappa}} \quad (IC77)$$

$\sigma = \pm 1$ pour les ions à spin ^{up}/_{down}

V_{0m} est le volume de la cellule magnétique,
 $\vec{\tau}_m$ est un vecteur de base du réseau réciproque magnétique,
 \vec{n} est un vecteur unitaire dans la direction des spins.

Les diffusions élastiques magnétiques ont donc lieu lorsque le vecteur d'échange \vec{K} est égal à un vecteur de base du réseau réciproque magnétique, ce qui correspond à une diffusion de BRAGG magnétique. Ces raies magnétiques étant fonction de $\langle S_z \rangle^2$ sont fortement dépendantes de la température et disparaissent au dessus de la température de NEEL tandis que les raies nucléaires ne dépendent de T qu'à travers le facteur de DEBYE-WALLER.

f) Diffusion inélastique de neutrons par les ondes de spin

La formule générale de la SEDDM est donnée par la relation (I C 74) dans laquelle interviennent :

- une partie spatiale,
- une partie spinorielle.

La partie spatiale peut s'exprimer en fonction du facteur de DEBYE-WALLER

$$\langle e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}(\vec{k}', 0)} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}(\vec{k}, 0)} \rangle = e^{-i\vec{K} \cdot \{\vec{R}(\vec{k}') - \vec{R}(\vec{k})\}} e^{-W_{\kappa}(\vec{k}')} e^{-W_{\kappa}(\vec{k})} \quad (IC78)$$

En ce qui concerne les parties spinorielles, à basse température, seules les fonctions de corrélation

$$\langle S_{\pm}(\vec{k}', 0) S_{\pm}(\vec{k}, t) \rangle \text{ et } \langle S_{\pm}(\vec{k}', 0) S_{\pm}(\vec{k}, t) \rangle$$

sont appréciables. Si nous plaçons dans le cadre de l'approximation linéaire, les fonctions en z donne les diffusions élastiques, celles en + et - fournissant la contribution des ondes de spin.

$$\begin{aligned} \text{d'où } \left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right|^{INEL.} &= (\gamma\lambda_0)^2 \frac{k'}{k} (1 + k_z^2) e^{-2W_{\kappa}} \left| \frac{1}{2} g F(\vec{K}) \right|^2 \quad (IC79) \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{\substack{\ell\ell' \\ \kappa\kappa'}} e^{-i\vec{K} \cdot \{\vec{R}(\vec{k}') - \vec{R}(\vec{k})\}} \langle S_{+}(\vec{k}', 0) S_{-}(\vec{k}, t) + S_{-}(\vec{k}', 0) S_{+}(\vec{k}, t) \rangle \end{aligned}$$

En exprimant les opérateurs de spins à l'aide des opérateurs de BOSON puis en prenant leurs transformées de Fourier, en sommant sur les cellules l et l' , puis en retranscrivant le tout en fonction des opérateurs de modes normaux (Eq. I B 18) on obtient, après intégration sur le temps la formule générale :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = (\gamma\lambda_0)^2 \frac{k'}{k} (1+k_z^2) e^{-2W_{\mathbf{k}}} \left| \frac{1}{2} g F(\vec{K}) \right|^2 \times \frac{(2\pi)^3}{V_{om}} \quad (IC81)$$

$$\sum_{\vec{q}, \vec{e}_{m,v}} \left| \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{S_{\mathbf{k}}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_{\mathbf{k}}} t_{\mathbf{k}v}(\vec{q}) \right|^2 (n_v(\vec{q}) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}) \delta(\vec{k} - \vec{e}_m \mp \vec{q}) \delta(\hbar\omega \pm \hbar\omega_v)$$

pour la création (+) et l'annihilation (-) d'une onde de spin.

La matrice $T = t_{\mathbf{k}v}(\vec{q})$ est la matrice de passage des opérateurs associés au motif $\hat{a}_{\vec{q}}$ aux opérateurs de modes propres $\hat{\alpha}_v(\vec{q})$ (Eq. I B 23), $n_v(\vec{q})$ étant le nombre d'occupation relatif à l'état d'énergie $E_v(\vec{q})$ de vecteur d'onde \vec{q} .

Cette relation fondamentale appelle quelques remarques :

- * elle n'est valable que dans le cas de l'approximation linéaire donc dans le cadre de la théorie usuelle des ondes de spins.
- * le facteur de forme magnétique $F(\vec{K})$ décroissant très fortement avec le module de \vec{K} , les mesures des excitations doivent se faire le plus près possible de l'origine du réseau réciproque. La section efficace ne dépend dans la ZB que du facteur de phase $e^{-i\vec{K}\cdot\vec{R}_{\mathbf{k}}}$ ce qui favorise certaines zones pour une mesure correcte.
- * le facteur de population $n_v(\vec{q})$ devenant faible si $\omega_v(\vec{q})$ augmente, l'observation des magnons à énergie thermique ($k_B T$) se fait donc préférentiellement en processus de création.
- * les fonctions de DIRAC fournissent, comme dans le cas des excitations cristallines, les conditions de conservation de l'énergie et de moments

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k'^2 - k^2) = E_v(\vec{q}) \quad (IC92)$$

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{e}_m + \vec{q} = \vec{K}$$

Si nous nous plaçons dans le cadre d'un modèle de susceptibilité dynamique généralisée, on montre [38] que la section efficace de diffusion inélastique peut s'exprimer à l'aide de la fonction de GREEN retardée (Eq. I B 41) $G_{ij}^{\alpha\beta}(t) = -i\theta(t) \langle S_{\alpha}(i,t), S_{\beta}(j,0) \rangle$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \Big|_{INEL.} = (\gamma\lambda_0)^2 \left| \frac{1}{2} g F(\vec{K}) \right|^2 \frac{k'}{k} e^{-2W} \left(\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \right) \times \Im \left\{ G(\vec{K}, \omega) \right\} \quad (IC93)$$

$$\text{où } G(\vec{K}, \omega) = \sum_{\alpha\beta\gamma} (1 - K_{\alpha}^2) G^{\alpha\alpha}(\vec{K}, \omega) \quad (\text{IC84})$$

où les $G^{\alpha\alpha}(\vec{K}, \omega)$ sont les transformées de Fourier des fonctions de GREEN retardées écrites dans l'équation (I B 83).

Ce formalisme rend aisé le calcul des sections efficaces de diffusion.

SECTION D

ELEMENTS DE THEORIE DE GROUPE

Dans cette dernière section concernant les fondements théoriques nous nous proposons de rappeler les éléments de théorie de groupe dont nous avons besoin dans nos calculs, et plus particulièrement dans les calculs de dynamique cristalline. [39, 40 et 41]

Dans un premier paragraphe nous rappellerons des définitions fondamentales nécessaires à la bonne compréhension du texte. Puis nous analyserons comment les propriétés de symétrie du cristal permettent de simplifier la matrice dynamique du système et d'en déduire les modes propres.

1) OPERATIONS DE SYMETRIE-GROUPES

a) Groupe spatial G d'un cristal

Le groupe spatial G d'un cristal est constitué des opérations de symétrie laissant ce cristal invariant. Ces opérations peuvent s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{P}(i, \mathbf{x}) = \{ R(i) \vec{v}(i) + \vec{\alpha} \} \quad (\text{ID1})$$

où $R(i)$ est une opération de symétrie ponctuelle représentée par une matrice (3 X 3) réelle et unitaire,

$\vec{v}(i)$ est une translation non primitive,

$\vec{\alpha}$ est une translation primitive du réseau direct;

si $\vec{v}(i)$ est non nul le groupe est dit non-symmorphique.

b) Groupe ponctuel G_0 du cristal

Le groupe spatial G est le produit direct du groupe ponctuel G_0 contenant les opérations de symétrie ponctuelle $R(i)$ et du groupe des translations.

c) Groupe du vecteur d'onde \mathbf{q} : $G(\vec{q})$

Le groupe $G(\vec{q})$ du vecteur d'onde \vec{q} est constitué des opérations de symétries de G laissant le vecteur d'onde \vec{q} du réseau réciproque invariant.

d) Application de $\mathcal{Y}(i, \alpha)$ à une position atomique $\bar{\kappa}(\frac{l}{k})$

L'application de $\mathcal{Y}(i, \alpha)$ à l'atome $(\frac{l}{k})$ transfère cet atome en une nouvelle position atomique $(\frac{l}{k})$

$$\mathcal{Y}(i, \alpha) \bar{\kappa}(\frac{l}{k}) = \bar{R}(i) \bar{\kappa}(\frac{l}{k}) + \vec{v}(i) + \vec{\alpha} = \bar{\kappa}(\frac{l}{k}) \quad (\text{ID2})$$

On définit une fonction $F_0(i, K)$ telle que $K = F_0(i, K)$ correspondant à la table de transformation des atomes sous les opérations du groupe G .

e) Matrice d'interaction, matrice dynamique et groupe $G(\vec{q})$

Il est fondamental que la matrice d'interaction $\phi(\frac{l}{k} \frac{l'}{k'})$ soit invariante pour les opérations du groupe spatial G

$$\mathcal{Y}(i, \alpha) \phi(\frac{l}{k} \frac{l'}{k'}) = \phi(\frac{l}{k} \frac{l'}{k'}) \quad (\text{ID3})$$

$$\text{d'où} \quad \mathcal{Y}(i, \alpha) \phi^{kk'}(l - l') = \phi^{kk'}(l - l') \quad (\text{ID4})$$

Cette invariance entraîne que la matrice dynamique $D(\vec{q})$, transformée de Fourier de $\phi^{kk'}(l - l')$ est invariante pour toutes les opérations du groupe spatial dont les rotations $\bar{R}(i)$ laissent \vec{q} invariant ou le change d'un vecteur du réseau réciproque \vec{c} . La transformation du vecteur d'onde \vec{q} par $\mathcal{Y}(i, \alpha)$ se fait à travers les facteurs de phase $e^{i\vec{q} \cdot \vec{\alpha}}$

$$\mathcal{Y}(i, \alpha) e^{i\vec{q} \cdot \vec{\alpha}} = e^{i\{\bar{R}(i)\vec{q}\} \cdot \{\bar{\kappa}(l - l') - \vec{v}(i)\}} \quad (\text{ID5})$$

différent de la fonction d'origine par le facteur de phase

$$e^{i\{\bar{R}(i)\vec{q}\} \cdot \{\bar{\kappa}(l') + \vec{v}(i)\}} \quad (\text{ID6})$$

L'ensemble de $\bar{R}(i)$ telle que $\bar{R}(i)\vec{q} = \vec{q} + \vec{c}$ appartient donc à $G_0(\vec{q})$. On définit aussi par extension le groupe $G_S(\vec{q})$ comme l'ensemble des

$\mathcal{Y}(i, \alpha)$ dont les $\bar{R}(i)$ appartiennent à $G_0(\vec{q})$.

2) INVARIANCE DE LA MATRICE DYNAMIQUE $D(\vec{q})$ a) Représentation mécanique $T(\vec{q}, j)$

L'invariance de la matrice dynamique peut être exprimée par la relation

$$\mathcal{Y}(j, \vec{x}) D(\vec{q}) = \Gamma(\vec{q}, j, \vec{x}) D(\vec{q}) \Gamma^{-1}(\vec{q}, j, \vec{x}) \quad (\text{ID7})$$

où $\Gamma(\vec{q}, j, \vec{x})$ est une matrice $3n \times 3n$ telle que

$$\Gamma_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\vec{q}, j, \vec{x}) = e^{i\vec{q} \cdot [\mathcal{Y}(j, \vec{x})^{-1} \vec{\kappa}(\kappa) - \vec{\kappa}(\kappa')]} \times R_{\alpha\beta}(\kappa) \delta(\kappa, F_0(j, \kappa')) \quad (\text{ID8})$$

On peut montrer que l'ensemble de $\Gamma(\vec{q}, j, \vec{x})$ est une représentation unitaire réductible du groupe $G_s(\vec{q})$.

En fait, la discussion des propriétés des symétries des vecteurs propres de $D(\vec{q})$ est plus aisée en introduisant une représentation du groupe $G_p(\vec{q})$ sous la forme suivante :

$$T(\vec{q}, j) = \exp(i\vec{q} \cdot [\vec{x} + \vec{v}(j)]) \times \Gamma(\vec{q}, j, \vec{x}) \quad (\text{ID9})$$

Les éléments de matrice $T_{\alpha\beta}(\vec{q}, j)$ sont alors définis par

$$T_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\vec{q}, j) = \delta(\kappa, F_0(j, \kappa')) R_{\alpha\beta}(j) \times \theta^{\kappa'}(\vec{q}, j) \quad (\text{ID10})$$

$$\text{où } \theta^{\kappa'}(\vec{q}, j) = \exp(i\vec{q} \cdot [\vec{\kappa}(\bar{\kappa}) - R(j)\vec{\kappa}(\kappa')]) \quad (\text{ID11})$$

$$\text{et } \bar{\kappa}' = F_0(j, \kappa') \quad (\text{ID12})$$

$$\text{d'où } T_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\vec{q}, j) = \delta(\kappa\bar{\kappa}') R_{\alpha\beta}(j) \theta^{\kappa'}(\vec{q}, j) \quad (\text{ID13})$$

Les nouvelles représentations $T(\vec{q}, j)$, appelées représentations mécaniques laissent la matrice $D(\vec{q})$ invariante

$$D(\vec{q}) = T(\vec{q}, j) D(\vec{q}) T^{-1}(\vec{q}, j) \quad (\text{ID14})$$

où j va de 1 à $g_p(\vec{q})$, $g_p(\vec{q})$ étant l'ordre du groupe $G_p(\vec{q})$

Connaissant les représentations mécaniques $T(\vec{q}, j)$ et les représentations irréductibles $\{\tau^{(p)}(\vec{q}, j)\}$ du groupe $G_p(\vec{q})$, il est maintenant possible de simplifier la matrice $D(\vec{q})$.

b) Valeurs et vecteurs propres de $D(\vec{q})$

α) Dégénérescence

Les valeurs et vecteurs propres de $D(\vec{q})$ peuvent être associés aux représentations irréductibles du groupe $G_p(\vec{q})$.

Soient $\omega^2(\vec{q})$ et $\vec{e}(\vec{q})$ les $3n$ valeurs et vecteurs propres satisfaisant l'équation du mouvement.

Si on appelle $\omega^2(q, s)$ les s valeurs propres distinctes, on peut associer à chacune d'elle $d^{(s)}$ vecteurs propres où $d^{(s)}$ est la dégénérescence de la valeur $\omega^2(\vec{q}, s)$. Les vecteurs propres $\vec{e}(q, s, \lambda)$ sont décrits par un indice λ avec $\lambda = 1 \dots d$

La quantité $T(\vec{q}, j) \cdot \vec{e}(\vec{q}, s, \lambda)$ est aussi vecteur propre de $D(\vec{q})$ avec la même valeur propre.

$$\text{d'où } T(\vec{q}, j) \vec{e}(\vec{q}, s, \lambda) = \sum_{\lambda'=1}^{d^s} \vec{e}(\vec{q}, s, \lambda') \tau_{\lambda\lambda'}^s(\vec{q}, j) \quad (\text{ID15})$$

où $\tau_{\lambda\lambda'}^s(\vec{q}, j)$ est un élément de matrice d'une des représentations irréductibles de $G_p(\vec{q})$ contenue dans T . On peut alors remplacer l'indice s par p indiquant la représentation irréductible de $G_p(\vec{q})$. D'autre part $d^{(p)}$ correspond à la dimension de la représentation p .

β) Multiplicité

La multiplicité $m^{(p)}$, donnant le nombre de fois que la représentation $\tau^p(\vec{q}, j)$ apparaît dans $T(\vec{q}, j)$, peut être calculée à partir des caractères $\chi^p(\vec{q}, j)$ de τ^p et de $\chi(\vec{q}, j)$ de $T(\vec{q}, j)$

$$m^p = \frac{1}{g_p(\vec{q})} \left\{ \sum_j \chi(\vec{q}, j) \chi^{p*}(\vec{q}, j) \right\} \quad (\text{ID16})$$

γ) Indexation définitive

Les valeurs propres et les vecteurs propres de $D(\vec{q})$ peuvent donc être indexés sous la forme :

$$\begin{aligned} &\omega^2(\vec{q}, p, \mu) \\ &\vec{e}(\vec{q}, p, \mu, \lambda) \\ &\text{où } \mu = 1 \dots m^p \\ &\quad \lambda = 1 \dots d^p \end{aligned}$$

d^p étant la dégénérescence du mode,

m^p étant la multiplicité du mode.

3) BLOC-DIAGONALISATION DE LA MATRICE $D(\vec{q})$

La représentation mécanique $T(\vec{q}, j)$ peut se mettre sous forme diagonale par blocs en utilisant les opérateurs de projections définis par :

$$P^p(\vec{q}, \lambda) = \frac{d^p}{g_p(\vec{q})} \sum_j \tau_{\lambda\lambda'}^p(\vec{q}, j)^* T(\vec{q}, j) \quad (\text{ID17})$$

A partir de ces opérateurs de projection on peut construire une matrice unitaire $V(\vec{q})$ telle que l'ensemble

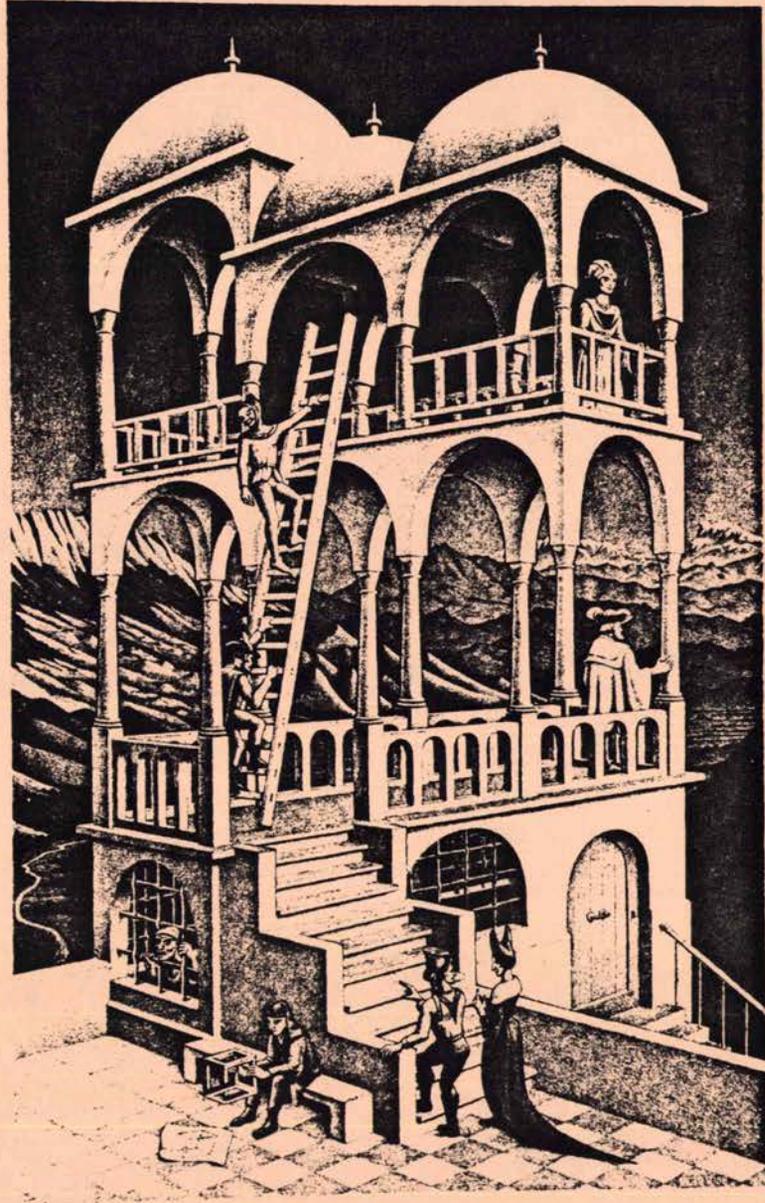
$$V(\vec{q})^{-1} T(\vec{q}, j) V(\vec{q}) \text{ soit sous forme bloc-diagonale.}$$

La matrice $U(\vec{q})$, obtenue à partir de $V(\vec{q})$ par interchangement des colonnes et des lignes à la propriété de bloc-diagonaliser la matrice dynamique.

Le détail de l'obtention des matrices $V(\vec{q})$ et $U(\vec{q})$ est appliqué par les références [39] et [40]. La méthode consiste à construire à partir de $P^p(\vec{q}, \lambda)$ m^p vecteurs orthogonaux linéairement indépendants $f(q, p, \lambda, \mu)$ nommés coordonnées symétrisées et constituant les colonnes de la matrice $V(\vec{q})$.

Cette procédure de bloc-diagonalisation de la matrice dynamique $D(\vec{q})$ est appliquée dans la sélection des modes lors du lissage des courbes de dispersion de Cu_2O . L'opération est faite à partir du programme de calcul GROUP dont le principe est basé sur ce que nous venons d'explicitement brièvement et qui est plus largement décrit par WARREN and VOSKO [40].

CHAPITRE II



" Ah! structure vous dites"

BELVEDERE
M.C.ESCHER 1958

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est consacré aux techniques expérimentales que nous avons utilisées lors de nos mesures. Ces techniques concernent :

- la préparation cristalline du monoxyde de fer utilisé dans les mesures de diffraction neutronique (Sect. A)

- la diffusion neutronique (Sect. B)

Dans cette section B nous explicitons le principe de fonctionnement du spectromètre à trois axes. Nous y donnons les caractéristiques générales des appareils sur lesquels nous avons effectué nos mesures.

Les méthodes de mesures et le problème de la résolution du spectromètre sont évoqués.

SECTION A

PREPARATION CRISTALLINE DU MONOXYDE DE FER $Fe_{1-x}O$

Les mesures de diffraction inélastique neutronique nécessitent des monocristaux de taille importante et de bonne qualité. La préparation cristalline des échantillons la plus adaptée pour $Fe_{1-x}O$ est la méthode de la fusion de zone flottante associée à un four à image. L'opération a été réalisée au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide au Centre d'Etude de Chimie Métallique de Vitry - sur - Seine (et au Laboratoire de Chimie Appliquée, ERA 80 à Orsay) sur une technique et un appareillage mis au point par le Professeur A. REVCOLEVSCHI [42, 43]*. Cette méthode est en outre intéressante car elle évite l'emploi d'un creuset et introduit un phénomène de purification inhérent à la méthode.

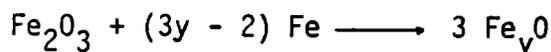
* Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur A. REVCOLEVSCHI et Messieurs G. DHALENNE et J. BERTON pour leur aimable et précieuse collaboration.

1) METHODE DE PREPARATION :

La préparation des cristaux se fait en plusieurs phases :

a) Première phase : Préparation des barreaux de monoxyde de fer

Un mélange intime initial de sesquioxyde de fer Fe_2O_3 et de fer de haute pureté (produit de Johnson MATTHEY) est comprimé par pression isostatique de $3t/cm^2$ afin de former des barreaux de dimension d'environ $0,8 \times 0,8 \times 8$ cm. La réduction de l'oxyde est faite selon la réaction chimique suivante :



Cette réduction a lieu dans un four à résistance chauffé à $1100^\circ C$ pendant 24 H sous atmosphère d'azote purifié. Compte-tenu du diagramme de phase donné plus loin (Chap. V A) on évite la décomposition en magnétite en opérant une trempe rapide.

b) Phase de cristallisation

La croissance cristalline est faite par la méthode de la fusion de zone flottante, consistant à créer une zone fondue entre un barreau supérieur et un germe inférieur. Le barreau fritté et le germe sont disposés suivant un même axe vertical passant par le foyer chaud du four à image de part et d'autre de ce foyer. Ils sont amenés dans la zone chaude d'une manière progressive afin d'éviter tout choc thermique ; on porte les barreaux à la fusion en augmentant la puissance développée par la lampe source. Une zone fondue commune est obtenue en rapprochant suffisamment les deux parties. Les deux barreaux tournent en sens inverse afin d'effectuer un bon brassage du liquide (vitesse de l'ordre de 60 trs/min.). L'ensemble des deux barreaux est déplacé verticalement de haut en bas, ce qui équivaut à un mouvement ascendant de la zone fondue le long du barreau d'alimentation. Un rattrapage de déplacement doit être fait sur le barreau supérieur en raison des densités différentes de ce barreau et du cristal inférieur.

La croissance est faite sous atmosphère d'argon de haute pureté. Le gradient thermique fort important dû à la concentration d'énergie caractéristique du four à image est particulièrement adapté pour la préparation de $Fe_{1-x}O$, car il fournit la trempe évitant la décomposition d'une façon automatique.

c) Phase d'équilibre et fixation du rapport de non-stoechiométrie

Le rapport de non-stoechiométrie x est fixé par la procédure suivante [44]. D'abord on prépare des cristaux par la méthode précédemment indiquée avec des conditions initiales fournissant une composition d'environ $(1 - x) \approx 0.95$. Ce rapport est alors modifié en faisant un recuit du cristal dans un mélange de N_2 , CO_2 , CO sous pression partielle d'oxygène choisie en fonction du rapport x souhaité. L'opération se fait à une température de $1075^\circ C$ pendant un temps d'environ 60 H. Cette procédure présente donc l'avantage de fournir des cristaux à stoechiométrie bien déterminée d'une part, et correctement équilibrée à travers tout le volume du cristal d'autre part.

2) APPAREILLAGE |43|

Le four à image utilisé est du type bi-ellipsoïde à axe horizontal : il comporte donc deux miroirs en pyrex métallisé de 390 mm de diamètre (Fig. II A 1) et de distances focales 143 - 850 mm (Fig. II A 1). La source lumineuse est une lampe à xénon de 6.5 kW refroidie par circulation d'air.

Une disposition mécanique adéquat permet :

- un mouvement et translation de haut en bas du système barreau supérieur - germe.
- un rattrapage translationnel du barreau d'alimentation
- des mouvements de rotation indépendants des deux barreaux.

La cristallogénèse devant être effectuée sous atmosphère inerte, l'ensemble barreau - germe est placé dans un tube en quartz transparent aux rayons lumineux. L'ensemble du système est représenté sur les figures II A1 et

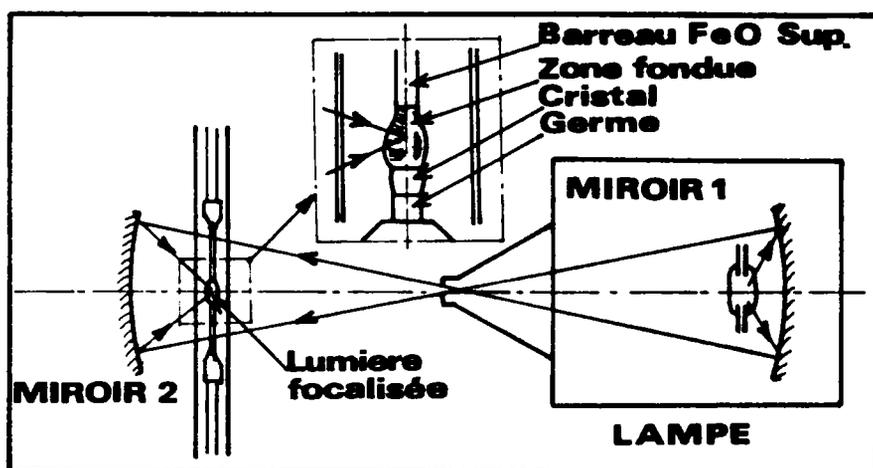


FIG.IIA1. Schéma de principe de la méthode de cristallisation par fusion de zone flottante.

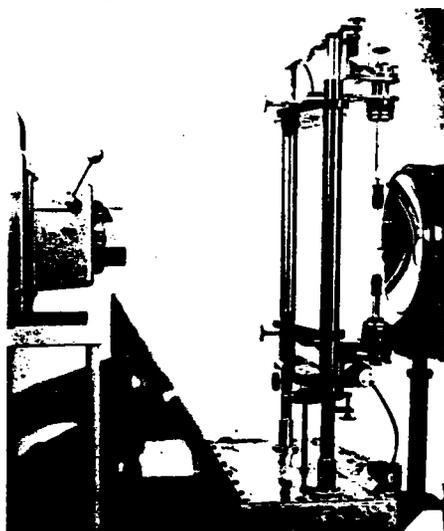


FIG.IIA2. Zone flottante appliquée au four à image - Vue d'ensemble de l'appareillage.

3) CARACTERISTIQUES GENERALES DES CRISTAUX OBTENUS :

Les cristaux obtenus se présentent sous forme cylindrique d'aspect noir brillant (Fig. II A 3). Plusieurs cristaux (Fe_{1-x}O) ont pu être élaborés par cette méthode, soit par nous mêmes, soit par l'équipe du Professeur A. REVCOLEVSCHI. Les caractéristiques essentielles des échantillons sont reportées dans le tableau I où les échantillons sont nommés, par Cx (x étant exprimés en ‰).

Les spectres de diffusion élastique de BRAGG mesurés lors des tests neutroniques de ces échantillons et de leur orientation sont donnés sur les figures II A 4, 5 et 6.

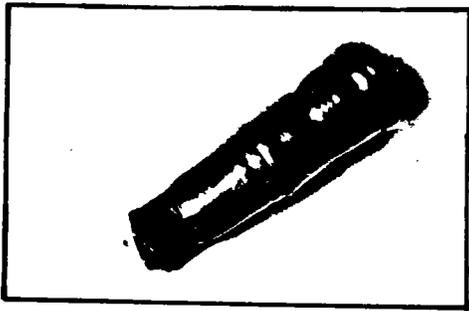


FIG.IIA3. Exemple de cristal de wustite obtenu par fusion de zone flottante.

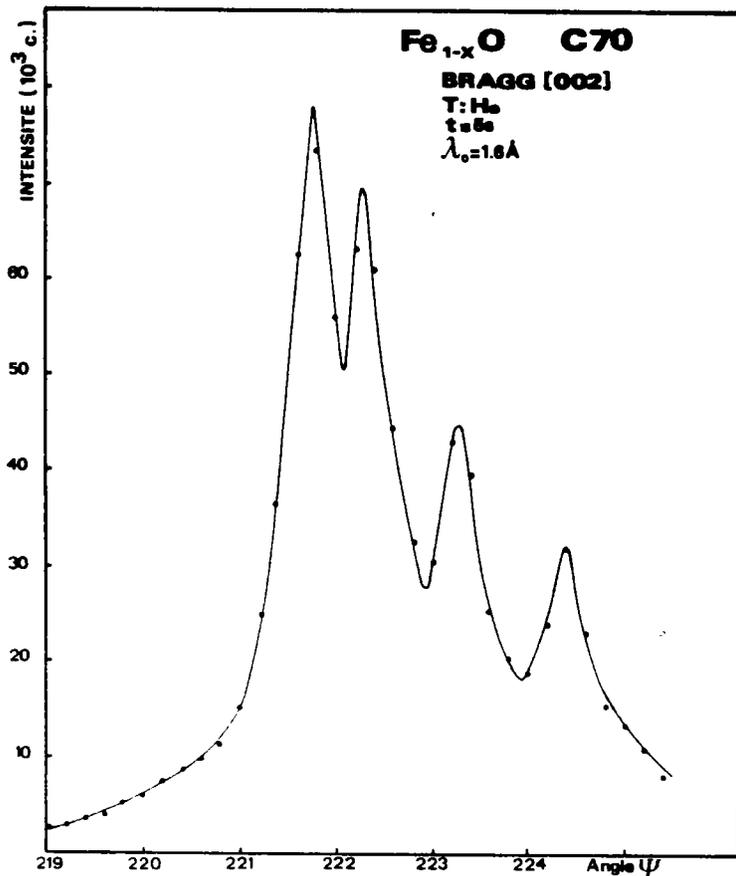


FIG.IIA4.

Diffusion élastique nucléaire due à la raie [002] de Fe_{1-x}O .

Cristal C70

FIG.IIA6.
 Diffusion élastique nu-
 cléaire due à la raie
 [002] de Fe_{1-x}O .
 Cristal C49

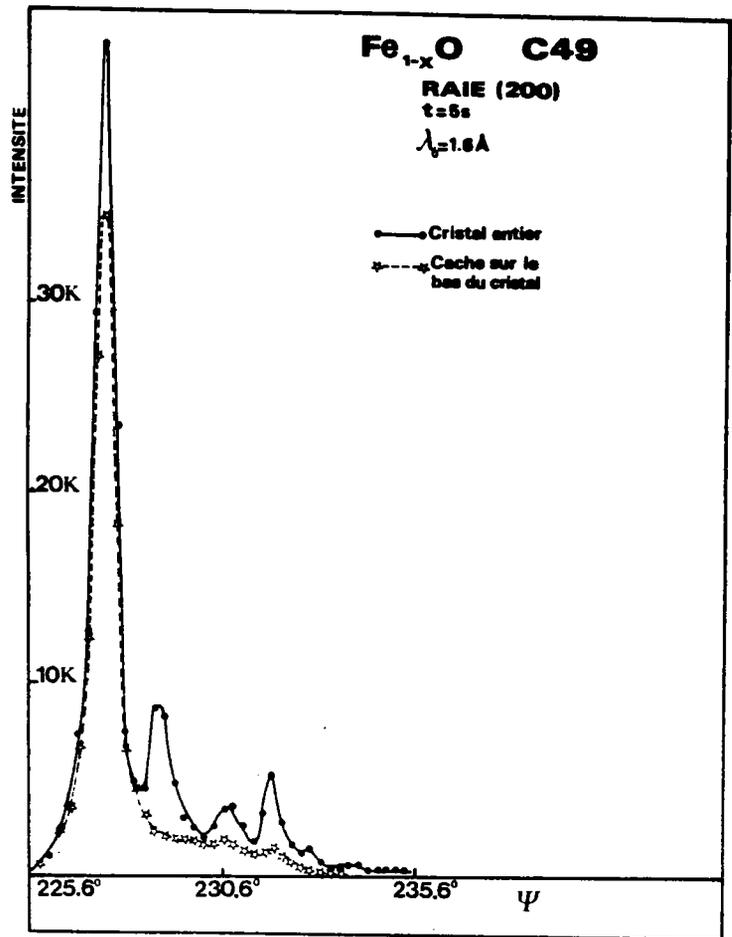
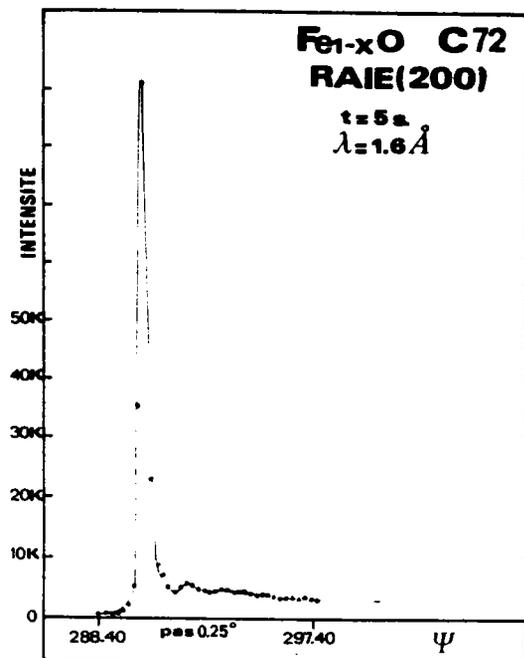


FIG.IIA5.
 Diffusion élastique nu-
 cléaire due à la raie
 [002] de Fe_{1-x}O
 Cristal C72



Nom du cristal	Caratère stoechiométrique	a_0 (Å)	Orientation	Forme et taille	Remarques et mesures effectuées
C 70	0.07	4,298	Axe [100] le long de l'axe cylindrique	Cylindre de diamètre 1 cm et de hauteur 1,5 cm	- équilibrage de x non réalisé - présente un caractère non-monocristallin (Chap. IV) - mesures effectuées : - mesure des phonons - première mesure de magnons
C 72	0.072	4,2992	Axe [110] le long de l'axe cylindrique	Cylindre de diamètre 8 mm et de hauteur 1 cm	- homogénéité de non-stoechiométrie dans tout le cristal par recuit et trempe. - caractère monocristallin intéressant mesures effectuées : - phonons acoustiques - mesure de magnons haute énergie (4 et 7 THz) - mesures de pics satellites
C 56	0.056	4,3081	Axe [100] faisant angle de 20° avec l'axe cylindrique	diamètre 8 mm hauteur 1 cm	- homogénéité par recuit et trempe - bon caractère monocristallin - mesures effectuées : - mesure de magnons - mesures de pics satellites
C 49	0.049	4,3101	Axe [100] le long du cristal	diamètre 8 mm hauteur 6 mm	de mauvaise qualité dans sa partie inférieure (polycristallin) mesures magnétiques et structurales.

TABLEAU II A I : Caractéristiques essentielles des cristaux utilisés et mesures effectuées

SECTION B

DIFFUSION NEUTRONIQUE

1) Principe général et schémas de principe

Les mesures neutroniques que nous avons effectuées sont pour l'essentiel des mesures de diffusion inélastique cohérente permettant la détermination des lois de dispersion des excitations élémentaires (phonons et magnons). Comme cela apparait dans les formules donnant les sections efficaces de diffusion établies au chapitre I (Eq. IC 53 et 81), ces mesures mettent en jeu les règles de conservation de l'énergie et des moments :

$$\frac{\hbar}{2m} (k^2 - k'^2) = \hbar \omega(\vec{q})$$

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{Q} = \vec{E} + \vec{q} = \vec{K}$$

où \vec{k} et \vec{k}' sont les vecteurs d'onde des neutrons incidents et diffusés respectivement.

$\omega(\vec{q})$ est la loi de dispersion de la pseudo-particule en fonction du vecteur d'onde \vec{q} de l'espace réciproque.

Les mesures nécessitent donc :

- une analyse spatiale ou directionnelle des \vec{k}
- une analyse en énergie donc du module des \vec{k} .

Ces opérations peuvent être effectuées avec un spectromètre à trois axes dont le principe consiste à déterminer les grandeurs vectorielles \vec{k} et \vec{k}' pour des conditions précises et connues d'orientation du cristal.

Il faut noter que les quelques mesures en diffusion élastique présentées dans la suite ont été exécutées sur les mêmes types de spectromètres. Dans ce cas, le module du vecteur d'onde associé au neutron restant inchangé, les seuls paramètres expérimentaux sont les vecteurs d'onde incident \vec{k} , l'angle entre le cristal et le faisceau incident et l'angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi.

Le spectromètre à trois axes est représenté schématiquement sur la figure II B 1.

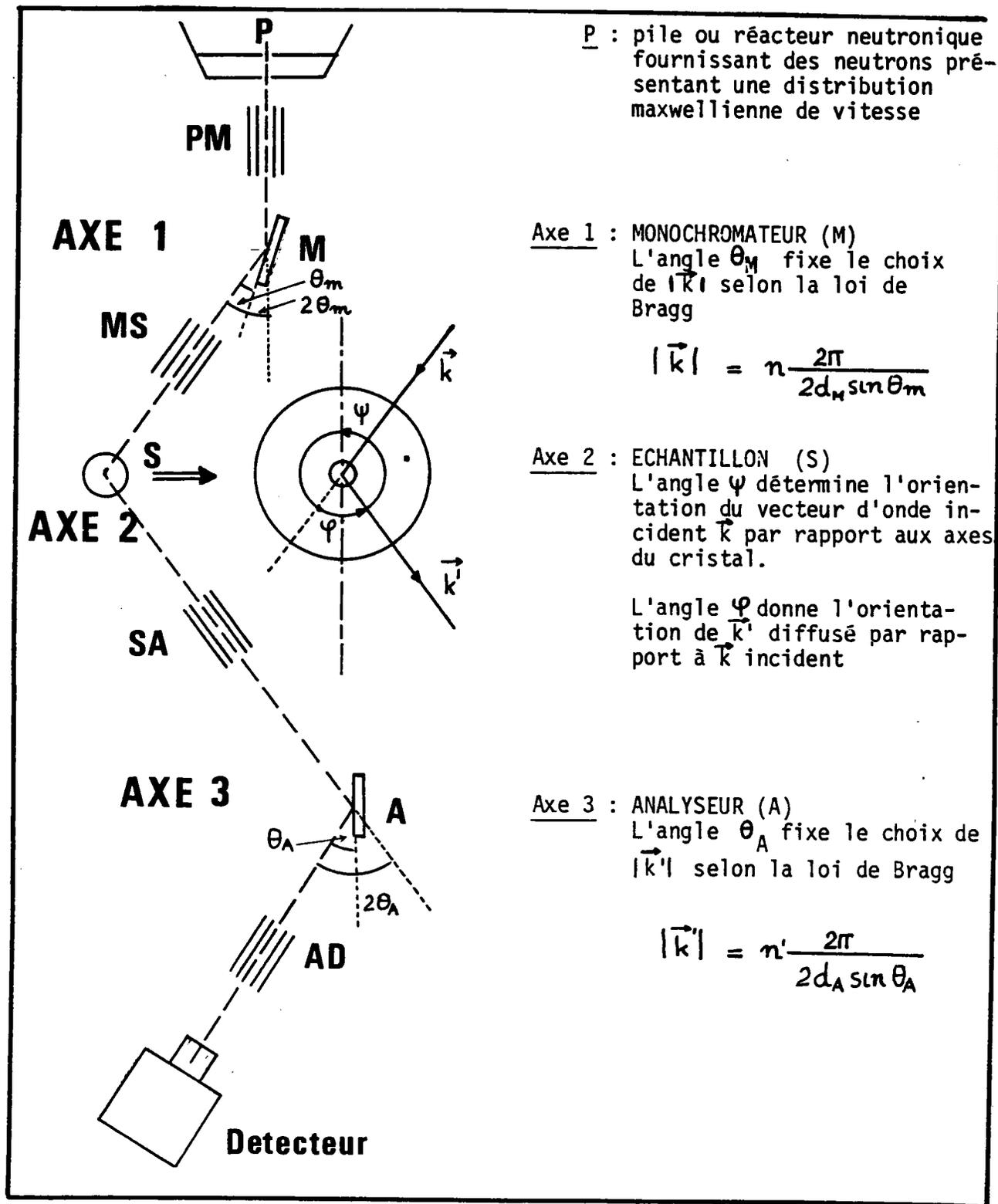


Fig. II B 1 : Représentation schématique du spectromètre à trois-axes.

Les quantités d_M et d_A représentent les distances entre les plans réticulaires en position de réflexion de Bragg du monochromateur et de l'analyseur respectivement. Les neutrons incidents émis par le réacteur P sont diffusés par les cristaux M, S et A disposés sur les 3 axes et sont finalement comptés par le détecteur D. Les divergences spatiales horizontales des faisceaux sont limitées par des collimateurs PM, MS, SA et AD à lames verticales et parallèles.

2) Méthodes de mesures.

En supposant le cristal orienté (angle Ψ) suivant le vecteur d'onde incident \vec{k} , on peut représenter le plan de diffusion dans l'espace des vecteurs d'onde (Fig. II B 2) et y reporter les vecteurs définissant le schéma de diffusion \vec{k} , \vec{k}' , \vec{Q} , et \vec{q} . Une telle configuration du spectromètre permet de mesurer l'intensité diffusée liée au point (\vec{q}, ω) de l'espace des courbes de dispersion des excitations (phonon ou magnon) du cristal. L'intensité sera maximale, conformément aux relations I C 53 et 81 du chapitre I, lorsque les relations de conservation d'énergie et de moment sont satisfaites.

Les deux principales méthodes de mesures utilisées pour la détermination de la loi $\omega(\vec{q})$ sont :

- la méthode à \vec{Q} constant
où on travaille à vecteur de diffusion (donc d'onde \vec{q}) constant et à énergie variable.
- la méthode à énergie constante
où le vecteur d'onde \vec{q} varie.

Les deux méthodes sont symbolisées sur la figure II B 3.

3) La fonction de résolution

Les éléments constitutifs d'un spectromètre n'étant pas parfaits (mosaïcité du monochromateur, de l'échantillon et de l'analyseur, divergence angulaire horizontale et verticale du faisceau de neutrons), l'appareil ne sélectionne pas exactement un point (\vec{Q}_0, ω_0) mais plutôt un certain volume centré sur (\vec{Q}_0, ω_0) . Pour une configuration $(\theta_{A_0}, \psi_0, \varphi, \theta_{M_0})$ du spectromètre, les neutrons détectés ont une probabilité $R(Q - Q_0, \omega - \omega_0)$ d'avoir subi un transfert (\vec{Q}, ω) différent de (\vec{Q}_0, ω_0) . Cette probabilité est appelée fonction de résolution du spectromètre et intervient évidemment sur la courbe d'intensité de neutrons diffusés. En effet l'intensité mesurée est proportionnelle au produit de convolution de la section efficace différentielle de diffusion $S(\vec{q}, \omega)$ avec la fonction de résolution R

$$I(Q_0, \omega_0) = A \iint R(Q - Q_0, \omega - \omega_0) \sum_{\vec{q}, j} |F_j(\vec{Q})|^2 S_j(\vec{q}, \omega) d\vec{Q} d\omega$$

d'après le formalisme de B. DORNER [47].

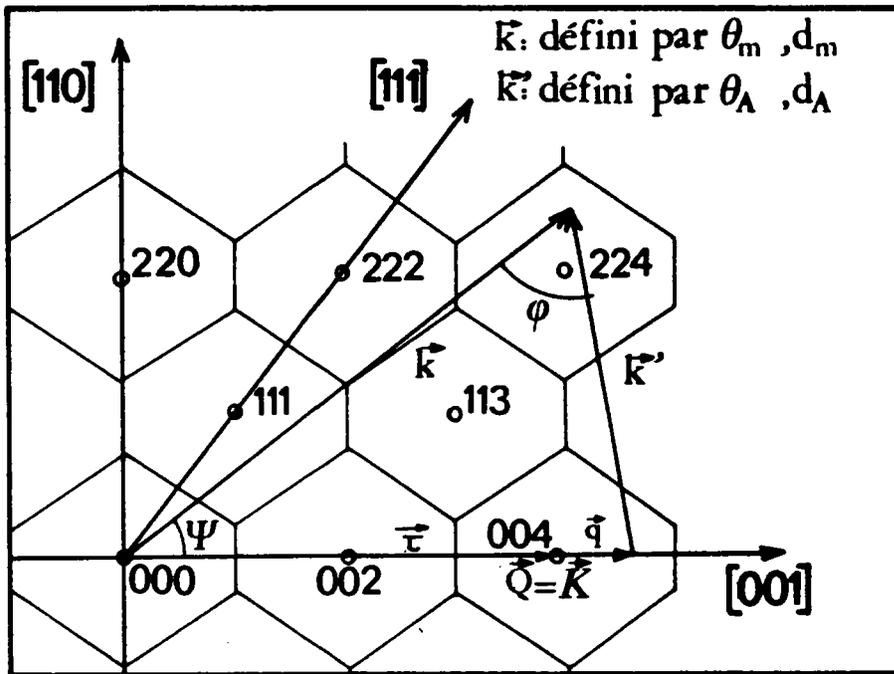


FIG.IIB2. Schéma de diffusion dans un plan de diffusion $(1\bar{1}0)$ d'un cristal de structure NaCl.

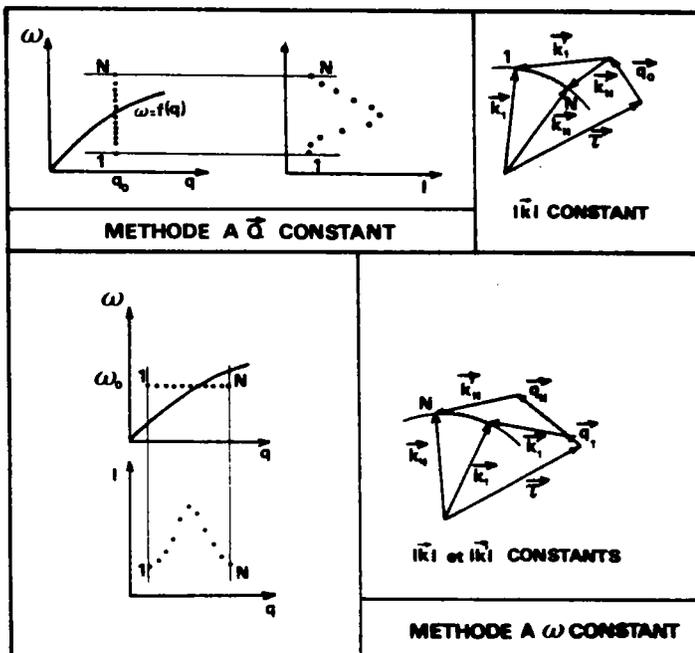


FIG.IIB3. Représentations Schématiques et schémas de diffusion des méthodes usuelles de mesures en diffusion inélastique de neutrons.

Si on fait l'hypothèse où les fonctions de transmissions des collimateurs et les distributions de mosaïcités sont des gaussiennes, on montre que la fonction de résolution peut s'exprimer par :

$$R(Q-Q_0, \omega-\omega_0) = R(Q_0, \omega_0) e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 M_{ij} X_i X_j}$$

où X_1 et X_2 sont les composantes de $\vec{Q} - \vec{Q}_0$ dans le plan de diffusion horizontal

X_3 la composante de $\vec{Q} - \vec{Q}_0$ dans le plan vertical

$$X_4 = \omega - \omega_0$$

Les éléments de la matrice M_{ij} , ainsi que $R(Q_0, \omega_0)$ sont des fonctions de \vec{k} , \vec{k}' , \vec{Q}_0 et ω_0 ainsi que des mosaïcités et des divergences des éléments du spectromètre (M, S, A). La visualisation de la fonction de résolution se fait en considérant la surface d'équiprobabilité

$$R(Q_0, \omega_0) \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 M_{ij} X_i X_j\right] = \frac{1}{2} R_0$$

Le calcul de cette ellipsoïde appelée ellipsoïde de résolution se fait avec des programmes standard et permet la détermination de bonnes conditions de résolution et en conséquence une assignation précise de ω et \vec{Q} de l'excitation. La méthode utilisée est appliquée en détail dans l'annexe I. Ces calculs ont été largement utilisées dans le dépouillement de nos résultats neutroniques expérimentaux.

4) Spectromètres : Caractéristiques et détails techniques

Les expériences de diffusion inélastique ont été réalisées sur les trois spectromètres IN 1 et IN 8 de l'ILL de GRENOBLE et H 4 sur EL 3 de SACLAY. Donnons succinctement les détails techniques essentiels sur ces trois spectromètres.

a) Spectromètre IN 1 (ILL de GRENOBLE)

Ce spectromètre installé sur une source chaude permet la mesure d'excitations mettant en jeu des énergies importantes ; les longueurs d'onde des neutrons incidents sont dans la gamme 0.35 à 1.4 Å. Le monochromateur est constitué par un cristal de cuivre (140 x 70 x 15) pouvant être positionné dans des réflexions de Bragg sur les raies (200) (220) et (331) grâce à des mouvements de rotation et de translation. L'analyse peut se faire soit avec un cristal de Be (002) soit avec du graphite pyrolytique (002). Le système est connecté à l'ordinateur "Carine" pouvant guider automatiquement le spectromètre.

Le schéma et les caractéristiques essentielles de l'appareil apparaissent dans la figure II B 4 et le tableau II B I.

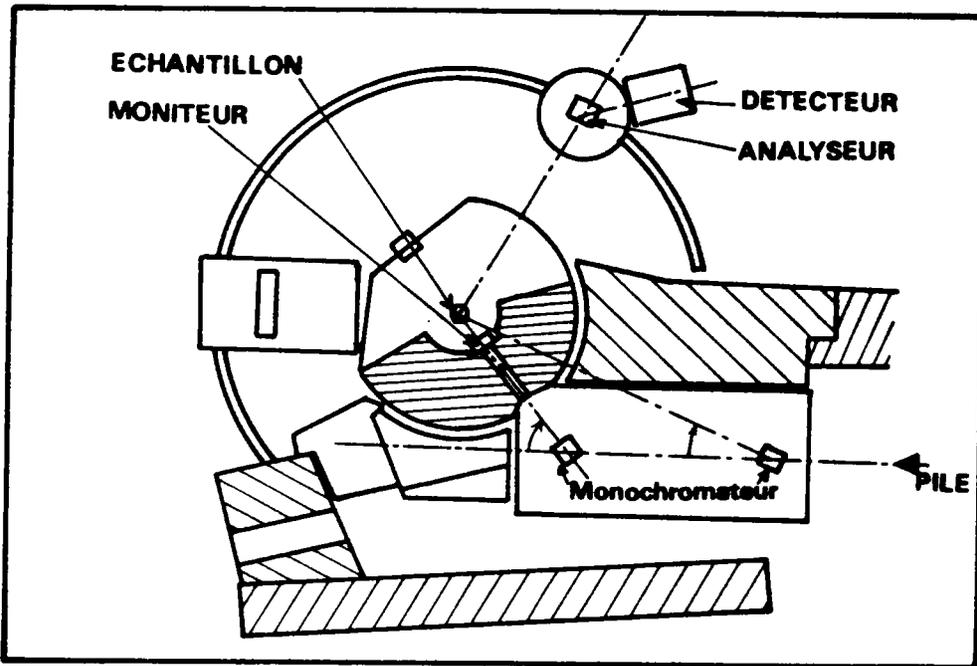


Fig. II B 4 :

Schéma de principe du spectromètre IN 1

NATURE	DETAILS
. Source de faisceau neutronique	- Source chaude (H 8)
. Distance source-monochromateur	- Variable de 4960 à 6240 mm
. Divergence avant monochromateur	- 0,7° à 0,9° horizontal
	- 2,2° à 3,0° vertical
. Epaisseur du faisceau blanc	- de 53 à 64 mm
. Monochromateur	- Cristal Cu(200) avec axe (110) vers le haut Dimension 140 x 70 x 15 mm.
	- Variable de 2530 à 1460 mm
. Distance monochromateur - échantillon	
. Energie du faisceau incident	- 43 à 145 meV avec Cu(200)
	- 85 à 289 meV avec Cu(220)
	- 203 à 687 meV avec Cu(331)
. Taille du faisceau à l'échantillon	- 60 x 60 mm maximum
. Divergence à l'échantillon	- 0,5° horizontal
	1,8° vertical
. Flux de neutrons à l'échantillon	- 3×10^7 n/cm ² /s avec Cu(200) à 100 meV
	$1,3 \times 10^7$ n/cm ² /s avec Cu(220) à 200 meV
	3×10^6 n/cm ² /s avec Cu(331) à 400 meV
. Distance échantillon - analyseur	- 1740 mm
. Cristal analyseur	- Be (002) de dimension 53 x 30 x 8 mm PG (002) de dimension 55 x 60 x 1 mm
. Distance analyseur détecteur	- 607 mm
. Détecteur	- ³ He sous 4 atmosphères.

TABLEAU II B I : Caractéristiques techniques du Spectromètre IN 1

b) Spectromètre IN 8 (ILL de GRENOBLE) (Fig. II B 5)

IN 8 est installé sur la source thermique (canal H 10) et permet des échanges d'énergie jusqu'à 100 meV. La longueur d'onde incidente est sélectionnée par positionnement en translation et rotation du monochromateur et mouvement associé du tambour supportant le monochromateur et collimateur MS. Ceci permet une variation d'angle de Bragg du monochromateur de 10 à 45°.

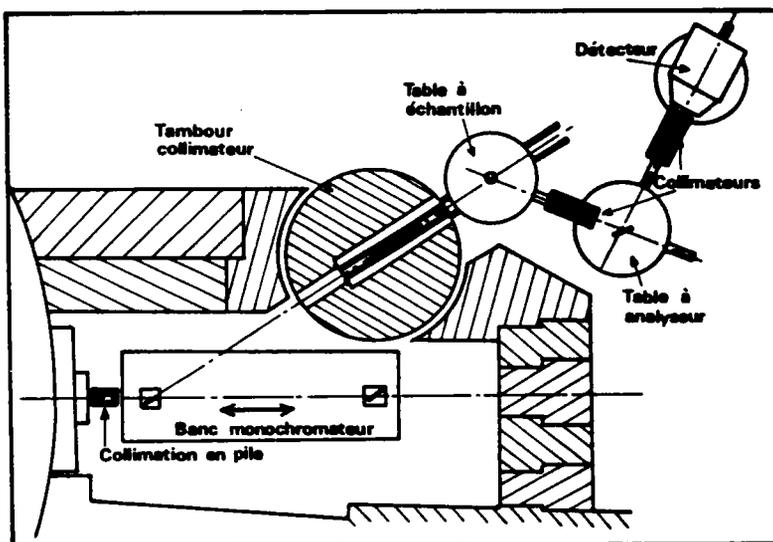


Fig. II B 5 :

Schéma de principe du spectromètre IN 8

NATURE	DETAILS
<ul style="list-style-type: none"> . Faisceau source . Monochromateur et flux sur l'échantillon à $\lambda \sim 1.4 \text{ \AA}$ 	<ul style="list-style-type: none"> - Source thermique H₁₀ - PG (002) $d = 3.35 \text{ \AA} : 8 \times 10^7 \text{ n/cm}^2/\text{s}$ - Cu (111) $d = 2.09 \text{ \AA} : 2 \times 10^7 \text{ n/cm}^2/\text{s}$ - Cu (220) $d = 1.28 \text{ \AA} : 1,5 \times 10^7 \text{ n/cm}^2/\text{s}$ - Ge (111) $d = 3,26 \text{ \AA}$
<ul style="list-style-type: none"> . Analyseurs disponibles 	<ul style="list-style-type: none"> - PG (002); Cu (111); Zn (002); Ge (111)
<ul style="list-style-type: none"> . Dimension du faisceau à l'échantillon 	<ul style="list-style-type: none"> - 6 cm x 6 cm
<ul style="list-style-type: none"> . Gamme utilitaire de <ul style="list-style-type: none"> - du faisceau incident - énergie incidente - résolution en énergie - transfert d'énergie 	<ul style="list-style-type: none"> - $0.7 \text{ \AA} < \lambda < 4 \text{ \AA}$ - $4 \text{ meV} < E < 160 \text{ meV}$ - $1\% < \Delta E/E < 10\%$ - $\hbar\omega < 100 \text{ neV}$
<ul style="list-style-type: none"> . Gamme d'angle de diffusion <ul style="list-style-type: none"> - monochromateur - échantillon 	<ul style="list-style-type: none"> - $20^\circ < 2 \theta_M < 90^\circ$ - $\phi < 120^\circ$ (dépend de $2 \theta_M$)
<ul style="list-style-type: none"> analyseur 	<ul style="list-style-type: none"> - $2 \theta_A < 120^\circ$
<ul style="list-style-type: none"> . Détecteur 	<ul style="list-style-type: none"> - Compteur ³He d'ouverture 5 cm

TABLEAU II B II - Caractéristiques techniques du spectromètre IN 8

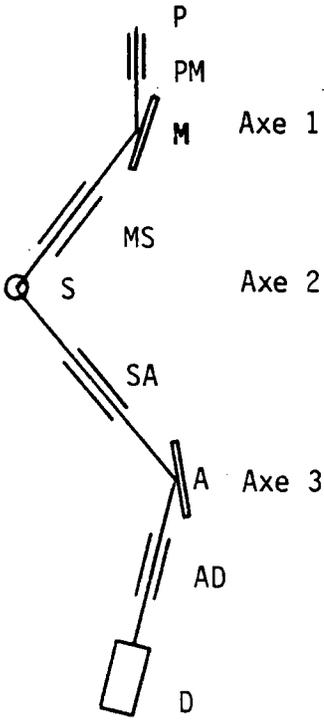
Un jeu de plusieurs monochromateurs (PG 002, Cu 111, Cu 220) est accessible, avec une collimation allant de 10 à 50', ces caractéristiques étant réglables au niveau de l'armoire de commande. Les axes, spécimen et analyseur sont constitués d'éléments standards de type ILL Tanzboden reliés par des bras coulissant, ce qui permet une grande flexibilité dans l'ajustement des distances interaxes.

L'appareil est guidé automatiquement par "Carine 2". Le tableau II B 2 récapitule les caractéristiques essentielles.

c) Spectromètre H 4 SACLAY (Tableau II B III)

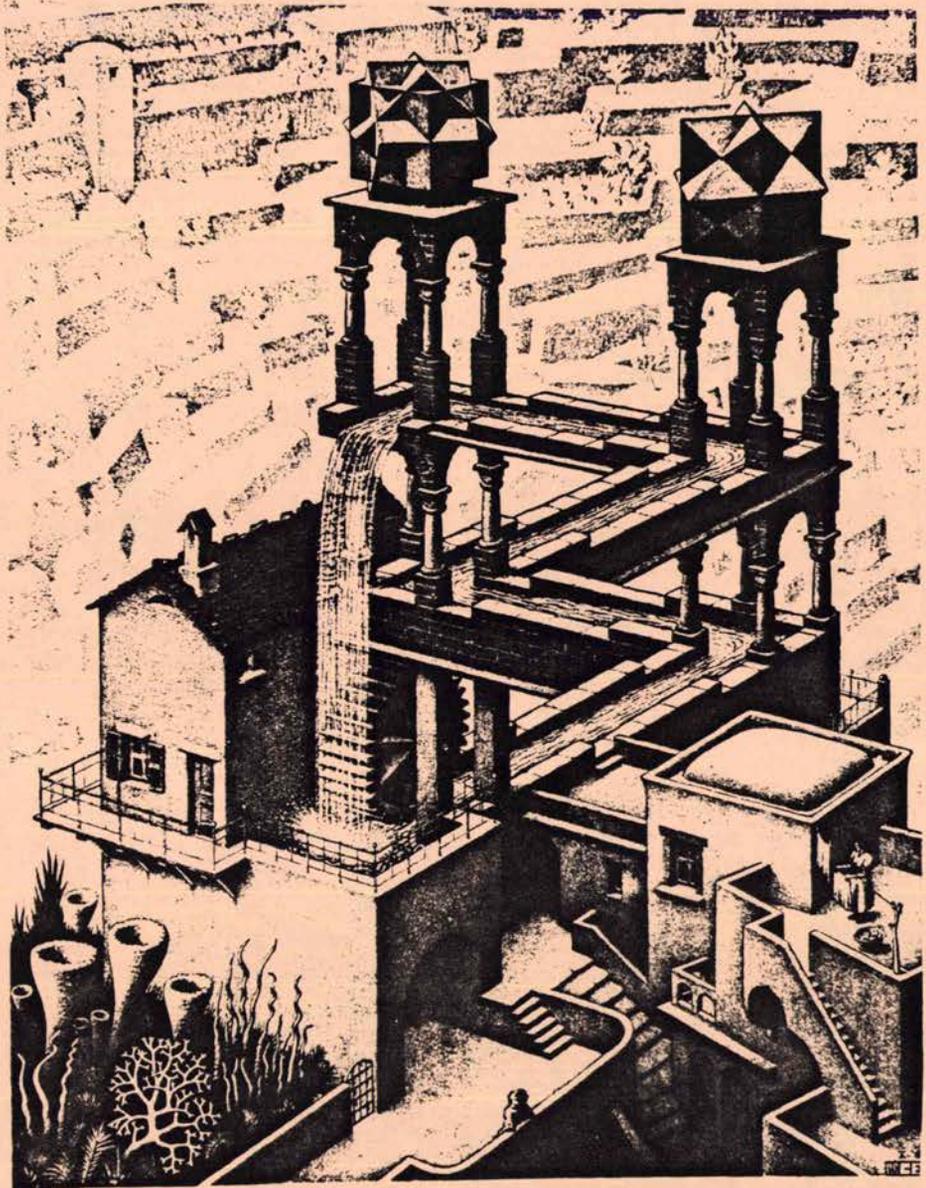
Le spectromètre H4 monté sur la pile EL 3 comportait un monochromateur en germanium écroui fixé au milieu d'une protection circulaire pouvait tourner lors de la sélection de l'énergie des neutrons incidents. L'ensemble échantillon analyseur est de type Tanzboden et suit le déplacement du tambour. Le détecteur est à base de BF_3 .*

TABLEAU II B III

Spectromètre H4	Caractéristiques
	<ul style="list-style-type: none"> Pile - réacteur EL 3 - collimation en pile H : 0.0140 - V : 0.020 - Monochromateur Ge(111) $d = 3.2664$ mosaïcité : 0.005 rad - collimation : H : 0.0140 v : 0.03 - échantillon : mosaïcité inconnue - collimation : horizontale déterminée par les conditions expérimentales (distance et taille du cristal). - graphite pyrolytique (002) $d = 3.354 \text{ \AA}$ mosaïcité : 0.0125 rad - collimation : H : 0.02 V : 0.5 - détecteur BF_3

* Le réacteur EL 3 ayant cessé son activité, ce système n'existe plus en tant que tel. Il a été remplacé par de nouveaux spectromètres à trois axes installés sur le réacteur ORPHEE du Laboratoire Léon BRILLOUIN à SACLAY... Bonne chance et longue vie à ORPHEE !

CHAPITRE III



" Dynamique ... "

CASCADE
M.C.ESCHER 1961

CHAPITRE III

LA CUPRITE - Cu_2O

ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DES PHONONS

Le présent chapitre est consacré à l'oxyde cuivreux (cuprite) de formule chimique Cu_2O . Comme nous le mettons en évidence dans les différentes sections de ce chapitre, ce composé semi-conducteur à "gap" direct interdit est un composant exemplaire pour l'étude de différentes propriétés physiques notamment celles reliées à la diffusion RAMAN et au spectre excitonique. Nous donnerons dans la section A un rappel assez rapide mais aussi complet que possible de ces principales propriétés. Dans les sections B et C sont abordés respectivement les mesures et les calculs de dynamique cristalline.

SECTION A

RAPPELS - FOND SCIENTIFIQUE - RESULTATS D'AUTRES AUTEURS

L'oxyde de cuivre Cu_2O présente des propriétés physiques et en particulier des propriétés optiques des plus intéressantes. Dans la suite, nous allons exposer brièvement l'essentiel des caractéristiques en rapport avec la dynamique cristalline du composé ; nous souhaitons dans ce paragraphe, montrer qu'une étude des courbes de dispersion des phonons trouve sa pleine justification scientifique. Elle peut fournir de nombreuses et précieuses indications pour la compréhension de ce matériau.

1) STRUCTURE CRISTALLINE

La cuprite appartient au groupe spatial non-symmorphique $O_h^4(\text{Pn}3\text{m})$. Cette structure peut être considérée comme une interpénétration de deux sous-réseaux :

- un sous-réseau de type faces centrées correspondant à l'arrangement des ions Cu^+
- un sous-réseau de type centré correspondant aux ions O^{2-}

L'oxygène, situé au centre du cube, est entouré de 4 ions de Cu^+ disposés aux quatre sommets d'un tétraèdre régulier. La cellule élémentaire de paramètre cristallin $a_0 = 4.25 \text{ \AA}$ contient 6 ions dont les positions sont données plus loin (Fig. III C 1).

Les deux sous-réseaux et la structure globale qui en résulte sont représentés sur la figure III A 1. La zone de BRILLOUIN et les directions de haute symétrie y sont également reportées.

La représentation des vibrations en centre de zone Γ se décompose suivant les représentations irréductibles (formalisme de KOVALEV)

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3\Gamma_{10} + \Gamma_8 + \Gamma_9 + \Gamma_4 + \Gamma_7 \quad (\text{IIIA1})$$

Dans la littérature ces modes sont souvent assignés à l'aide d'autres notations. Nous donnons plus loin le tableau III CI établissant la correspondance entre les notations les plus couramment utilisées.

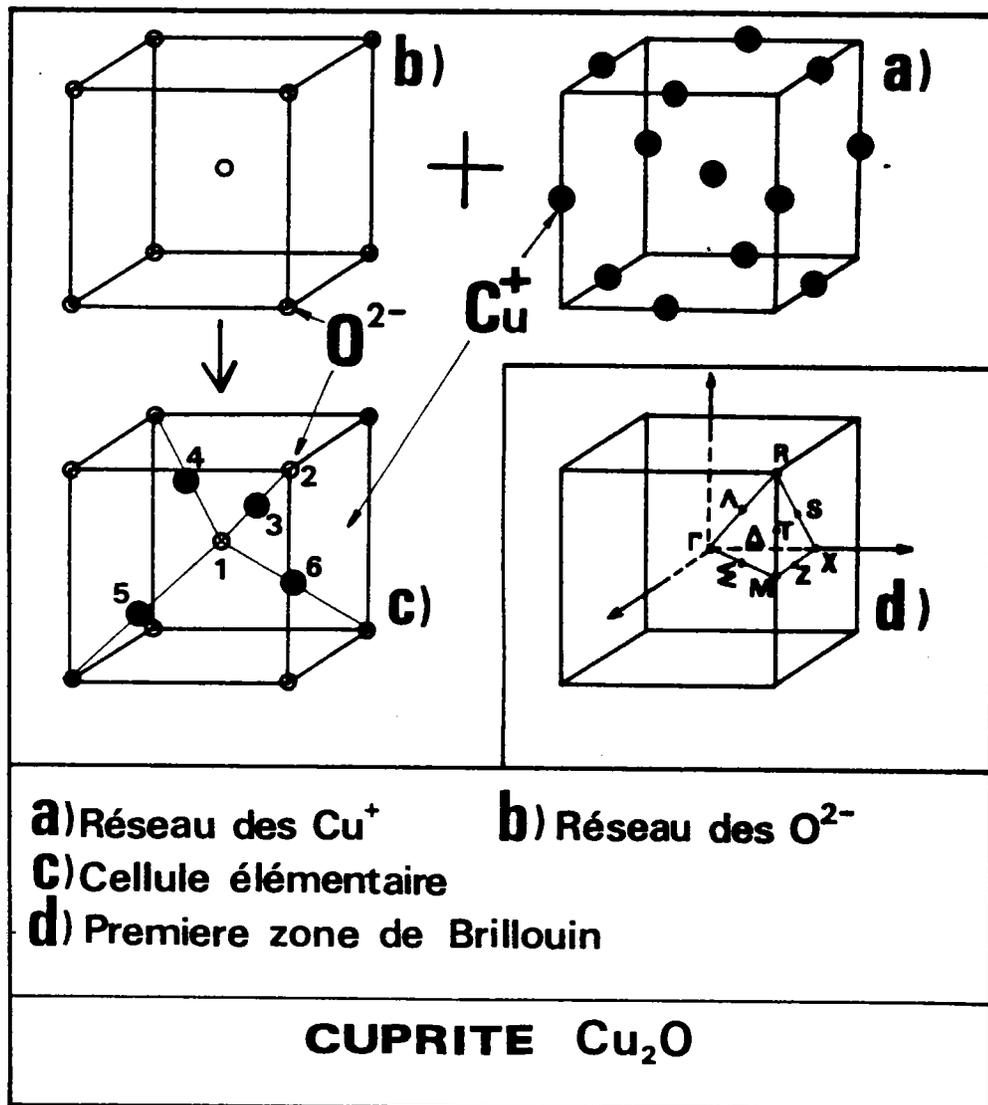


FIG.IIIA1.

Structure cristalline et
zone de Brillouin de Cu₂O

2) STRUCTURE DE BANDE ET SPECTRE EXCITONIQUE

Le spectre excitonique de la cuprite est remarquablement riche dans la mesure où il fait apparaître tous les types de transitions prédites par la théorie. Il n'est nullement question ici de rentrer dans le détail de cet aspect qui a fait l'objet (et qui le fait toujours) de nombreuses études expérimentales et théoriques s'étalant sur une trentaine d'années. En effet, après les premières observations de HAYASHI et KATSUSHI | 48 | le sujet a été largement exploré par S. NIKITINE et son groupe de STRASBOURG | 49, 50 | ainsi que par GROSS et le groupe de LENINGRAD | 51, 52 |. Une revue complète de ces propriétés spectroscopiques peut être trouvée dans les articles de S. NIKITINE | 50 | et de V.T. AGEKYAN | 53 |. Dans cette section nous nous bornerons à faire ressortir les éléments de base nécessaires à l'explication des processus de diffusion RAMAN qui ont joué un rôle très important dans la compréhension de la dynamique cristalline.

Après les premières investigations de R.J. ELLIOTT | 54 | il faut mentionner deux calculs fondamentaux de structure de bandes sur la cuprite. Le calcul de DAHL et SWITENDICK | 55 | montre pour une méthode A.P.W. que le sommet de la bande de valence est de symétrie Γ'_{25} (Γ_4) et que les deux premières bandes de conduction sont respectivement Γ_1 et Γ'_{12} (Γ_8). Le calcul de KLEINMAN et MEDNICK | 56 | utilisant une méthode self-consistante avec développement en gaussiennes des orbitales électroniques trouve le même ordre dans la séquence des bandes de valence et de conduction. Par contre, ce calcul donne des résultats très différents sur l'effet du couplage spin-orbite qui, à l'opposé de DAHL et SWITENDICK, sépare le niveau Γ'_{25} en une bande Γ_7^+ située au-dessus de la Γ_8^+ . Ceci fournit une autre interprétation du spectre excitonique et permet d'affirmer, en accord avec la plupart des renseignements expérimentaux, que les séries excitoniques observées dans la cuprite sont conformes au diagramme représenté en figure III A 2. Les figures III A 3 (a, b, c, d) représentent les spectres d'absorption optique mettant en évidence ces différentes séries | 50 |. La figure III A 3a montre les bords d'absorption dus à des transitions faisant intervenir des phonons (notamment Γ_9). L'absorption du pic I S J est relativement faible, ce qui est caractéristique des semi-conducteurs à transition directe interdite. En effet, les excitons S de la série jaune, étant de caractère dipolaire interdit, obéissent aux règles de sélection spécifiques au quadri-poles électriques (BIRMAN | 57 | et | 58 |) contrairement aux excitons P dont l'observation a pu être faite jusqu'à $n = 9$ dans des cristaux de bonne qualité (GROSS - NIKITINE). Récemment les structures excitoniques fines ont été étudiées par spectrométrie à deux photons par C. UHLEIN et al | 59 | ainsi que par WASHINGTON et al | 60 | par spectroscopie RAMAN résonant. Avant de donner le sommaire des résultats de diffusion RAMAN sur Cu_2O , il est utile de mentionner que le calcul de KLEINMAN met en évidence une forte hybridation entre les orbitales O2p et les orbitales Cu3d. Cet aspect peut être à l'origine de la structure particulière de la cuprite et peut avoir des conséquences sur les constantes d'interaction entre ions premiers voisins O et Cu donc sur la dynamique cristalline du composé.

FIG.IIIA2.
Interprétation des séries
excitoniques dans la Cuprite
(Cu_2O)

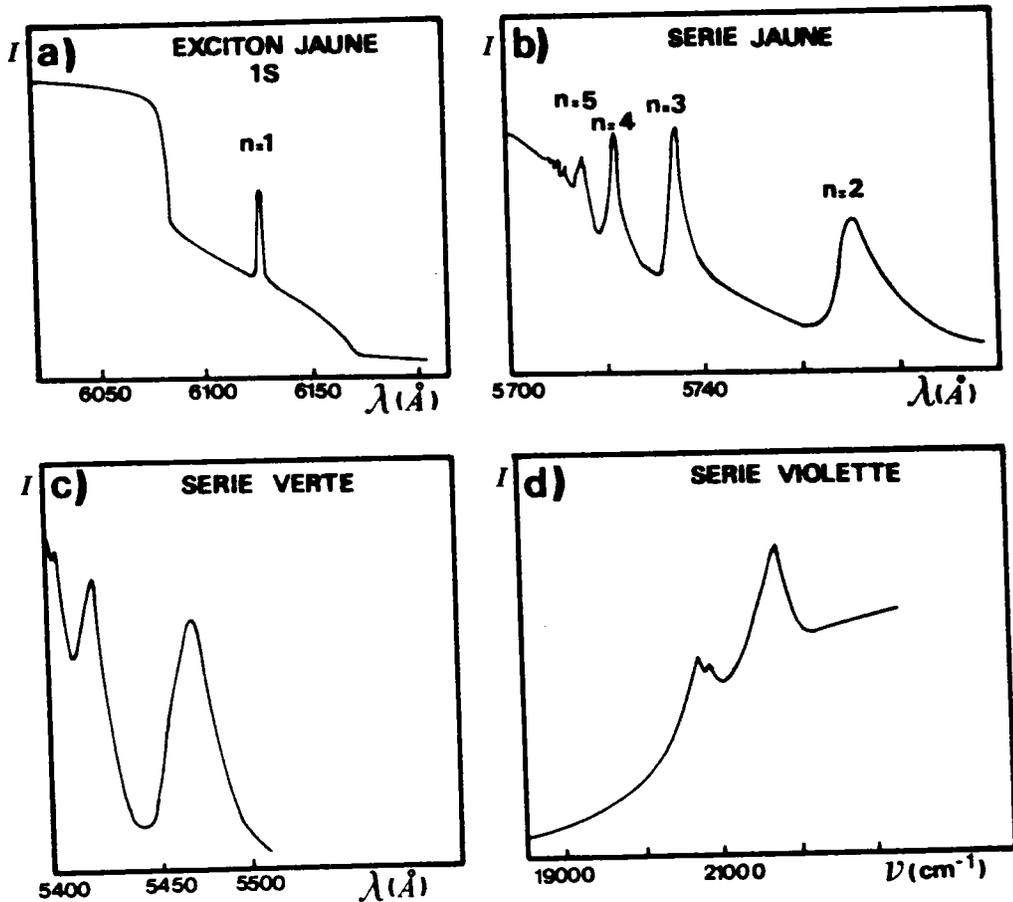
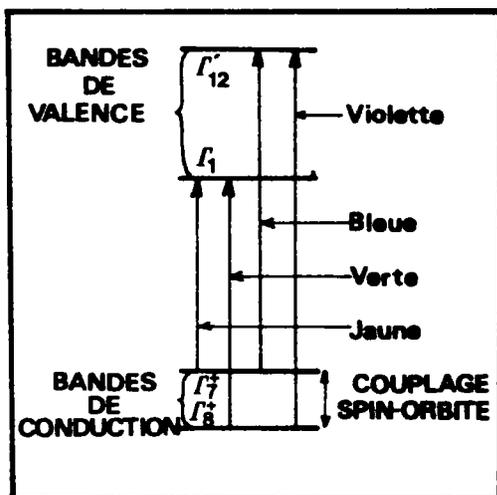


FIG.IIIA3.a,b,c,d. : Spectres d'absorption de lumière dans Cu_2O mettant en évidence l'exciton 1S jaune (a) ainsi que les séries jaune (b), verte (c) et violette (d)

3) DIFFUSION RAMAN SUR LA CUPRITE

Tout comme le spectre excitonique, le spectre de diffusion RAMAN de Cu_2O est particulièrement remarquable. Par symétrie, le seul mode actif en diffusion RAMAN est le mode Γ_4 . En fait le spectre RAMAN est beaucoup plus riche que prévu (Fig. III A 4). Cet aspect a fait passer longtemps Cu_2O comme un ensemble typique de composé où les règles de sélection en diffusion RAMAN du 1er ordre, comme d'ordre multiple sont rompues. Les processus de diffusion impliquent des interactions radiation phonon-exciton par résonance sur les raies excitoniques et rendent ainsi actifs les phonons impairs. Dans le présent paragraphe nous essaierons de donner un aperçu de ces processus et de mettre en évidence les connexions entre les aspects phononiques et excitoniques

a) Diffusion RAMAN résonante du 1er ordre

La section efficace de diffusion RAMAN des phonons impairs augmente fortement lorsque la fréquence d'excitation du laser ω_L est en résonance avec celle de l'exciton jaune 1S (ω_{1Sj}) (Fig. III A 5) | 61, 62, 63 | à l'inverse de la raie 2 Γ_8 non affectée par la résonance. La section efficace de diffusion RAMAN résonant est donnée par la relation :

$$I_{RR} = \frac{\langle 0, \text{ph} | \mathcal{H}_{eR}^{(1)} | e', \omega_{\text{ph}} \rangle \langle e', \omega_{\text{ph}} | \mathcal{H}_{e, \text{ph}} | e \rangle \langle e | \mathcal{H}_{eR}^{(2)} | 0 \rangle}{[\omega_L - (\omega_{e'} + \omega_{\text{ph}}) + i\Gamma_{e'}][\omega_L - \omega_e - i\Gamma_e]} \quad (\text{IIIA2})$$

où ω_{ph} est la fréquence du phonon

• e et e' sont les états électroniques intermédiaires avec amortissement Γ_e et $\Gamma_{e'}$,

• les éléments de matrice correspondent aux transitions à l'état virtuel e' , à la diffusion assistée par phonon de l'état excitonique et à la transition à l'état fondamental respectivement.

Dans le cas où $\mathcal{H}_{eR}^{(1)}$ et $\mathcal{H}_{eR}^{(2)}$ correspondent à des transitions dipolaires de symétries (r) , $\mathcal{H}_{e, \text{ph}}$ est de symétrie (rr) et la diffusion de lumière se fait suivant le tenseur de polarisabilité. Par contre si $\mathcal{H}_{eR}^{(1)}$ et $\mathcal{H}_{eR}^{(2)}$ correspondent respectivement à des transitions quadripolaires et dipolaires, $\langle e', \omega_{\text{ph}} | \mathcal{H}_{e, \text{ph}} | e \rangle$ présentent la symétrie $r(rr)$, ce qui active tous les phonons de caractère impair.

Le processus de diffusion expliquant le spectre de la figure IV A 4 peut alors se résumer par le diagramme de la figure III A 6.

Comme nous l'avons déjà signalé dans le paragraphe précédent ces expériences ont été étendues à toute la série jaune par résonance de certains phonons sur les états excités de cette série | 62, 60 |. La figure III A 7 montre clairement les résonances des phonons Γ_9 et Γ_{10}^{Lo} lorsque $\omega_L = \omega_{\text{ns}}$

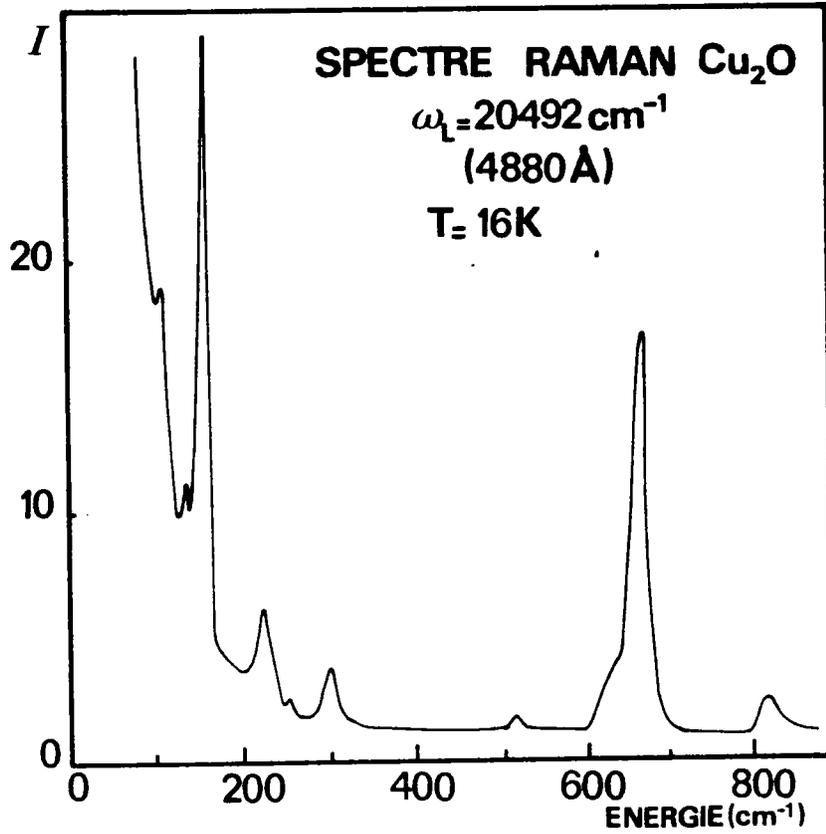


FIG.IIA4. Spectre Raman de Cu_2O excité avec la raie 4880 Å du laser

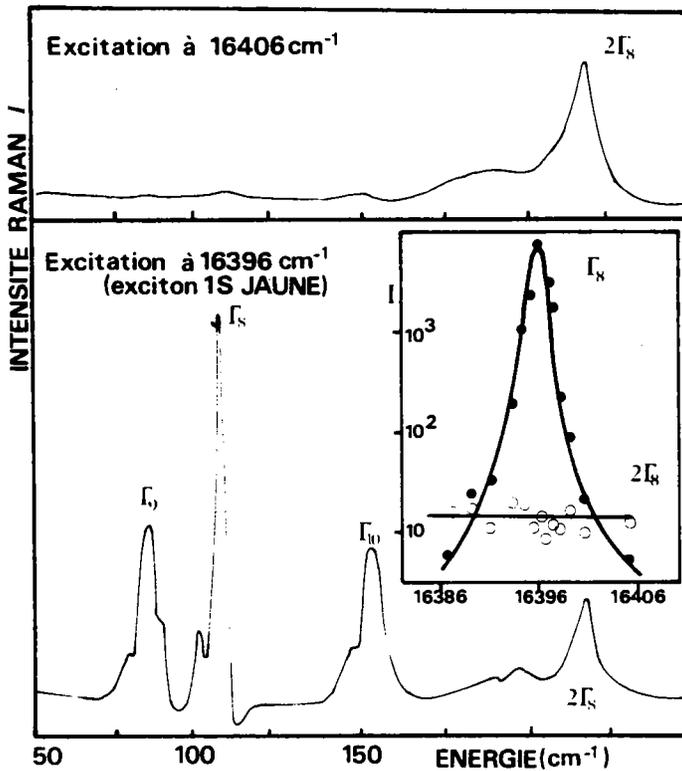


FIG.IIIA5. Spectre Raman Résonant près de la raie 1S jaune.
 La résonance du phonon Γ_8 est mise en évidence.

et $\omega_L = \omega_{nd}$. Ce type de mesures permet une élaboration correcte des règles de sélection de ces diffusions d'une part et peut d'autre part être exploité pour l'étude des structures fines de la série jaune en tant que "spectromètre quadripolaire" [60].

D'une manière générale la relation de diffusion (III A 2) peut être appliquée à la résonance observée sur les séries verte et bleue [64]. Des schémas de diffusions sont proposés par BIRMAN [57,58].

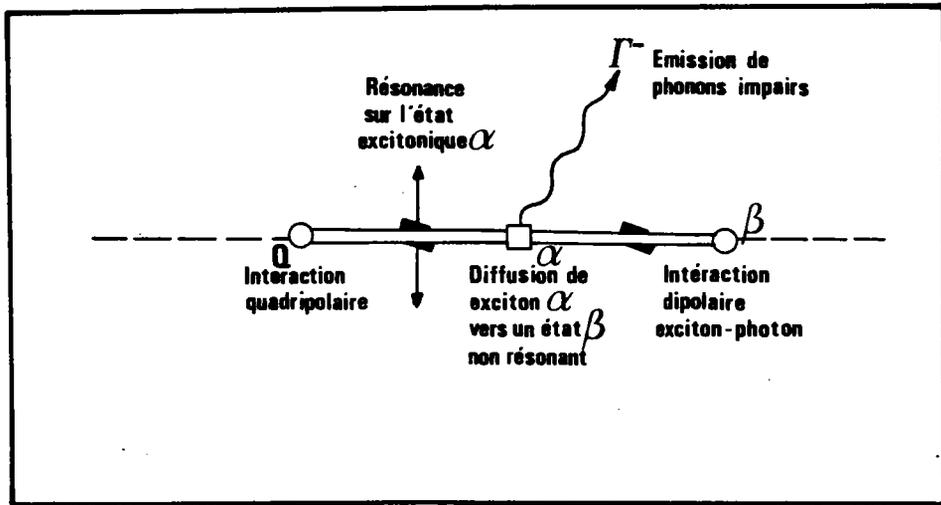
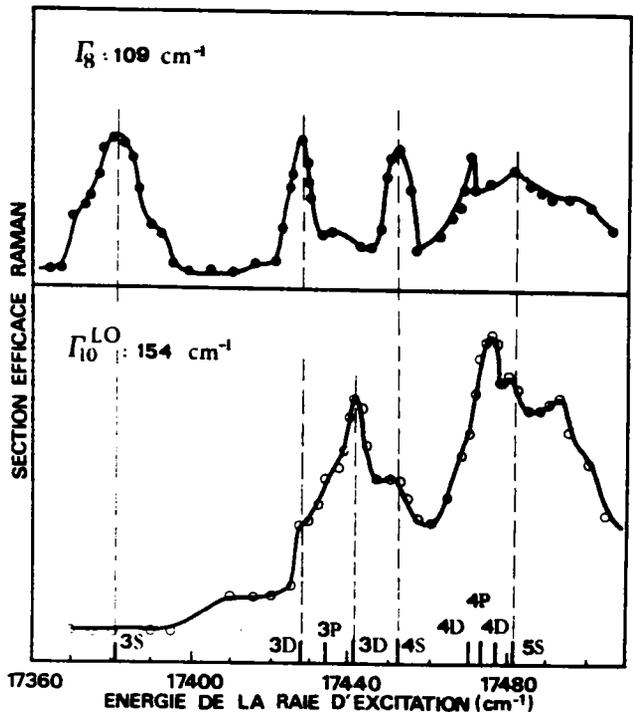


FIG.IIIA6. Schéma de diffusion de la résonance Raman sur l'exciton 1S jaune (Interaction quadropole-dipole)

FIG.IIIA7.
Résonance Raman des modes Γ_8 et Γ_{10}^{LO} sur les raies excitées S et D de la série excitonique jaune.



b) Diffusion d'ordre multiple

Le spectre global de la figure III A 4 fait apparaître des raies qu'on peut attribuer à des diffusions englobant deux phonons. En effet, dans le dénominateur de l'équation III A 2 peuvent apparaître des produits du type $(\omega_L \pm \omega_1)(\omega_L \pm \omega_2) \dots (\omega_L \pm \omega_n)$ où les ω_i dépendent des énergies de phonons et des états intermédiaires. Plusieurs des facteurs peuvent tendre vers zéro et de la résonance multiple est alors possible. Les expériences les plus significatives sur cet aspect peuvent être trouvées dans les références [65, 66] ainsi que les schémas de diffusion interprétant ces résultats. L'intérêt principal de ces études réside dans le fait que :

- on peut étudier la résonance sur les états jaunes.
- on peut faire intervenir des phonons situés ailleurs qu'au point Γ permettant ainsi de mettre en évidence le caractère dispersif des phonons.
- il est possible d'obtenir une estimation des masses effectives des excitons en résonance [67]

c) Diffusion RAMAN sur des cristaux présentant des impuretés

Un certain nombre d'auteurs [68, 69] ont réalisé des études de diffusion RAMAN résonante (DRR) sur des cristaux avec implantation de défauts. Un exemple significatif est reporté en figure III A 8. Grâce au caractère spécifique des interactions DRR ces études sont un outil intéressant pour l'étude de l'influence des défauts et des dommages causés par l'implantation sur

- le spectre phonon
- le spectre excitonique
- le couplage phonon - exciton

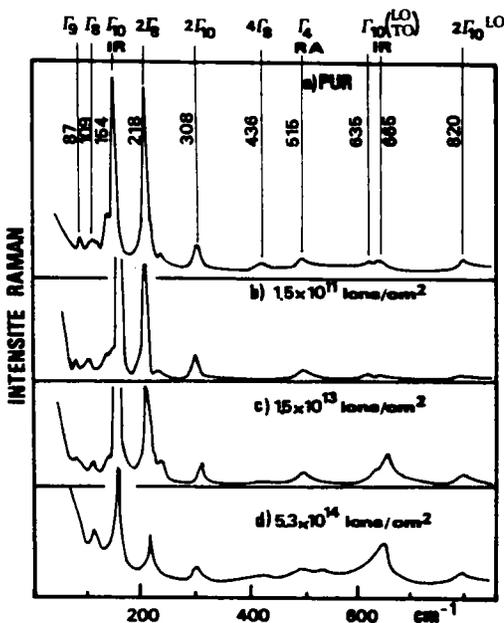


FIG. IIIA8

Spectre Raman résonant sur des cristaux de Cu_2O avec implantation de ^{2}Cd . Les doses d'implantation sont spécifiées.

d) Conclusion sur la diffusion RAMAN

Ces différentes expériences de diffusion RAMAN mettent en évidence le comportement particulièrement riche de Cu_2O . Elles ont permis après quelques controverses une assignation correcte des modes optiques en Γ . Le tableau III A I donne les valeurs et les symétries des vibrations en Γ .

La plupart des expériences citées précédemment font intervenir des couplages entre phonons et autre particules telles que photons, électrons et excitons. Une interprétation systématique de ces phénomènes fait alors forcément appel aux courbes de dispersion des phonons et aux propriétés de symétrie des modes propres qui interviennent.

4) COMPORTEMENT ELASTIQUE DE LA CUPRITE :

Le tableau III A 2 des valeurs des paramètres cristallins et des constantes élastiques de la cuprite ainsi que du cuivre métallique montre avec une grande analogie de la constante C_{11} et un fort abaissement des constantes de cisaillement C_{44} et $(C_{11} - C_{12})/2$. Il sera tenu compte de cet aspect dans l'élaboration du modèle dynamique.

Il est aussi intéressant d'analyser le comportement élastique en fonction de la température, de la pression et de la stoechiométrie. Nous reportons sur les figures III A 9 les mesures de HALLBERG et al [70] et de BERGER et al [71] en fonction de la température mettant en évidence le comportement inhabituel des constantes de cisaillement C_{44} et $(C_{11} - C_{12})/2$.

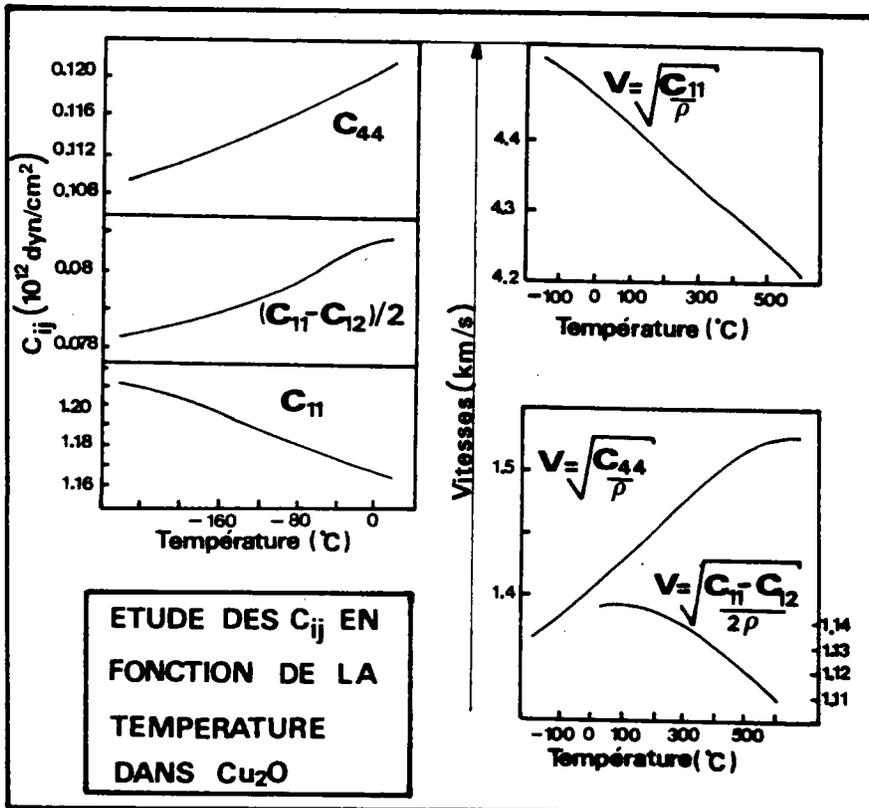
Les mesures de BERGER exécutées sur des cristaux ayant subi différents traitements thermiques font de la même façon apparaître une pente négative de ces mêmes constantes en fonction de pressions hydrostatiques [71]. Il faut noter, en supplément, que ce comportement dépend fortement du caractère non-stoechiométrique du cristal notamment celui de la constante C_{11} . Ces observations physiques mettant en évidence un coefficient de dilatation thermique α et une constante de GRUNEISEN γ de valeurs négatives indiquent une instabilité de phase. Une transition de phase a en effet été observée par WERNER et HOCHHEIMER vers 100 Kbar [72].

Ces résultats expérimentaux ne sont, pour le moment, pas clairement expliqués et il nous semble qu'un modèle de dynamique cristalline peut fournir des renseignements intéressants pour la compréhension de ces phénomènes.

DONNEES OPTIQUES	Γ_{10}				Γ_9	Γ_8	Γ_7	Γ_4
	1		2					
	LO	TO	LO	TO				
TH ₂	19.8	19.2	4.59	4.38	2.64	3.27	10.4	15.4
cm ⁻¹	660	640	153	146	88	109	347	515
CONSTANTES DIELECTRIQUES		$\epsilon_0 = 7.5$				$\epsilon_\infty = 6.46$		

TAB.IIIAI. Données optiques dans Cu₂O

COMPOSE	PARAMETRE CRISTALLIN (A)	CONSTANTES ELASTIQUES 10 ¹² dynes/cm ²		
		C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄
Cu(cfc)	3.6147	1.68	1.21	0.75
Cu ₂ O O _h ⁴	4.25	1.165	1.003	0.1214

TAB.IIIAII. Paramètres cristallins et constantes élastiques dans Cu₂O et Cu pur.FIG.IIIA9. Constantes élastiques dans Cu₂O. Comportement en fonction de la température.

SECTION B

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) MESURES DE BEG ET SHAPIRO [73]

Certaines courbes de dispersion de phonons ont été déterminées par M.M.BEG et S.M.SHAPIRO [73] (B.S.) sur le spectromètre à 3 axes du réacteur DR 3 de RISO (DANEMARK). Les mesures ont été faites à température ambiante dans les trois directions de haute symétrie [001], [110] et [111] et dans des conditions expérimentales qui sont détaillées dans la référence [73]. Les résultats expérimentaux obtenus par ces auteurs sont reportés sur la figure III B 1 (symbole 0). Si les mesures semblent correctes dans les deux directions Δ et Σ , elles ne sont pas sans poser des problèmes dans la direction Λ [111], notamment au niveau des comptabilités des symétries. D'autre part, il faut signaler que dans la région énergétique explorée par B.S., figurent d'autres branches que les auteurs ont omis de mesurer (notamment les branches Δ_2 et Δ_3)

2) MESURES COMPLEMENTAIRES

Dans le but d'avoir une connaissance plus complète des branches de phonons correspondant notamment aux mouvements des ions métalliques, nous avons réalisé des mesures complémentaires de phonons sur Cu_2O sur un cristal fourni par Dr. C. SCHWAB du Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps Solide de STRASBOURG*. Les expériences ont été réalisées sur le spectromètre à trois axes IN 8 de l'ILL de GRENOBLE, le cristal étant orienté de façon à avoir un plan de type (110) comme plan de diffusion.

Un certain nombre de groupes de neutrons typiques sont représentés sur la figure III B 3. Les points mesurés (classés par symétrie) sont inventoriés dans le tableau III B I et apparaissent sur la figure III B 1 avec le symbole \square .

Des essais en vue de la détermination des branches optiques de haute énergie mettant essentiellement en jeu des mouvements des ions oxygène se sont révélés infructueux, notamment en raison de l'inadaptation du spectromètre pour ces énergies élevées (> 15 THz). Nos mesures complémentaires ont ainsi permis de déterminer complètement les branches issues de Γ_7 et Γ_{10} dans les directions Δ et Σ et plus partiellement dans la direction Λ . D'autre part la légère séparation LO - TO du mode optique polaire Γ_{10} a pu être mis en évidence en accord avec les mesures optiques.

D'une manière générale, les mesures neutroniques donnent un très bon accord avec les mesures optiques ainsi qu'avec les mesures élastiques données dans la section A.

* Nous tenons à remercier Dr. C. SCHWAB pour sa précieuse collaboration.

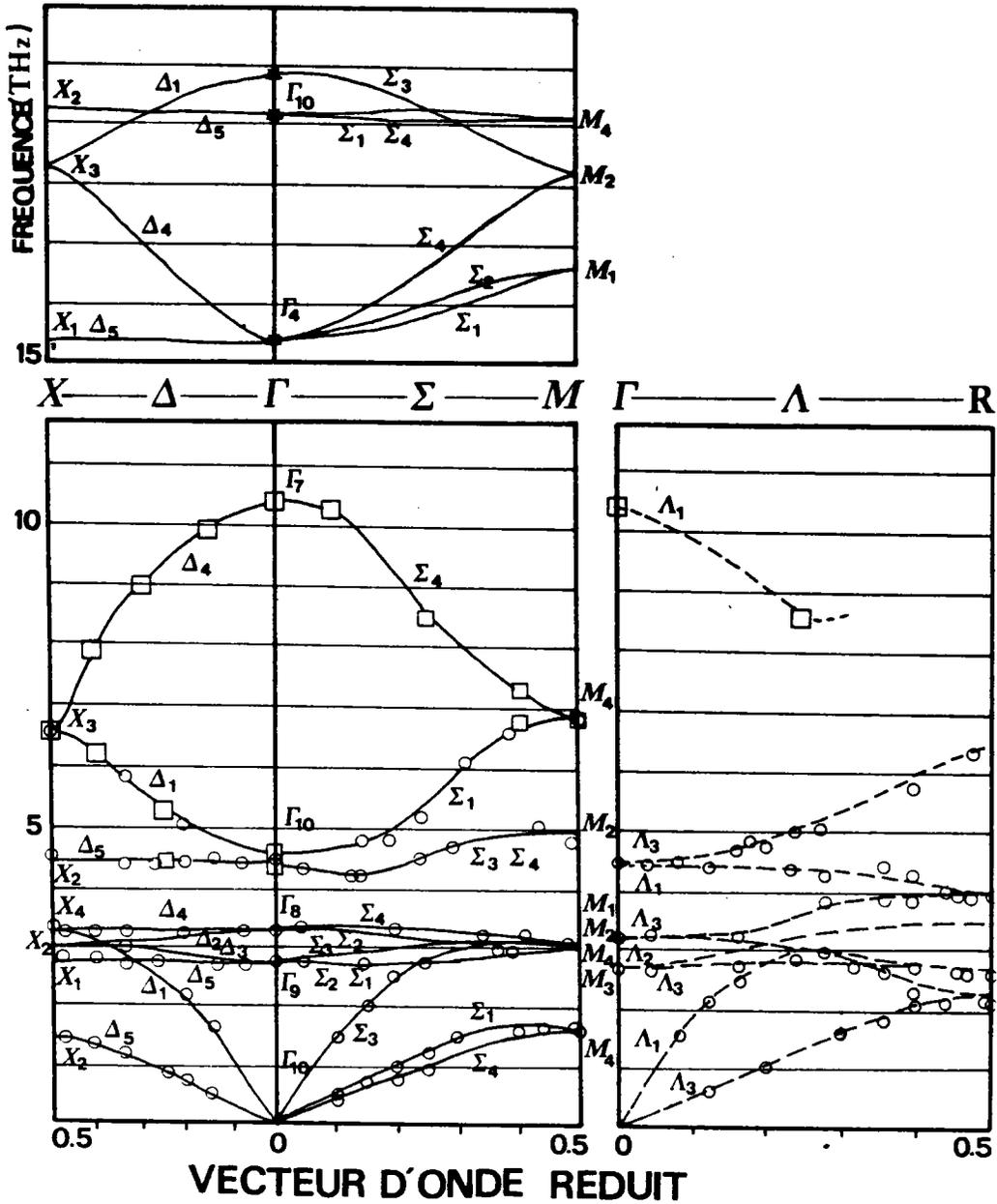


FIG.IIB1. Courbes de dispersion expérimentales de phonons dans Cu_2O . Les mesures de M.M.BEG et al 73 sont représentées par le symbole \circ , nos mesures par \square . Les traits correspondent à des guides visuels. Les représentations en symétrie sont données.

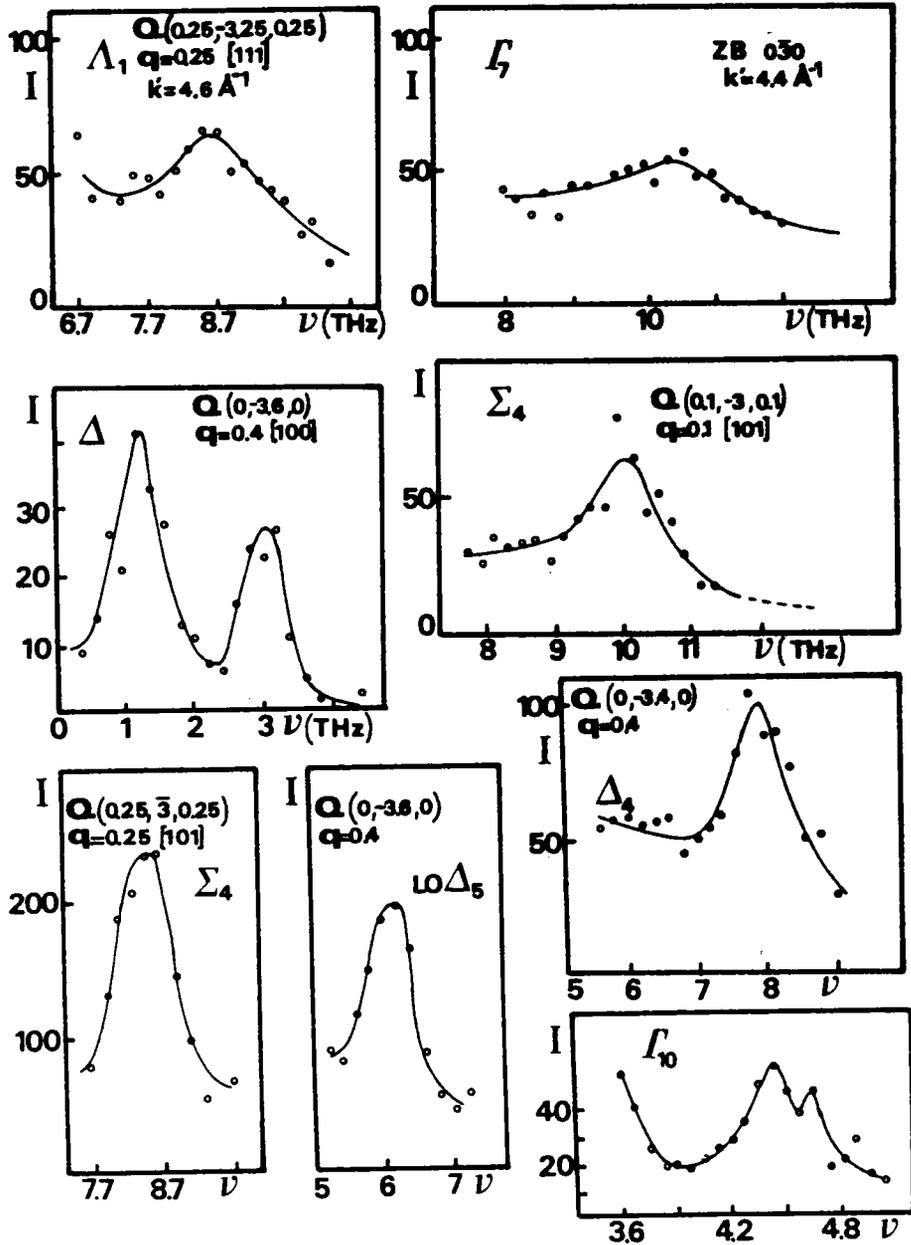


FIG. III B2.

Groupes de neutrons typiques de phonons mesurés dans Cu_2O .

POINT OU DIRECTION	q	FREQUENCES MESUREES (en THz)			
Γ	0.0	3.35 (Γ_8)	4.35 (Γ_{10}^{TO})	4.65 (Γ_{10}^{LO})	10.4 (Γ_7)
Δ	0.15				9.9 (Δ_4)
	0.25		4.30 (Δ_5)	5.2 (Δ_1)	
	0.3				9.1 (Δ_4)
	0.4	1.15 (Δ_5)	3.0 (Δ_1)	6.1 (Δ_1)	7.9 (Δ_4)
Σ	0.1				10.0 (Σ_4)
	0.25				8.6 (Σ_4)
	0.4			6.7	7.3 (Σ_4)
Λ	0.25				8.6 (Λ_1)

TAB.IIIBI. Fréquences des phonons mesurés dans Cu_2O .

SECTION C

MISE AU POINT DES MODELES THEORIQUES ET INTERPRETATIONS

Les premiers calculs de dynamique cristalline sur la cuprite ont été entrepris par HUANG [74] et CARABATOS [75] dans la limite des grandes longueurs d'onde. Des calculs plus récents de CARABATOS et PREVOT [76] par un modèle à ions rigides, dont nous donnerons les résultats plus loin donnent une description plus satisfaisante du comportement dynamique global du composé. Mais tous ces calculs ont été exécutés avant la détermination des courbes de dispersion expérimentales de BEG et SHAPIRO [73].

Au stade actuel des connaissances, il nous a semblé nécessaire de reprendre ces calculs afin d'avoir une meilleure compréhension de la dynamique de ce composé. Dans cette section C nous donnerons d'abord toutes les propriétés de symétrie du composé et leurs répercussions sur la matrice dynamique. Dans un second paragraphe sont exposés tous les aspects reliés à la construction du modèle. Puis seront donnés les différents calculs exécutés à l'aide de ce modèle, ces résultats étant présentés par approches successives. Enfin nous analyserons les résultats de nos calculs.

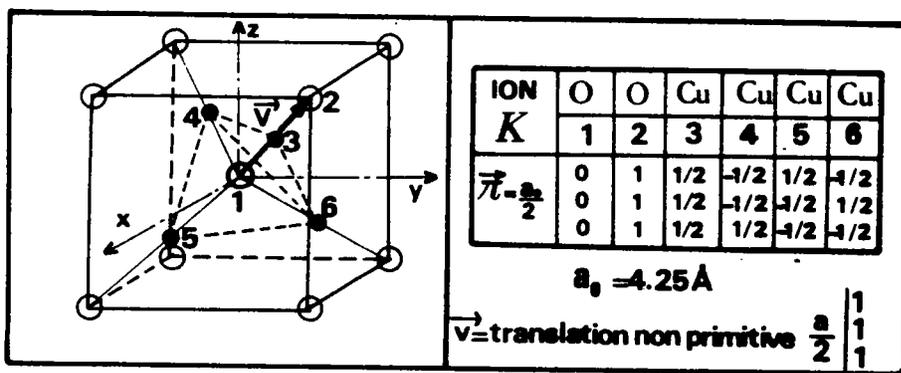


FIG.IIIC1. Cellule élémentaire, numérotation des ions et coordonnées ioniques dans Cu_2O .

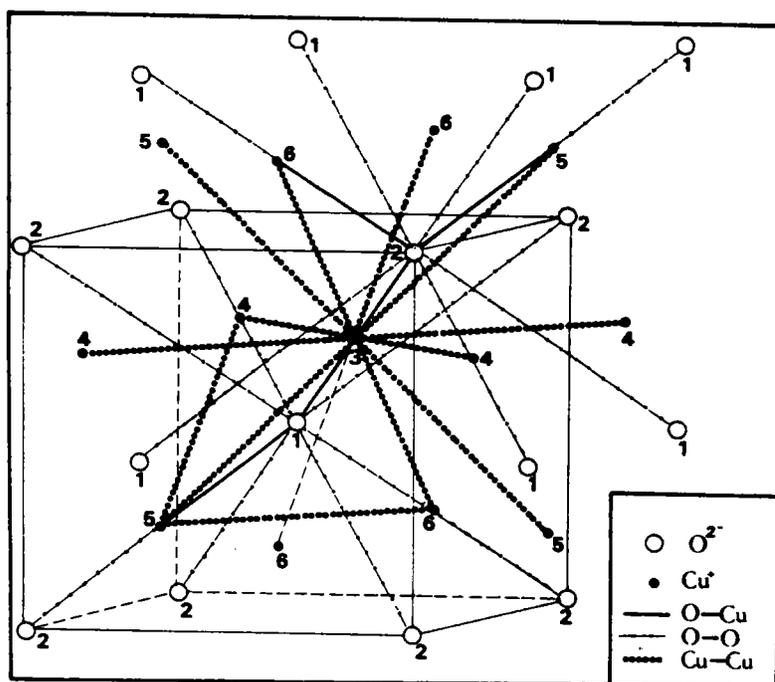
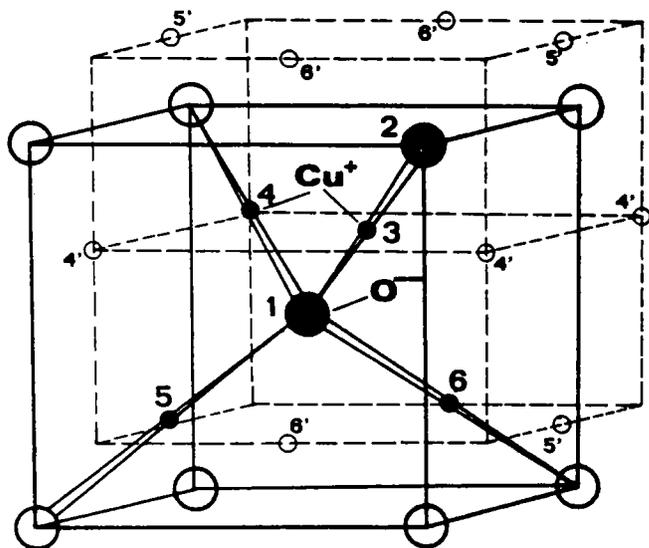


FIG.IIIC2

Structure cristalline de Cu_2O et liaisons.

La partie supérieure met en évidence les différentes interactions à envisager. La partie inférieure donne la cellule élémentaire et les ions environnants.



1) PROPRIETES DE SYMETRIE DU COMPOSE ET CONSEQUENCES

a) Structure cristalline

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné à la section A, la cellule élémentaire de Cu_2O est composée de deux ions oxygènes ($K = 1$ et 2) et de quatre ions cuivre ($K = 3, 4, 5, 6$) disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. La figure III C 1 représente cette cellule avec la numérotation que nous avons choisie pour les ions ainsi qu'un tableau spécifiant les coordonnées des ions K . La numérotation des ions que nous avons adoptée n'est pas la même que celle adoptée par UNGIER [77] dans un papier analysant les propriétés de symétrie de la matrice dynamique.

Une représentation plus complète de la structure du composé est donnée sur la figure III C 2 sur laquelle nous avons également représenté les voisins (premiers et seconds) des ions de la cellule élémentaire. La partie a) est une vue en perspective mettant en évidence les différentes interactions entre voisins. La partie b) donne une vue simplifiée de la structure mettant notamment en évidence la cellule élémentaire. Un autre aspect, important dans la construction des interactions apparaît clairement sur ces figures. En effet, on remarque que les liaisons seconds voisins $\text{O} - \text{O}$, tout comme celles $\text{Cu} - \text{Cu}$, se séparent chacune en deux sous-familles selon qu'elles soient pontées (ou non) par des ions Cu ou O respectivement. Dans le cas des $\text{O} - \text{O}$, le pont se fait axialement c'est-à-dire que l'ion Cu^+ est situé au milieu de la liaison. Les liaisons $\text{Cu} - \text{Cu}$ sont par contre pontées anquairement.

b) Zone de BRILLOUIN et décomposition des vibrations aux points et directions de haute symétrie.

La zone de BRILLOUIN de Cu_2O est représentée sur la figure III C 3 avec les notations et les coordonnées des points et directions de haute symétrie.

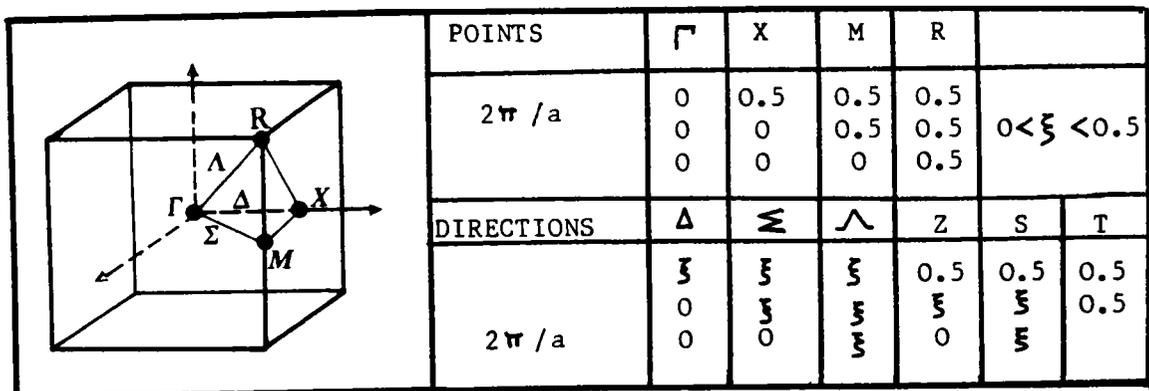


FIG.IIIC3. Zone de Brillouin. Points et directions de haute symétrie.

Kovalev	Γ_9	Γ_8	Γ_{10}	Γ_7	Γ_4	Γ_6	Γ_5	Γ_3	Γ_2	Γ_1
Birman	Γ_{25}^-	Γ_{12}^-	Γ_{15}^-	Γ_2^-	Γ_{25}^+	Γ_1^-	Γ_{15}^+	Γ_{12}^+	Γ_1^+	Γ_1^+
Bouckaert	Γ_{25}	Γ_{12}'	Γ_{15}	Γ_2'	Γ_{25}'	Γ_1'	Γ_{12}'	Γ_2	Γ_2	Γ_1
Schonflies	F_{2u}	E_u	F_{1u}	A_{2u}	F_{2g}	A_{1u}	F_{1g}	E_g	A_{2g}	A_{1g}

TAB. III C I. Correspondance de notations des représentations irréductibles au centre de la zone de Brillouin

Cu_2O		DECOMPOSITION DE $T(q,j)$								
P O I N T S	Γ	Γ_4	+	Γ_7	+	Γ_8	+	Γ_9	+	$3\Gamma_{10}$
	X	$2X_1$	+	$3X_2$	+	$3X_3$	+	X_4		
	R	R_4	+	R_7	+	R_8	+	R_9	+	$3R_{10}$
	M	$2M_1$	+	$3M_2$	+	M_3	+	$3M_4$		
D I R E C T I O N S	Δ	$3\Delta_1$	+	Δ_2	+	Δ_3	+	$3\Delta_4$	+	$5\Delta_5$
	Σ	$5\Sigma_1$	+	$3\Sigma_2$	+	$4\Sigma_3$	+	$6\Sigma_4$		
	Λ	$5\Lambda_1$	+	Λ_2	+	$6\Lambda_3$				
	T	$3T_1$	+	T_2	+	T_3	+	$3T_4$	+	$5T_5$
	S	$5S_1$	+	$6S_2$	+	$4S_3$	+	$3S_4$		
	Z	$9Z_1$								

TAB. III C II. Décomposition des vibrations aux points et directions de haute symétrie dans la cuprite.

A l'aide de la théorie de groupe (Chap. I Section D) on montre que les vibrations au point Γ se décomposent suivant les représentations irréductibles :

$$\Gamma_{\text{vib.}} = \Gamma_4^{(3)} + \Gamma_7^{(1)} + \Gamma_8^{(2)} + \Gamma_9^{(3)} + 3 \Gamma_{10}^{(3)}$$

où l'exposant indique la dégénérescence du mode.

Pour des raisons de commodités de comparaisons avec d'autres publications n'utilisant pas les mêmes notations de groupe, nous représentons dans le tableau III C I les correspondances entre les différentes représentations les plus courantes au point Γ . (Faisons remarquer que le tableau III C I représente toutes les représentations irréductibles du groupe Oh, les cinq premières seulement appartenant à la représentation des vibrations).

La décomposition de la représentation mécanique pour tous les points et directions de haute symétrie spécifiés sur la figure III C 3 a été opérée. Les résultats sont dressés dans le tableau III C II.

Les relations de compatibilité entre les branches des différentes symétries sont données dans le tableau III C III.

Γ	Δ	Σ	Λ	R	Λ	X	Δ	M	Σ
Γ_4	$\Delta_4 + \Delta_5$	$\Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_4$	$\Lambda_1 + \Lambda_3$	R ₄	$\Lambda_1 + \Lambda_3$	X ₁	Δ_5	M ₁	$\Sigma_1 + \Sigma_2$
Γ_7	Δ_4	Σ_4	Λ_1	R ₇	Λ_1	X ₂	Δ_5	M ₂	$\Sigma_3 + \Sigma_4$
Γ_8	$\Delta_2 + \Delta_4$	$\Sigma_2 + \Sigma_4$	Λ_3	R ₈	Λ_3	X ₃	$\Delta_1 + \Delta_4$	M ₃	$\Sigma_2 + \Sigma_3$
Γ_9	$\Delta_3 + \Delta_5$	$\Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_3$	$\Lambda_2 + \Lambda_3$	R ₉	$\Lambda_2 + \Lambda_3$	X ₄	$\Delta_1 + \Delta_3$	M ₄	$\Sigma_1 + \Sigma_4$
Γ_{10}	$\Delta_1 + \Delta_5$	$\Sigma_1 + \Sigma_3 + \Sigma_4$	$\Lambda_1 + \Lambda_3$	R ₁₀	$\Lambda_1 + \Lambda_3$				

TABEAU III C III: Relation de compatibilité entre les différentes représentations irréductibles.

A l'aide de ces décompositions et des compatibilités ainsi établies nous avons pu représenter les courbes de dispersion expérimentales données en section B et donner une assignation de symétrie correcte des branches (Fig. III B 1). En raison d'ambiguïtés dans les mesures des courbes de dispersion dans la direction Λ , l'assignation correcte des branches n'a pas été possible.

d) Matrices dynamiques globales et matrices dynamiques bloc-diagonalisées

Compte-tenu des symétries imposées par le cristal, les matrices dynamiques aux points et directions de haute symétrie respectent certaines propriétés. Nous donnons sous forme paramétrique ces différentes matrices (TABL. II C V) pour le point Γ et en annexe II pour les autres points intéressants. D'autre part, l'application des coordonnées symétrisés aux matrices

précédentes permet une bloc-diagonalisation des ces matrices, chaque bloc appartenant à une représentation irréductible déterminée. (TABL. III C VI pour le point Γ , les autres étant reportés en annexe II). Le tableau III C VII donne la valeur des éléments de matrices bloc-diagonalisées en fonction de ceux fournies au tableau III C V (point Γ).

Cette procédure est nécessaire dans la phase d'ajustement numérique des paramètres pour représenter correctement les courbes de dispersion et évite en conséquence un mélange de modes.

	AMPLITUDES																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	A	C	D	D	C	D	D	C	D	D	C	D	D		
2	.	A	D	C	D	D	C	D	D	C	D	D	C	D	D	
3	.	.	A	.	.	.	D	D	C	D	D	C	D	D	C	D	D	C	D	D
4	B	.	.	A	.	.	C	D	D	C	D	D	C	D	D	C	D	D		
5	.	B	.	.	A	.	D	C	D	D	C	D	D	C	D	D	C	D	D	
6	.	.	B	.	.	A	D	D	C	D	D	C	D	D	C	D	D	C	D	D
7	C	D	D	C	D	D	E	F	F	G	H	I	J	I	I	G	I	H		
8	D	C	D	D	C	D	F	E	F	H	G	I	I	G	H	I	J	I		
9	D	D	C	D	D	C	F	F	E	I	H	G	I	H	G	I	H	G		
10	C	D	D	C	D	D	G	H	I	F	F	F	G	I	H	J	I	I		
11	U	C	D	D	C	D	H	G	I	F	E	F	I	J	I	I	G	H		
12	D	D	C	D	D	C	I	I	J	F	F	F	H	I	G	I	H	G		
13	C	D	D	C	D	D	J	I	I	G	I	H	F	F	F	G	H	I		
14	U	C	D	D	C	D	I	G	H	I	J	I	F	F	F	H	G	I		
15	U	D	C	D	D	C	I	H	G	H	I	G	F	F	E	I	I	J		
16	C	D	D	C	D	D	G	I	I	J	I	I	G	H	I	F	F	F		
17	U	C	D	D	C	D	I	J	I	I	G	H	H	G	I	F	F	F		
18	U	D	C	D	D	C	H	I	G	I	H	G	I	I	J	F	F	E		
PHASE ANGLE MATRIX																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	180	0	0	0	0	0	0	180	180	0	180	0	0	0	0	0	0	180		
2	0	180	0	0	0	0	0	180	0	180	180	0	0	0	0	180	0	0		
3	0	0	180	0	0	0	0	0	180	180	0	0	0	0	180	0	180	0		
4	0	0	0	180	0	0	0	0	180	180	0	180	0	0	0	0	0	180		
5	0	0	0	0	180	0	0	0	180	0	180	180	0	0	0	0	180	0		
6	0	0	0	0	0	180	180	180	0	0	0	0	0	180	0	180	0	0		
7	0	180	180	0	180	180	0	180	180	0	180	0	0	0	180	180	0	180		
8	180	0	180	180	0	180	180	0	180	180	0	0	0	0	180	180	0	180		
9	180	180	0	180	180	0	180	180	0	180	180	0	0	180	0	180	0	0		
10	0	180	0	0	180	0	0	180	180	0	180	0	0	0	0	0	180	0		
11	180	0	0	180	0	0	180	0	180	180	0	0	180	0	0	0	0	0		
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	180	0	180	0	0		
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	180	0	0	0	0	0	0	180		
14	0	0	180	0	0	180	180	0	180	0	0	180	0	0	0	180	0	0		
15	0	180	0	0	180	0	0	180	180	0	0	0	0	0	180	0	0	180		
16	0	0	180	0	0	180	0	180	180	0	0	180	0	0	0	0	0	180		
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	180	0	0	0	0	0	180	0	0		
18	180	0	0	180	0	0	180	180	0	0	0	0	180	0	0	180	0	0		

TAB. III C V. Matrice dynamique symétrisée en Γ dans Cu_2O . La matrice est exprimée sous forme exponentielle complexe (amplitude et phase).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$\sqrt{7}$																	
2		$\sqrt{8}$																
3			$\sqrt{8}$															
4				$\sqrt{4}$														
5					$\sqrt{4}$													
6						$\sqrt{4}$												
7							$\sqrt{9}$											
8								$\sqrt{9}$										
9									$\sqrt{9}$									
10										$\sqrt{10}$								
11											$\sqrt{10}$							
12												$\sqrt{10}$						
13													$\sqrt{10}$					
14														$\sqrt{10}$				
15															$\sqrt{10}$			
16																$\sqrt{10}$		
17																	$\sqrt{10}$	
18																		$\sqrt{10}$

TAB.III C VI. Matrice bloc-diagonalisée en $\sqrt{\quad}$ dans Cu_2O .

ELEMENTS OF THE BLOCK-DIAGONALIZED DYNAMICAL MATRIX

$D(1,1) = (1.0000, .0000) E + (-2.0000, -.0000) F + (-2.0000, -.0000) G + (2.0000, .0000) H + (4.0000, .0000) I$
 THIS BLOCK BELONGS TO IR(4) AND OCCURS 1 TIMES ON THE DIAGONAL.

$D(2,2) = (1.0000, .0000) F + (1.0000, .0000) F + (-2.0000, -.0000) G + (-1.0000, -.0000) H + (-2.0000, -.0000) I$
 THIS BLOCK BELONGS TO IR(6) AND OCCURS 2 TIMES ON THE DIAGONAL.

$D(4,4) = (-1.0000, -.0000) A + (-1.0000, -.0000) R$
 THIS BLOCK BELONGS TO IR(7) AND OCCURS 3 TIMES ON THE DIAGONAL.

$D(7,7) = (1.0000, .0000) F + (1.0000, .0000) F + (-1.0000, -.0000) H + (2.0000, .0000) I + (-1.0000, -.0000) J$
 THIS BLOCK BELONGS TO IR(8) AND OCCURS 3 TIMES ON THE DIAGONAL.

$D(10,10) = (-1.0000, -.0000) A + (1.0000, .0000) R$
 $D(10,11) = (-4.0000, -.0000) D$
 $D(11,11) = (1.0000, .0000) F + (-1.0000, -.0000) F + (1.0000, .0000) H + (-2.0000, -.0000) I + (-1.0000, -.0000) J$
 $D(10,12) = (2.0000, .0000) C$
 $D(11,12) = (-1.4142, -.0000) F + (-1.4142, -.0000) H$
 $D(12,12) = (1.0000, .0000) F + (2.0000, .0000) G + (1.0000, .0000) J$
 THIS BLOCK BELONGS TO IR(10) AND OCCURS 1 TIMES ON THE DIAGONAL.

TAB.III C VII. Expressions des éléments de la matrice bloc-diagonalisée en $\sqrt{\quad}$ en fonction des éléments de la matrice symétrisée.

e) Description qualitative des mouvements des ions

Les mouvements des ions pour les différentes représentations irréductibles au point Γ peuvent se décrire comme indiqué dans le tableau III C VIII

Γ_{10}^{α}	déplacement du réseau rigide dans les directions x, y et z ($\omega = 0$: modes acoustiques)
Γ_{10}^{β}	déplacements opposés des réseaux O^{2+} et Cu^{+} avec centre de masse fixe (IR actif)
Γ_{10}^{γ}	distorsions orthorhombiques du tétraèdre des Cu^{+} avec déplacements suivant les diagonales des faces du cube. Le réseau d'oxygène est immobile (IR actif)
Γ_9	rotation du tétraèdre des Cu^{+} autour des axes x, y et z
Γ_4	déplacements opposés des deux sous-réseaux O^{--} suivant les axes x, y et z. Le cuivre reste immobile. Ce mode est RAMAN actif.
Γ_8^{α} Γ_8^{β}	"Twisting" du tétraèdre des Cu^{+} autour de l'axe des z Compression isotrope du tétraèdre des Cu^{+} perpendiculairement à l'axe z associé à une élongation suivant z
Γ_7	Déformation isotrope du tétraèdre des Cu^{+}

TABLEAU III C VIII : Mouvement des ions de Cu_2O pour les différentes représentations irréductibles en Γ .

2) DESCRIPTION DU MODELE

a) Philosophie générale et interactions prises en compte.

Les calculs par modèle à ions rigides de CARABATOS et PREVOT [76] donnent un accord assez satisfaisant des fréquences optiques IR en Γ . Cet accord s'explique par le fait que les trois paramètres du modèle, en l'occurrence les deux constantes d'interaction entre O et Cu (α et β) et la charge effective Z^* ont été calculés sur la base de ces données. Néanmoins le modèle rend mal compte des propriétés élastiques et diélectriques du composé. D'autre part il montre des désaccords sérieux avec les courbes de dispersion expérimentales, notamment dans la direction de symétrie [111]; le calcul donne aux modes acoustiques une énergie nulle en bord de zone R. Notre but est de modifier et de compléter ce modèle en y incluant les interactions nécessaires, ceci par simple examen des différentes propriétés physiques corrélées avec la dynamique du réseau.

Le premier aspect dont il faut tenir compte est l'importance des interactions entre premiers voisins O - Cu (α et β). Les arguments à l'appui de ce point proviennent d'une part de calcul de structure de bandes mettant en valeur une forte hybridation entre les orbitales Cu3d et O2p des bandes de valence $\Gamma_{25}'(\Gamma_4)$ [56]. Ceci favorise la structure cuprite caractérisée par des tétraèdres de Cu^+ centrés par les ions O^{2-} . D'ailleurs de récentes mesures par rayons X sous pression hydrostatique allant jusqu'à 200 kbar [72] montrent que ces amas tétraédriques sont conservés lors d'une transition de phase ayant eu lieu vers 100 kbar. D'un autre côté l'importance des interactions O - Cu est mise en évidence par l'énergie élevée du mode RAMAN Γ_4 à 515 cm^{-1} correspondant à la vibration de l'ion oxygène dans la "boite" tétraédrique de cuivre. D'ailleurs, dans un modèle à ions rigides ce mode est déterminé directement par la constante de force de l'interaction centrale O - Cu. Un second mode de vibration est fortement affecté par cette interaction; il s'agit du mode Γ_7 correspondant à la déformation isotrope du tétraèdre de Cu^+ . Ce dernier mode est également très fortement influencé par les interactions Cu - Cu que nous discutons dans le paragraphe qui suit.

Dans le tableau III A II de la section A nous avons reporté les constantes élastiques de la cuprite [70, 71] et celles du cuivre métallique [78] ainsi que leurs paramètres.

On peut montrer aisément, en tenant compte des masses de la cellule élémentaire et de la densité des cristaux, que les vitesses du son dans la direction [100], donc que les pentes des branches de dispersion LA dans cette direction, sont du même ordre pour les deux composés. Cette propriété montre que la branche LA et la branche LO la plus basse de Cu_2O sont dues essentiellement aux mêmes interactions que dans le cuivre métallique et qu'elles pourraient être obtenues par simple pliage des courbes de dispersion de Cu dans la direction [100] (illustré par un calcul présenté plus loin). En conséquence il n'est pas possible d'omettre dans un modèle de dynamique cristalline de Cu_2O les interactions entre seconds voisins Cu - Cu.

Contrairement à la constante élastique C_{11} , les constantes de cisaillement $1/2 (C_{11} - C_{12})$ et C_{44} sont considérablement diminuées lorsqu'on passe du métal à l'oxyde (68 % et 24 %). Comme cela va être mis en évidence par nos calculs, cette amoindrissement est dû à l'influence des ions oxygène, par l'intermédiaire des interactions seconds voisins O - O ainsi que par l'intermédiaire de la séparation des interactions Cu - Cu en deux types de liaisons différentes. En effet ces couplages se décomposent en deux familles, la première donnant des interactions agissant à travers des ponts angulaires d'oxygène, la seconde sans oxygène (Fig. III C 1-2). Nos calculs montreront clairement l'importance capitale de cette distinction qui est indispensable dans la stabilisation de la direction Λ et du bord de zone R.

En complément des interactions courte-portée explicitées jusqu'à présent, l'interprétation satisfaisante des phonons dans la cuprite exige la prise en compte de l'influence des déformations des nuages électroniques (Chap. I A b). Les constantes diélectriques ϵ_0 et ϵ_∞ valent respectivement 7.5 et 6.46 [79]. La valeur importante de la constante optique provient d'une substantielle polarisabilité électronique négligée dans les calculs faits jusqu'à présent. Conformément à TESSMAN et al [80], la part principale de cette polarisation est due aux ions oxygène instables dans leur état libre mais stabilisés dans le solide par le champ coulombien des ions environnants. Une faible contribution peut être attribuée aux ions Cu^+ . Les déformations électroniques de symétrie dipolaire sont introduites dans notre calcul dans le cadre d'un modèle de la coquille (Chap. I A b).

En ayant à l'esprit les calculs de structures de bande de KLEINMAN et al [56] (Section A) ainsi que le caractère spécifique de résonance dans la diffusion RAMAN (notamment la diffusion à symétrie quadripolaire) on peut spéculer sur la possibilité de déformations électroniques de symétries autres que dipolaire. En effet comme cela est le cas dans des composés tels que AgCl [81, 42], des excitations virtuelles d - s sur le site de Cu^+ peuvent produire des déformations de caractère quadripolaire des cortèges électroniques métalliques. Nous montrerons que cet effet intervient essentiellement en bords de zone de BRILLOUIN.

D'autre part on peut également considérer l'influence sur les courbes de dispersion de la déformation isotrope de la densité de charge de l'ion O^{2-} induit notamment par le mode de vibration Γ_7 . Nous avons pu montrer (paragraphe d) que cette déformation peut s'exprimer essentiellement en termes d'interactions seconds-voisins Cu - Cu pontées par oxygène donc de la première famille. Les couplages étant déjà contenus dans le modèle, les déformations à caractère "breathing" de l'oxygène ne conduisent donc à aucun nouveau degré de liberté, mais va se répercuter dans la valeur des paramètres Cu - Cu première famille.

Ces différents types d'interaction étant justifiés, nous allons maintenant établir les éléments de matrice courte-portée et définir les paramètres du modèle.

b) Constantes de forces courte-portée et matrice dynamique correspondante

Les interactions courte-portée ont été calculées à partir d'un potentiel général avec interactions exprimées sous forme tensorielle.

Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent nous avons étendu ces interactions aux premiers voisins O - Cu et aux seconds voisins O - O et Cu - Cu.

α) Interactions premiers voisins : O - Cu

Le tenseur de force entre l'oxygène 1 et le cuivre 3 s'écrit, après simplification par symétrie

$$\phi^{13} = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{bmatrix}$$

Les tenseurs correspondant aux autres liaisons O - Cu sont obtenus après application d'opérations de symétrie convenables. Nous les reportons dans le tableau III C IX avec les facteurs de phase intervenant dans la matrice dynamique.

$O_1 - Cu_{K'}$	$O_1 - Cu_3$	$O_1 - Cu_4$	$O_1 - Cu_5$	$O_1 - Cu_6$
$r_{1K'}$	$\frac{a}{4} (111)$	$\frac{a}{4} (\bar{1}\bar{1}1)$	$\frac{a}{4} (1\bar{1}\bar{1})$	$\frac{a}{4} (\bar{1}1\bar{1})$
$\phi^{1K'}$	$\begin{bmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \alpha & \beta & \bar{\beta} \\ \beta & \alpha & \bar{\beta} \\ \bar{\beta} & \bar{\beta} & \alpha \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \alpha & \bar{\beta} & \bar{\beta} \\ \bar{\beta} & \alpha & \beta \\ \bar{\beta} & \beta & \alpha \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \alpha & \bar{\beta} & \beta \\ \bar{\beta} & \alpha & \bar{\beta} \\ \beta & \bar{\beta} & \alpha \end{bmatrix}$
Facteur de phase	$e^{i\frac{\pi}{2}(\xi_x + \xi_y + \xi_z)}$	$e^{i\frac{\pi}{2}(\bar{\xi}_x + \bar{\xi}_y + \xi_z)}$	$e^{i\frac{\pi}{2}(\xi_x + \bar{\xi}_y + \bar{\xi}_z)}$	$e^{i\frac{\pi}{2}(\bar{\xi}_x + \xi_y + \bar{\xi}_z)}$

TABLEAU III C IX : Interactions O - Cu et facteur de phase correspondant.

Les interactions $O_2 - Cu_K$, correspondant à l'autre ion oxygène ($K = 2$) sont équivalentes à celles de $O_1 - Cu_K$. Les facteurs de phases sont les facteurs conjugués.

β) Interactions seconds voisins Cu - Cu.

Il y a lieu de distinguer deux types d'interactions Cu - Cu selon l'existence d'un pontage par oxygène.

Première famille (avec 0 intermédiaire)

Les tenseurs des interactions, obtenus après réduction de 3 - 4 et transfert sur les autres $K - K'$, sont reportés dans le tableau III C X avec les facteurs de phase correspondants.

$K - K'$	3 - 4	5 - 6	3 - 5	6 - 4	3 - 6	4 - 5
$r_{K - K'}$	$\frac{a}{2} (\bar{1}\bar{1}0)$	$\frac{a}{2} (\bar{1}10)$	$\frac{a}{2} (0\bar{1}\bar{1})$	$\frac{a}{2} (0\bar{1}1)$	$\frac{a}{2} (\bar{1}0\bar{1})$	$\frac{a}{2} (10\bar{1})$
$\phi^{K-K'}$	$\begin{bmatrix} \mu & \nu & \delta \\ \nu & \mu & \delta \\ \bar{\delta} & \bar{\delta} & \lambda \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \mu & \bar{\nu} & \bar{\delta} \\ \bar{\nu} & \mu & \delta \\ \delta & \bar{\delta} & \lambda \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \lambda & \bar{\delta} & \bar{\delta} \\ \delta & \mu & \nu \\ \delta & \nu & \mu \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \lambda & \delta & \bar{\delta} \\ \bar{\delta} & \mu & \bar{\nu} \\ \delta & \bar{\nu} & \mu \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \mu & \delta & \nu \\ \bar{\delta} & \lambda & \bar{\delta} \\ \nu & \delta & \mu \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \mu & \delta & \bar{\nu} \\ \bar{\delta} & \lambda & \delta \\ \bar{\nu} & \bar{\delta} & \mu \end{bmatrix}$
$r_{K - K'}$	$\frac{a}{2} (110)$	$\frac{a}{2} (1\bar{1}0)$	$\frac{a}{2} (011)$	$\frac{a}{2} (01\bar{1})$	$\frac{a}{2} (101)$	$\frac{a}{2} (\bar{1}01)$
$\phi^{K-K'}$	=	=	=	=	=	=
F.P.	$2\cos\pi(\xi_x + \xi_y)$	$2\cos\pi(\xi_x - \xi_y)$	$2\cos\pi(\xi_y + \xi_z)$	$2\cos\pi(\xi_y - \xi_z)$	$2\cos\pi(\xi_x + \xi_z)$	$2\cos\pi(\xi_x - \xi_z)$

TABLEAU III C X : Interactions Cu - Cu de la première famille et facteur de phase (F.P.) correspondant. Le signe (=) signifie que les tenseurs d'interactions correspondant à des liaisons à rayons opposés sont égaux.

Les tenseurs d'interactions $\phi^{KK'}$ ayant des rayons opposés sont les égaux, égalité symbolisée par (=) dans le tableau III C X.

Seconde famille (sans 0 intermédiaire)

Les tenseurs sont donnés dans le tableau III C XI

$K - K'$	3 - 4	5 - 6	3 - 5	4 - 6	3 - 6	4 - 5
$r_{K - K'}$	$\frac{a}{2} (1\bar{1}0)$	$\frac{a}{2} (110)$	$\frac{a}{2} (01\bar{1})$	$\frac{a}{2} (0\bar{1}1)$	$\frac{a}{2} (\bar{1}01)$	$\frac{a}{2} (101)$
$\phi^{KK'}$	$\begin{bmatrix} \mu' & \bar{\nu}' & \delta' \\ \bar{\nu}' & \mu' & \delta' \\ \delta' & \delta' & \lambda' \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \mu' & \nu' & \bar{\delta}' \\ \nu' & \mu' & \bar{\delta}' \\ \delta' & \delta' & \lambda' \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \lambda' & \bar{\delta}' & \delta' \\ \delta' & \mu' & \bar{\nu}' \\ \bar{\delta}' & \bar{\nu}' & \mu' \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \lambda' & \bar{\delta}' & \bar{\delta}' \\ \delta' & \mu' & \nu' \\ \delta' & \nu' & \mu' \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \mu' & \bar{\delta}' & \bar{\nu}' \\ \delta' & \lambda' & \bar{\delta}' \\ \bar{\nu}' & \delta' & \mu' \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \mu' & \bar{\delta}' & \nu' \\ \delta' & \lambda' & \delta' \\ \nu' & \bar{\delta}' & \mu' \end{bmatrix}$
$r_{K - K'}$	$\frac{a}{2} (\bar{1}10)$	$\frac{a}{2} (\bar{1}\bar{1}0)$	$\frac{a}{2} (0\bar{1}1)$	$\frac{a}{2} (011)$	$\frac{a}{2} (10\bar{1})$	$\frac{a}{2} (\bar{1}0\bar{1})$
$\phi^{KK'}$	T	T	T	T	T	T

TABLEAU III C XI : Interactions Cu - Cu de la seconde famille.
La lettre T signifie que les tenseurs d'interaction correspondant à des liaisons à rayons sont des transposés.

Il est à remarquer que les interactions correspondant à des directions opposées sont les transposées l'une par rapport à l'autre. Ceci entraîne une complication dans le facteur de phase. Les éléments de la matrice dynamique deviennent alors :

$$D_{34}^{sf} = \begin{pmatrix} \mu' & \bar{\nu}' & 0 \\ \bar{\nu}' & \mu' & 0 \\ 0 & 0 & \lambda' \end{pmatrix} 2\cos\pi(\xi_x - \xi_y) + \begin{pmatrix} 0 & 0 & \delta' \\ 0 & 0 & \bar{\delta}' \\ \bar{\delta}' & \delta' & 0 \end{pmatrix} 2i\sin\pi(\xi_x - \xi_y)$$

$$D_{56}^{sf} = \begin{pmatrix} \mu' & \nu' & 0 \\ \nu' & \mu' & 0 \\ 0 & 0 & \lambda' \end{pmatrix} 2\cos\pi(\xi_x + \xi_y) + \begin{pmatrix} 0 & 0 & \bar{\delta}' \\ 0 & 0 & \delta' \\ \delta' & \bar{\delta}' & 0 \end{pmatrix} 2i\sin\pi(\xi_x + \xi_y)$$

$$D_{35}^{sf} = \begin{pmatrix} \lambda' & 0 & 0 \\ 0 & \mu' & \bar{\nu}' \\ 0 & \bar{\nu}' & \mu' \end{pmatrix} 2\cos\pi(\xi_y - \xi_z) + \begin{pmatrix} 0 & \bar{\delta}' & \delta' \\ \bar{\delta}' & 0 & 0 \\ \bar{\delta}' & 0 & 0 \end{pmatrix} 2i\sin\pi(\xi_y - \xi_z)$$

$$D_{46}^{sf} = \begin{pmatrix} \lambda' & 0 & 0 \\ 0 & \mu' & \nu' \\ 0 & \nu' & \mu' \end{pmatrix} 2\cos\pi(\xi_y + \xi_z) + \begin{pmatrix} 0 & \bar{\delta}' & \delta' \\ \bar{\delta}' & 0 & 0 \\ \bar{\delta}' & 0 & 0 \end{pmatrix} 2i\sin\pi(\xi_y + \xi_z)$$

$$D_{36}^{sf} = \begin{pmatrix} \mu' & 0 & \bar{\nu}' \\ 0 & \lambda' & 0 \\ \bar{\nu}' & 0 & \mu' \end{pmatrix} 2\cos\pi(\xi_x - \xi_z) + \begin{pmatrix} 0 & \delta' & 0 \\ \bar{\delta}' & 0 & \delta' \\ 0 & \bar{\delta}' & 0 \end{pmatrix} 2i\sin\pi(\xi_x - \xi_z)$$

$$D_{45}^{sf} = \begin{pmatrix} \mu' & 0 & \nu' \\ 0 & \lambda' & 0 \\ \nu' & 0 & \mu' \end{pmatrix} 2\cos\pi(\xi_x + \xi_z) + \begin{pmatrix} 0 & \bar{\delta}' & 0 \\ \delta' & 0 & \bar{\delta}' \\ 0 & \bar{\delta}' & 0 \end{pmatrix} 2i\sin\pi(\xi_x + \xi_z)$$

Y) Interactions seconds voisins 0 - 0

De même que pour les interactions Cu - Cu, il faut distinguer pour les oxygènes deux familles d'interactions. (voir Fig. VB 2) Les environnements étant de même symétrie que les couplages premiers voisins, les tenseurs de ces liaisons ont les mêmes formes que celles données en α (Tableau IX). Les éléments de matrice dynamique peuvent être écrits sous la forme suivante pour la 1ère famille (avec Cu intermédiaire).

$$D_{xx}^{12} = D_{yy}^{12} = D_{zz}^{12} = A_1 (e_{xyz} + e_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}} + e_{x\bar{y}\bar{z}} + e_{\bar{x}y\bar{z}})$$

$$D_{xy}^{12} = D_{yx}^{12} = B_1 (e_{xyz} + e_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}} - e_{x\bar{y}\bar{z}} - e_{\bar{x}y\bar{z}})$$

$$D_{xz}^{12} = D_{zx}^{12} = B_1 (e_{xyz} - e_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}} - e_{x\bar{y}\bar{z}} + e_{\bar{x}y\bar{z}})$$

$$D_{yz}^{12} = D_{zy}^{12} = B_1 (e_{xyz} - e_{\bar{x}\bar{y}\bar{z}} + e_{x\bar{y}\bar{z}} - e_{\bar{x}y\bar{z}})$$

où les facteurs de phase sont écrits sous la forme

$$e_{xyz} = \exp [i\pi (\xi_x + \xi_y + \xi_z)]$$

Les éléments de matrice de la seconde famille c'est-à-dire sans cuivre intermédiaire s'écrivent sous une forme analogue avec des paramètres A_2 et B_2 et des facteurs de phase conjugués des précédents.

δ) Self-interaction :

Les self-interactions 0 - 0 sont données par :

$$D_{\alpha\alpha}^{11} = D_{\alpha\alpha}^{22} = 4 (A_1 + A_2 + \alpha)$$

les éléments non diagonaux étant nuls.

Les self-interactions Cu - Cu sont données par :

$$D_{\alpha\alpha}^{33} = D_{\alpha\alpha}^{44} = D_{\alpha\alpha}^{55} = D_{\alpha\alpha}^{66} = 2\alpha + 4\mu + 2\lambda + 4\mu' + 2\lambda'$$

$$D_{\alpha\beta}^{33} = 2\beta + 2\nu - 2\nu'$$

Les éléments non-diagonaux des self-interactions 44, 55 et 66 sont respectivement :

$$D_{44}^{n.d} = 2 \begin{pmatrix} \text{---} & \beta + \nu - \nu' & \beta - \nu + \nu' \\ \beta + \nu - \nu' & \text{---} & \beta - \nu + \nu' \\ \beta - \nu + \nu' & \beta - \nu + \nu' & \text{---} \end{pmatrix}$$

$$D_{55}^{n.d} = 2 \begin{pmatrix} \text{---} & \beta - \nu + \nu' & \beta - \nu + \nu' \\ \beta - \nu + \nu' & \text{---} & \beta + \nu - \nu' \\ \beta - \nu + \nu' & \beta - \nu + \nu' & \text{---} \end{pmatrix}$$

$$D_{66}^{n.d} = 2 \begin{pmatrix} \text{---} & \beta - \nu + \nu' & \beta + \nu - \nu' \\ \beta - \nu + \nu' & \text{---} & \beta - \nu + \nu' \\ \beta + \nu - \nu' & \beta - \nu + \nu' & \text{---} \end{pmatrix}$$

c) Matrice dynamique coulombienne - Coefficients coulombiens.

Les coefficients coulombiens $C^{KK'}(q)$ intervenant dans la contribution longue portée de la matrice dynamique a été calculée par l'algorithme d'EWALD. Les valeurs des coefficients utilisés dans nos calculs peuvent être trouvées en [76].

d) Eléments de matrice provenant des déformations électroniques.

Conformément à la théorie générale exposée dans le chapitre I (Section A) il est possible d'étudier l'influence de déformations électroniques sur les phonons. Une telle hypothèse est cohérente avec les résultats de calcul de structure de bandes [56] ainsi qu'avec la nature des interactions intervenant dans la D.R.R. En effet les excitations électroniques virtuelles d - s dans l'ion Cu qui d'après KLEPPMAN [24] peuvent être à l'origine de déformations quadripolaires, sont aisément permises et possibles dans la cuprite.

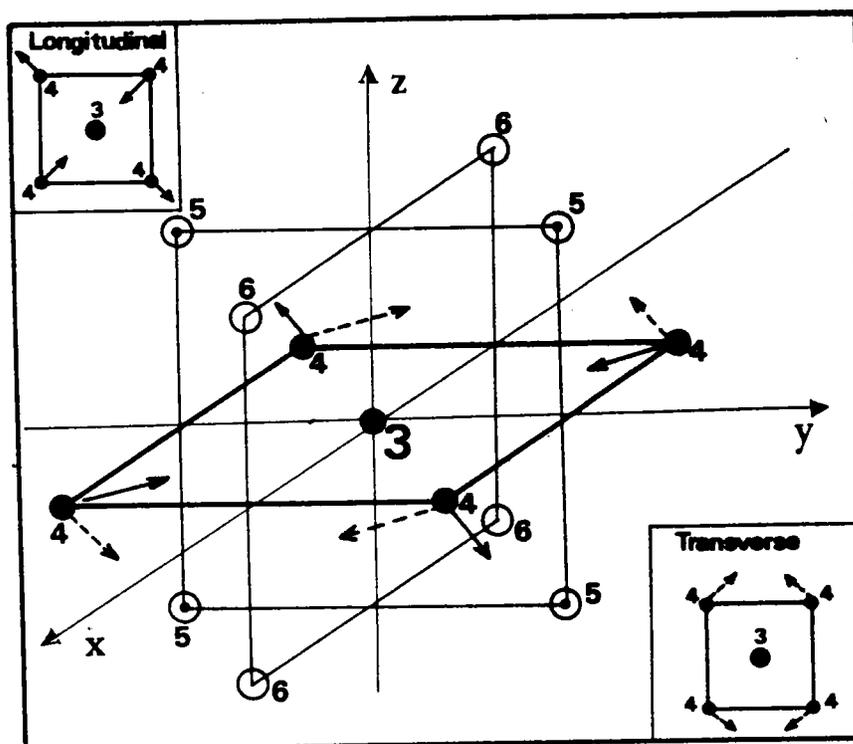


FIG.IIIC4. Déformations électroniques de symétrie quadripolaire de l'ion Cu^{3+} induites par les voisins Cu^{4+} . La décomposition en déformations longitudinale et transversale est représentée.

α) Déformations quadripolaires

Nous avons envisagé dans une première étape, les déformations quadripolaires induites par les vibrations des ions Cu^- situés dans les plans perpendiculaires aux axes orthogonaux x, y, z sur l'ion Cu^+ situé au centre du carré dont les sommets sont occupés par les inducteurs. La figure III C 4 représente l'environnement d'un ion Cu^+ du type 3 et soumis à des déformations quadripolaires induites par les vibrations des ions 4 situés dans le plan de type (001). De la même façon il faut considérer les autres plans (100) et (010) et extrapoler les déformations aux autres ions (4, 5 et 6). Les deux symétries quadripolaires que nous avons calculées sont celles correspondant aux vibrations longitudinales et transverses (Figure III C 4). En faisant l'hypothèse de non-distinction des deux familles ($\mu = \mu' \dots$ etc) et en supposant une symétrie structurale de type métallique ($\delta = \delta' = 0$) (ce qui revient à ne pas tenir compte de l'oxygène dans l'élaboration de ces déformations) les éléments de matrice de ces déformations se mettent sous la forme indiquée au tableau III C XII

ELEMENTS DE MATRICE DE DEFORMATIONS QUADRIPOLAIRES DE L'ION Cu_3 PAR LES IONS Cu_4	
DEFORMATION LONGITUDINALE	DEFORMATION TRANSVERSE
$M_{34}^{QL} = S_1 \begin{pmatrix} (S_y C_x)^2 & S_x S_y C_x C_y & 0 \\ S_x S_y C_x C_y & (S_x C_y)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$M_{34}^{QT} = S_2 \begin{pmatrix} (C_x C_y)^2 & -S_x S_y C_x C_y & 0 \\ -S_x S_y C_x C_y & (S_y C_x)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
S_1 : Paramètre de déformation quadripolaire longitudinale	S_2 : Paramètre de déformation quadripolaire transverse
$S_x = \sin(\pi \xi_x) ; S_y = \sin(\pi \xi_y)$	$C_x = \cos(\pi \xi_x) ; C_y = \cos(\pi \xi_y)$

TABLEAU III C 12 : Déformations quadripolaires.

Les éléments de matrice des déformations de Cu_3 dues aux autres plans (type 5 et type 6), ainsi que celles des autres ions 4, 5 et 6 sont obtenues à partir du tableau III C 12 par permutation.



β) Déformation de symétrie monopolaire.

Le mode Γ_7 consistant en une dilatation isotrope du tétraèdre des Cu^+ induit une déformation monopolaire du nuage électronique des ions O^{2+} occupant le centre de ce tétraèdre (Fig. III C 5). Les couplages T_{1-1} entre le nuage électronique de l'oxygène 1 et des déplacements ioniques correspondant à ce mode monopolaire s'écrivent sous la forme :

$$T_{1-3} = \phi_{\text{Br.}} u_3 = \frac{\alpha+2\beta}{\sqrt{3}} (111) u_3$$

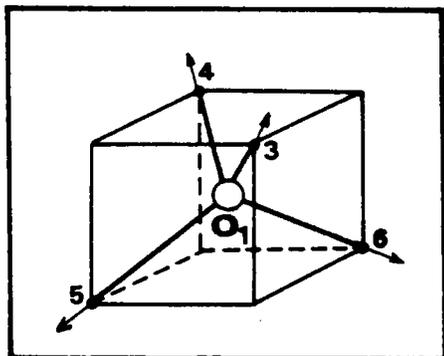
$$T_{1-4} = \phi_{\text{Br.}} u_4 = \frac{\alpha+2\beta}{\sqrt{3}} (\bar{1}\bar{1}1) u_4$$

$$T_{1-5} = \phi_{\text{Br.}} u_5 = \frac{\alpha+2\beta}{\sqrt{3}} (1\bar{1}\bar{1}) u_5$$

$$T_{1-6} = \phi_{\text{Br.}} u_6 = \frac{\alpha+2\beta}{\sqrt{3}} (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) u_6$$

où α et β sont les paramètres de l'interaction O - Cu.

Les éléments de la matrice dynamique donnés par la relation I A41 calculés à partir de ces couplages T fournissent alors des interactions entre les ions Cu^+ correspondant à une forme particulière des interactions entre Cu^+ de la première famille. Ces interactions ayant déjà été introduites (paragraphe b) sous la forme générale, qui est compatible avec la symétrie, l'introduction explicite de la déformation isotrope ne conduit pas à des nouveaux degrés de liberté du modèle. On pourra considérer que les paramètres d'interaction entre Cu^+ 1ère famille contiennent implicitement l'influence de la déformation monopolaire de l'oxygène.



FIGIII C5.

Déformation de symétrie monopolaire du nuage électronique de l'oxygène 1 induite par les vibrations de symétrie Γ_7 des ions voisins Cu^+ .

En conclusion à cette description du modèle nous allons faire un récapitulatif des différents paramètres.

α et β : couplage longitudinal et transverse des interactions premiers voisins O - Cu.

A_i et B_i : couplage entre seconds-voisins O - O.

$\mu, \lambda, \nu, \delta$: interactions entre ions seconds-voisins Cu - Cu pontés par un ion oxygène. Ces paramètres, incluent implicitement la déformation isotrope.

$\mu', \lambda', \nu', \delta'$: interaction Cu - Cu : seconde famille

α_1 et α_2 : polarisations électroniques des ions oxygène et cuivre

d_1 et d_2 : polarisations mécaniques des ions oxygène et cuivre.

Z : charge ionique de l'ion cuivre celle de l'oxygène étant obtenue par la condition de neutralité des charges.

En plus, interviennent deux paramètres s_1 et s_2 correspondant aux déformations quadripolaires longitudinales et transversales respectivement

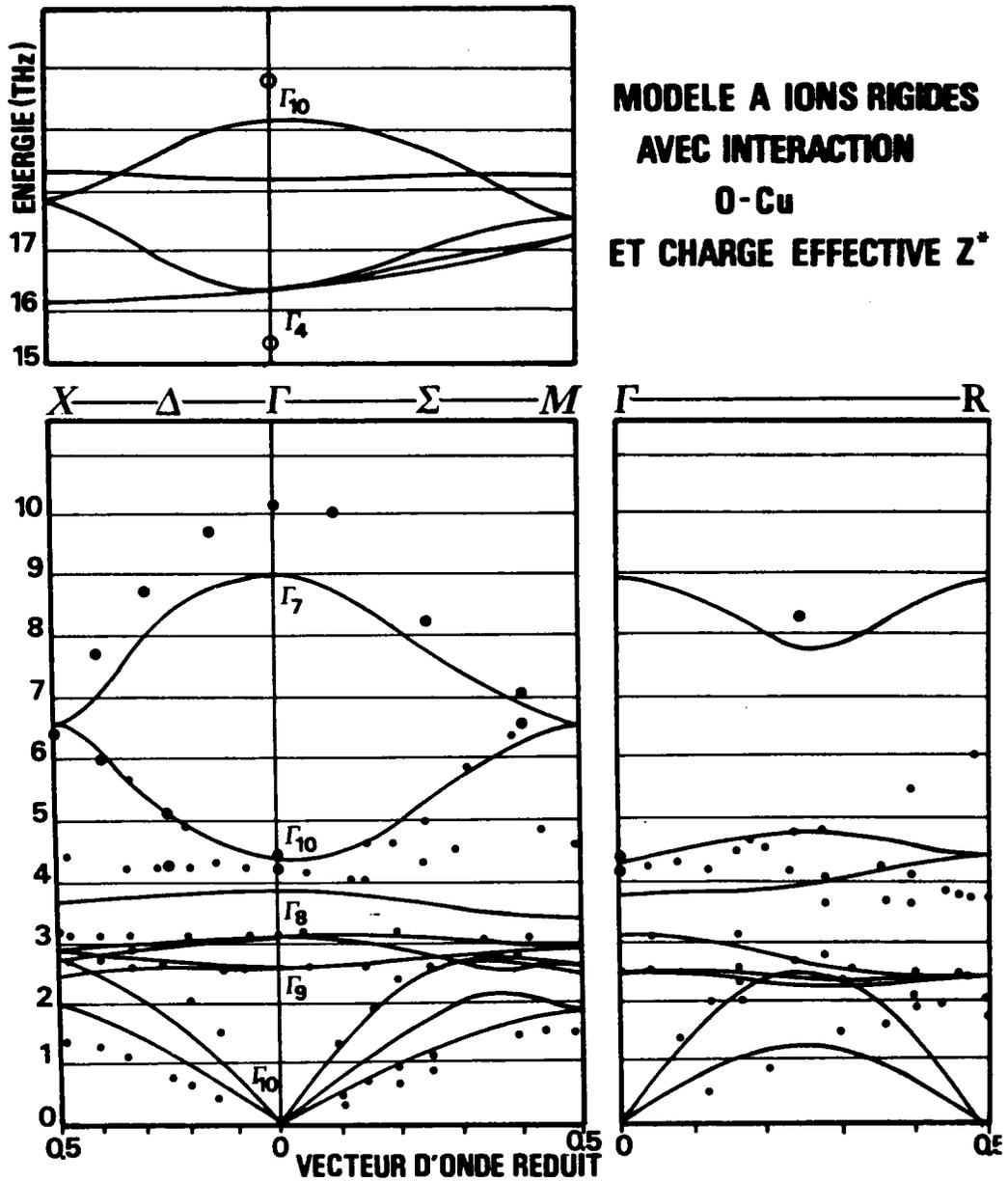


FIG.IIIC6. Modèle à ions rigides avec interaction premiers-voisins entre O et Cu et une charge effective Z^* . Les valeurs numériques des paramètres du calcul sont reportées dans le tableau IIICXIII sous modèle I.

3) RESULTATS DES CALCULS ET DISCUSSIONS

Afin d'avoir la possibilité d'étudier l'influence des différents paramètres et d'être sûr que le jeu final de paramètres correspond à un minimum physique raisonnable dans cet espace de paramètres assez complexe, nous avons procédé d'une façon progressive en commençant par des modèles à ions rigides et en permettant, à partir de cette base, des degrés de liberté supplémentaires. Dans le présent paragraphe nous donnons les principales étapes de cette procédure ainsi que les conclusions qui en résultent. Les figures représentatives sont données, les paramètres des calculs étant récapitulés dans le tableau III C XIII.

a) Modèles à ions rigides à interactions premiers-voisins O - Cu et à charge effective Z^*

Ce modèle est identique à celui de CARABATOS et PREVOT [76] à la nuance près que les paramètres ont été déterminés pour obtenir un meilleur ajustement global des courbes de phonons. Les lacunes de ce modèle déjà mentionnées précédemment apparaissent clairement sur la figure III C 6.

b) Modèle à courte-portée avec interactions seconds-voisins Cu - Cu (sans distinction de famille)

Afin d'illustrer la conservation de la constante élastique longitudinale C_{11} , les paramètres d'interaction sont pris égaux à ceux trouvés dans le cuivre métallique par NICKLOW et al [82]. Le calcul représenté sur la figure III C 7 pour la direction Δ montre clairement que les modes longitudinaux les plus bas sont issus par simple pliage des courbes de cuivre des interactions entre ions Cu - Cu.

Le fort désaccord du mode Γ_7 et des modes polaires Γ_{10} , ainsi que celui des modes transverses sont dus à la non-prise en compte de l'oxygène.

c) Modèles à ions rigides avec interactions O - Cu, interactions Cu - Cu

L'interaction premiers-voisins O - Cu est considérée sous forme centrale et calculée simplement à partir du mode RAMAN Γ_4 . Le calcul (Fig. III C 8) montre clairement que tous les modes non-polaires Γ_8 , Γ_9 et Γ_4 ainsi que C_{11} sont reproduits d'une manière satisfaisante par ces interactions. Le désaccord de Γ_7 et des modes IR Γ_{10} est dû au fait qu'on néglige les déformations électroniques.

d) Modèles à ions rigides complet (O - Cu, Cu - Cu et Z) sans distinction des deux familles Cu - Cu. (Fig. III C 9)

Les paramètres de ce modèle ont été obtenus par ajustement des modes non-polaires en Γ et des branches qui en sont issues dans la direction Δ et au point X ce qui correspond à une renormalisation des interactions due à

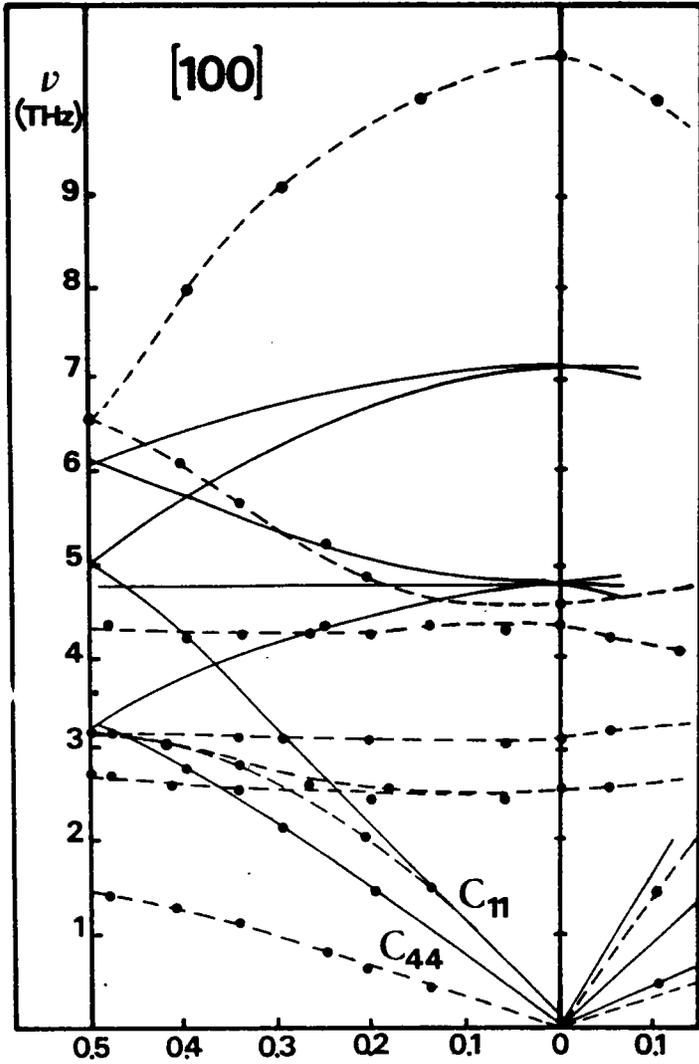


FIG. IIIC7.

Modèle à ions rigides avec interactions Cu -- Cu métalliques .
 Les valeurs numériques des paramètres sont reportées dans le
 TAB. IIICXIII sous modèle II.

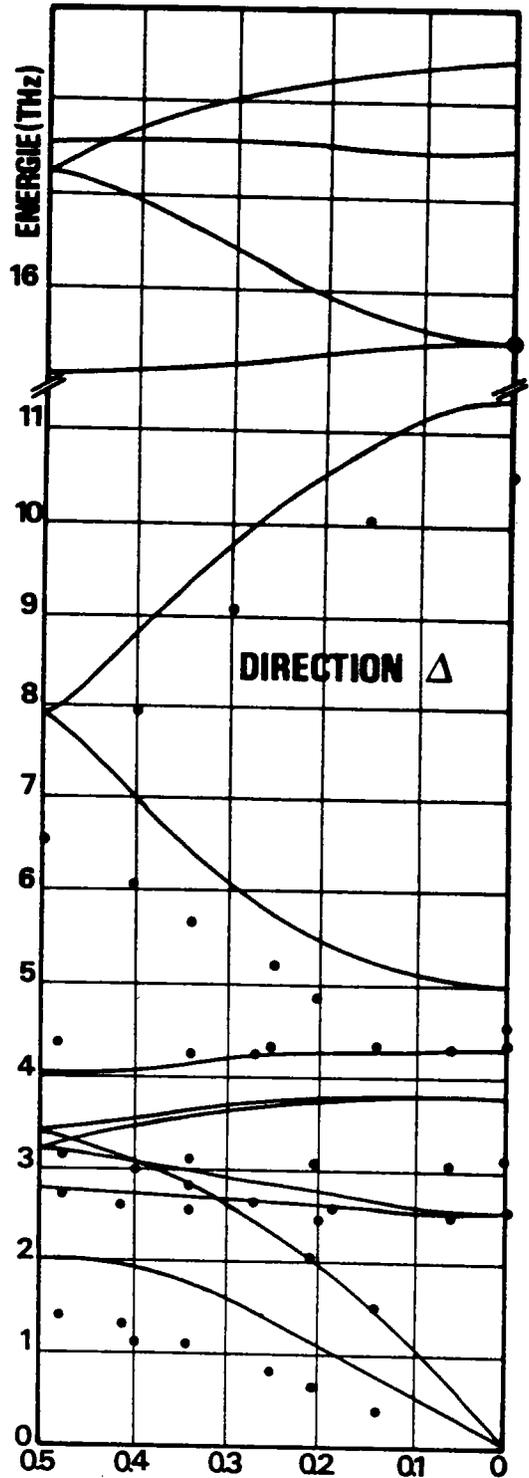


FIG. IIIC8

Modèle à ions rigides N° III avec interactions O -- Cu calculée
 sur le mode Γ_4 et interactions Cu -- Cu renormalisées par
 introduction de l'oxygène.

l'introduction de O^{2-} . L'influence de l'oxygène se répercute par la considération des interactions axialement dissymétriques $O - Cu$ et d'une faible contribution $O - O$. Il est remarquable que la non-distinction des deux familles d'interactions $Cu - Cu$ est surtout importante dans la direction Λ et au point R où les fréquences des modes acoustiques restent nulles.

D'autre part il est clair que l'influence des déformations électronique de l'oxygène va se répercuter essentiellement sur les modes Γ_{10} et Γ_4 pour la déformation dipolaire, et Γ_7 pour la déformation isotrope.

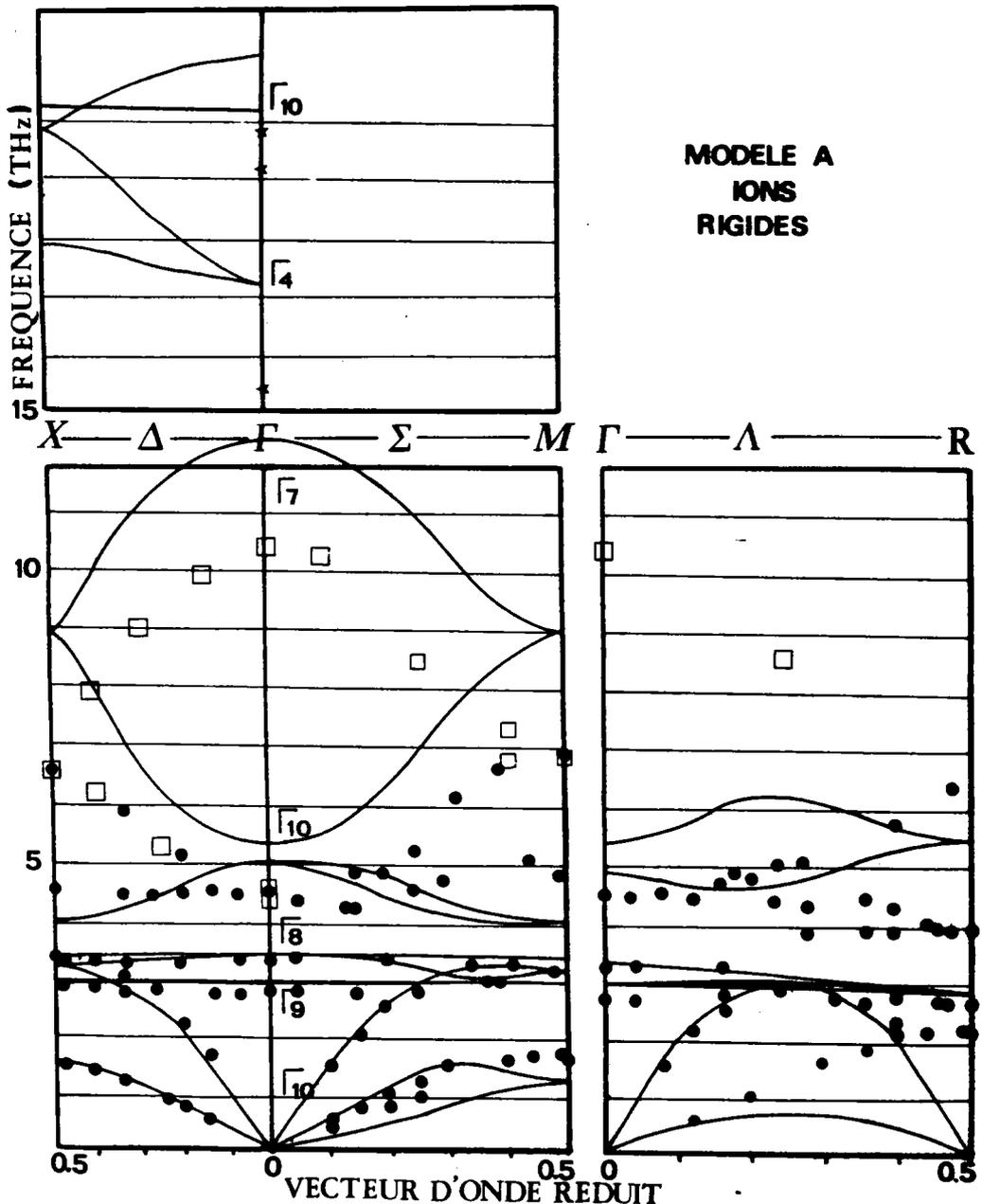


FIG.IIIC9. Modèle à ions rigides global sans distinction de famille $Cu - Cu$. Les valeurs numériques des paramètres sont reportées dans le TAB.IIICXIII sous le modèle N° IV

MODELE
DE LA
COQUILLE

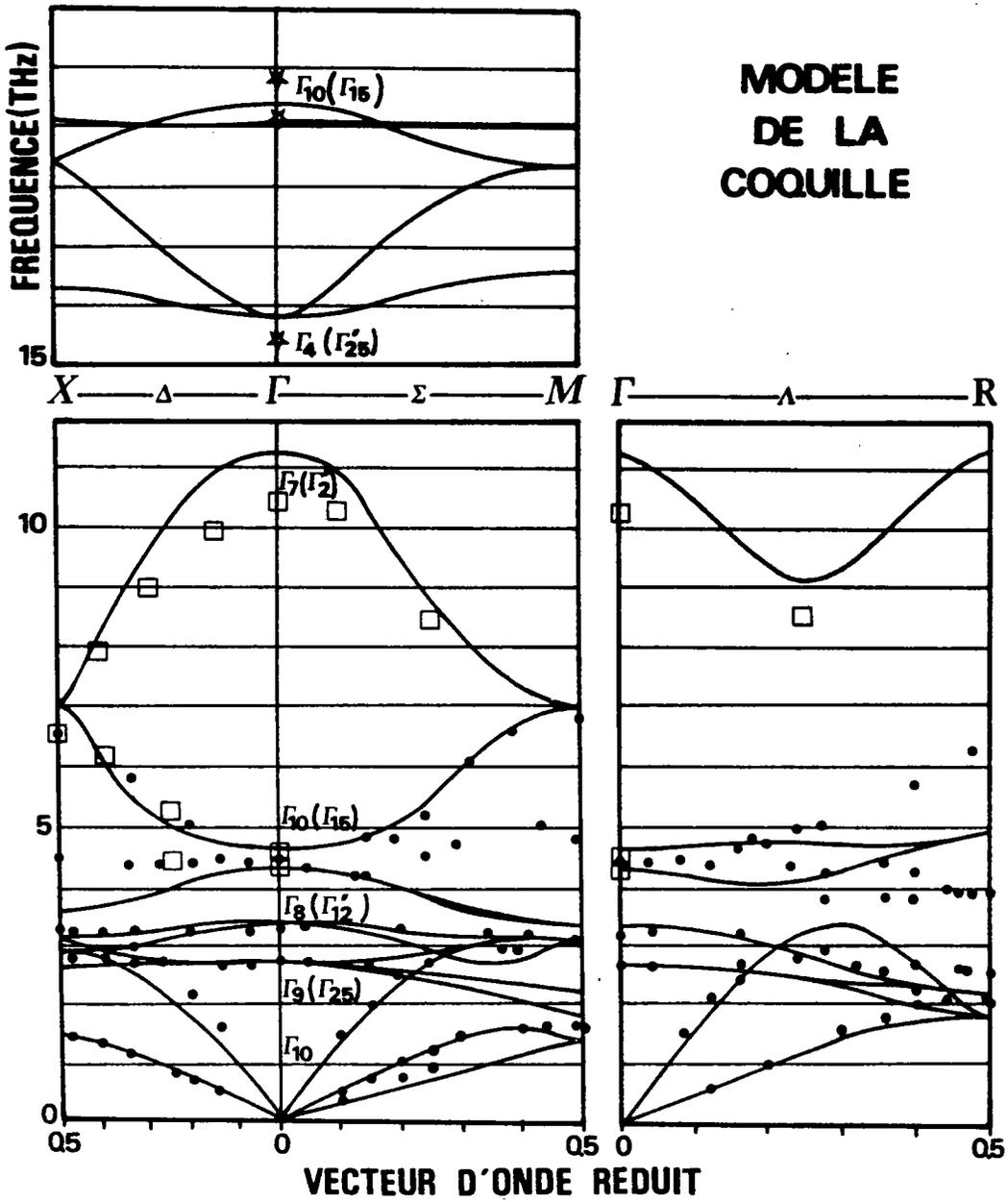


FIG.IIIC10. Modèle de la coquille général (modèle N°V)

e) Modèle de la coquille complet avec distinction de deux familles d'interaction entre Cu - Cu

Les paramètres de ce modèle ont été obtenus par ajustement des courbes théoriques sur les courbes expérimentales au point Γ , dans la direction Δ , aux points bords de zone X, M et R ainsi que sur les pentes des branches acoustiques dans les directions Δ et Λ . Les paramètres spécifiant les polarisations électroniques α_1 et α_2 ont été fixés de telle sorte à obtenir une constante diélectrique optique en accord avec la valeur expérimentale. On constate sur la figure III C 10 que ce modèle donne une description assez satisfaisante des courbes de dispersion expérimentales. Il reste néanmoins quelques désaccords importants notamment la décroissance importante des branches Δ_5 et Σ_3, Σ_4 issues du $\Gamma_{10}(T0)$. D'autres types d'interaction sont certainement à considérer pour améliorer notre description.

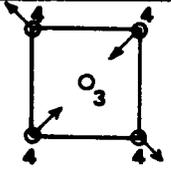
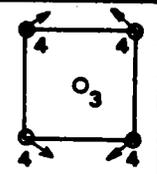
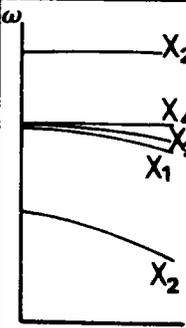
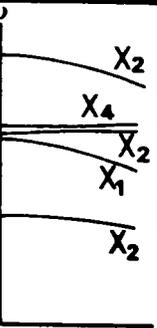
Il est clair que la distinction des deux types d'interactions Cu - Cu selon l'existence ou non d'un pontage par l'ion O^{2-} est nécessaire pour stabiliser les directions Σ et surtout Λ et joue donc un rôle essentiel dans la dynamique du réseau de Cu_2O . L'intervention de l'oxygène se répercute pour une très forte augmentation des paramètres de la première famille d'une part. D'autre part la diminution considérable des constantes élastiques de cisaillement C_{44} et $(C_{11} - C_{12})$ comparés à celles du cuivre métallique est due essentiellement à la forte asymétrie du couplage O - Cu et à la faible interaction entre ions O - O. Pour cette dernière interaction nous n'avons considéré que les paramètres correspondant à des liaisons non pontées par du cuivre, les autres étant implicitement contenues dans O - Cu.

Quant aux déformations des nuages électroniques, notamment celles de l'ion O^{2-} on constate qu'il est impossible de les négliger dans un modèle se voulant satisfaisant. L'influence de l'effet coquille (déformation dipolaire) est visible si on compare les résultats des modèles IV et V par le fait qu'il fournit une nette amélioration des Γ_{10} polaires mais aussi du mode RAMAN Γ_4 vibrations de O^{2-} dans la cage tétraédrique. La déformation isotrope monopolaire se répercute intrinsèquement sur la paramètres d'interaction Cu - Cu première famille et entraîne une très forte augmentation de ces paramètres notamment λ et δ . Les modes en bord de zone X et R étant bien reproduits dans notre calcul, les déformations quadripolaires n'y ont pas été introduites. A titre indicatif nous avons reporté sur la figure III C 11 l'influence de déformations quadripolaires longitudinale et transverse sur les fréquences des modes de cuivre au point X.

Les valeurs numériques des paramètres utilisées dans nos différents calculs sont reportées dans le tableau comparatif III C XIII.

FIGIIC11.

Influence des déformations de symétrie quadripolaire de type longitudinale et transversale sur les fréquences des modes de vibrations du Cu au point X.

DEFORMATION Quadripolaire	LONGITUDINALE	TRANSVERSALE
SYMETRIE	Γ_{12}	Γ_{25}
SCHEMA		
MODES AFFECTES AU POINT X	X_2	X_2
GRAPHE		

PHONONS DANS LA CUPRITE							
NUMERO DU MODELE			I	II	III	IV	V
INTERACTIONS COURTE - PORTEE (e^2/v)	0 - Cu	α	23.022		20.7	30.0	34.09
		β	20.076		20.7	25.0	58.93
	0 - 0	A				-2.0	-4.25
		B				0.5	-2.75
	Cu - Cu Première famille (avec 0)	μ		4.39	3.61	3.5	1.578
		λ		-0.46	-0.25	-3.5	28.16
		ν		4.86	3.10	4.0	6.61
		δ		0.0	-1.0	-3.5	12.75
	Cu - Cu Deuxième famille (sans 0)	μ'		4.39			0.378
		λ'		-0.46			0.864
ν'			4.86			-0.894	
δ'			0.0			0.35	
CHARGE IONIQUE (e)		Z	0.347		0.35	0.35	0.73
POLARISABILITES ELECTRONIQUES ET MECANIQUES		($1/v$) (e)	α_0 α_{Cu} d_0 d_{Cu}				0.0663 0.0022 1.117 -0.232

Tableau III C XIII : Paramètres des modèles calculés dans la cuprite (Cu_2O). Les cinq modèles donnés ont été représentés sur les Fig. III C 6 à 10

CONCLUSION

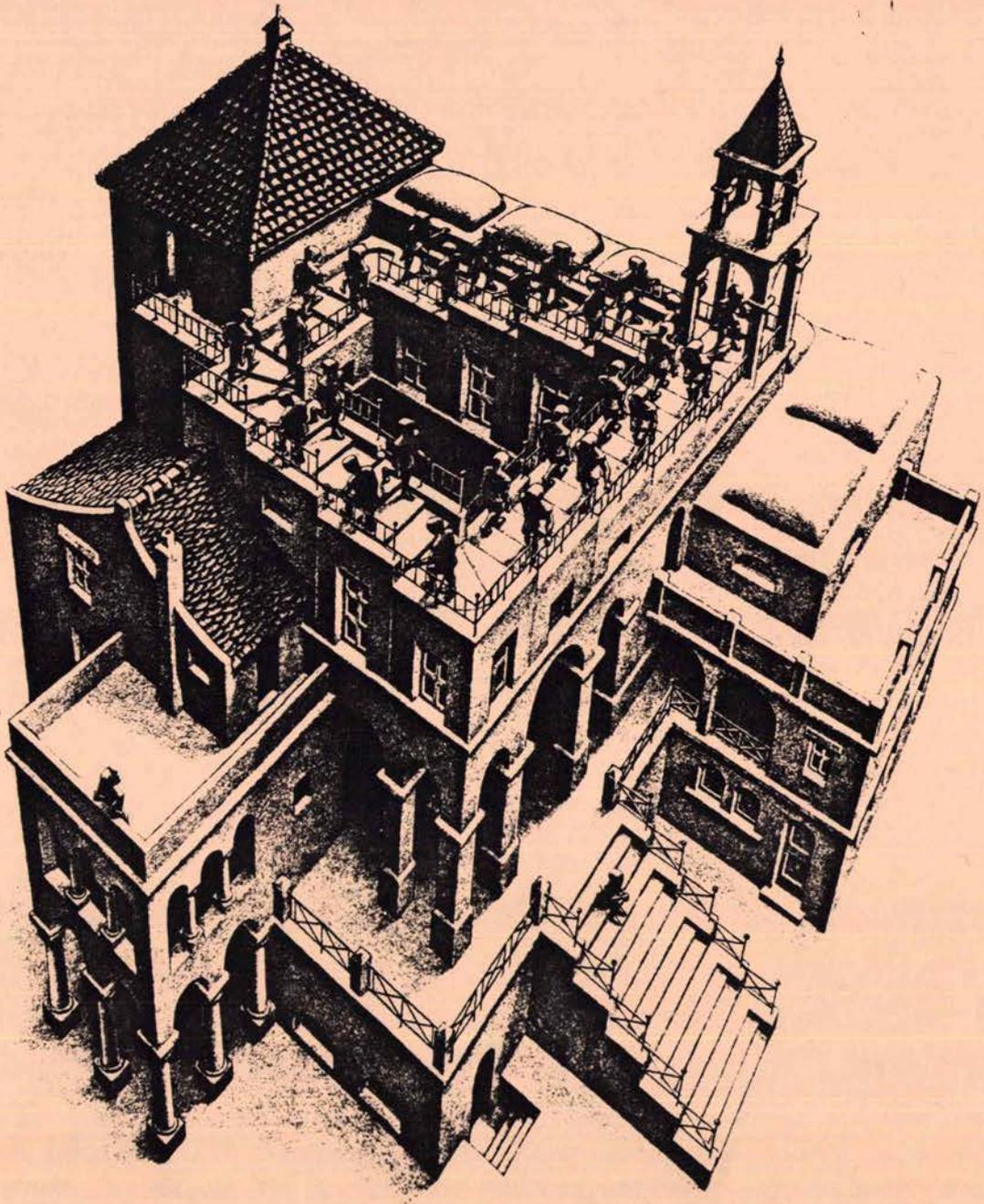
Nous avons pu, par ce modèle de dynamique cristalline, donner une interprétation assez satisfaisante des courbes de dispersion des phonons de Cu_2O . Néanmoins il faut noter un certain nombre de désaccords en particulier pour la branche Δ_5 issue de Γ_{10}^{TO} (4,35 THz) dans les deux directions Δ et Σ , ainsi que pour l'énergie de Γ_7 . Le cas de la direction Λ pose d'autres problèmes mais qui sont aussi, à notre avis, d'ordre expérimental. Nous pensons dans une étape ultérieure résoudre les problèmes en suspens :

- * en tenant compte éventuellement de nouvelles interactions,
- * en mettant au point un modèle basé sur un potentiel type "VALENCE FORCE FIELD" dans lequel les interactions angulaires sont plus explicitées que dans le présent modèle.

Toutefois nos calculs nous permettent de tirer les conclusions générales suivantes :

- dans les interactions courte-portée, il est indispensable de considérer en plus des interactions premiers-voisins, des interactions second-voisins notamment Cu - Cu et qui sont à séparer en deux sous-familles selon leur pontage par des ions oxygène.
- la contribution des coquilles, en particulier la polarisabilité de l'oxygène n'est pas négligeable et se trouve être conforme aux calculs de TESSMAN et al et en accord avec les constantes diélectriques.
- les déformations électroniques de symétrie monopolaire doivent être considérées pour l'abaissement du mode Γ_7 et se répercutent au niveau des paramètres sur les interactions Cu - Cu pontées.

CHAPITRE IV



" Spin up , spin down "

MONTEE ET DESCENTE
M.C.ESCHER 1958

CHAPITRE IV

LA WUSTITE *

ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DES PHONONS ET DES MAGNONS DANS $Fe_{1-x}O$

Dans ce chapitre IV nous nous proposons de donner les résultats expérimentaux et théoriques obtenus sur les cristaux de wustite $Fe_{1-x}O$. Nous développerons ce chapitre en cinq sections. La section A donne un rappel des propriétés générales du composé (les problèmes reliés à la non-stoechiométrie mis à part) et établit une comparaison étroite avec les trois autres oxydes MO. Cet aspect aura une importance essentielle dans la compréhension des excitations magnétiques de la série MO.

La section B concerne les propriétés de dynamique cristalline des points de vue expérimental (§1) et théorique (§2).

La section C concerne l'étude de l'onde de spin fondamentale dans la wustite en donnant les résultats des mesures par diffusion inélastique neutronique. Nous y proposons un modèle d'onde de spins interprétant ces mesures.

La section D traite de l'étude plus générale des excitations magnétiques, onde de spin fondamentale comprise, en fonction de la température et du rapport de non-stoechiométrie. Un modèle théorique basé sur la théorie de la susceptibilité généralisée y est présenté.

La section E de ce chapitre donne un récapitulatif des principales études faites sur le caractère non-stoechiométrique du composé $Fe_{1-x}O$ ainsi que les résultats expérimentaux correspondants que nous avons pu obtenir par diffusion élastique et inélastique de neutrons.

* Les études de diffusion neutronique sur la wustite, ainsi que les calculs concernant les excitations magnétiques, ont été faites en collaboration avec B.HENNION du Laboratoire Léon Brillouin du C.E.A. de Saclay. Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à l'ami Bernard pour son aide des plus précieuses.

SECTION A

GENERALITES SUR LA WUSTITE

1) STRUCTURE CRISTALLINE ET MAGNETIQUE

La wustite $Fe_{1-x}O$ présente la structure cubique faces centrées type NaCl (Fig. IV A 1) dans la phase paramagnétique avec un paramètre cristallin a_0 dépendant fortement du rapport de non-stoechiométrie x . Ce composé étant un exemple typique de composés non-stoechiométriques nous consacrons une section entière à cet aspect. (Section E)

Les vecteurs de base de la cellule nucléaire (Fig. IV A 2) s'écrivent

$$\begin{aligned}\vec{k}_1 &= \frac{a_0}{2}(\vec{i} + \vec{j}) \\ \vec{k}_2 &= \frac{a_0}{2}(\vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{k}_3 &= \frac{a_0}{2}(\vec{k} + \vec{i})\end{aligned}\tag{IVA1}$$

où \vec{i} , \vec{j} et \vec{k} sont des vecteurs unitaires le long des axes cubiques.

Le passage dans la phase antiferromagnétique à la température de NEEL T_N ($T_N \simeq 200^\circ K$) est accompagné d'une légère distorsion du réseau consistant en une élongation le long de la direction $\langle 111 \rangle$. La structure antiferromagnétique est de type II [13, 84], les spins appartenant aux mêmes plans (111) étant parallèles, mais opposés pour des plans adjacents (Fig. IV A 1). Contrairement au cas des composés MnO , NiO et CoO les moments magnétiques pointent perpendiculairement aux plans (111) ce qui entraîne une conservation de la symétrie trigonale [85]. Le groupe cristallin est \overline{O}_h^F (Fm3m) ; le groupe magnétique est $R_2 \overline{3}c$ et appartient à la classe $\overline{3}2/m1'$ d'ordre 24. Les trois autres composés de la série MO appartiennent au groupe magnétique monoclinique C_2/c .

Le réseau magnétique peut être séparé en deux sous-réseaux A et B, où A est constitué de l'ion à l'origine avec tous les autres ions ayant le spin parallèle à celui de l'origine, et, où B est constitué de tous les autres ions ayant le spin opposé. La maille élémentaire magnétique est alors différente de la maille nucléaire ; elle est sous tendue par les vecteurs de base :

$$\begin{aligned}\vec{k}_1^m &= a_0 \left(\vec{i} + \frac{\vec{j}}{2} + \frac{\vec{k}}{2} \right) \\ \vec{k}_2^m &= a_0 \left(\frac{\vec{i}}{2} + \vec{j} + \frac{\vec{k}}{2} \right) \\ \vec{k}_3^m &= a_0 \left(\frac{\vec{i}}{2} + \frac{\vec{j}}{2} + \vec{k} \right)\end{aligned}\tag{IVA2}$$

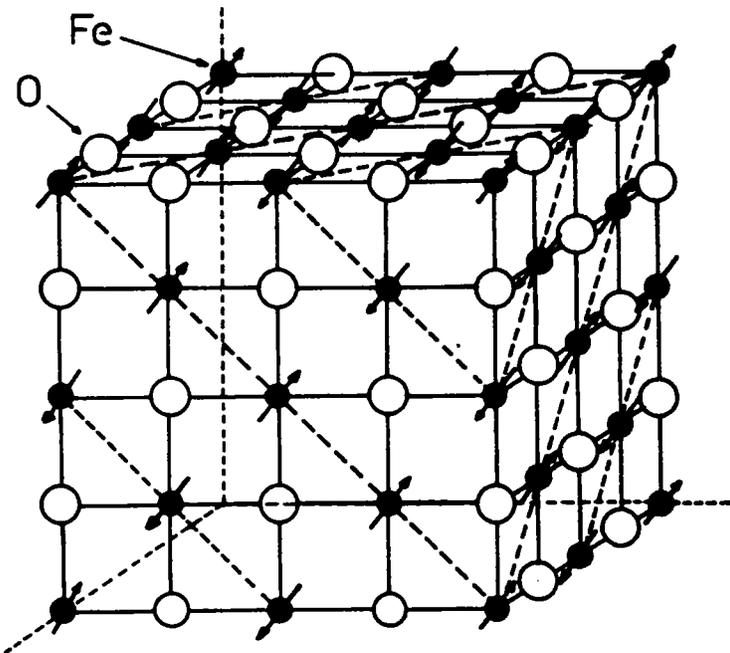
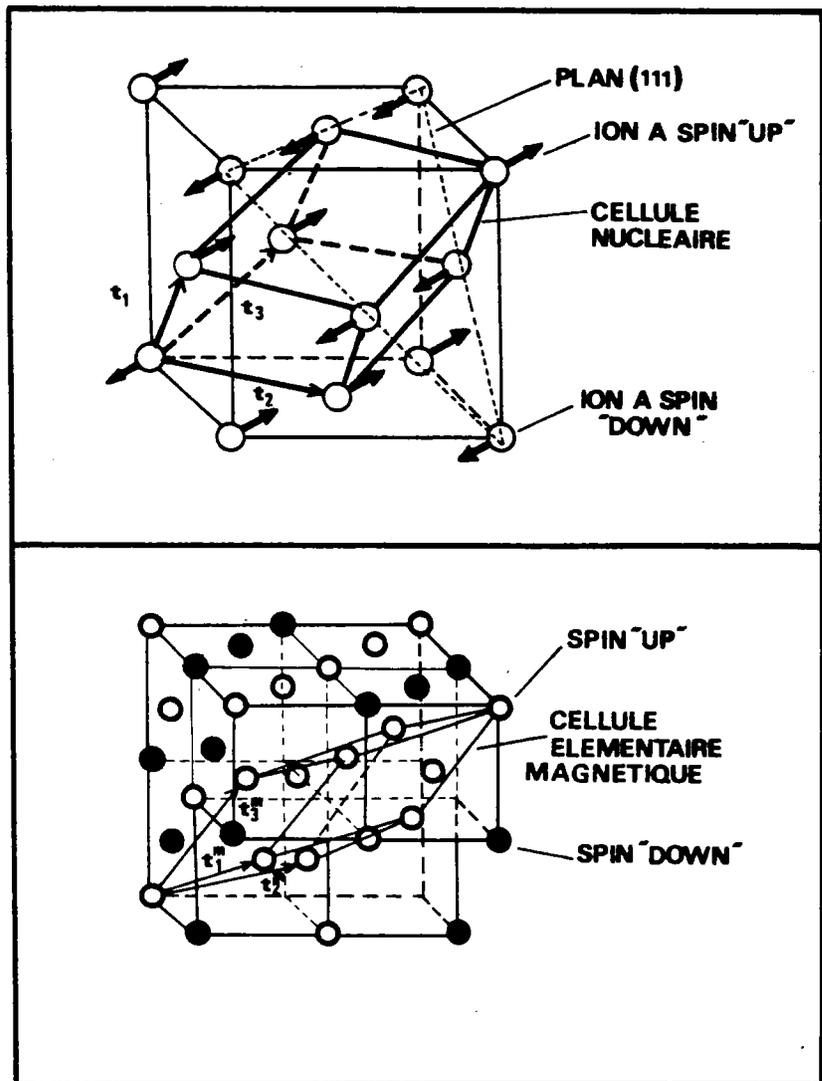


FIG. IVA1
Structure cristalline
et magnétique
de Fe_{1-x}O

FIG. IVA2 a et b .
Cellules élémentaires
nucléaire (a) et
magnétique (b) de
Fe_{1-x}O.



Une représentation de cette maille est donnée sur la figure IV A 2b. Les zones de BRILLOUIN nucléaire et magnétique résultant de cette structure sont représentées sur la figure IV A 3. Les vecteurs de base de l'espace réciproque magnétique sont donnés par les relations :

$$\vec{k}_1^{m*} = \frac{2\pi}{a_0} \left(\frac{3}{2} \vec{i} - \frac{1}{2} \vec{j} - \frac{1}{2} \vec{k} \right)$$

$$\vec{k}_2^{m*} = \frac{2\pi}{a_0} \left(-\frac{1}{2} \vec{i} + \frac{3}{2} \vec{j} - \frac{1}{2} \vec{k} \right) \quad (\text{IVA3})$$

$$\vec{k}_3^{m*} = \frac{2\pi}{a_0} \left(-\frac{1}{2} \vec{i} - \frac{1}{2} \vec{j} + \frac{3}{2} \vec{k} \right)$$

La direction d'ordre $[111]$ d'alignement de spin étant, par symétrie, équivalente aux directions $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$ et $[\bar{1}\bar{1}1]$, on assiste à une superposition de quatre domaines magnétiques correspondant aux quatre directions d'ordre $\langle 111 \rangle$. Cette équivalence a comme conséquence une superposition des espaces réciproques. La figure IV A 4 représente l'intersection d'un plan réciproque de type $(0\bar{1}\bar{1})$ avec les espaces réciproques relatifs aux directions d'aimantation $\langle 111 \rangle$, $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$, $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ et $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$. Ce point n'est pas sans poser des problèmes lors de la mesure des excitations magnétiques (voir sections suivantes).

2) STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ION Fe^{2+}

La configuration électronique de l'ion Fe^{2+} est $3d^6$ ce qui correspond à un terme spectral fondamental 5D_4 défini par les nombres quantiques totaux $L = 2$, $S = 2$ et $J = 4$. Placé dans un cristal cet ion est soumis aux perturbations suivantes :

- a) un champ cristallin cubique de symétrie octaédrique
- b) le couplage spin-orbite
- c) un champ cristallin trigonal provenant de la distorsion lors de la transition de phase para-antiferromagnétique
- d) un champ moléculaire d'échange dans la phase magnétique
- e) éventuellement des contributions supplémentaires tenant compte des défauts cristallins pouvait se répercuter soit dans des champs cristallins, soit dans des anisotropies ou des termes d'ordre supérieur de l'échange.

Au stade actuel des connaissances peu de données expérimentales sont disponibles et l'étude de la dynamique magnétique devrait apporter quelques résultats intéressants sur cet aspect.

FIG.IVA3 .

Zones de Brillouin nucléaire et magnétique de $Fe_{1-x}O$.

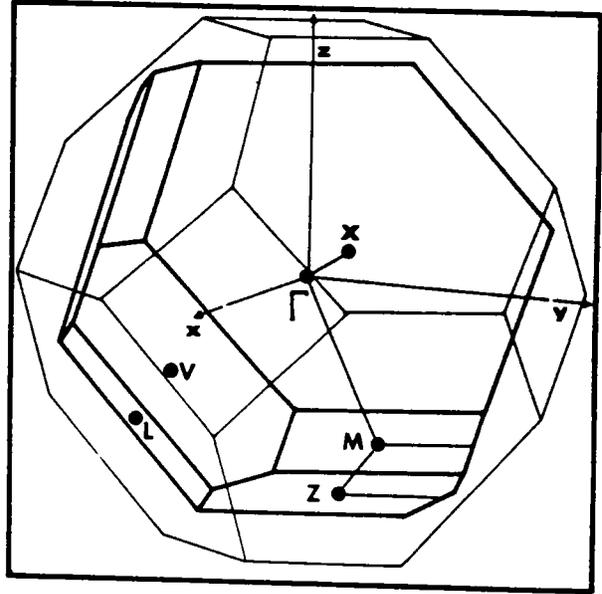


FIG.IVA4.

Superposition des zones de Brillouin magnétiques dans un cristal polydomaine de $Fe_{1-x}O$.

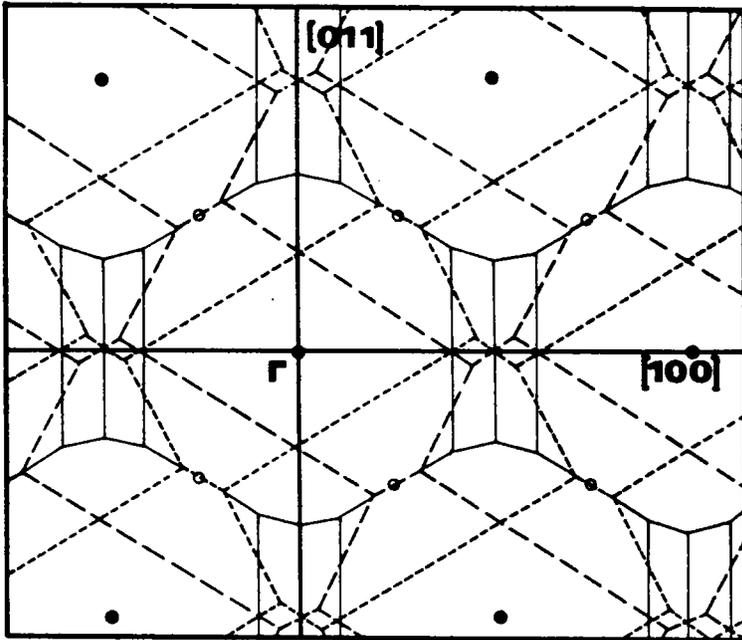
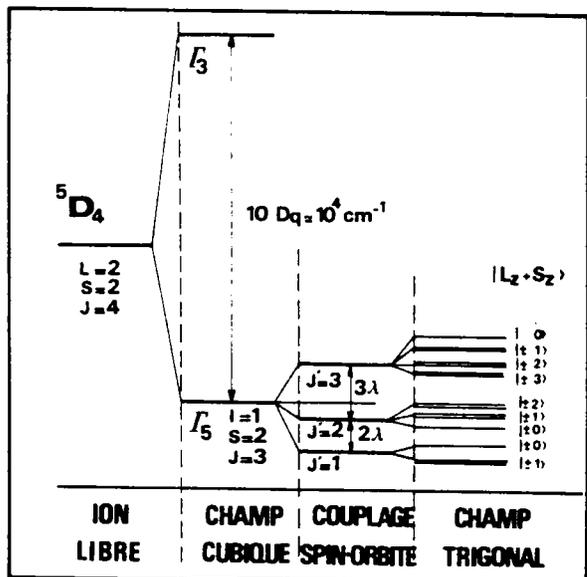


FIG.IVA5.

Levées de dégénérescence du terme spectral 5D_4 de l'ion Fe^{2+} dans le champ cristallin cubique, le couplage spin-orbite et un champ cristallin rhomboédrique faible.



Il est toutefois possible de calculer à l'aide d'approximations raisonnables les levées de dégénérescence apportées par ces différentes perturbations. Ce traitement étant fait en détail dans la section C lors de l'interprétation des excitations magnétiques, nous nous bornerons ici à donner les influences qualitatives.

L'état fondamental de l'ion Fe^{2+} ($5D_4$) présente une dégénérescence totale de $(2S + 1)(2L + 1) = 25$. Le champ octaédrique sépare ce niveau en un triplet orbital fondamental Γ_5 (T_{1g}) et un doublet orbital excité Γ_3 (E_g) dont les dégénérescences respectives sont 15 et 10. On montrera que le gap énergétique est de l'ordre de $10^4 cm^{-1}$ ($\sim 1 eV$) [86]. Conformément à ABRAGAM et PRYCE [87] ainsi que KANAMORI [88] les sous-matrices du moment angulaire L de sous-groupe Γ_5 peuvent alors s'écrire

$$\vec{L} = \alpha \vec{l}$$

où $\alpha = -1$
 $\ell = 1$

Le triplet Γ_5 fondamental se comporte alors comme un état de type p caractérisé par les nombres quantiques $\ell = 1$ et $S = 2$. Le moment cinétique total J' ($J' = \ell + S$) vaut alors 3.

Le couplage spin-orbite de la forme $\mathcal{H}_{so} = -\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ produit une nouvelle levée de dégénérescence en séparant le niveau Γ_5 en trois multiplets dont les énergies sont données par la relation

$$E(\ell, S, J') = E_0 - \frac{\lambda}{2} [J'(J'+1) - \ell(\ell+1) - S(S+1)] \quad (IVA4)$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} E(J'=1) &= E_0 - 3|\lambda| \\ E(J'=2) &= E_0 - |\lambda| \\ E(J'=3) &= E_0 - 2|\lambda| \end{aligned} \quad (IVA5)$$

où λ est la constante du couplage spin-orbite dans le cristal.

Le paramètre λ de l'ion libre valant environ $-100 cm^{-1}$ [86], les différences énergétiques mises en jeu sont comparables aux excitations de type thermique telles que les magnons et il est nécessaire de considérer, dans une interprétation globale de ces excitations, les différents niveaux issus de Γ_5 . La figure IV A 5 représente l'influence des contributions citées jusqu'ici dans le cas simplifié où le champ cubique est grand par rapport au couplage spin-orbite qui est lui-même important par rapport à la distorsion trigonale.

Les autres perturbations telles que le champ d'échange et le champ cristallin trigonal sont probablement du même ordre de grandeur entre elles. (Il est même possible que cela soit également le cas du couplage spin-orbite). Pour cette raison, nous ne pousserons pas plus loin l'analyse des levées de dégénérescence dans cette section et nous nous bornerons à représenter leur influence qualitative dans la figure IV A 5.

OXYDE MO	MnO	NiO	FeO	CoO
Paramètre cristallin (Å)	4.435	4.177	4.28 a 4.31 (dépend de x)	4.265
Direction d'aimantation	dans (111)	dans (111) <112̄>	<111>	<117̄>
Température de Néel (K)	122	523	environ 200	292
Configuration électronique de M ²⁺ et terme spectral	3d ⁵ L = 0 S = 5/2 J = 5/2 <u>6S_{5/2}</u>	3d ⁸ L = 3 S = 1 J = 4 <u>3F₄</u>	3d ⁶ L = 2 S = 2 J = 4 <u>5D₄</u>	3d ⁷ L = 3 S = 3/2 J = 9/2 <u>4F_{9/2}</u>
Influence du champ cubique octaédrique	6S A _{1g} (l = 0) pas de moment orbital	3F T _{1g} T _{2g} A _{2g} (l = 0) moment orbital bloqué.	5D E _g T _{2g} (l = 1) (J' = 3) moment orbital partiellement bloqué.	4F A _{2g} T _{2g} T _{1g} (l = 1)
Influence du couplage spin-orbite	*****	*****	<p>T_{2g} (J' = 3) 3 J' = 2 J' = 1</p>	<p>T_{1g} (J' = 5/2) J' = 3/2 J' = 1/2</p>
Distorsion magnétostrictive	Contraction de 10 ⁻³ le long de la direction <111> Origine: interaction d'échange		Elongation le long de <111> (10 ⁻²)	Déformation quadratique le long de <100>
			Origine: interactions du champ cristallin et de spin-orbite	

TAB.IVAI. Tableau comparatif des propriétés électroniques et magnétiques dans la série MO

3) ANISOTROPIE ET MAGNETOSTRICTION

L'ion Fe^{2+} tout comme l'ion Co^{2+} présente comme nous venons de le voir des caractéristiques électroniques assez compliquées par rapport aux deux autres ions de la série (Mn^{2+} dont le moment orbital L est nul et Ni^{2+} dont le moment orbital est bloqué par le champ cristallin cubique) dont les niveaux fondamentaux sont des niveaux singulets.

Cet aspect intervient dans l'origine de l'anisotropie magnétique de ces composés. En effet, l'anisotropie magnétique de MnO et NiO peut être attribuée à des interactions dipole-dipole magnétiques (PEPY [89], KANAMORI [90]). Par contre le problème pour FeO et CoO [91] se pose d'une façon plus complexe.

La présence d'un moment orbital partiellement bloqué autorise un couplage spin-orbite important intervenant fortement dans l'anisotropie sous plusieurs formes possibles :

- une anisotropie d'ion simple provenant de l'effet direct du champ cristallin, du couplage spin-orbite sur le spectre d'énergie des ions.
- une anisotropie de pair pouvant donner lieu à des échanges anisotropes.
- une anisotropie de type magnétoélastique : en effet la présence d'un champ cristallin de symétrie inférieure (trigonale dans le cas de FeO) entraîne que le moment orbital, donc le spin par le couplage $\lambda L.S$, est lié à la déformation.

Ces différents aspects jouent également un rôle important dans les phénomènes de magnétostriction apparaissant de ces oxydes. Dans MnO et NiO la contraction d'environ 10^{-3} le long de la direction $[111]$ est essentiellement due à une baisse d'énergie magnétique à travers une variation des intégrales d'échange. Pour FeO , la déformation plus importante (10^{-2}), est reliée à la direction de spin à cause de l'existence du couplage spin-orbite. La magnétostriction est donc une conséquence directe de l'interaction de la rotation des spins sur les états orbitaux, donc sur le champ cristallin. En effet, les spins pointant le long de $[111]$, les électrons s'étendent plus dans les plans (111) , ce qui fait que le réseau cubique est en déséquilibre [88]. La répulsion entre les nuages électroniques et les ions négatifs accroît la distance entre les plans (111) entraînant la distorsion trigonale [91].

4) CONCLUSION PARTIELLE ET TABLEAU RECAPITULATIF

Comme nous venons de le voir, les différents aspects liés aux structures électroniques des ions magnétiques différencient complètement les composés MnO , NiO de FeO et CoO . En guise de résumé nous reportons dans le tableau IV A I, les caractéristiques magnétiques essentielles de la série MO .

Les propriétés dynamiques magnétiques (onde de spin) dépendent au premier ordre de cet aspect et nous comptons :

- mettre en évidence par nos mesures et nos calculs exposés dans la suite ces corrélations dans le cas de FeO
- établir les comparaisons avec les autres composés de la série.

SECTION B

ETUDE DE LA DYNAMIQUE CRISTALLINE DE LA WUSTITE

1) RESULTATS EXPERIMENTAUX

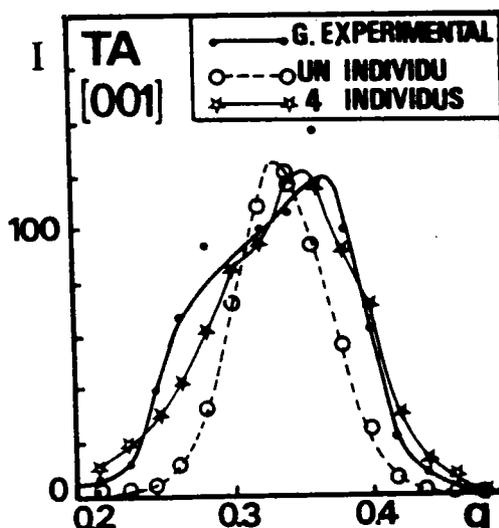
Les mesures ayant fait, pour l'essentiel, l'objet de notre Thèse de IIIème cycle [92] nous nous bornerons à n'en donner que les aspects fondamentaux complétés par de nouvelles mesures précisant certains points d'ambiguïté dus essentiellement aux manques de précision provenant de la mauvaise qualité de l'échantillon.

a) Conditions de mesures

Les mesures de diffusion inélastique ont été réalisées sur le cristal C70 à l'aide du spectromètre H4 de EL3 au CEA de SACLAY pour certaines branches acoustiques et sur IN1 au réacteur à haut flux de l'ILL de Grenoble pour les autres branches acoustiques et les branches optiques. En raison de la qualité médiocre du cristal (voir chapitre II), notamment le caractère polycristallin et l'incertitude de l'homogénéité de non-stoechiométrie, la détermination des courbes de dispersion n'a pu être faite avec toute la précision souhaitable. En effet dans certains groupes expérimentaux de neutrons, par exemple ceux correspondant aux phonons transverses acoustiques, nous avons dû tenir compte de l'influence des cristallites en calculant l'intensité diffusée par résolution théorique sur plusieurs cristaux légèrement désorientés et en sommant les contributions ainsi obtenues. La figure IV B 1 montre un cas particulier illustrant un tel calcul. Certains groupes typiques de neutrons sont reportés dans la publication "Lattice dynamics of FeO" parue dans Physical Review B qui est donnée dans le paragraphe 3 de cette section. [93]

FIG.IVB1.

Exemple de traitement d'un groupe de neutrons expérimental dû à un phonon TA [001]. L'opération se fait à l'aide de la fonction de résolution de l'appareil (annexe I) Le cas représenté tient compte de l'existence de plusieurs individus cristallins.



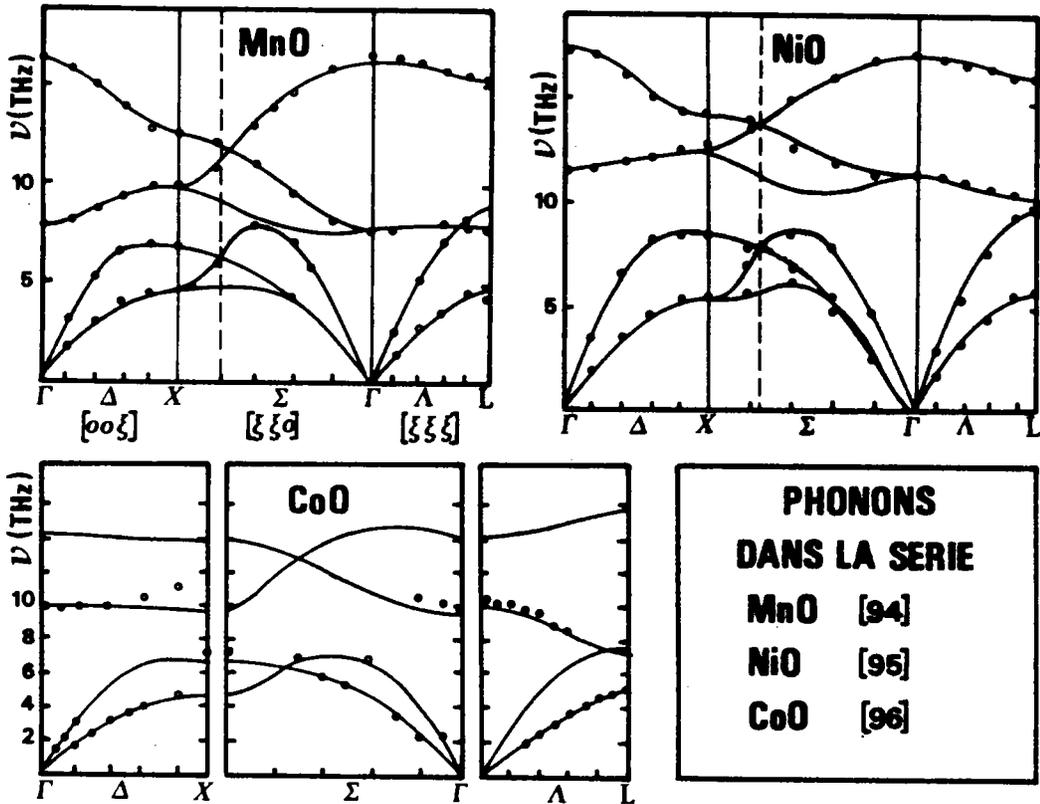
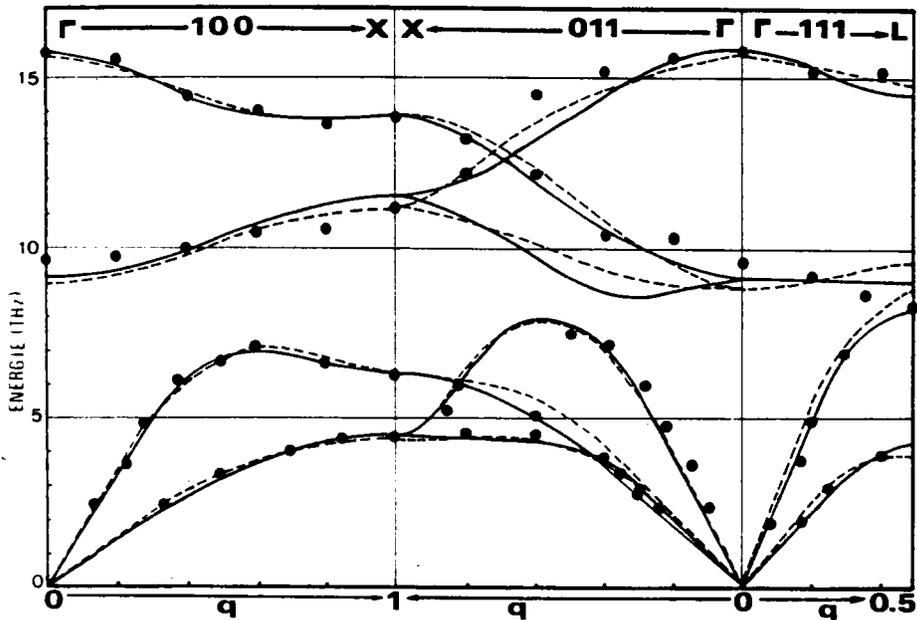


FIG.IVB2. Dynamique cristalline de MnO [94]

FIG.IVB3. Dynamique cristalline de NiO [95]

FIG.IVB4. Dynamique cristalline de CoO [96]

FIG.IVB5. Dynamique cristalline de Fe_{1-x}O . Les traits pleins et pointillés correspondent $^{1-x}$ aux modèles expliqués dans les références [92] et [93].

b) Tableau des mesures et courbes de dispersion

Les tableaux des résultats de mesure et la représentation des courbes de dispersion peuvent être trouvés dans la publication Phys. Rev. B apparaissant plus loin (page 134) tabl. II et figures 4 et 5 de la publication.

c) Comportement dynamique de la série M0

Les figures IV B 2, 3, 4 et 5 représentent les courbes de dispersion des composés de la série notamment

MnO |94|

NiO |95|

CoO |96|

et $Fe_{1-x}O$ pour comparaison.

Une grande similitude du comportement est à remarquer ; l'interprétation théorique donnée dans le chapitre suivant confirmera d'ailleurs cette affirmation. Le cas de l'oxyde de Cobalt (Co) est un peu plus discutable sur le plan expérimental. En effet comme le font remarquer les auteurs de ces mesures |96| l'assignation de certaines branches acoustiques, notamment en bord de zone L et X, ainsi que de certaines branches optiques est plus ambiguë en raison de la présence simultanée d'excitations magnétiques.

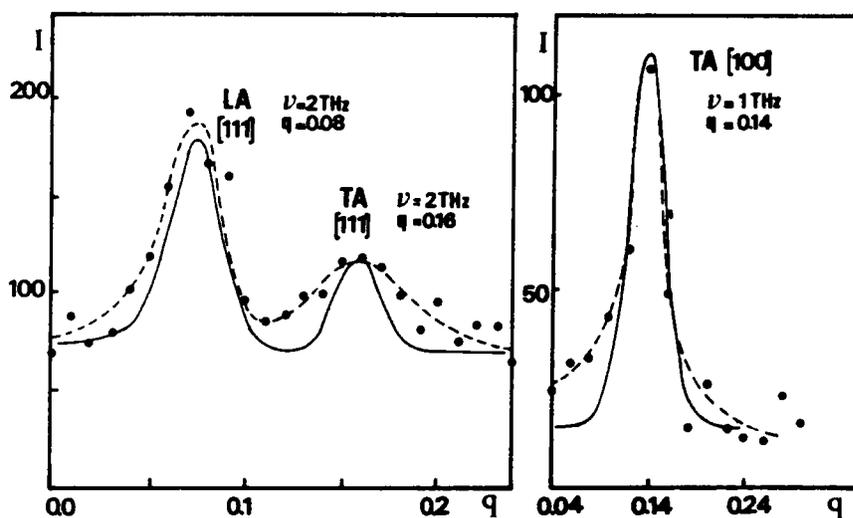
d) Mesures complémentaires sur le Cristal C 72

Le calcul des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} à partir des pentes des courbes de dispersion près du centre de zone de BRILLOUIN met en évidence une certaine incohérence entre les différents C_{ij} . Ce point nous a amené à donner des valeurs moyennes de ces constantes (publication |93| dans le paragraphe 2). Ce désaccord provient en grande partie de la qualité médiocre du cristal C70. Pour cette raison nous avons estimé nécessaire d'exécuter des mesures complémentaires sur le cristal de meilleure qualité C 72 présentant un bon caractère monocristallin (Chap. II). Les mesures ont été exécutées sur H4 à Saclay dans les directions $[100]$, $[111]$ et donnent après calcul de résolution les résultats dans le tableau IV B I. Des groupes typiques sont donnés dans la figure IV B 6.

Sur la base de ces mesures un nouveau calcul des C_{ij} a été fait. Ces nouvelles valeurs paraissent plus satisfaisantes dans la mesure où elles donnent un meilleur accord de série (Tableau IV B II). D'autre part ces constantes sont comparables à celles obtenues par des mesures récentes par méthodes ultra-sonores (communication privée de BERGER et al Lab. de Recherches Physiques Paris VI).

FIG.IVB6.

Groupes typiques
de neutrons et cal-
culs de résolution.
- Phonon LA [111]
et TA [100]



DIRECTION 100				DIRECTION 111			
TA		LA		TA		LA	
q	E	q	E	q	E	q	E
0.14	1.0	0.675	1.0	0.080	2.0	0.16	2.0
0.37	2.42	0.14	2.2				

TAB.IVBI. Nouvelles mesures des phonons acoustiques sur le cristal Fe_{1-x}O - C72 . Le vecteur d'onde est en unités réduites , l'énergie E en THz.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	Références
MnO	2.23	1.2	0.79	[94] , [92]
Fe_{1-x}O	3.59	1.56	0.563	Ancienne valeur [93] Nouvelle valeur
	2.26	1.25	0.57	
CoO	2.62	1.45	0.83	[96] , [92]
NiO	2.7	1.25	1.05	[95] , [92]
	2.24	0.97	1.10	

TAB.IVBII. Valeurs comparatives des constantes élastiques dans la série MO . (unités 10^{12} dyn/cm²)
(valeurs expérimentales)

2) MISE AU POINT DE MODELES THEORIQUES ET INTERPRETATION

Les courbes de dispersion des phonons dans la wustite s'interprètent de façon satisfaisante par le modèle phénoménologique de la coquille donné au chapitre I. Nous nous bornerons à rappeler très brièvement les éléments essentiels de nos calculs, les développements détaillés étant donnés dans la référence [92]

a) Construction du modèle

α) Interactions prises en compte

Les interactions courte-portée ont été étendues jusqu'aux seconds voisins, les forces $\phi_{\alpha\beta}^{(\ell\ell')(\kappa\kappa')}$ étant prises sous forme tensorielle. Ces interactions font intervenir les paramètres suivants :

A_{12} et B_{12} : composantes radiale et tangentielle des ions de forces entre ions premiers voisins
 Fe^{2+} et O^{2-} considérées axialement symétriques.

A_{11} , B_{11} , D_{11} : composantes radiale et tangentielle de forces considérées axialement dissymétriques entre seconds voisins métalliques (Fe-Fe)

A_{22} , B_{22} , D_{22} : interactions seconds-voisins oxygène-oxygène

Z est la charge des ions.

Les deux ions Fe^{2+} et O^{2-} sont considérés polarisables et les paramètres rendant compte de ces propriétés sont respectivement

α_1 et α_2 : polarisabilités électroniques des ions Fe^{2+} et O^{2-}

d_1 et d_2 : polarisabilités mécaniques des ions Fe^{2+} et O^{2-}

Les paramètres $\beta_T(12)$, $\beta_T(21)$, α_S et β_S sont des paramètres donnant les rapports de proportionnalité entre les interactions R, T et S.

β) Matrice dynamique $D_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\vec{q})$

La matrice dynamique $M_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\vec{q})$ reliée à $D_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\vec{q})$ par la relation (I A 20) du chapitre I est calculée conformément à la relation I A 34 de ce même chapitre. Nous nous bornerons à donner ici les expressions de la matrice courte-portée \tilde{R} à partir de laquelle \tilde{T} et \tilde{S} sont facilement obtenues.

$$R_{\alpha\alpha}^{11} = \frac{e^2}{V} \left[A_{12} + 2B_{12} + 2(A_{11} + B_{11} + D_{11}) - (A_{11} + B_{11}) \times \right.$$

$$\left. \cos(q_x r_0) [\cos(q_y r_0) + \cos(q_z r_0)] - 2D_{11} (\cos(q_y r_0) + \cos(q_z r_0)) \right]$$

$$R_{\alpha\alpha}^{12} = -\frac{e^2}{V} \left[A_{12} \cos(q_x r_0) + B_{12} (\cos q_y r_0 + \cos q_z r_0) \right]$$

$$R_{\alpha\beta}^{11} = -\frac{e^2}{V} \left[(A_{11} - B_{11}) \sin q_x r_0 \sin q_y r_0 \right]$$

$$R_{\alpha\beta}^{12} = 0$$

$$r_0 = \frac{a_0}{2}$$

Les éléments $R_{\alpha\alpha}^{22}$ et $R_{\alpha\beta}^{22}$ s'expriment de la même façon que les éléments R^{11} .

b) Calcul en modèles à ions rigides et en modèles de la coquille

Le modèle a été appliqué à différents types de calculs numériques et nous a permis d'obtenir un certain nombre de données physiques qui sont exposées dans la publication ci-jointe [93].

"Lattice dynamics of wustite (FeO)" Phys. Rev B 16, 1, 1977 (378)

c) Comparaison avec les autres composés de la série MO

Une comparaison avec les autres composés de la série MO, notamment NiO et MnO a été faite et analysée dans la publication suivante ci-jointe [97]

"Lattice Dynamics of Transition Metal Oxides"
 W. KRESS, W. REICHARDT, V. WAGNER, G. KUGEL, B. HENNION
 dans "Lattice dynamics PARIS 1977" Ed. M. BALKANSKI - FLAMMARION
 77 (1977)

Lattice dynamics of wustite (FeO)

G. Kugel and C. Carabatos

Laboratoire de Physique des Milieux Condensés, Faculté de Sciences, Metz, France

B. Hennion

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Boîte Postale 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France

B. Prevot

Laboratoire de Spectroscopie, Institut de Physique, Université L. Pasteur, Strasbourg, France

A. Revcolevschi

Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide, Centre National de la Recherche Scientifique, Vitry sur Seine, France

D. Tocchetti

Institut Laue-Langevin, Grenoble, France

(Received 15 December 1976)

Phonon dispersion curves of wustite (FeO) have been measured at room temperature by inelastic neutron scattering in the three high-symmetry directions [001], [110], and [111] of reciprocal space. The experimental curves are interpreted by various lattice-dynamical models including rigid-ion and shell models. The models show that both ions are highly polarizable and that overlap effects seem to play an important role on the shell charge Y of the iron ion, and on the second-neighbor interaction constants. The best-fit model has been applied in calculating structure factors, optical and elastic constants, and the frequency-distribution function.

I. INTRODUCTION

FeO is one of the antiferromagnetic oxides having the NaCl structure in the paramagnetic phase.^{1,2} In this class of transition-metal monoxides, dynamical properties are of great interest for theoretical and experimental reasons. The antiferromagnetic ordering below the Néel temperature is accompanied by a weak distortion, lowering the symmetry. FeO becomes rhombohedral under $T_N = 198$ K, with a weak (1%) elongation along the [111] axis. The antiferromagnetic structure is of type II^{1,2} (see Fig. 1). The moments of the (111) ferromagnetic planes reverse from one plane to the other. The magnetic moments point in the [111] direction.

The ground state of Fe^{2+} ion is a triplet state.¹ The splitting by the cubic and the rhombohedral crystal field is at the origin of a nonquenched orbital angular momentum. Therefore, lattice and spin dynamics have to be investigated intensively to see how the $3d$ metal electrons act on the force constants and on magnetic properties such as exchange interaction, magnetic anisotropy, magnetostriction, and elasticity. Spin-orbit coupling plays an important role in phonon-magnon interaction, which may occur in this compound.

The aim of the present investigation of FeO is to contribute to a better understanding of the lattice dynamics. So far, phonon measurements were

reported for CoO ,³ MnO ,^{4,5} and NiO .⁶ There is good agreement between theoretical and experimental results in the case of NiO and MnO , but a large ambiguity remains in the acoustic branches of CoO , which can be affected by the existence of magnetic excitations.

In Sec. II, experimental details are given together with the results, which are analyzed in

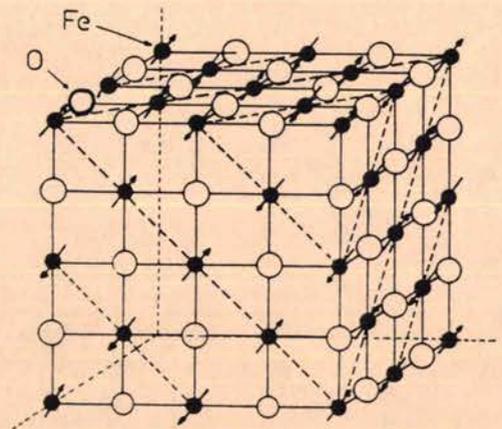


FIG. 1. Crystalline and antiferromagnetic structure of FeO below Néel temperature. Magnetic moments are arrayed in ferromagnetic sheets parallel to (111) planes (dashed line). The moment direction is perpendicular to the (111) sheets and points alternatively up and down in adjacent sheets.

Sec. III with the help of rigid-ion and shell models. In Sec. IV, we discuss our interpretation and give some related physical quantities calculated from our best-fit model.

II. EXPERIMENT AND RESULTS

A. Sample preparation

Single-crystalline iron protoxide was prepared by a floating-zone technique using an image furnace.⁷ Powder mixtures of good-purity (99.99%) iron and iron sesquioxide Fe_2O_3 corresponding to a $\text{Fe}_{0.93}\text{O}$ stoichiometry of the protoxide were pressed isostatically into $0.8 \times 0.8 \times 8.0$ cm parallel-epipeds. These were placed on platinum foils in alumina boats and sintered in an argon gas flow at 1100°C for 15 h. The rods were rapidly cooled at room temperature by quick removal (still under argon) of the alumina boats from the hot zone of the sintering furnace. Such a procedure avoids partial decomposition of the resulting protoxide into magnetite and iron.

The crystal growth was carried out in a device described in detail elsewhere.⁸ A liquid vertical zone was established between a sintered feed rod and a $\langle 100 \rangle$ oriented seed. The liquid zone was gradually moved along the sintered rod at a rate of about 1.5 cm/h, yielding a crystal. The operation was carried out under a flow of argon. The high-temperature gradient associated with image furnace heating introduced a good enough quenching to avoid decomposition of the crystal.

The samples obtained by this technique were black cylinders, a few centimeters long, from which it was possible to cut a single crystal having a volume of about 1 cm^3 . Neutron elastic Bragg scattering shows the existence of a $[100]$ axis nearly along the cylinder axis, as well as some imperfections.

B. Inelastic neutron scattering

The phonon-dispersion curves were measured by using triple-axis spectrometers, the crystal being oriented with $[001]$ and $[110]$ axes vertical, which allowed us to measure the three high-symmetry directions $[001]$, $[110]$, and $[111]$. The acoustic branches, with energies up to 8 THz, were determined on the triple-axis spectrometer H4 at the EL3 reactor of Centre d'Etudes Nucléaires, Saclay. The monochromator and analyzer were, respectively, germanium and pyrolytic graphite crystals. The optical and some acoustical branches were measured on the triple-axis spectrometer IN1 at the hot source of HFR of the Institut Laue-Langevin, Grenoble. In this case, $\text{Cu}(200)$ and pyrolytic graphite (002) were used as monochrom-

ator and analyzer, respectively. The measurements were done at room temperature; the sample being paramagnetic, no magnetic ordering may disturb the experiments.

The measurement zones were determined by focusing⁹ and structure-factor preliminary calculations. Some typical experimental neutron groups are represented in Fig. 2. The energy and momentum transfer due to the phonon is determined with an acceptable error by comparing an experimental group and a corresponding theoretical group. The calculation of this theoretical group consists in a convolution of the resolution function of the spectrometer^{9,10} and the cross section of inelastic scattering, in which the dispersion law must be defined through parameters such as position, gradient, and curvature. The dispersion law is chosen so that correct adjustment between experimental and theoretical group is obtained.

Figure 3 represents a typical case applied to a longitudinal-acoustic phonon. Table I gives the measured phonons in THz units. The experimental dispersion curves in the three symmetry directions are given in Figs. 4 and 5.

The frequencies of the transverse- and longitudinal-optic modes at the center of the Brillouin zone are in good agreement with the infrared reflectivity results of Meftah *et al.*¹¹

III. MODELS

In materials such as transition-metal monoxides, the interatomic forces are divided into two types, long-range or Coulomb electrostatic forces and short-range forces due to covalency and interatomic repulsion due to overlapping effects,¹²⁻¹⁴ for example.

The long-range interactions are calculated with the help of the well known Ewald method.^{15,16} The short-range forces are described in terms of parameters using the technique developed by Born and Von Karman.^{14,17,18}

In the face-centered-cubic NaCl structure, the most general tensorial harmonic forces between first and second neighbors are described by means of eight parameters: two parameters A_{12} and B_{12} , the radial and tangential components of the axially symmetric force between first-neighbor ions, six parameters A_{ii} , B_{ii} , and D_{ii} (with $i = 1$ for iron, $i = 2$ for oxygen), for the radial and tangential components of the axially dissymmetric second-neighbor forces.¹⁹ These eight parameters and an effective charge Z (Ref. 20) determined entirely a rigid-ion model with short-range forces extending to second neighbors.

In the general case of the dipole-approximation model or shell model of Dick and Overhauser²¹ and

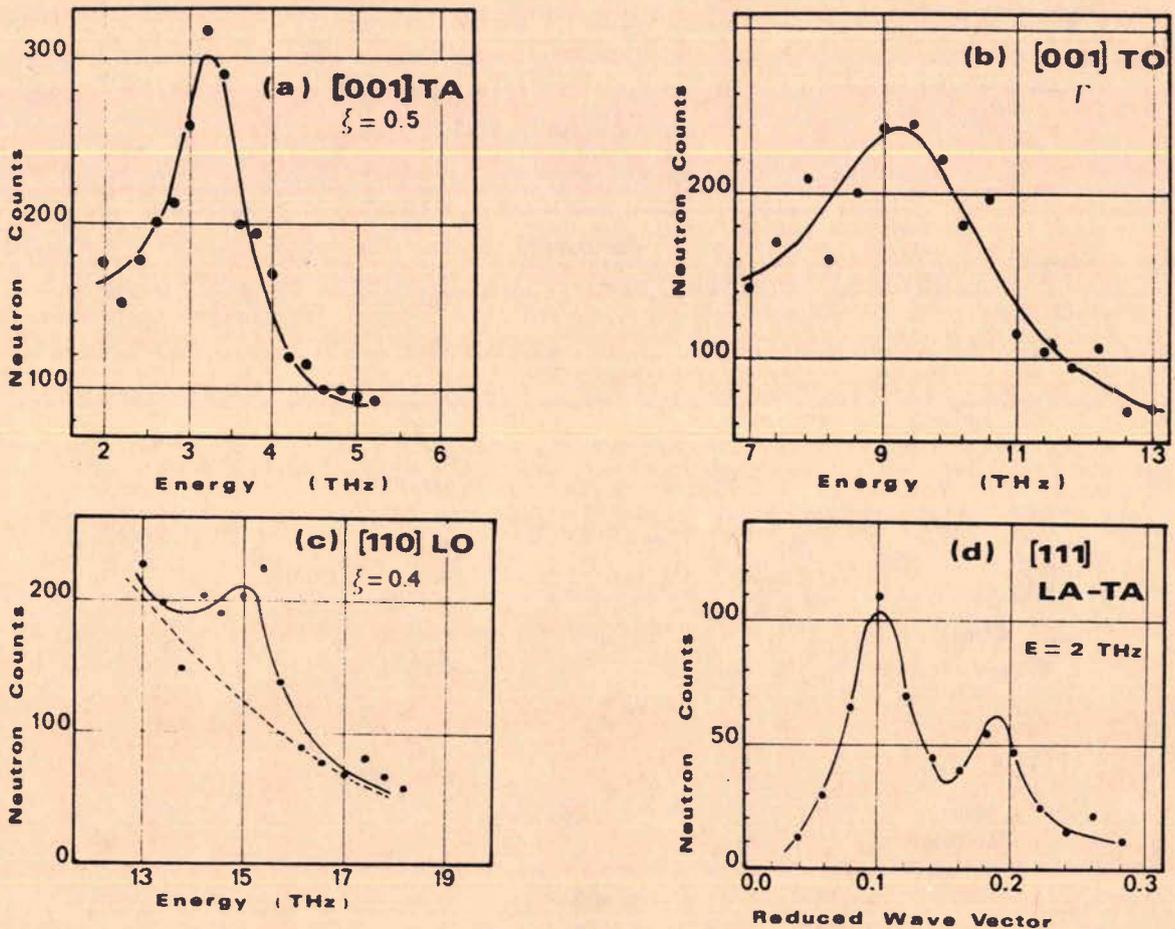


FIG. 2. Selected phonon groups in FeO. Group (a) is a transverse-acoustic mode along the [001] direction at $q = 0.5q_{\max}$. Group (b) is a transverse-optic mode at the zone center. Group (c) is a longitudinal-optic mode along the [111] direction at $q = 0.4q_{\max}$. Group (d) are acoustic modes along the [111] direction with a frequency of 2 THz.

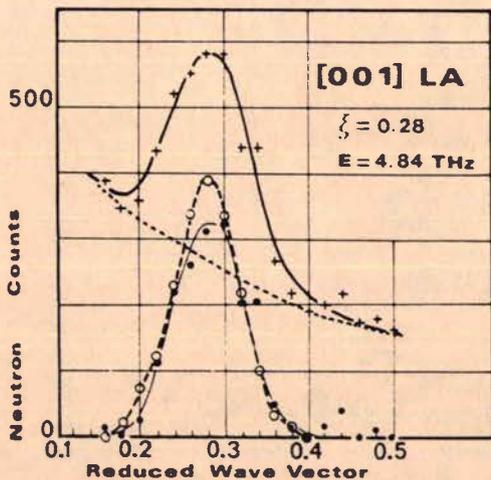


FIG. 3. Resolution of an experimental neutron group. Crossed points and heavy lines correspond to the experimental group, full points and thin line to experimental group without estimated background noise. Circles and heavy dashed line represent the theoretical group calculated by means of the resolution function of the three axes.

Cowley *et al.*,¹⁸ the forces include shell-shell interaction S , core-shell interaction T , and core-core interaction R . The dynamical matrix becomes then

$$\underline{D} = \underline{M}^{-1/2} [(\underline{R} + \underline{Z}\underline{C}\underline{Z}) - (\underline{T} + \underline{Z}\underline{C}\underline{Y}) \times (\underline{S} + \underline{Y}\underline{C}\underline{Y})^{-1} (\underline{T} + \underline{Y}\underline{C}\underline{Z})] \underline{M}^{-1/2},$$

where the elements of the 6×6 \underline{R} , \underline{T} , and \underline{S} matrices are the Fourier transforms of the force constants of the same name; \underline{M} is the mass matrix.

We have used the approximations due to Cowley and Cochran^{13,18}; thus, our most general model is then specified by 17 parameters: A_{12} , B_{12} , A_{11} , B_{11} , D_{11} , A_{22} , B_{22} , D_{22} , α_1 , α_2 , d_1 , d_2 , $\beta_t(12)$, $\beta_t(21)$, α_s , β_s , and Z .²²

For the shell model, α_1 and α_2 are the individual electronic polarizabilities with no interference factor.

We obtained the best values of the model parameters by means of the nonlinear least-squares-fitting program of Marquardt.²³ The results of

TABLE I. Phonon frequencies in THz units in FeO at room temperature along the three high-symmetry directions.

ξ	$q \frac{2\pi}{a}$	TA	LA	TO	LO		
Γ	0.0	0.0	0.0	9.6 ± 0.4	15.8 ± 0.4		
	0.14 ± 0.01		2.42				
	0.2			9.7 ± 0.3	15.5 ± 0.6		
	0.23 ± 0.02		3.63				
	0.28 ± 0.02		4.68				
	0.34 ± 0.02	2.42					
	0.38 ± 0.02		6.05				
Δ	0.4			9.9 ± 0.3	14.4 ± 0.4		
	0.5	3.3 ± 0.15	6.6 ± 0.2				
	0.6		7.1 ± 0.2	10.4 ± 0.4	14.0 ± 0.4		
	0.7	4.0 ± 0.15					
	0.8		6.6 ± 0.2	10.5 ± 0.4	13.6 ± 0.3		
	0.85	4.4 ± 0.2					
X	1.0	4.4 ± 0.15	6.3 ± 0.3	11.1 ± 0.4	13.8 ± 0.4		
$\xi = q\sqrt{2} \frac{2\pi}{a}$		TA 1	TA 2	LA	TO	LO	
Γ	0.0	0.0	0.0	0.0	9.6 ± 0.4	15.8 ± 0.4	
	0.095 ± 0.005			2.45			
	0.15 ± 0.015			3.63			
	0.2				10.3 ± 0.4	15.6 ± 0.4	
	0.22 ± 0.015			4.84			
	0.24 ± 0.015	2.42					
	0.29 ± 0.015		3.0				
	0.3	2.8 ± 0.15		6.0 ± 0.15			
	0.35	3.4 ± 0.2					
	0.32 ± 0.02			7.2 ± 0.2			
Σ	0.4	3.8 ± 0.2			10.4 ± 0.4	15.2 ± 0.3	
	0.5			7.5 ± 0.25			
	0.6	4.6 ± 0.2	5.10 ± 0.15		12.2 ± 0.4	14.6 ± 0.5	
	0.8	4.6 ± 0.3			13.2 ± 0.4	12.2 ± 0.4	
	0.82 ± 0.02			6.0			
	X	1.0	4.4 ± 0.15	6.3 ± 0.15	4.3 ± 0.15	13.8 ± 0.4	11.1 ± 0.4
	$\xi = q \frac{2\pi}{a} \sqrt{3}$		TA	LA	TO	LO	
Γ	0.0	0.0	0.0	9.6 ± 0.4	15.8 ± 0.4		
	0.08 ± 0.005		2.0				
	0.17 ± 0.001	2.0	3.8 ± 0.2				
Λ	0.2		5.8 ± 0.2	9.2 ± 0.4	15.2 ± 0.4		
	0.25 ± 0.02	3.0 ± 0.15					
	0.4	4.0 ± 0.2		9.6 ± 0.4	15.2 ± 0.4		
L	0.5		8.3 ± 0.3				

these calculations are shown in Table II, where five versions of the model with the $\underline{R} = \underline{T} = \underline{S}$ assumption for the shell model are presented. Model I is a rigid-ion model with first- and second-neighbor interactions limited to oxygen-oxygen interactions. Model II is a rigid-ion model with first- and second-neighbor interactions limited to iron-iron interactions. Model III is a complete rigid-ion model with effective charge Z' . Model IV is a shell model with first neighbor interaction and both ions polarizable. Model V is the same shell model with first- and second-neighbor interactions.

With the 17-parameter model, the fitting is hardly better, in spite of the great number of parameters. We thus consider that model V is the best model from the statistical point of view.

The standard error σ and the χ^2 test given in Table II are calculated by application of the following relations:

$$\sigma = \left(\sum_{i=1}^N \frac{(\omega_{\text{obs}}^i - \omega_{\text{mod}}^i)^2}{N-K} \right)^{1/2},$$

$$\chi^2 = \frac{1}{N-K} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\omega_{\text{obs}}^i - \omega_{\text{mod}}^i}{\Delta\omega_i} \right)^2,$$

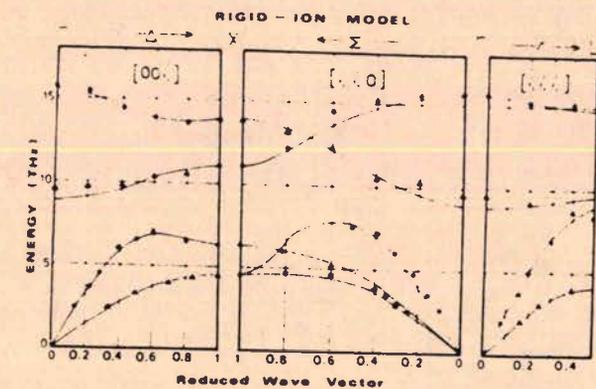


FIG. 4. Phonon-dispersion curves in FeO by inelastic neutron scattering at room temperature. The experimental points are represented by \bullet , \blacktriangle , and \blacksquare for, respectively, longitudinal, transverse 1 and 2 modes. The measurements are compared with the least-square-fitting rigid-ion model III.

where N is the number of observed phonons, K is the number of adjustable parameters, ω_{obs} is the measured phonon frequency, ω_{mod} the model frequency, and $\Delta\omega$ the estimated experimental error.

TABLE II. Model parameters for the best-fitting models in FeO. These parameters were obtained by least-squares fitting. They are defined as in Ref. 19. Indices 1 and 2 refer, respectively, to iron and oxygen. Models I, II, and III are rigid-ion models; IV and V are shell models. (e stands for electron charge; v stands for volume of the unit cell.)

Model parameter	Units	Models				
		Rigid ion I	Rigid ion II	Rigid ion III	Shell model IV	Shell model V
Short range						
A_{12}	e^2/v	12.843	15.324	14.364	23.579	36.054
B_{12}	e^2/v	-1.211	-2.502	-2.441	-3.90	-6.737
A_{11}	e^2/v	0.0	2.264	1.955	0.0	-3.389
B_{11}	e^2/v	0.0	-2.158	-1.629	0.0	-0.918
D_{11}	e^2/v	0.0	1.882	1.243	0.0	1.768
A_{22}	e^2/v	2.821	0.0	0.871	0.0	-0.924
B_{22}	e^2/v	-1.54	0.0	0.013	0.0	0.702
D_{22}	e^2/v	0.397	0.0	0.156	0.0	-0.417
T interaction						
$\beta_T(12)$...	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$\beta_T(21)$...	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Polarizabilities						
α_1	$1/v$	0.052	0.075
α_2	$1/v$	0.064	0.10
d_1	e	-0.333	-0.484
d_2	e	0.359	0.858
Ionic charge						
Z	e	0.967	0.997	0.956	1.587	2.0
S interaction						
ν_S	...	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ρ_S	...	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Standard error σ	THz	0.72	0.44	0.36	0.46	0.33
Fitting error χ^2	...	3.6	1.58	0.96	1.42	0.90

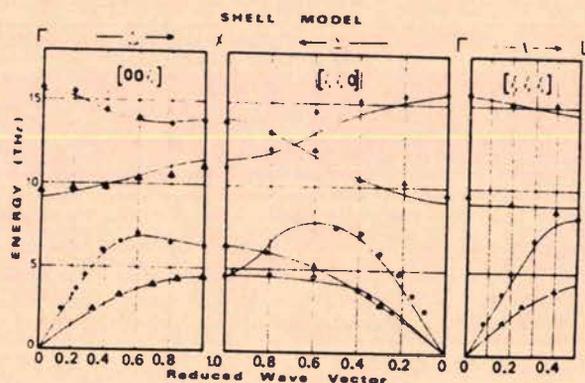


FIG. 5. Phonon dispersion curves in FeO and shell-model V.

The theoretical dispersion curves of models III and V are represented in Figs. 4 and 5.

IV. DISCUSSION—CALCULATIONS FROM MODELS

Some preliminary remarks may be made before discussing some specific aspects of the models; at first, the second-neighbor force constants in

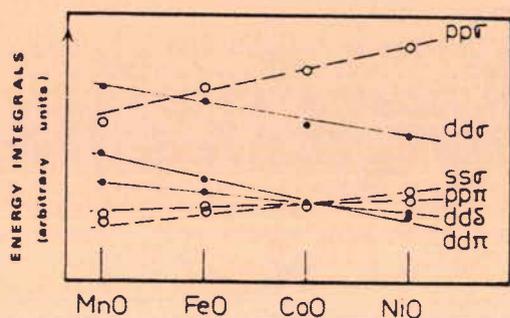


FIG. 6. Slater-Koster energy integrals for the MnO, FeO, CoO, NiO series. The variation of Slater-Koster energy integrals of the series between second neighbors, calculated by Mattheiss are represented. Metal-metal interactions are in full points, oxygen-oxygen ones in circles. Type of orbitals involved are given at the right side.

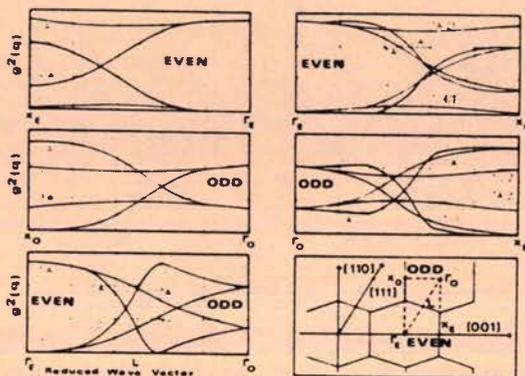


FIG. 7. Reduced structure factor in FeO. Inelastic reduced structure factor for FeO is calculated on the basis of a simple shell model and is plotted in arbitrary units. Calculation paths are represented on the lower right diagram. TA(z) and TO(z) are modes propagating along [110] direction and polarized along [001].

the range of 15% of the first-neighbor ones cannot be neglected. Both ions are highly polarizable.

The assumption $R = T = S$ is satisfactory.

The negative sign of the mechanical polarizability d_1 of the metallic ion is at first sight surprising. The parameter d_1 is related to the shell charge Y_1 by

$$d_1 = \frac{-Y_1 R_0}{R_0 + k_1} \text{ with } R_0 = \frac{e^2}{V} (A_{12} + 2B_{12}).$$

The negative sign of d_1 implies a positive sign of the shell charge Y_1 of the iron ion. Cowley¹⁸ explained this sign by the creation of dipoles in the region where the overlapping between electronic clouds of iron and oxygen is maximum. Furthermore, Bilz *et al.*²⁴ has interpreted the positive sign Y_1 by considering excited states in the overlap region,²⁵ where the total charge density is smaller

than the exact superposition of the two charge densities of the individual ions. This produces a redistribution of charges—in other words, a “pseudodeformability,” the total effect being described by positive overlap charges located on the metallic ions.

If we consider second-neighbor interactions, we see, in Table II, that iron-iron force constants are, in absolute value, greater than oxygen-oxygen ones in spite of the ionic radii. Keeping in mind that short-range interactions have their origin mainly in overlapping effects,²⁶ it is possible to compare the first- and the second-neighbor interaction parameters with Slater-Koster energy integrals²⁷ calculated by Mattheiss²⁸ in band-structure calculations of the whole series MnO, CoO, FeO, and NiO. (See Fig. 6.)

This comparison implies the following remarks:

TABLE III. Optical and elastic constants in FeO. Infrared results are from Ref. 11. Neutron elastic constants are calculated from the dispersion curve slopes near the center of the Brillouin zone.

Constants	Units	Infrared	Neutrons	Model	
				III	V
ω_{10}	THz cm ⁻¹	16.05 535	15.8 526	15.8 526	15.8 526
ω_{10}	THz cm ⁻¹	8.7 290	9.6 320	9.1 303	8.85 295
ϵ_0	...	32.8	...	3.01	31.4
ϵ_∞	...	9.63	...	1.0	9.24
C_{11}	10 ¹² dyn/cm ²	...	3.59	2.94	3.02
C_{12}	10 ¹² dyn/cm ²	...	1.56	1.39	1.21
C_{33}	10 ¹² dyn/cm ²	...	0.563	0.52	0.70

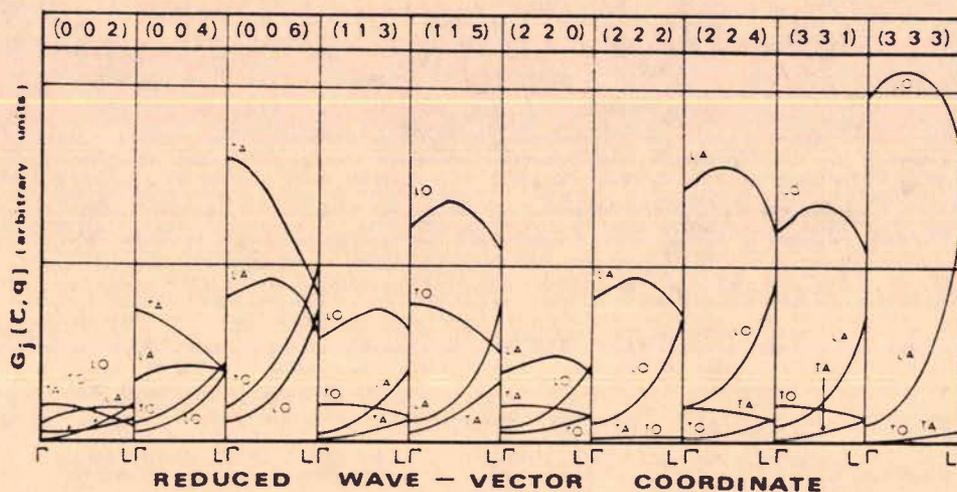


FIG. 8. Total structure factor in FeO in the [111] direction. Inelastic total structure factor for FeO is calculated on the basis of model V. Calculation is made in several Brillouin zones. The diagram gives the factor in the [111] direction with arbitrary units.

the first-neighbor force constants of several models^{3-5,29} do not differ appreciably (20%), as neither do the Slater-Koster corresponding energies of band-structure calculation. There is a similarity in the variation of the Slater-Koster energies of second neighbors and corresponding force constants (Fig. 6). This correspondance has to be verified more accurately by applying the same model to the different MO series (*M* stands for metal). If our remark is confirmed, it may reveal an interesting feature for the case of 3*d* electrons.

Our calculation considers only dipole deformations (of symmetry T_{1u} in cubic structure). Monopole deformation given by the breathing shell model³⁰ and quadrupolar deformation (E_g symmetry) have not been applied. The decreasing of the transverse-optic branch in the [111] direction and the small value of C_{44} (Table III) may be an effect

of quadrupolar interactions.³¹⁻³³

Keeping in mind the above remarks, we calculate the general and reduced form^{17,34} of the dynamical structure factor of FeO (Figs. 7 and 8), as well as the frequency-distribution function³⁵ represented in Fig. 9. Elastic constants, high-frequency dielectric constants, and small-*q*-value optical frequencies for the two models III and V were also calculated. In Table III, the optical values are compared to results of infrared measurements.¹¹ The agreement between optic modes is good.

V. CONCLUSION

We have presented measurements of phonon frequencies along the high-symmetry directions in FeO at room temperature. The frequencies experimentally found agree quite well with a shell-model calculation. Nevertheless, quadrupolar deformation of electronic clouds probably have to be considered to get better agreement. Two interesting aspects have been pointed out: The shell charge of the iron ion is positive; the relative values of second-neighbor interactions vary with respect to band-structure results.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank Professor M. Sieskind for his interest in the present work and for stimulating propositions and discussions. We are grateful to Professor H. Bilz and to Dr. B. Dorner for many fruitful discussions. We are indebted to Dr. G. Dhalenne for experimental help in crystal preparation. We would like to thank Dr. W. Kress for helpful discussions.

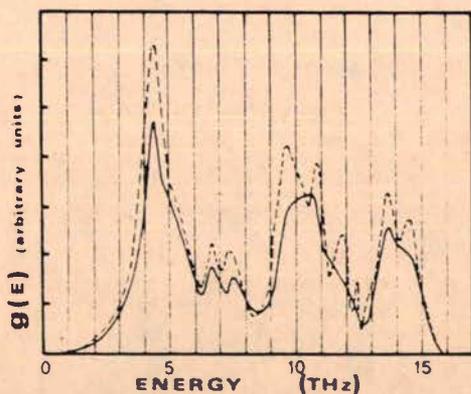


FIG. 9. Density of phonon states in FeO at room temperature. The results of Gilat's program calculation is given with two different channel widths.

- ¹J. Kanamori, *Prog. Theor. Phys.* **17**, 177 (1957).
- ²C. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **93**, 333 (1951).
- ³J. Sakurai, W. J. L. Buyers, R. A. Cowley, and G. Dolling, *Phys. Rev.* **167**, 510 (1968).
- ⁴B. C. Haywood and M. F. Collins, *J. Phys. C* **4**, 1299 (1971).
- ⁵V. Wagner, W. Reichardt, and W. Kress (unpublished).
- ⁶W. Reichardt, V. Wagner, and W. Kress, *J. Phys. C* **8**, 3955 (1975).
- ⁷M. Saurat and A. Revcolevschi, *Rev. Hautes Temp. Refract.* **8**, 291 (1971).
- ⁸A. Revcolevschi, *Rev. Hautes Temp. Refract.* **7**, 73 (1960).
- ⁹M. J. Cooper and R. Nathans, *Acta. Crystallogr.* **23**, 357 (1967).
- ¹⁰B. Dorner, *Acta. Crystallogr. A* **28**, 319 (1972).
- ¹¹M. Meftah, B. Prevot, and M. Sieskind (unpublished).
- ¹²G. K. Horton and A. A. Maradudin, *Dynamical Properties of Solids* (North-Holland, Amsterdam, 1974), Vol. 1.
- ¹³W. Cochran, *Crit. Rev. Solid State Sci.* **2**, (1971).
- ¹⁴M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford U. P., Oxford, 1954).
- ¹⁵P. P. Ewald, *Ann. Phys. Leipz.* **64**, 253 (1921).
- ¹⁶E. W. Kellermann, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **238**, 513 (1940).
- ¹⁷A. D. B. Woods, W. Cochran, and B. N. Brockhouse, *Phys. Rev.* **119**, 980 (1960).
- ¹⁸R. A. Cowley, W. Cochran, B. N. Brockhouse, and A. D. B. Woods, *Phys. Rev.* **131**, 1030 (1963).
- ¹⁹M. J. L. Sangster, G. Peckham, and D. H. Saunderson, *J. Phys. C* **3**, 1026 (1970).
- ²⁰B. Szigetti, *Proc. R. Soc. A* **204**, 51 (1950).
- ²¹B. G. Dick and A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **112**, 90 (1958).
- ²²C. Carabatos, B. Hennion, K. Kunc, F. Moussa, and C. Schwab, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 770 (1971).
- ²³D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **11**, 431 (1963).
- ²⁴H. Bilz, M. Buchanan, K. Fischer, and R. Haberkorn, *Solid State Commun.* **16**, 1023 (1975).
- ²⁵R. Zeyher, *Phys. Status Solidi B* **48**, 711 (1971).
- ²⁶H. Bilz, B. Gliss, and W. Hanke, *Dynamical Properties of Solids*, edited by G. K. Horton and A. A. Maradudin (North-Holland, Amsterdam, 1974), Vol. 1.
- ²⁷J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
- ²⁸L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B* **5**, 290 (1972).
- ²⁹T. P. Sharma, *Solid State Commun.* **15**, 1171 (1974).
- ³⁰U. Schroeder, *Solid State Commun.* **4**, 347 (1966).
- ³¹W. Bluthardt, W. Schneider, and M. Wagner, *Phys. Status Solidi B* **56**, 453 (1973).
- ³²K. Fischer, H. Bilz, R. Haberkorn, and W. Weber, *Phys. Status Solidi B* **54**, 285 (1972).
- ³³K. Fischer, *Phys. Status Solidi B* **66**, 295 (1954).
- ³⁴W. Marshall and S. W. Lovesey, *Theory of Thermal Neutron Scattering* (Clarendon, Oxford, 1971).
- ³⁵G. Gilat and L. J. Raubenheimer, *Phys. Rev.* **144**, 390 (1966).

LATTICE DYNAMICS OF TRANSITION METAL OXIDES

dans "Lattice dynamics PARIS 1977" Ed. M. BALKANSKI - FLAMMARION
77 (1977)

W. Kress
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart
W. Reichardt
Institut für angewandte Kernphysik GFK, Karlsruhe
V. Wagner
Institut Laue - Langevin, Grenoble
G. Kugel
Laboratoire de Physique des Milieux Condensés, Metz
B. Hennion
CEA Saclay

The phonon dispersion curves in the high symmetry directions Δ , L , and Λ of the divalent transition metal oxides MnO , FeO and NiO have been measured at room temperature by coherent inelastic neutron scattering. The present measurements show a close similarity of the phonon dispersion in these compounds.

The measured dispersion curves of the divalent transition metal oxides including CoO are well reproduced within an overlap shell model.

INTRODUCTION

In the paramagnetic phase the transition metal monoxides MnO , FeO , CoO and NiO have NaCl structure. Below the Néel temperature (117 K for MnO , 198K for FeO , 291K for CoO and 523K for NiO) antiferromagnetic ordering of type II takes place. The magnetic moments are arranged on ferromagnetic sheets in (111) crystal planes. Magnetic moment directions of adjacent sheets are antiparallel. In MnO , FeO and NiO magnetic ordering is accompanied by a rhombohedral distortion of the fcc lattice, whereas in CoO a tetragonal distortion is observed. For the crystals studied the distortions are very small. In the investigation of lattice

vibrations we assume therefore for both the paramagnetic and the antiferromagnetic phase an ideal NaCl structure and neglect the domain structure of the antiferromagnetic phase.

For CoO an unambiguous assignment of acoustic phonon branches near the X-point and near the L-point is difficult because of the simultaneous presence of magnetic excitations. We therefore focus on MnO , FeO and NiO where magnetic excitations and lattice vibrations can be well separated.

EXPERIMENTAL

The measurements of the phonon dispersion curves in MnO , FeO and NiO were made at room temperature using standard triple axis spectrometers. The results are given in figures 1 to 3.

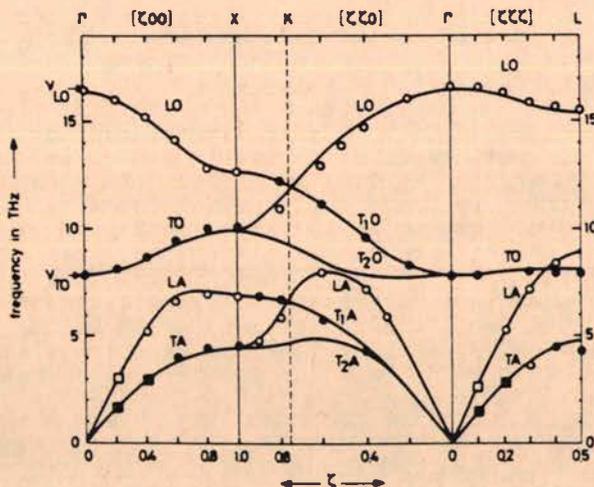


Fig. 1. Phonon dispersion curves in MnO at room temperature. Experimental results are indicated by circles and squares. The squares were taken from Ref. 8. The full lines represent the model calculation.

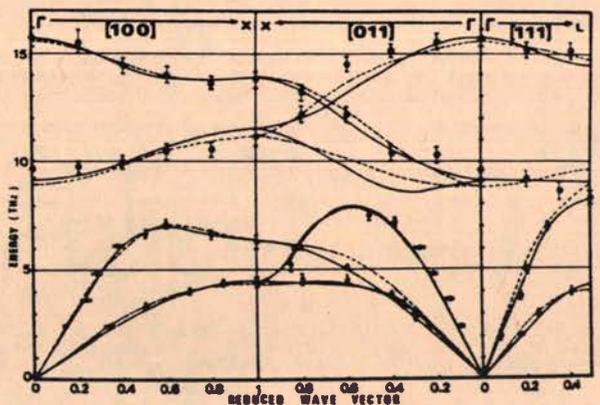


Fig. 2. Phonon dispersion curves in FeO at room temperature. Experimental results are indicated by circles. The full lines represent the overlap shell model calculation.

I. MICROSCOPIC THEORY

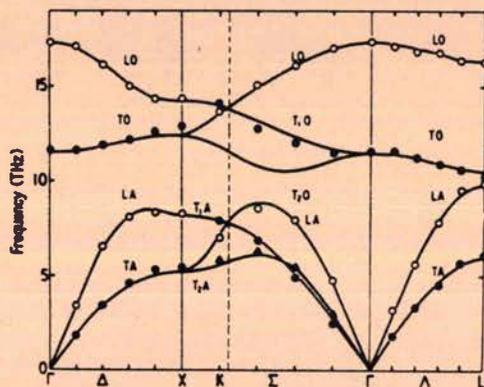


Fig. 3. Phonon dispersion curves in NiO at room temperature. Experimental results are indicated by circles and triangles. The full lines represent the model calculation.

At room temperature the NiO sample was in the antiferromagnetic phase with a multi-domain structure whereas the MnO and FeO samples were in the paramagnetic phase. The MnO and NiO samples were flame grown single crystals. The FeO sample was prepared using a floating zone technique. The stoichiometry ratio x was estimated to be 0.01 for $Mn_{1-x}O$ and $Ni_{1-x}O$ and 0.07 for $Fe_{1-x}O$.

MODEL CALCULATION

The dispersion curves are analysed in terms of an overlap shell model. In this model we take into account the electronic polarizabilities of both the transition metal ions (labeled 1) and the oxygen ions (labeled 2) by two shells which carry the charges Y_1 and Y_2 and which are coupled to their cores by force constants k_1 and k_2 . The short range interactions between first and second nearest neighbour shells are described by force constants A_{12}, B'_{12} (metal-oxygen), A_{11}, B_{11}, C_{11} (metal-metal) and A_{22}, B_{22}, C_{22} (oxygen-oxygen). The ionic charge is Z ($Z=Z_1=-Z_2$).

The numerical values for the parameters were obtained by a least squares fit to the measured dispersion curves. The results are listed in table 1. In figure 1, 2 and 3 the computed phonon dispersion curves of MnO, FeO and NiO are compared to our experimental data.

	A_{12}	B'_{12}	A_{11}	B_{11}	C_{11}	A_{22}	B_{22}	C_{22}	k_1	k_2	Y_1	Y_2	Z
MnO	33.80	-5.60	—	—	—	-3.10	0.3	*	94.20	163.20	2.96	-3.96	1.98
FeO	36.05	-6.74	-3.39	-0.92	1.77	-0.92	0.70	-0.42	140.74	40.57	3.50	-2.63	2.00
CoO	35.93	-5.54	-3.80	0.68	*	1.18	-1.22	*	105.31	46.65	3.04	-2.74	2.06
NiO	35.85	-5.22	—	—	—	-2.81	0.22	*	104.95	87.25	3.22	-3.30	2.00

Table 1. Model parameters. Units: force constants in e^2/v , charges in e .
(* axially symmetric forces $C_{22}=B_{22}$; ** Ref.1, model (iii) 110 (b))

For all three crystals the measured phonons are extremely well reproduced by the model.

DISCUSSION AND CONCLUSION

The most striking feature of the model is the positive sign of the shell charges Y_1 of the transition metal ions. Since the shells represent electronic charge distributions of the outer electrons we would expect a negative sign for the shell charges. An explanation of the positive sign can be obtained from a discussion of the overlap polarization. In Fig. 4 the typical situation in transition metal oxides is schematically represented. The shaded

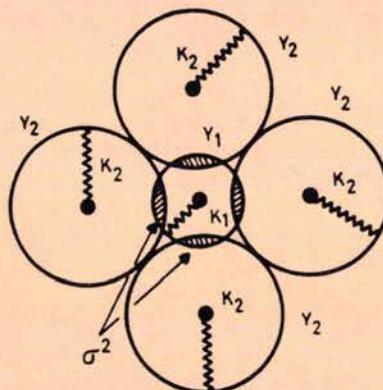


Fig. 4. The overlap charge located at the small transition metal ion in the middle is simulated by the shell charge $Y_1 > 0$

area corresponds to the region where the electronic charge densities at the transition metal ions and the O^{2-} ions overlap. In this region the total charge density is smaller than the superposition of the charge densities of the individual ions. This overlap effect can be described by positive overlap charges. The overlap charges are located very close to the metal ion site since the ionic radii of transition metal ions are much smaller than those of the O^{2-} ions. Therefore the leading term in a multipole expansion of the overlap charge density is given by the induced dipole moment at the transition metal site. In the model this dipole mo-

LATTICE DYNAMICS OF TRANSITION METAL OXIDES

Table 2. Long wavelength properties. Units: elastic constants in 10^{12} dyn/cm², Reststrahlen frequency in THz, polarizability in Å³.

		C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	V _R	ε ₀	ε _∞	α ₁	α ₂
MnO	calculated	2.57	0.98	0.80	7.86	21.5	4.95	1.42	1.62
	measured	2.23 ₁₃	1.20 ₁₃	0.79 ₁₃	7.80 ₁₄	22.5 ₁₄	4.95 ₁₄		
FeO	calculated	3.02	1.21	0.70	8.86	31.4	9.24	1.48	1.98
	measured	-	-	-	8.7 ₁₅	32.8 ₁₅	9.63 ₁₅		
CoO	calculated	3.07	1.83	0.9	9.5	12.73	5.28	1.37	2.03
	measured	2.62 ₁₈	1.45 ₁₈	0.83 ₁₈	10.5 ₁₆	12.19 ₁₆	5.3 ₁₆		
NiO	calculated	3.89	1.26	1.19	11.45	13.0	5.7	1.16	1.49
	measured	2.70 ₁₇	1.25 ₁₇	1.05 ₁₇	12.20 ₁₆	11.75 ₁₆	5.7 ₁₆		
		2.24 ₁₉	0.97 ₁₉	1.10 ₁₉					

ment is described by a positively charged shell for the metal ion.

Further examination of the parameters given in table 1 shows that the interaction between first nearest neighbours represented by the metal-oxygen force constants A_{12} and B'_{12} is very similar in all 4 transition metal oxides. For the second nearest neighbour interaction we would expect a strong oxygen-oxygen coupling (A_{22}, B_{22}, C_{22}) and a weak metal-metal coupling (A_{11}, B_{11}, C_{11}) since the ionic radii of O^{2-} ions are much bigger than those of the transition metal ions and the oxygen-oxygen overlap is therefore much bigger than the metal-metal overlap. Table 1 shows that metal metal interactions can indeed be neglected for MnO and NiO. For both Mn²⁺ and Ni²⁺ the ground state in an octahedral field is an orbital singlet. Coupling in essentially due to d-orbitals of E symmetry, which point in the direction of nearest neighbour oxygen ions. In FeO₂ and CoO the ground state of Fe²⁺ and Co²⁺ in the crystal field is an orbital triplet. Orbital magnetic moments are not completely quenched and spin orbit coupling takes place. Strong coupling contributions arise from d orbitals of T_{2g} symmetry which point in the direction of the second nearest neighbour metal ions. This might explain the strong metal-metal force constants, (A_{11}, B_{11} , and C_{11}) in FeO and CoO (cf. Tab. 1). For all studied oxides except for FeO the forces were assumed to be axially symmetric ($C_{22} = B_{22}$). In order to reproduce the measured dispersion curves for FeO deviations from the axially symmetry had to be allowed.

In table 2 long wavelength properties obtained from our model are compared with the results of ultrasonic and optical experiments. Excellent agreement with the optical data ($V_R, \epsilon_0, \epsilon_\infty$) is obtained. For the elastic constants the agreement is satisfactory. Deviations

between ultrasonic and neutron data are mainly due to multi-domain structure and to deviations from stoichiometry.

It should be noted that both ions are highly polarizable. The electronic polarizabilities α_1 and α_2 given in table 2 compare very well with those obtained recently⁷ from ionic radii. The radii were taken from electron density measurements. Table 2 shows that the oxygen polarizability α_2 is not constant as assumed in Ref. 7 but varies with different transition metal ions. Moreover it can be shown that the splitting of the polarizability into contributions of individual ions is less meaningful in transition metal oxides than for example in alkali halides since the polarizability of the anion depends on parameters of the cation and vice versa. This is due to interference terms which can be neglected in alkali halides.

Our measurements show that MnO fits well into the general scheme of transition metal oxides. The considerable differences between the measurements reported earlier^{8,9} and different shell model calculations^{9,10} are essentially due to errors in some of the optic branches. These errors may be due to the Be-filter technique used in Ref. 9. The acoustic branches except for LA near X and the TO branch along (100) has been corroborated by our results. Recently a good fit of the old measurements was obtained using an extended three body shell model¹¹. The dispersion curves calculated from this model show some strange anomalies in regions where no data were available. Our measurements show clearly that those anomalies do not exist in MnO.

Our data on NiO have been confirmed by recent measurements¹². The agreement is very good except for the LO branch in the (111) direction. For this branch we observe a weak dispersion. The strong dispersion reported in Ref. 12 is in contrast to the results for the other tran-

I. MICROSCOPIC THEORY

sition metal oxides. For these compounds a weak dispersion of the LO(Λ) branch is observed as well.

We conclude that transition metal monoxides with NaCl-structure show close similarities in their phonon dispersion curves. Our measurements are well reproduced by an overlap shell model with only a few parameters. Second nearest neighbour interactions between the metal ions can be neglected for MnO and NiO which have an orbital singlet ground state for the metal ion in a cubic crystal field. For FeO and CoO which have a triplet ground state second nearest

neighbour metal-metal interactions are important. The long wavelength properties calculated from the model are in good agreement with data obtained by other techniques.

ACKNOWLEDGEMENTS

Two of us (G.E.K. and B.H.) are grateful to Prof. A. Revcolevschi for giving us opportunity for FeO crystal preparation. One of us (V.W) acknowledges financial support from the Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn.

REFERENCES

1. SAKURAI, J., BUYERS, W.J.L., COWLEY, R.A., DOLLING, G., Phys.Rev. 167, 510 (1968)
 2. WAGNER, V., REICHARDT, W., KRESS, W., Conf. Neutron Scattering, Gatlinburg 1976 CONF-760601-P1, Vol.1, p. 175
 3. KUGEL, G., CARABATOS, C., HENNION, B., PREVOT, B., REVCOLEVSCHI, A., TOCCHETTI, D., Phys. Rev. B16, 378 (1977)
 4. REICHARDT, W., WAGNER, V., KRESS, W., J. Phys. C8, 3955 (1975)
 5. BILZ, H., BUCHANAN, M., FISCHER, K., HABERKORN, R., SCHROEDER, U., Solid State Commun. 16, 1023 (1975)
 6. BILZ, H., GLISS, B., HANKE, W., Dynamical Properties of Solids eds. G.K.Horton and A.A. Maradudin (Amsterdam 1974: North Holland)
 7. SHANKER, J., SHARMA, H.P., GUPTA, B.R.K., Solid State Commun. 21, 903 (1977)
 8. HAYWOOD, B.C.G., COLLINS, M.F., J. Phys. C2, 46 (1969)
 9. HAYWOOD, B.C.G., COLLINS, M.F., J. Phys. C4, 1299 (1971)
 10. UPADHYAYA, K.W., SINGH, S.K., J. Phys. Chem. Solids 35, 1175 (1974)
 11. GOYAL, R.P., SARKAR, K.K., GOYAL, S.C., phys. stat. sol. (b) 75, 101 (1976)
 12. COY, R.A., TOMPSON, C.W., GÜRMEYER, E., Solid State Commun. 18, 843 (1976)
 13. OLIVER, D.W., J. Appl. Phys. 40, 893 (1969)
 14. PLENDL, J.N., MANSUR, L.C., MITRA, S.S., CHANG, I.F., Solid State Commun. 7, 109 (1969)
 15. MEFTAH, M., Thesis Strasbourg (1976)
 16. GIELISSE, P.J., PLENDL, J.N., MANSUR, L.C., MARSHALL, R., MITRA, S.S., MYKOLAJEWYCH, R., SMAKULA, A., J. Appl. Phys. 36, 2446 (1965)
 17. UCHIDA, N., SAITO, S., J. Acoust. Soc. Am. 51, 1602 (1972)
 18. ALEKSANDROV, K.S., SHABANOVA, L.A., RESHCHIKOVA, L.M., Sov. Phys.-Solid State 10, 1316 (1968)
 19. DUPLESSIS, P. de V., VANTONDER, S.J., ALBERTS, L., J. Phys. C4, 1983 (1971)
-

d) Nouveaux calculs

Les résultats de la publication comparative précédente montrent qu'il existe un accord satisfaisant sur les paramètres courte-portée. Par contre, les propriétés de polarisabilités électriques ne sont pas entièrement conformes à une loi de série et conduisent à des constantes diélectriques trop fortes. Ceci est dû à un ajustement sur des valeurs de ϵ_{∞} et ϵ_0 issues d'une mesure IR non définitive [98] et ayant donné lieu à des révisions par la suite [99]. D'autre part, comme nous l'avons déjà mentionné, de nouvelles mesures sur des cristaux de qualité mieux contrôlée nous ont conduit à une détermination plus précise des constantes élastiques. Pour ces différentes raisons, nous avons exécuté sur la base du même modèle, un nouveau calcul tenant compte des aspects supplémentaires suivants :

- * la constante diélectrique optique ϵ_{∞} a été fixée de telle sorte qu'il existe une continuité dans la série et en accord avec d'autres calculs [100],
- * les pentes des courbes de dispersion pour les petits vecteurs d'onde sont réajustées sur les nouvelles mesures,
- * le nombre de paramètres correspondant aux interactions seconds-voisins a été réduit en supposant ce type d'interaction axialement symétrique. Les paramètres restant sont donc A_{ij} et B_{ij} ($i = 1, 2$)
- * conformément aux calculs sur NiO et MnO, le terme d'interférence entre ions dans la définition des polarisabilités électroniques α_i à partir des constantes γ_i et k_i n'est plus négligé. [94, 95]

Dans le tableau IV B III nous reproduisons, en commun avec les résultats des autres MO, les paramètres auxquels nous avons aboutis par ce calcul.

Les courbes de dispersion qui en résultent sont représentées sur la figure IV B 7.

En guise de récapitulation comparative, nous rappelons dans le tableau IV B IV les propriétés physiques de la série.

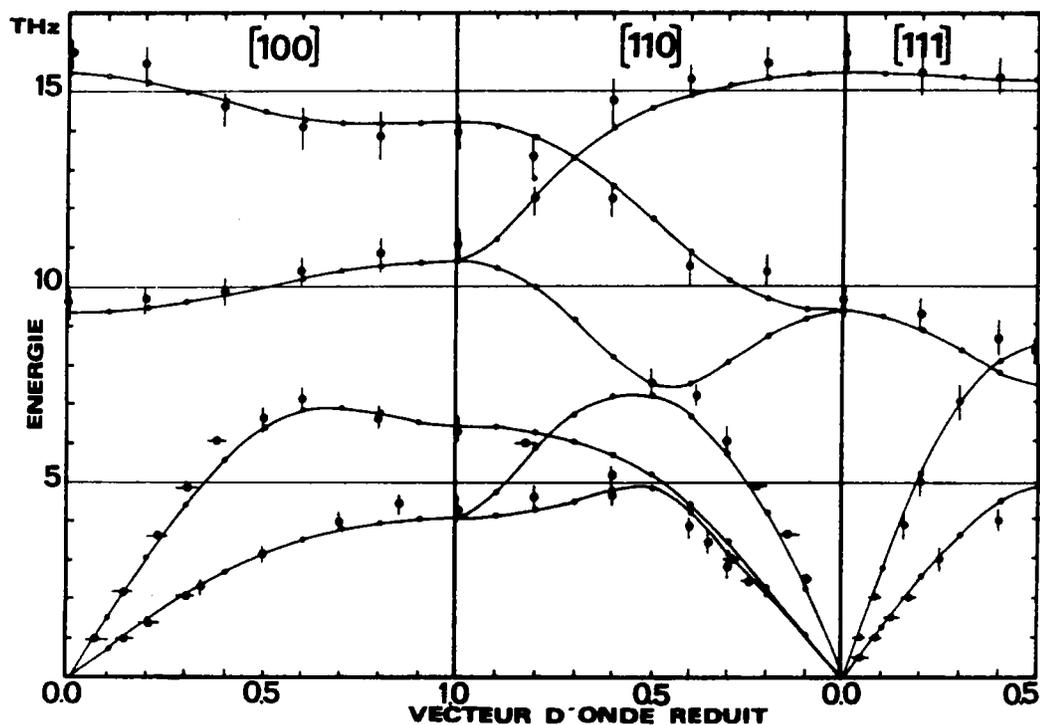


FIG.IVB7. Courbes de dispersion de phonons calculées dans Fe_{1-x}O . Les valeurs des paramètres sont reportées dans le $1-x$ TAB.IVBIII.

	PARAMETRES COURTE - PORTEE						PARAMETRES DE COQUILLE				
	M -- O		M -- M		O -- O		K_1	K_2	Y_1	Y_2	Z
	A_{12}	B_{12}	A_{11}	B_{11}	A_{22}	B_{22}					
MnO	33.8	-5.6	*	*	-3.1	0.3	94.2	163.2	2.96	-3.96	1.98
Fe_{1-x}O	34.31	-5.6	-3.97	0.46	0.75	-0.71	104.47	46.57	3.49	-2.629	2.0
CoO	35.93	-5.5	-3.8	0.68	1.18	-1.22	105.31	46.65	3.04	-2.74	2.06
NiO	35.85	-5.2	*	*	-2.81	0.22	104.95	87.25	3.22	-3.30	2.0

TAB.IVBIII. Paramètres des modèles appliqués à la série MO. (unités: forces: e^2/v ; charges:e)

		CONSTANTES ELASTIQUES (10^{12} dyn/cm ²)			POLARISABILITES A ³		CONSTANTES DIELECTRIQUES	
		C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	M	O		
MnO	c	2.57	0.98	0.80	1.42	1.62	21.5	4.95
	m	2.23	1.20	0.79			22.5	4.95
Fe _{1-x} O	c	2.81	1.50	0.70	1.12	1.61	14.42	5.06
	m*	2.26	1.25	0.57			24.0	11.1
	m ⁺	2.17	1.21	0.46				
CoO	c	3.07	1.83	0.9	1.37	2.03	12.73	5.28
	m	2.62	1.45	0.83			12.19	5.3
NiO	c	3.89	1.26	1.19	1.16	1.49	13.0	5.7
	m	2.70	1.25	1.05			11.75	5.7

TAB.IVBIV. Propriétés physiques issues des modèles de dynamique cristalline appliqués à la série MO. Les valeurs marquées c sont celles obtenues à partir des paramètres des modèles. Les valeurs marquées m sont issues des mesures neutroniques (pour les constantes élastiques), ou des mesures IR (pour les constantes diélectriques). Les constantes élastiques de Fe_{1-x}O marquées m⁺ ont été obtenues par des mesures ultra-sonores par J. BERGER et P. ZAREMBOVITCH.

e) Conclusion

En conclusion, on peut prétendre que la dynamique cristalline des composés MO peut être analysée d'une manière satisfaisante à l'aide des modèles dont les particularités sont explicitées dans les publications ci-jointes.

Néanmoins, il semble que les deux composés FeO et CoO jouent un rôle un peu particulier par le fait que les interactions seconds-voisins M - M ne sont pas négligeables comme cela est le cas dans les deux autres composés (MnO et NiO).

Il est possible que ce fait soit la conséquence de leur structure électronique plus complexe (Section A).

Les constantes diélectriques dans $Fe_{1-x}O$, choisies pour avoir une bonne continuité dans la série, ne sont pas en excellent accord avec les résultats IR définitifs [99]. Nous pensons que cela est dû aux interventions des défauts dans les mesures IR alors que notre modèle ne tient pas compte de cet aspect. En ce qui concerne les constantes élastiques, des mesures directes par l'équipe du Pr. ZAREMBOWITCH en fonction du rapport de non-stoechiométrie sont envisagées et nous espérons que leurs résultats permettront de faire un point définitif sur cet aspect. Enfin, il ne semble pas que le degré de non-stoechiométrie pour les cristaux que nous avons étudiés ait une grosse influence sur les courbes de dispersion des phonons. C'est la raison pour laquelle nous avons négligé cet aspect dans les interprétations théoriques.

SECTION C

ONDE DE SPIN FONDAMENTALE DANS LA WUSTITE

Dans cette section nous présentons les résultats des mesures neutroniques mettant en évidence l'onde de spin fondamentale fortement diffusante dans la wustite. Deux types de comportement sont proposés et analysés théoriquement à l'aide du modèle usuel d'onde de spin expliqué dans le chapitre I. Dans cette section sont également mis en évidence des aspects plus complexes ayant motivé l'étude plus fine présentée dans la section D.

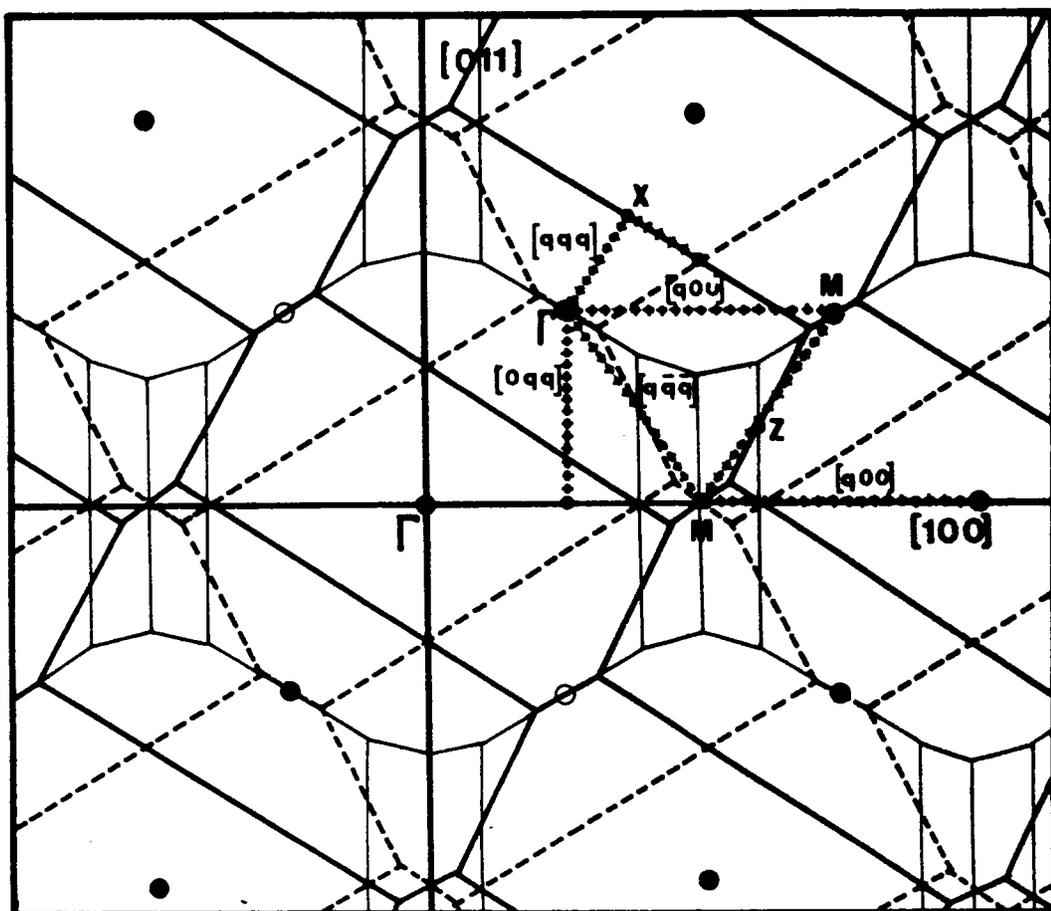


FIG.IVC1 . Espaces réciproques dans un cristal antiferromagnétique polydomaine de Fe_{1-x}O . Les directions de haute symétrie (+++) appartiennent au domaine aimanté le long de $[111]$ (traits pleins). Les autres espaces réciproques correspondent aux aimantations $[11\bar{1}]$ (---), $[\bar{1}11]$ (— · —) et $[\bar{1}\bar{1}1]$ (— · —) respectivement.

TAB.IVCI

Tableau des correspondance entre les directions de haute symétrie dans un cristal polydomaine.

DIRECTION NORMALISEE DOMAINE $[111]$	AIMANTATION DU DOMAINE		
	$[11\bar{1}]$	$[\bar{1}11]$	$[\bar{1}\bar{1}1]$
$\Gamma \xrightarrow{[q00]} M$	$M \xrightarrow{[q00]} \Gamma$	$L \rightarrow L$	$L \rightarrow L$
$\Gamma \xrightarrow{[q\bar{q}q]} X$	$\Gamma \xrightarrow{[q\bar{q}q]} M$	$L \rightarrow \Gamma$	$L \rightarrow \Gamma$
$\Gamma \xrightarrow{[q\bar{q}\bar{q}]} M$	$M \xrightarrow{Z} M$	$L \rightarrow N$	$L \rightarrow N$
$M \xrightarrow{Z} M$	$\Gamma \xrightarrow{[q\bar{q}q]} M$	$L \rightarrow N$	$L \rightarrow N$
$X \rightarrow A$			
$M \xrightarrow{[q00]} \Gamma$	$M \xrightarrow{[q00]} \Gamma$	$M \xrightarrow{[q00]} \Gamma$	$M \xrightarrow{[q00]} \Gamma$

1) PRESENTATION DE RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Difficultés expérimentales

Au cours des expériences de diffusion inélastique, il nous est apparu que la qualité du cristal affectait davantage la qualité des mesures magnétiques que celle des mesures phononiques. Logiquement, nous nous attendions à éclaircir complètement le comportement magnétique, du moins pour les branches allant jusqu'à 7 THz en faisant des mesures sur des cristaux de qualité meilleure. En fait, cet aspect nous a permis de faire des mesures plus précises, aboutissant alors à la mise en évidence d'un spectre magnétique plus complexe qu'attendu.

Les branches observées sur le cristal C70 se sont révélées comme étant celles présentant la meilleure diffusion et donnant l'aspect fondamental du phénomène. En supplément, comme nous allons le voir dans ce qui suit, les mesures plus fines font apparaître d'autres structures dont toutes ne sont pas évidentes à interpréter et demandent des modèles de calculs assez élaborés. Une des premières difficultés des manipulations provient donc de la complexité intrinsèque du phénomène étudié.

Une difficulté d'exploitation supplémentaire, est due au caractère polydomaine des échantillons. Comme cela est représenté sur la figure IV C 1, l'espace réciproque magnétique vu par les neutrons consiste en fait en une superposition des quatre espaces correspondant aux quatre directions équivalentes d'aimantation. Sur cette figure IV C 1, les directions de haute symétrie marquées par les traits (+++) correspondent à l'espace réciproque magnétique du domaine aimanté le long de l'axe [111]. Le tableau IV C I donne les correspondances entre les directions de haute symétrie pour ces différents domaines.

Cette complication nécessite une étude très attentive du comportement des différentes branches ; une identification correcte des énergies et des vecteurs d'onde ne peut se faire qu'en prenant en compte les aspects suivants :

- la recherche d'une certaine continuité dans les courbes et les intensités de neutrons diffusés.
- le calcul de résolution des groupes de neutrons avec l'étude de l'influence du chevauchement des domaines par superposition des pics théoriques et confrontation aux pics expérimentaux. Des exemples sont donnés dans la suite de l'exposé.
- la mesure des mêmes excitations en différents points de l'espace réciproque fournissant le même vecteur d'onde mais une superposition différente des domaines.
- le calcul de la section efficace de diffusion inélastique, conformément aux relations données au chapitre théorique I et basé sur un modèle simple.

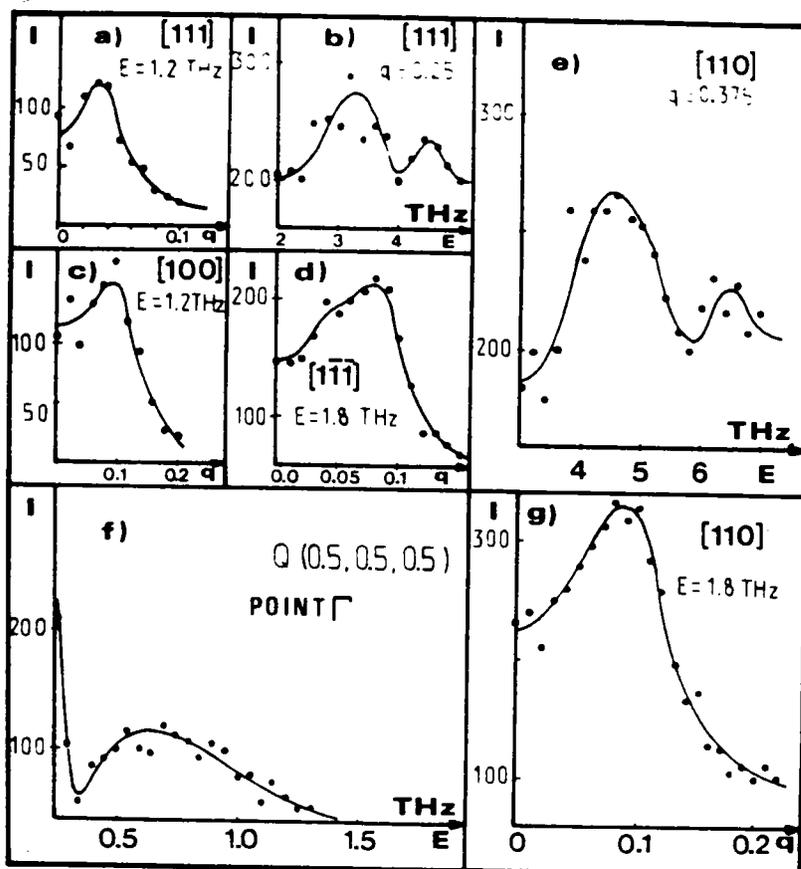


FIG.IVC2. Groupes de neutrons typiques obtenus par diffusion inélastique magnétique sur Fe_{1-x}O .

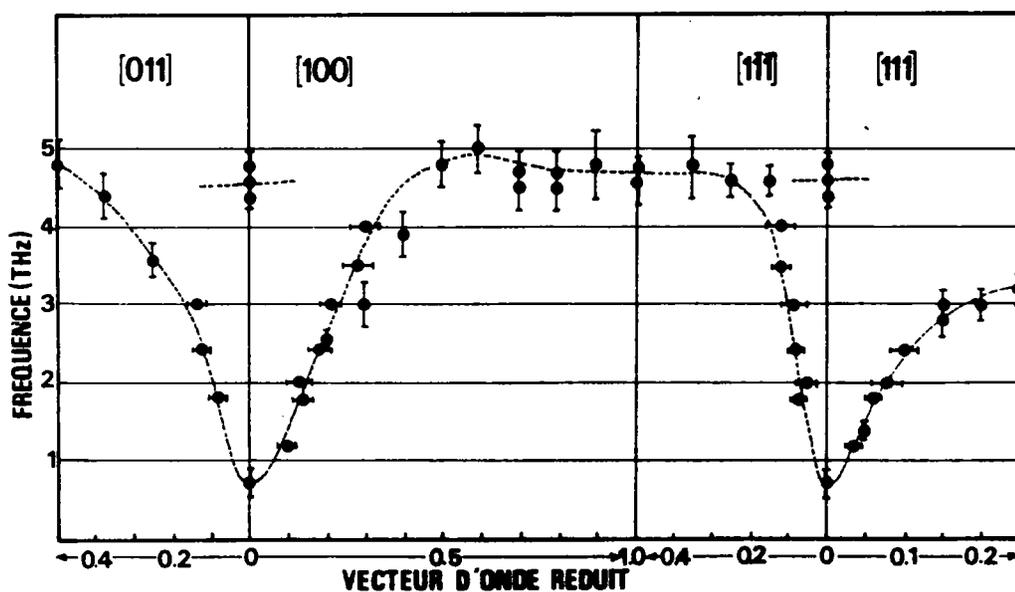


FIG.IVC3. Courbes de dispersion des magnons expérimentales mesurées dans Fe_{1-x}O . Les traits en pointillé représentent un guide $1-x$ visuel.

b) Détermination de la branche fondamentale d'onde de spin

Les premières mesures de diffusion cohérente inélastique magnétique ont été réalisées sur le cristal C 70 sur les spectromètres H4 du CEA de SACLAY et sur IN1 de l'ILL de GRENOBLE à la température de l'hélium liquide. Le cristal a été orienté avec un axe $[011]$ normal au plan horizontal de diffusion, orientation correspondant à un schéma de diffusion représenté sur la figure IV C 1.

Des groupes typiques de neutrons sont représentés sur la figure IV C 2. Après application des considérations explicitées au paragraphe précédent, on aboutit aux courbes de dispersion représentées sur la figure IV C 3.

L'observation attentive de ces courbes conduit aux remarques suivantes

- i) il existe un "gap" à basse énergie au point Γ qu'on peut évaluer à 0.75 THz d'après cette mesure.
- ii) la branche de dispersion dans la direction $[111]$ est moins énergétique que celle dans les autres directions contrairement à ce qui se passe dans les composés MnO et NiO
- iii) les courbes présentent un comportement singulier entre 4 et 6 THz montrant une cassure de courbure suspecte. Cet aspect est d'ailleurs remis en cause par des mesures présentées ultérieurement.

De nombreuses mesures aussi bien en centre de zone que dans d'autres directions de l'espace réciproque suggèrent l'existence d'autres structures dans la région de 5 THz. (Fig. IV C 4a). De telles pics pourraient correspondre à une branche supplémentaire peu dispersive vers 5 THz, qui expliquerait aussi le comportement singulier de la branche fondamentale. D'autre part certains groupes de neutrons (Fig. IV C 4b) semblent révéler un doublet dans la branche magnétique, manifestant ainsi une structure plus complexe que celle de la figure IV C 3. Toutefois étant donné la qualité de l'échantillon, il n'est pas possible d'affirmer un comportement de dispersion différent de celui proposé sur la figure IV C 3. On trouvera l'interprétation de ces premières mesures dans le paragraphe 2 (partie a).

c) Mesures complémentaires sur un cristal de meilleure qualité (C72)

Ces mesures sont essentiellement focalisées sur la gamme énergétique située entre 4 et 7 THz. Les groupes de neutrons expérimentaux ont été analysés à l'aide du calcul de convolution de la fonction de résolution et d'une section efficace de diffusion dans laquelle est introduite une courbe de dispersion paramétrisée. Des exemples typiques, dans lesquels on a tenu compte des domaines magnétiques, sont montrées sur les figures IV C 5. Par ailleurs, le caractère magnétique de la diffusion en Γ vers 5 THz a pu être mis en évidence par des mesures en différents points de l'espace réciproque et pour différentes températures (Fig. IV C 6). En effet la disparition de la bande avec un accroissement de \vec{Q} (vecteur de transfert) élimine la possibilité de diffusion incohérente de phonons. La persistance de phénomène à température ambiante montre que cette branche est due à une excitation localisée entre des niveaux du couplage spin-orbite (voir Chap. suivant).

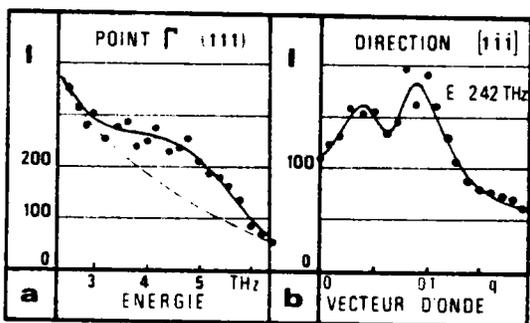


FIG. IVC4. Groupes de neutrons problématiques dues à des magnons dans $Fe_{1-x}O$.

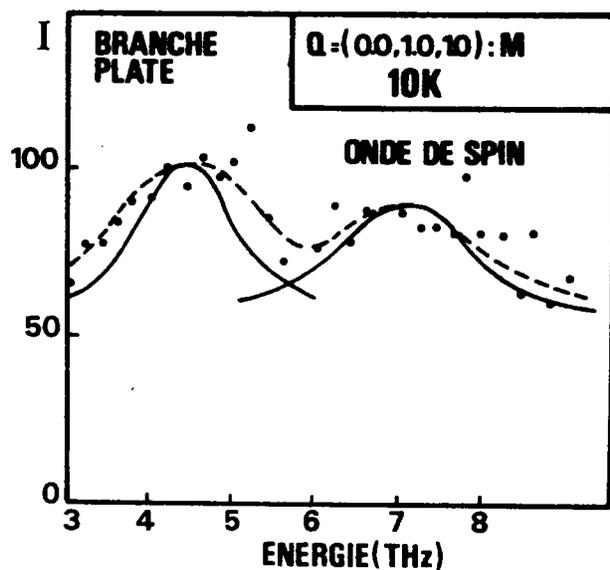
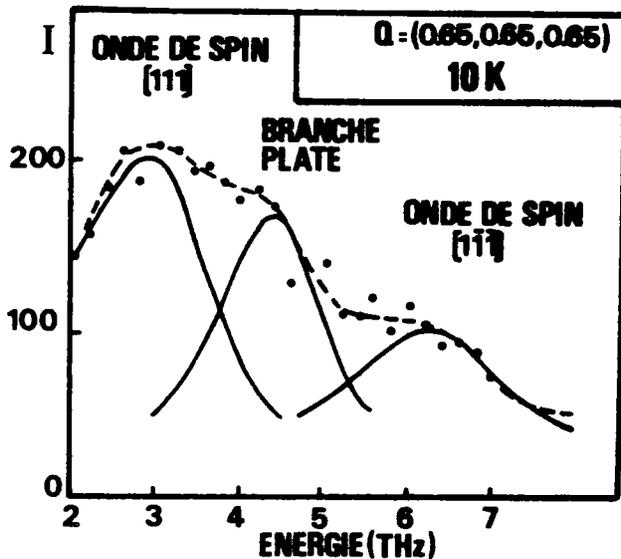


FIG. IVC5.

Groupes de neutrons de diffusion par des magnons à énergie plus élevée. Essai d'interprétation par calcul de résolution.

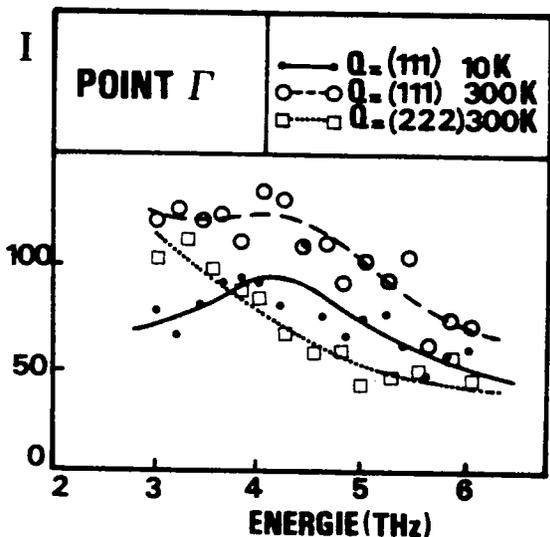


FIG. IVC6. Etude du caractère magnétique de l'excitation mesurée au centre de zone de Brillouin vers 5 THz.

Il est possible d'affirmer :

- l'existence d'un gap basse énergie de 0.5 THz après calcul de résolution
- la confirmation d'un comportement particulier dans la direction [111] moins énergétique que les autres directions
- la mise en évidence d'une seconde branche d'excitation peu dispersive et peu diffusante présente dans tout l'espace réciproque et situé entre 4.5 et 5.5. THz
- l'existence d'une courbe de dispersion fortement diffusante et très dispersive pour des vecteurs d'onde inférieurs $q < \frac{q_{max}}{3}$ donc présentant des énergies inférieures à 4 THz

Par contre pour les énergies supérieures, à cause :

- de la chute de la section efficace de diffusion (voir le paragraphe suivant),
- du caractère polydomaine de l'échantillon,
- du brouillage permanent de la branche plate vers 5 THz,

il n'est pas possible d'affirmer clairement le comportement des courbes de dispersion. Deux hypothèses peuvent être avancées :

- celle correspondant au paragraphe 2 donc une énergie d'environ 5 THz au point M.
- celle d'une montée de la branche vers 7 THz, hypothèse que nous avons représentée sur la figure IV C 7 et sur laquelle nous avons basé le second calcul modélistique présenté dans le paragraphe 2 (partie b)

2) INTERPRETATION PAR MODELE USUEL D'ONDES DE SPIN

a) Onde de spin fondamentale dans la wustite

L'interprétation de l'onde fondamentale donnée sur la figure IV C 3 de ce chapitre a donné lieu à une publication [101] parue dans Physical Review B 18 3 1317 (1978) qu'on trouvera dans les pages suivantes.

Elle est basée sur un hamiltonien contenant une interaction d'échange de type HEISENBERG étendue jusqu'aux seconds voisins métalliques additionnée d'une contribution anisotrope restreinte à un terme uniaxial le long de la direction d'aimantation Oz. Comme cela apparaît sur la figure de la publication précédemment citée ainsi que dans la relation définissant l'hamiltonien d'échange, l'intégrale d'échange J_1 est séparée en des composantes J_1'' et $J_1^{\#}$ correspondant à des couplages dans et en dehors des plans (111).

Le modèle exposé dans la publication fait appel à la théorie usuelle (Chapitre I Section B 2) où il faut diagonaliser l'hamiltonien I B 17. Les seuls termes non nuls dans cet hamiltonien sont α et β qui valent respectivement :

$$\begin{aligned} \alpha &= 2n S A(\vec{q}) - 2S D \\ \beta &= 2n S B(\vec{q}) \end{aligned} \quad (\text{IV C 1})$$

où $A(\vec{q})$ et $B(\vec{q})$ sont des fonctions dépendant du vecteur d'onde où interviennent les transformées de Fourier de l'échange (formule 6 de la publication)

S est le spin total dans le niveau Γ_5 ($S = 2$)

En supplément aux réserves faites dans la publication, il faut noter que l'ajustement dans la région à grand vecteur d'onde notamment pour \vec{q} supérieur à 0.5 dans la direction [100] pose des problèmes, ce qui a d'ailleurs pour conséquence la grande différence entre J_1'' et $J_1^{\#}$.

Ces différentes remarques sont à l'origine des nouvelles mesures entreprises que nous interpréterons dans le paragraphe suivant.

Low-energy magnetic excitations in wustite (Fe_{1-x}O)

G. E. Kugel

Laboratoire de Physique des Milieux Condensés, Université de Metz, Ile du Saulcy, 57000, Metz, France

B. Hennion

Laboratoire Léon Brillouin, Centre d'Etudes Nucléaires Saclay, Boîte Postale 12, 91120, Gif sur Yvette, France

C. Carabatos

Laboratoire de Physique des Milieux Condensés, Université de Metz, Ile du Saulcy, 57000, Metz, France

(Received 30 October 1977; revised manuscript received 9 March 1978)

Magnetic-excitation dispersion curves of wustite (Fe_{1-x}O) have been measured at liquid-helium temperature by inelastic neutron scattering in the usual symmetry directions of reciprocal space. The experimental dispersion curves are interpreted by a Heisenberg spin-wave model with exchange integrals extended to second neighbors. An uniaxial crystal-field anisotropy parameter is evaluated in accordance with theoretical calculations of Kanamori. The first- and second-neighbor exchange integrals, as well as some general magnetic properties are calculated.

I. INTRODUCTION

The iron monoxide Fe_{1-x}O , also called wustite, belongs to the group of antiferromagnetic monoxides (like MnO , NiO , and CoO) with rocksalt structure in the paramagnetic phase. The antiferromagnetic properties of MnO and NiO are well understood, and magnons of these materials have been studied by inelastic neutron scattering^{1,2} Raman light scattering,³ and infrared spectroscopy.^{4,5} The results of these measurements can be interpreted in terms of Heisenberg models with first- and second-neighbor exchange integrals. The magnetic anisotropy mainly consists of magnetic dipolar interactions between spins. Such an explanation is due to the fact that the ground states of Mn^{2+} and Ni^{2+} ions are orbital singlet states, respectively Γ_1 with zero orbital momentum and Γ_2 with quenched orbital momentum. Because the orbital angular momentum of Co^{2+} and Fe^{2+} ions is not quenched by the crystal field, cobaltous and iron oxides exhibit features which are different from those of the two other materials. Indeed, the ground states of Co^{2+} and Fe^{2+} ions are orbital triplet states, the orbital angular momentum giving rise to the possibility for existence of spin-orbit coupling, crystal field, and exchange effects. So, the magnetic anisotropy of FeO has not the same origin as in MnO and NiO .⁶ Cobaltous monoxide has been studied by neutron techniques⁷ and light scattering,^{8,9} as well as antiferromagnetic resonance in the infrared.^{10,11} Nevertheless, there remain unsolved problems with respect to magnetic excitation properties. Since no experimental data are available for FeO , the study of the magnon dispersion curves was necessary to complete the monoxides series. This investigation follows

phonon dispersion-curve measurements on the same compound recently published by the authors.¹²

In Sec. II some generalities like structure, electronic properties, and anisotropy are reviewed. The experimental results are reported in Sec. III. A simple phenomenological spin-wave theory is proposed in Sec. IV, completed by a discussion pointing out unsolved problems in our study.

II. GENERALITIES

Above the Néel temperature $T_N \approx 198$ °K, the FeO crystal has the cubic NaCl structure with a space group $Fm\bar{3}m$ (O_h^5). Below T_N , the compound becomes antiferromagnetic of type II,¹³ the phase transition being accompanied by a lattice distortion.^{14,15} The deformation consists of an elongation along the $\langle 111 \rangle$ axis and is due to magnetostriction effects.⁶ According to Roth,¹⁴ the spins are arranged in ferromagnetic sheets parallel to (111) planes and reverse from one plane to the next. The magnetic group of FeO is the rhombohedral $R\bar{3}c$ one and belongs to the $\bar{3}2/m1'$ class of order 24. Because of the different spin orientation, MnO , NiO , and CoO belong to the monoclinic C_2/c magnetic space group.

Below T_N , the distortion reduces the distance between parallel spin ions and increases that between antiparallel spin ions. Such a difference has an influence on the exchange integrals, which must be distinguished in J_1^{\parallel} and J_1^{ant} , for parallel and antiparallel spin first neighbors, respectively. We expect J_1^{\parallel} to be stronger than J_1^{ant} (Fig. 1).

The symmetry of the spin structure allows four equivalent $\langle 111 \rangle$ magnetization axes, so the crystal will usually contain four distinct magnetic domains. Consequently, the reciprocal space must

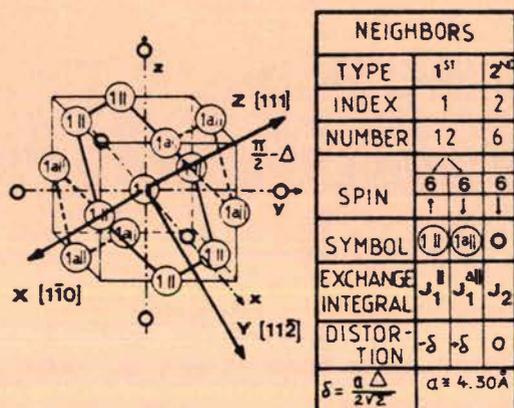


FIG. 1. Neighboring ions and exchange integrals. An Fe^{2+} ion with spin up is represented with its first and second metallic neighbors. The coordinate systems are represented. The attached table gives some general information on the structure.

be considered as a superposition of four spaces. In Fig. 2 we represent a $(0\bar{1}1)$ plane of the reciprocal space of the lattice with zone boundaries of spaces of $[111]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, and $[\bar{1}\bar{1}1]$ magnetization domains.

It is useful to consider the electronic structure of the Fe^{2+} ion in the crystal; the ground state of the free ion is a 5D_4 spectral term with total angular momentum $L=2$ and total spin $S=2$. In the wustite crystal, the ion is influenced by the following perturbations: a cubic crystal field of octahedral symmetry, the spin-orbit coupling, a trigonal crystal field due to the distortion at magnetic or-

dering, and an exchange field in the antiferromagnetic phase.

The 5D_4 orbital ground state is fivefold degenerate for a total degeneracy of 25. This state is split by the octahedral crystal field into two levels; the lowest one is an orbital triplet state Γ_5 , with total degeneracy of 15 and the highest one is an orbital doublet Γ_3 (total degeneracy 10). Only the ground state needs to be considered, the splitting of about 10^4 cm^{-1} being beyond the energy range accessible to neutron scattering. The Γ_5 triplet has the same symmetry as a manifold of p states with an effective orbital momentum $l=1$. The treatment of the perturbations listed above is a quite complicated problem. Indeed, these contributions have such magnitudes that the splitting of the Γ_5 level is accompanied by mixing of levels. Clearly, these perturbations must be treated simultaneously in order to know the accurate single-ion electronic structure. Since our experimental results concern only the lowest excitation branch, (the so-called magnon branch), we do not perform such a calculation. Nevertheless, a complete analysis of the magnetic excitations await these theoretical developments compared with experimental higher-energy branches.

III. EXPERIMENTS AND RESULTS

The crystal employed in our experiments was prepared by a floating-zone technique using an image furnace. The method of preparation and growth has been already described.¹² The specimen consists in a black-colored cylindrical crystal of about 1.5 cm^3 with a stoichiometric ratio x estimated about 0.07. Neutron-elastic-Bragg scattering reveals a $[100]$ axis nearly localized along the cylinder axis. The diffraction spectrum clearly shows the existence of two main monocrystals slightly disoriented with about the same scattering intensity, as well as some smaller parasitic crystals. The experiments have been performed at liquid-helium temperature using the triple-axis spectrometer H_4 on the $EL3$ reactor of CEN Saclay and the triple-axis spectrometer $IN1$ at the Institut Laue-Langevin of Grenoble.

The crystal was oriented with a $[0\bar{1}1]$ axis normal to the horizontal scattering plane. The measurements have been done in the principal high symmetry directions along the paths reported in Fig. 2. The labeling of these directions is relative to a $[111]$ -magnetization-axis domain.

The polydomain character of the crystal (Fig.2) gives rise to ambiguity in assigning energy to wave vectors. To remove the ambiguity as far as possible, we proceeded in the following ways: the results were checked in complementary directions, for example, several points were measured in two

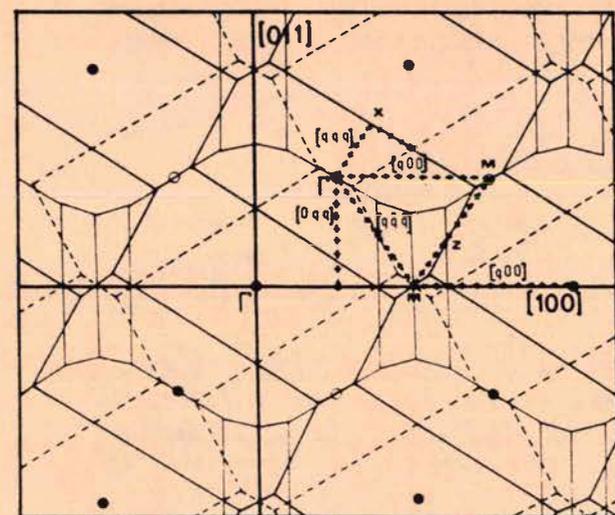


FIG. 2. Multidomain crystal scattering plane. The superposition of the four-domains reciprocal spaces occurring in the crystal is given with the following lines: —, $[111]$ magnetization axis; ---, $[\bar{1}11]$ magnetization axis; — · —, $[1\bar{1}1]$ and $[\bar{1}\bar{1}1]$ magnetization axes. The crosses represent the direction of measurements and are labeled for the $[111]$ domain.

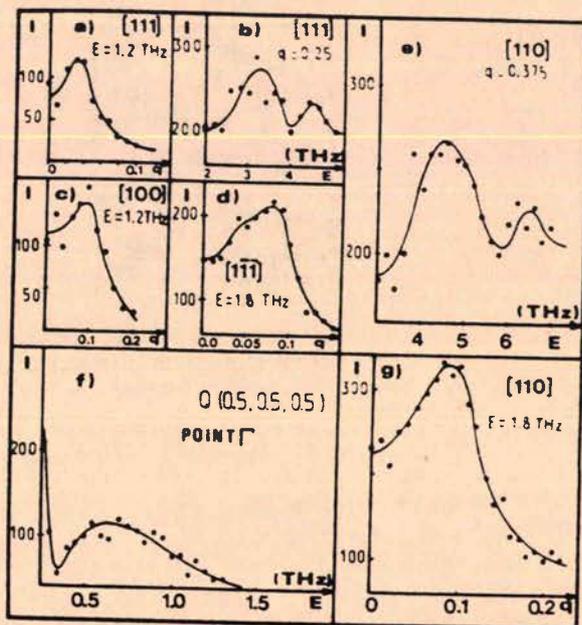


FIG. 3. Magnon groups measured in wustite. Some magnetic excitation groups are given. The intensity of counting I is in arbitrary units. The direction of propagation, energy, and wave vector of the magnon are specified.

$[q00]$ equivalent directions represented in Fig. 2. Starting with unambiguous points, we used the continuity of the branches for new measurements. These checks were compared with inelastic neutron scattering cross-section calculations based on our model explained in Sec. IV.

Nevertheless, because of the poor quality of the sample, the labeling of the results could not always be ascertained; such points were systematically rejected. Some typical neutron groups are shown in Fig. 3. The results of our measurements, corrected for resolution and crystal quality effects, are plotted in Fig. 4.

The following remarks may be made: (i) As seen

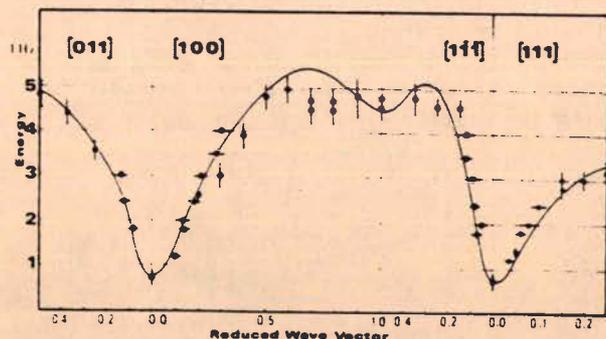


FIG. 4. Magnetic excitation dispersion curves in wustite. The full lines are the theoretical curves obtained with the model.

in Fig. 3f, the lowest energy at Γ point of the magnetic Brillouin zone is not equal to zero, but there is a small gap of about 0.75 THz (25 cm^{-1}): (ii) In any direction the observed neutron groups give indication of a very flat branch, the magnetic character of which was confirmed by measurements at room temperature. No magnetic scattered intensity could be observed around 6 THz; (iii) In contrast with MnO and NiO, the magnon energies in the $[111]$ direction are not high.

IV. THEORETICAL INTERPRETATION AND DISCUSSION

A. Theory

Our measurements concern only the first branch; hence our interpretation is made with a phenomenological spin-wave model based on a Heisenberg Hamiltonian with anisotropic contribution, the spin Hamiltonian acting within the Γ_1 ground state. This spin Hamiltonian is written

$$H = H_{\text{ex}} + H_{\text{anis}}. \quad (1)$$

The exchange Hamiltonian is the well-known Heisenberg-Dirac Hamiltonian

$$H_{\text{ex}} = \sum_{i,j} J_{ij} \tilde{S}_i \cdot \tilde{S}_j \quad (2)$$

taking the form

$$H_{\text{ex}} = \sum_{i,i'} J_1^{\parallel} \tilde{S}_i \cdot \tilde{S}_{i'} + \sum_{i,j} J_1^{\perp} \tilde{S}_i \cdot \tilde{S}_j + \sum_{i,j} J_1^{\text{II}} \tilde{S}_i \cdot \tilde{S}_j + \sum_{i,j} J_2 \tilde{S}_i \cdot \tilde{S}_j, \quad (3)$$

if extended to second metallic neighbors. The first terms of Eq. (3) are summations over pairs of nearest neighbors in one (i, i') or the other (j, j') sublattice. J_1^{\parallel} is the parallel spin exchange integral. The third term is a sum over pairs of nearest-neighbor spins belonging to different sublattices with J_1^{II} exchange integral. The last term is a sum over next-nearest neighbors with J_2 exchange integral. It should be noted that the exchanges are in fact superexchanges involving an intermediate O^{2-} ion with $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{2+}$ paths at 90° for J_1 and at 180° for J_2 . Theoretical calculations of Anderson¹⁶ predict J_2 stronger than J_1 .

The anisotropy Hamiltonian H_{anis} can be given in terms of a single-ion Hamiltonian. By restricting ourselves to the uniaxial terms given by J. Kanamori,⁶ expressed with new coordinates attached to the spin system (Fig. 1), we obtain

$$H_{\text{anis}} = (3/2S^2)T(S_i^z)^2 = D(S_i^z)^2, \quad (4)$$

where T is the anisotropy parameter given by Kanamori.

The eigenvalues of the spin Hamiltonian are ob-

1320
 tained by applying the standard Holstein-Primakoff transformation method¹⁷ and can be expressed

$$E(\vec{q}) = 2nS[(A(\vec{q}) - D/n)^2 - B^2(\vec{q})]^{1/2}, \quad (5)$$

where n is the number of equivalent neighbors ($n = 6$) and S is the total spin number in Γ_5 ($S = 2$).

The functions $A(q)$ and $B(q)$ can be expressed

$$A(\vec{q}) = J_1^{\parallel}[V_1^{\parallel}(\vec{q}) - 1] + J_1^{\perp} + J_2, \quad (6)$$

$$B(\vec{q}) = J_1^{\perp}V_1^{\perp}(\vec{q}) + J_2V_2(\vec{q}),$$

where $V(\vec{q})$ are summations over equivalent neighbors of the general form

$$V(\vec{q}) = \frac{1}{n} \sum_{r_i=r_j} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}, \quad (7)$$

\vec{q} being the wave vector.

B. Model calculations

The model was fitted to the results for the magnon branch in the three directions [100], [111], and $[1\bar{1}\bar{1}]$ by use of a nonlinear least-squares routine. The resulting parameters are

$$J_1^{\parallel} = -3.70 \text{ cm}^{-1}, \quad J_1^{\perp} = -2.06 \text{ cm}^{-1}, \quad (8)$$

$$J_2 = 6.52 \text{ cm}^{-1}, \quad D = -0.68 \text{ cm}^{-1}.$$

The corresponding calculated dispersion curves are reported together with experimental data in Fig. 4. Compared with known values,⁶ the magnitudes of the exchange integrals are quite satisfactory. The axial-field anisotropy constant D of -0.68 cm^{-1} implies, in conformity with Eq. (4), the value -1.8 cm^{-1} for T ; this nearly agrees with Kanamori's theoretical value of -1.5 cm^{-1} . Considering the dispersion curves, it may be seen that the agreement is reasonable, though we have some difficulties to reproduce the very flat character of the branch in the [100] direction.

C. Discussion

As pointed out by Kanamori,⁶ anisotropy terms of nonaxial origin, removing the degeneracy of the spin modes, are expected to be important. Unfortunately, the results obtained near the zone center are too ambiguous to give a credible value. Some scans, for instance, those represented in Fig. 5(b), suggest the existence of a second branch. But because of the poor crystal quality, this point could not be confirmed. On the other hand, we observed a broad neutron group at the point (1, 1, 1) [Fig. 5(a)], which is a Γ point in all the domains (Fig. 2). Since the magnetic character of the group could not be checked, we cannot clearly identify this group as a higher branch. Furthermore, since the phonon frequency distribution has a peak at

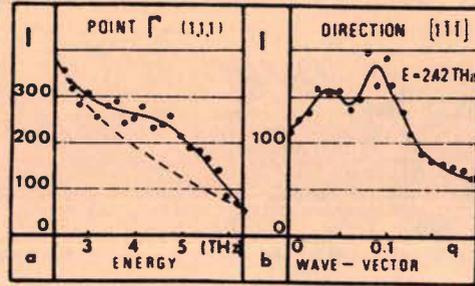


FIG. 5. Two puzzling neutron groups in wustite. Group (a) corresponds to a measurement at a Γ point. Group (b) reveals a weak splitting of the magnetic branch. I is the counted intensity.

4.5 THz,¹² the group [Fig. 5(a)] may derive from incoherent nuclear scattering.

A striking feature of our calculations is related to the ferromagnetic character of the nearest-neighbor exchange integrals. This fact is at the origin of some problems concerning the calculated magnetic properties. Indeed, the application of the molecular-field theory on evaluating the Néel (T_N) and paramagnetic Curie-Weiss temperature (Θ_c), gives results in bad agreement with known values. Our set of parameters leads to a T_N of 225 °K and to a Θ_c of -23 °K. Experiments^{18, 19} give a Néel temperature of 198 °K. The paramagnetic Curie-Weiss temperature for FeO is subject to discussion, and values in the literature are -570 ,²⁰ -190 ,²¹ and -135 °K.¹⁹ Using the magnetic susceptibility measured by Bizette²⁰ ($\chi_{T_N} = 8 \times 10^{-3} \text{ emu/mole}$), the paramagnetic Curie-Weiss law becomes

$$\chi(T) = 2.0/(T + 23). \quad (9)$$

The ferromagnetic character of J_1 is in our spin-wave model mainly related to the low-energetic magnons in the [111] direction. The TA phonons¹² have comparable energy, and the possibility of interactions between spins and lattice is not excluded. Nevertheless, experiments as a function of temperature show that the excitations measured in that region are of magnetic character.

Another point is the important splitting of J_1 into J_1^{\parallel} and J_1^{\perp} . By neglecting the isotropic contraction due to the decreasing of the temperature, the exchange interaction can be written following Morosin²²

$$\begin{aligned} J_1^{\parallel} &= J_1(1 + \frac{1}{2}\epsilon\Delta), \\ J_1^{\perp} &= J_1(1 - \frac{1}{2}\epsilon\Delta), \end{aligned} \quad (10)$$

where

$$\epsilon = r \frac{\partial \ln T_1}{\partial r}$$

and r is the distance between iron ions. With J_1^{\parallel}

and J_1^{eff} , respectively, equal to the values obtained in our model, and by taking into account the experimental distortion angle,^{6,15} we have ϵ equal to about 65, which is to be compared to the value found in MnO and MgO ($\epsilon = 20$).^{22,23} This outlines the great sensitivity of the exchange integral to the interionic distance, and may partly explain the high influence of the stoichiometry on the magnetic properties.

So our simple phenomenological model gives satisfactory results. Nevertheless, these calculations are valid only for the first branch which reveals little of the relative magnitudes of the various contributions listed in Sec. II. In order to have a more complete theory, it would be necessary to take into account the nonquenched orbital-angular momentum of the iron ion; this momentum gives rise to magnetic anisotropic interactions between the ions. A complete spectrum then involves transitions from the ground state to the excited states determined by the splitting due to the spin-orbit coupling and the trigonal crystal field, as well as isotropic and perhaps anisotropic exchange effects. Such a calculation has been performed by Grover,²⁴ Buyers *et al.* on KCoF_3 ,²⁵ and Chou and Fan on CoO .⁹ But new experimental results are undoubtedly needed to justify such a treatment. Further experiments, like Raman light scattering and anti-

ferromagnetic resonance may give useful complementary information on the spin excitation spectrum.

V. CONCLUSION

The dispersion curves of the spin waves in the antiferromagnetic Fe_{1-x}O have been measured at liquid-helium temperature by inelastic neutron scattering. The main difficulty in determining the curves arises from the relative bad quality of the crystal and from its polydomain structure. A Hamiltonian with exchange integrals extended to second metallic neighbors and with single-ion anisotropy (axial-field term) gives satisfactory fitting and leads to reasonable values of the parameters. Physical properties were calculated and compared with other experiments. Further experimental work with neutrons or other techniques, as well as new theoretical calculations, would be useful to explain completely the spin dynamics of Fe_{1-x}O .

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank Dr. A. Revcolevschi and Dr. G. Dhalenne for giving us the opportunity of preparing the crystal.

¹M. T. Hutchings and E. J. Samuelsen, *Phys. Rev. B* **6**, 3447 (1972).

²M. Bonfante, B. Hennion, F. Moussa, and G. Pepy, *Solid State Commun.* **10**, 533 (1972).

³R. E. Dietz, G. I. Parisot, and A. E. Meixner, *Phys. Rev. B* **4**, 2302 (1971).

⁴R. Newman and R. M. Chrenko, *Phys. Rev.* **114**, 1507 (1959).

⁵G. W. Pratt and R. Coelho, *Phys. Rev.* **116**, 281 (1959).

⁶J. Kanamori, *Prog. Theor. Phys.* **17**, 177 (1957).

⁷J. Sakurai, W. J. L. Buyers, R. A. Cowley, and G. Dolling, *Phys. Rev.* **167**, 510 (1968).

⁸R. R. Hayes and C. H. Perry, *Solid State Commun.* **14**, 173 (1974).

⁹H. H. Chou and H. Y. Fan, *Phys. Rev. B* **13**, 3924 (1976).

¹⁰M. R. Daniel and A. P. Cracknell, *Phys. Rev.* **177**, 932 (1969).

¹¹R. C. Milward, *Phys. Lett.* **16**, 244 (1965).

¹²G. E. Kugel, C. Carabatos, B. Hennion, B. Prevot, A. Revcolevschi, and D. Tocchetti, *Phys. Rev. B* **16**, 378 (1977).

¹³G. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **83**, 333 (1955).

¹⁴W. L. Roth, *Phys. Rev.* **110**, 1333 (1958).

¹⁵H. P. Rooksby and N. C. Tombs, *Nature* **167**, 364 (1950).

¹⁶P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950).

¹⁷F. Holstein and H. Primakoff, *Phys. Rev.* **58**, 1908 (1940).

¹⁸M. Foex, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **227**, 193 (1948).

¹⁹F. B. Koch and M. E. Fine, *J. Appl. Phys.* **38**, 1470 (1967).

²⁰H. Bizette and B. Tsai, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **217**, 390 (1943).

²¹Y. Mashiyama, E. Uchida, and H. Kondoh, *Busseiron Kenkyu* **71**, 9 (1954).

²²B. Morosin, *Phys. Rev. B* **1**, 236 (1970).

²³E. A. Harris, *J. Phys. C* **5**, 338 (1952).

²⁴B. Grover, *Phys. Rev.* **140**, A1944 (1965).

²⁵W. J. L. Buyers, T. M. Holden, E. C. Svensson, R. A. Cowley, and M. T. Hutchings, *J. Phys. C* **4**, 2139 (1971).

b) Interprétation des nouvelles mesures

Comme cela est montré dans les données expérimentales, les nouvelles mesures ont eu pour but de clarifier les incertitudes au centre de zone, notamment de préciser l'énergie du mode basse fréquence et de vérifier le caractère magnétique du mode vers 4,5 THz, ainsi que le comportement suspect vers les bords de zone et ceci sur un cristal présentant un meilleur caractère monocristallin. La complexité du spectre d'excitation accentuée par le caractère polydomaine de l'échantillon a pu être analysé à l'aide des calculs de résolution de spectromètres.

L'interprétation du nouveau spectre à deux branches peut se faire de la manière suivante :

* la branche fondamentale dispersive est calculée par le modèle usuel utilisé en a)

* la branche large et plate correspond à des excitations sur des niveaux excités.

α) Branche fondamentale

La branche fondamentale d'onde de spin, présentant en Γ une énergie de 0.5 THz et montant au point M jusqu'à 7 THz peut être interprétée par le modèle usuel avec intégrales d'échange allant jusqu'aux seconds voisins et anisotropie uniaxiale. Les paramètres obtenus après un processus d'ajustage par la méthode de moindres carrés non linéaires se situent dans les domaines suivants :

$$\begin{aligned}
 - 5.2 \text{ cm}^{-1} &> J_1'' > - 5.5 \text{ cm}^{-1} \\
 - 1.5 \text{ cm}^{-1} &> J_1^{\#} > - 2.0 \text{ cm}^{-1} && \text{(IC C 2)} \\
 + 6.3 \text{ cm}^{-1} &< J_2 < + 6.5 \text{ cm}^{-1} \\
 D &\simeq - 0.3 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

Les courbes de dispersion théorique données par ce modèle, représentées sur la figure IV C 7, montrent que cette branche peut être interprétées par un tel modèle. L'intégrale d'échange J_2 présente une valeur comparable à celle du calcul précédent et en assez bon accord avec des valeurs connues [88]. La valeur de la constante d'anisotropie uniaxiale est inférieure à celle obtenue par KANAMORI. La répercussion essentielle des nouvelles mesures se fait sentir sur les valeurs des intégrales d'échanges entre les ions voisins. En effet, l'anisotropie de J_1 est accentuée par le nouveau comportement au bord de zone M, ce qui à notre avis montre les limites de notre modèle ne tenant pas compte de toutes les perturbations vues par les ions magnétiques. Néanmoins, il est intéressant de considérer ces résultats comme une première approche du modèle plus sophistiqué présenté plus loin.

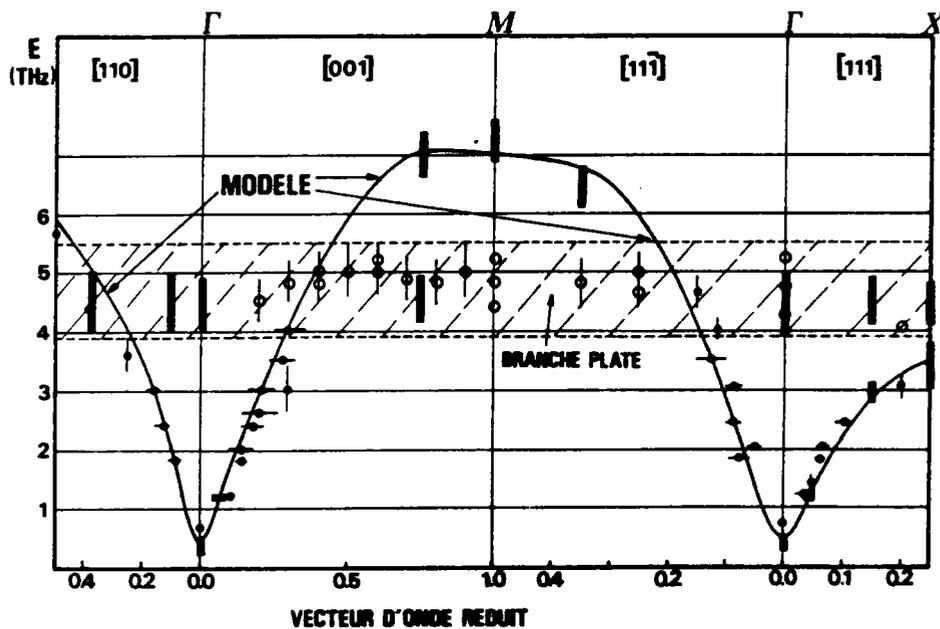


FIG.IVC7. Courbes de dispersion de magnons théoriques dans $Fe_{1-x}O$

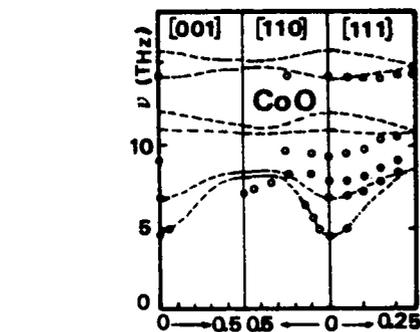
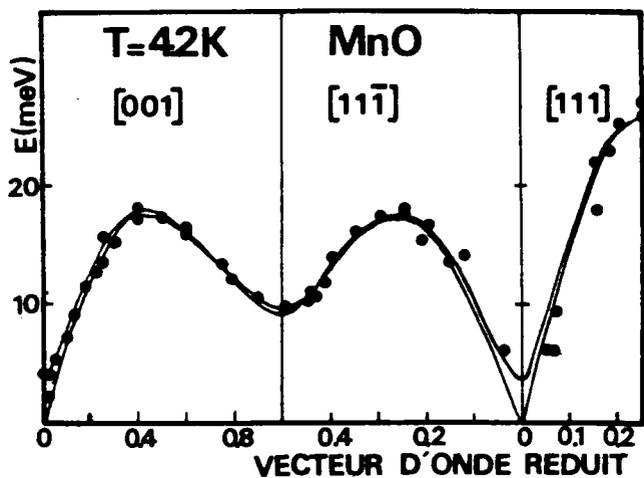


FIG.IVC8. Magnons - MnO.
FIG.IVC10. Magnons - CoO

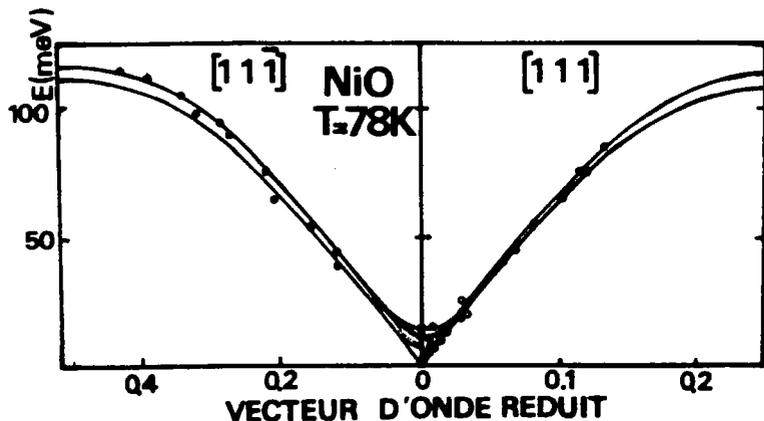


FIG.IVC9.
Magnons - NiO.

β) Branche plate vers 5 THz : (bande entre 4.5 et 5.5 THz)

Le modèle usuel pourrait expliquer l'existence d'une seconde branche par le fait d'une anisotropie magnétique plus complexe qu'un terme uniaxial, par exemple en prenant :

$$\mathcal{H}_{AN.}^{(i)} = D S_z(i)^2 + E (S_x^2(i) - S_y^2(i)) \quad (\text{IV C 3})$$

Un tel calcul a été fait [102], mais mène à des constantes d'anisotropie E trop forte pour être raisonnable. En conséquence nous pensons qu'il vaut mieux au stade actuel, considérer cette branche comme une excitation entre les deux multiplets $J = 1$ et $J = 2$ provenant du couplage spin-orbite. En effet, et cela est visible sur la figure IV A 5, ces deux niveaux sont séparés d'une énergie de 2λ (relation IV A 5) ce qui fournit pour λ une valeur entre 75 cm^{-1} et 95 cm^{-1} . Ces valeurs sont parfaitement compatibles avec des valeurs connues. [86]

Nous verrons dans la section suivante que cette affirmation est justifiée.

c) Comparaison avec les composés de la série

Les figures IV C 8, 9 et 10 représentent les courbes de dispersion des ondes de spin dans les trois autres oxydes MnO , NiO et CoO de la série MO [103, 104 et 105]. Les traits qui sont reportés correspondent aux modèles que les auteurs ont adoptés. La théorie usuelle d'onde de spin s'applique d'une façon très satisfaisante pour expliquer le comportement dynamique de NiO et MnO . En effet, comme cela a été rappelé dans le tableau IV A 1, les ions magnétiques de ces oxydes présentent des moments orbitaux bloqué ou nul, ce qui implique la validité d'hamiltoniens contenant le couplage d'échange entre spins S additionné

de termes anisotropes de la forme phénoménologique IV C 3. Au contraire, les cas de Fe_{1-x}O et CoO se présentent de façon plus complexe et nécessitent des analyses plus fines donc l'utilisation des modèles "pseudo-bosoniques" à température nulle ou de dynamique généralisée.

SECTION D

ETUDE GLOBALE DES EXCITATIONS MAGNETIQUES

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA NON-STOECHIOMETRIE

Comme nous l'avons mentionné en section A du présent chapitre, le monoxyde de fer (Fe_{1-x}O) est un composé particulier dans la série des MO ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) pour les deux raisons suivantes :

- i) -l'ion Fe^{2+} présente une structure électronique dans laquelle les interactions telles que le couplage spin-orbite, le champ d'échange, l'anisotropie magnétique et le champ cristallin de distorsion trigonale peuvent être du même ordre de grandeur. Ceci entraîne un mélange des niveaux représentés sur la Fig. IV A 5, ce qui évidemment influence fortement les propriétés magnétiques, notamment la dynamique des excitations magnétiques. Pour cette raison nous avons entrepris une étude en fonction de la température dans le but de prendre en considération le peuplement des niveaux excités supérieurs et d'en déduire les ordres de grandeur des perturbations précédemment citées.
- ii) -le composé peut présenter une structure métastable dans des échantillons trempés apparaissant dans une grande gamme de non-stoechiométrie. Des mesures magnétiques de type macroscopique (température de NEEL, distorsion, susceptibilité magnétique) mettent en évidence l'influence de cet aspect sur les propriétés magnétiques générales. Dans cette optique nous avons réalisé des mesures d'excitations magnétiques en fonction du rapport de non-stoechiométrie afin d'avoir une vue plus microscopique des influences de la non-stoechiométrie.

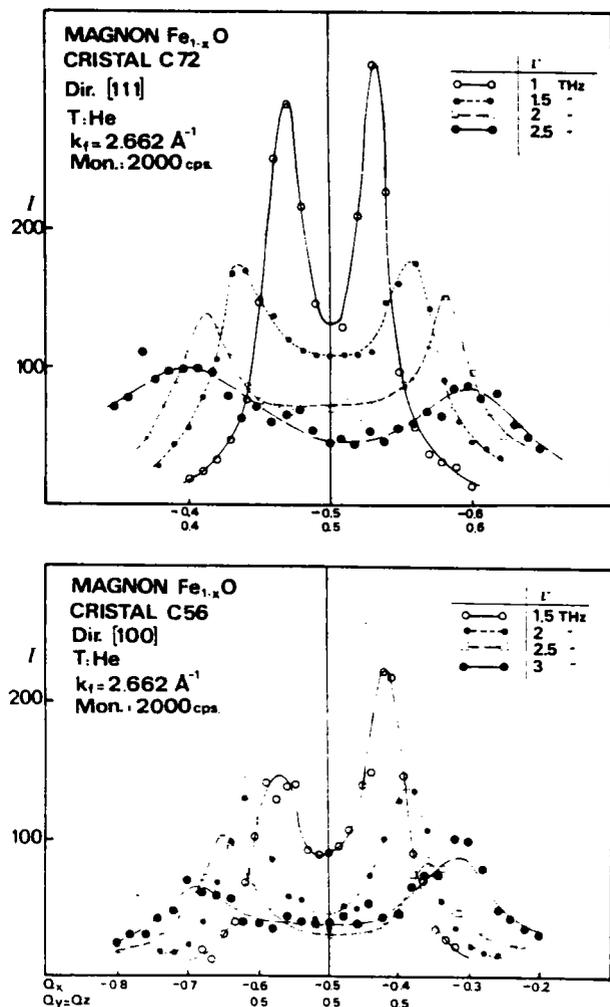


FIG.IVD1.

Section efficace de diffusion magnétique inélastique pour différentes énergies. Les directions [111] et [100] sont représentées. Une très importante diminution du signal est observée lorsque l'énergie (ou le vecteur d'onde) augmente.

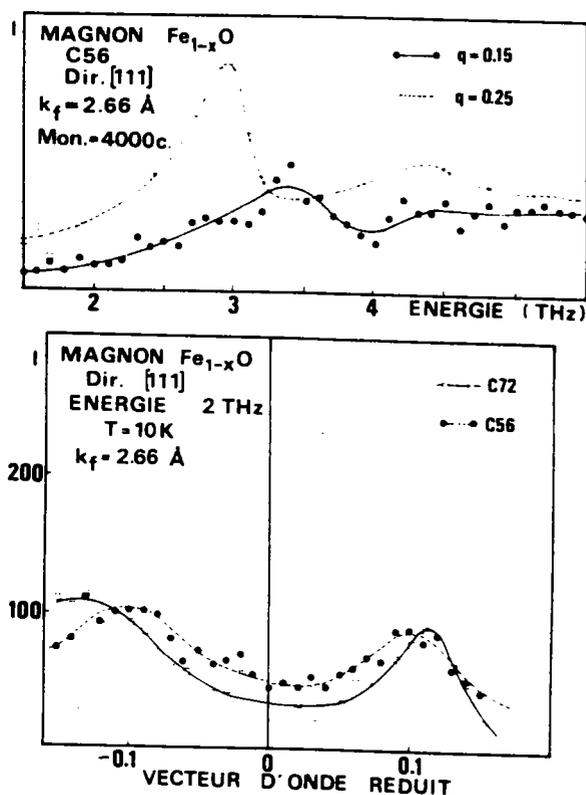


FIG.IVD2.

Mesures caractéristiques à énergie plus élevée et à plus grand vecteur d'onde.

1) RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Section efficace de diffusion inélastique neutronique

Avant de donner les résultats des mesures sur ces deux aspects, il nous semble utile d'illustrer par un certain nombre de pics de diffusion inélastique neutronique les raisons pour lesquelles une détermination des fréquences vers les énergies supérieures à 4 THz est problématique. Les figures IV D 1 (a,b) mettent clairement en évidence la chute du facteur de structure magnétique inélastique dans les directions [111] et [100] respectivement. En effet lorsqu'on passe de 1 THz à 2.5 THz, on remarque que le rapport signal sur bruit passe d'environ 15 à 2. Les figures IV D 2 montrent deux mesures caractéristiques à des vecteurs d'onde situés vers les bords de zone de BRILLOUIN donc, en conséquence, à des énergies plus élevées. D'autre part, comme déjà mentionné dans les paragraphes précédents, à cet aspect de chute de diffusion, s'ajoutent les problèmes posés par le caractère polydomaine de l'échantillon.

b) Etude en fonction de la non-stoechiométrie

Ces mesures ont été réalisées sur les cristaux C70 ($x \simeq 0.07$) C72 ($x \simeq 0.072$), C56 ($x \simeq 0.056$) dont les caractéristiques ont été fournies dans le tableau II A 1.

La figure IV D 3 représente les groupes de neutrons correspondant au magnon en $q = 0$. Il faut noter que le profil de la raie du cristal C70 est différent de celui des deux autres cristaux en raison d'une mesure dans des conditions expérimentales (spectromètre et résolution) différentes.

Un calcul de résolution supposant une surface de dispersion de type parabolôïde avec terme constant en énergie permet de placer $\omega(\vec{q} = 0)$ à $0.5 \text{ THz} \pm 0.1 \text{ THz}$ (exemple typique donné sur la figure IV D 4.) On remarque nettement que l'influence du rapport de non-stoechiométrie est située dans le domaine de l'incertitude de la mesure. Les figures IV D 5 présentant des mesures dans les directions [100] et [111] jusqu'à 3 THz sur des cristaux de différentes stoechiométries permettent de proposer la même affirmation. Dans les régions critiques des énergies supérieures à 3.5 THz l'influence de la non-stoechiométrie se répercute essentiellement par des élargissements et des atténuations de raies, mais non sur des variations en énergie (Fig. IV D 6)

c) Etude des excitations à différentes températures

Les études en fonction de la température font apparaître les éléments essentiels suivants :

- * Il ne semble pas que dans les régions de basses énergies (inférieur à 3 THz) l'onde de spin fondamentale soit fortement affectée (Fig. IV D 7)

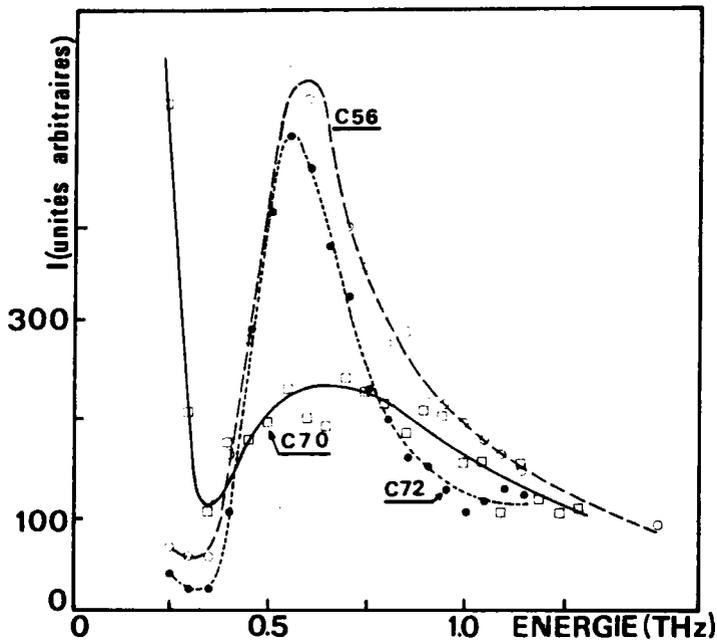


FIG.IVD3.

Influence du rapport de non-stoechiométrie sur le magnon basse fréquence au point Γ . (Les conditions expérimentales de mesure sur C70 sont différentes de celles des autres cristaux.)

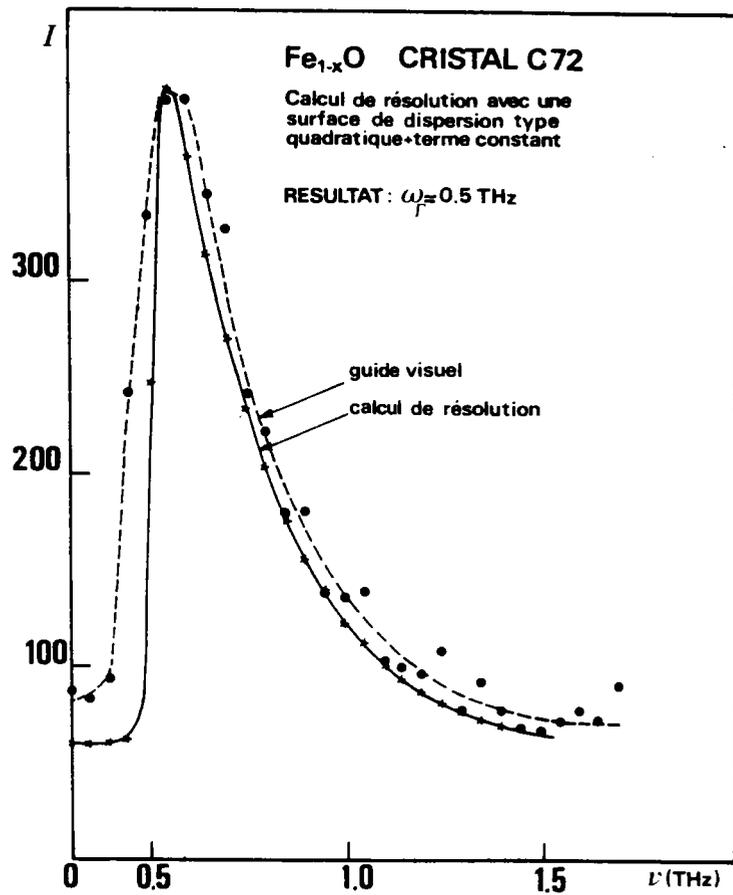


FIG.IVD4. Exemple de calcul de résolution sur le groupe de neutrons de la fig.IVD3 (C72).

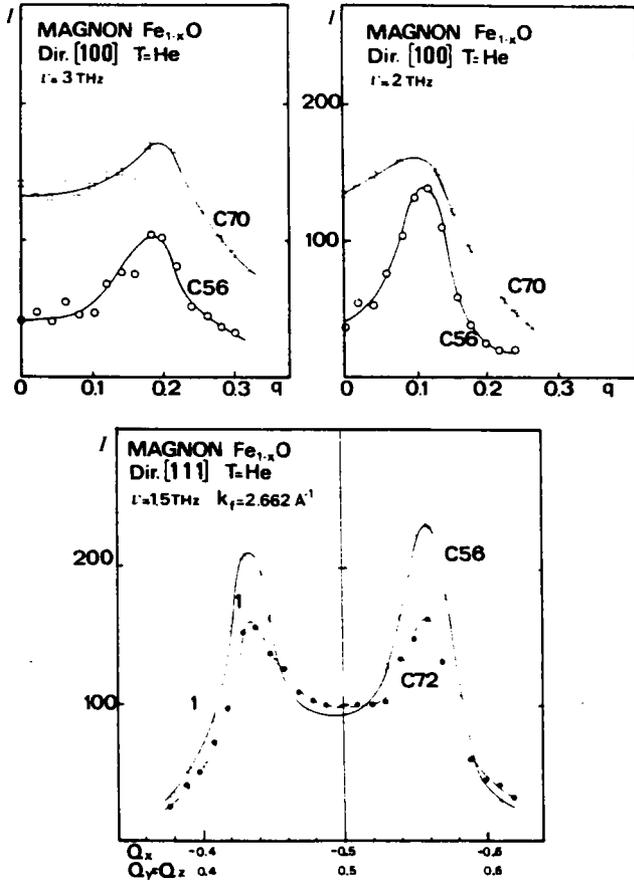
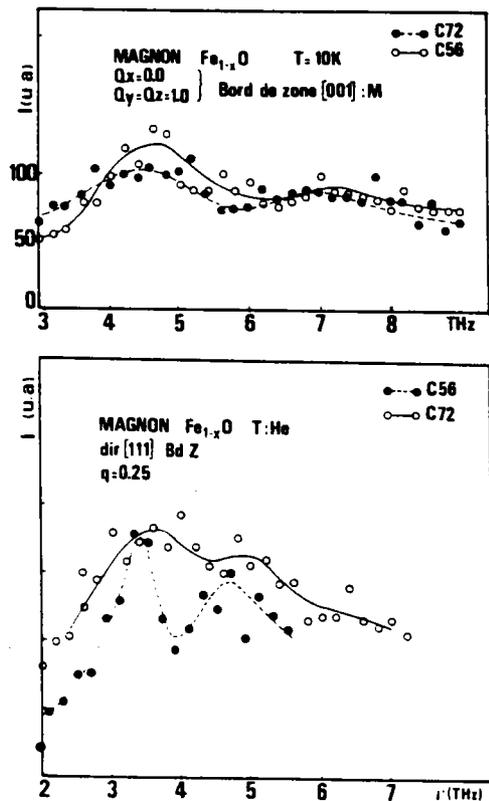


FIG.IVD6

Influence du rapport de non-stoechiométrie sur les excitations magnétiques près des bords de zone de Brillouin.

FIG.IVD5.

Influence du rapport de non-stoechiométrie sur les excitations basse énergie et à petit vecteur d'onde.



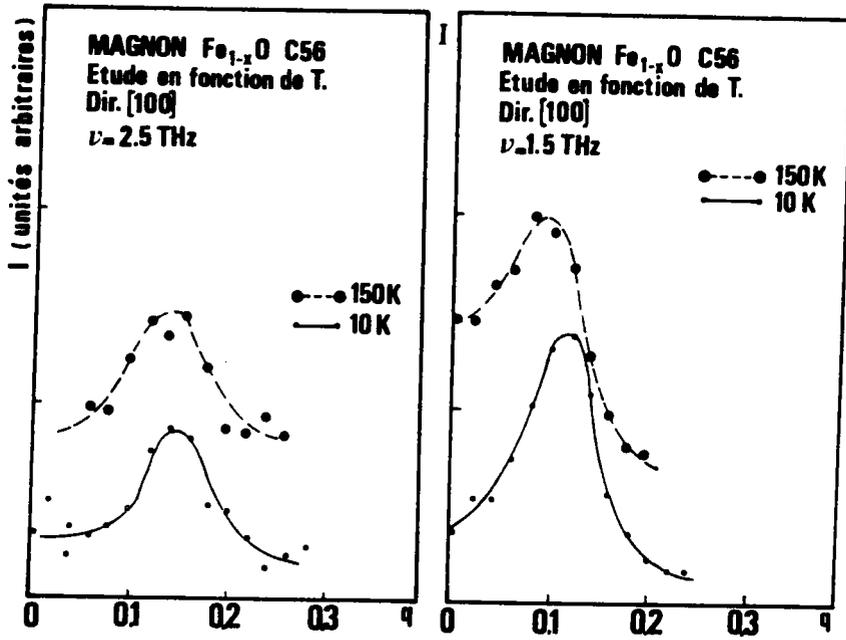


FIG. IVD7

Influence de la température sur l'onde de spin fondamentale.

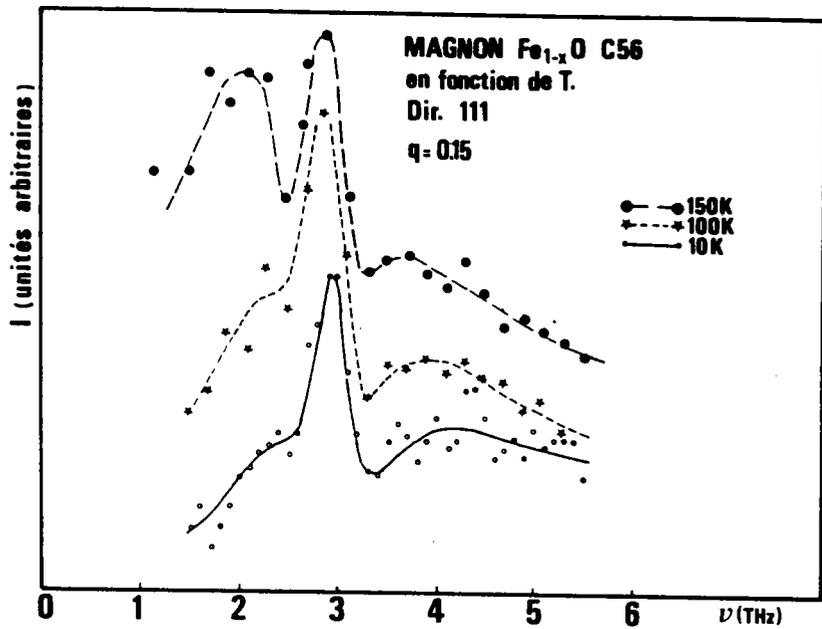
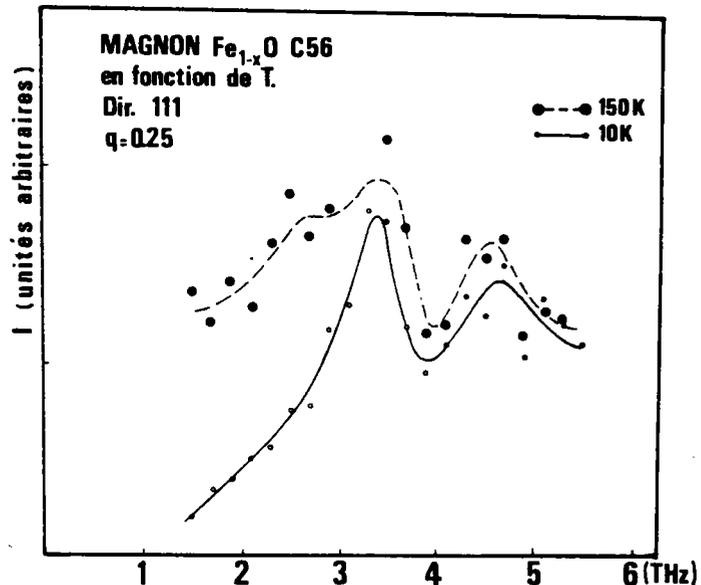


FIG. IVD8.

Excitations magnétiques dans la direction [111] pour $q = 0.15$ et pour $q = 0.25$ en fonction de la température.



- * en supplément à l'onde de spin précédemment mentionnée et observée à basse température, l'élévation en température fait apparaître d'autres branches de dispersion dont les énergies en Γ peuvent être localisées à 1.9 THz et 2.5 THz (Fig. IV D 8)

Les mesures dans la direction [111] pour $q = 0.15$ et 0.25 mettent clairement en évidence l'apparition de ces branches supplémentaires (Fig. IV D 9). Les groupes en bord de zone présentent les mêmes caractéristiques qu'à basse température (Fig. IV D 10). La dispersion du spectre global à 150°K a pu être déterminée dans la direction [111] et [100] pour $q < 0.3$. Elles sont représentées sur la figure IV D 20.

2) INTERPRETATION DES EXCITATIONS MAGNETIQUES PAR LA SUSCEPTIBILITE

DYNAMIQUE GENERALISEE

Les interprétations présentées dans ce qui précède pèchent par le fait :

- qu'elles ne tiennent pas compte sous forme explicite de la structure électronique complexe du composé, donc négligent l'existence de niveaux excités.
- qu'elles ignorent autrement que par une forme phénoménologique les interactions spécifiques du composé telles que le type d'anisotropie magnétique, le couplage spin-orbite et l'influence des mélanges des niveaux.
- qu'elles ne sont valables qu'à température nulle et ne permettent donc pas une étude en fonction de la température.

Ces inconvénients peuvent être évités par la théorie de susceptibilité généralisée appliquée aux systèmes à niveaux multiples développée par BUYERS, HOLDEN et PERREAULT [32] et dont les principes généraux ont été donnés au chapitre I. Cette interprétation nous permet d'introduire sous forme microscopique les différentes perturbations agissant sur le système de spin et d'en étudier les influences respectives. D'autre part, elle fournit sous forme explicite la section efficace de diffusion inélastique de neutrons ce qui représente un point de test très puissant du modèle, c'est à dire des interactions et de leurs valeurs respectives.

a) Expression de l'hamiltonien total du système

Le comportement magnétique du système est décrit par l'hamiltonien global suivant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{CC} + \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{AN} + \mathcal{H}_{EX} + \mathcal{H}_{ME}$$

(IV D 1)

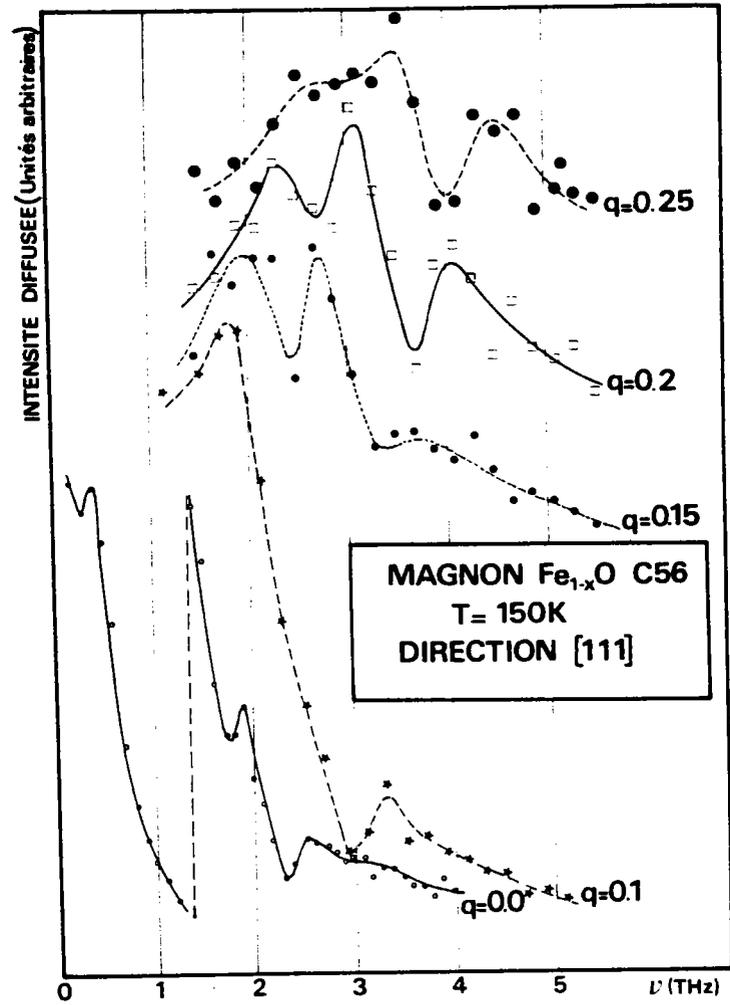


FIG.IVD9.

Etude des excitations magnétiques dans la direction [111] à 150K.

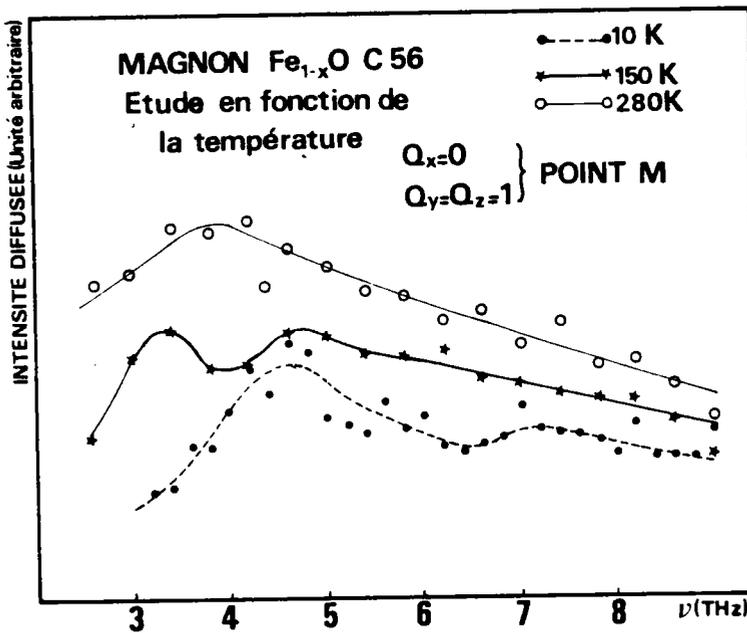


FIG.IVD10. Mesures des magnons en bord de zone M en fonction de la température.

où \mathcal{H}_{CC} est l'hamiltonien du champ cristallin qui est dans notre cas la somme d'un terme de symétrie cubique et d'un terme de symétrie rhomboédrique provenant de la distorsion du réseaudans la phase antiferromagnétique.

\mathcal{H}_{SO} : est le couplage spin-orbite

\mathcal{H}_{AN} : est l'hamiltonien d'anisotropie magnétique

\mathcal{H}_{EX} : est l'hamiltonien d'échange

\mathcal{H}_{ME} : est l'hamiltonien magnétoélastique.

Avant d'analyser sous forme détaillée ces différents termes, il est important de noter que l'hamiltonien \mathcal{H} se sépare en deux contributions, \mathcal{H}_1 , qui est un terme à ion simple et \mathcal{H}_2 qui est un terme à deux ions.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \quad (\text{IV D } 2)$$

Le terme \mathcal{H}_1 comprend :

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_{CC} + \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_{AN} + \mathcal{H}_{ME} + \mathcal{H}_{CM} \quad (\text{IV D } 3)$$

où \mathcal{H}_{CM} est l'hamiltonien du champ moléculaire provenant des interactions d'échange.

Le terme \mathcal{H}_2 est composé de :

$$\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_{EX} - \mathcal{H}_{CM} \quad (\text{IV D } 4)$$

Moyennant un certain nombre d'approximations données plus loin, deux sortes de traitements vont être appliquées à l'hamiltonien total :

- un traitement à ion simple dans l'approximation du champ moléculaire consistant en une diagonalisation complète de \mathcal{H}_1 et qui aboutit à une levée de dégénérescence au niveau fondamental de l'ion magnétique Fe^{2+} .
- un traitement à 2 ions utilisant le formalisme des susceptibilités généralisées appliqué à l'hamiltonien total \mathcal{H} et qui permet de décrire les propriétés dynamiques magnétiques dans la phase antiferromagnétique.

b) Analyse de l'hamiltonien à ion simple

α) Champ cristallin cubique

Le problème ayant été traité dans plusieurs publications fondamentales (ABARAGAM [87], KANAMORI [88]) nous nous bornerons à donner les résultats de base. Comme mentionné au début du chapitre (Section A) le terme spectral 5D_6 de Fe^{2+} se sépare dans un champ cubique de type octaédrique en un niveau triplet fondamental Γ_5 (T_{2g}) et un doublet excité Γ_3 (E_g). La différence d'énergie entre ces deux niveaux est donnée grâce à la théorie du champ cristallin par la relation suivante :

$$\Delta(E) = 10 D_q \quad (\text{IV D } 5)$$

$$\text{où } D_q = \frac{Ze^2}{6a^6} \langle r^4 \rangle \quad (\text{IV D } 6)$$

où Z est la charge de l'ion

a est le paramètre cristallin

$$\langle r^4 \rangle = \int_0^\infty [R(r)]^2 r^4 r^2 dr \quad (\text{IV D } 7)$$

où R(r) est la fonction radiale.

La valeur de $\langle r^4 \rangle$ étant estimée à environ 4 ua, la valeur $\Delta(E)$ est de l'ordre de 10000 cm^{-1} (300 THz). En conséquence dans l'exploitation des propriétés magnétiques les niveaux issus de l'état Γ_3 ne sont pas à prendre en compte.

Le triplet fondamental Γ_5 possédant la même symétrie qu'un ensemble d'états p, on montre [88] que les éléments de matrice de l'opérateur moment angulaire \vec{L} peuvent être représentés par ceux de $-\vec{\ell}$ où $\vec{\ell}$ est un moment angulaire effectif agissant sur des états p ($\ell = 1$).

Ceci entraîne que les autres perturbations peuvent être traitées dans le niveau Γ_5 dans une base donnée par les fonctions

$$| \ell, m_\ell, S, m_s \rangle$$

$$\text{où } \begin{array}{ll} -\ell < m_\ell < \ell & \ell = 1 \\ -S < m_s < S & S = 2 \end{array}$$

La dégénérescence totale de Γ_5 est de $(2\ell + 1)(2S + 1) = 15$.

β) Hamiltonien de couplage spin-orbite :

Le couplage spin-orbite d'expression générale $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ s'exprime dans le triplet Γ_5 sous la forme :

$$\mathcal{H}_{so} = -\lambda' \vec{\ell} \cdot \vec{S} \quad (\text{IV D } 8)$$

où il est supposé que le paramètre λ de l'ion libre est réduit par les effets de covalence

$$\lambda' = k_{cov} \lambda \quad (\text{IV D 9})$$

Le coefficient k_{cov} est d'après H.N. OK et al [107] de l'ordre de 0.7

\mathcal{H}_{so} se met sous la forme :

$$\mathcal{H}_{so} = -\lambda' (\ell_z \cdot S_z + \frac{1}{2} (\ell^+ S^- + \ell^- S^+)) \quad (\text{IV D 10})$$

permettant le calcul des éléments de matrice \mathcal{H}_{so} dans la base $|\ell, m_\ell, S, m_S\rangle$ et entraînant une levée de dégénérescence conforme aux équations IV A 5 et 6 de la section A (Fig. IV A 5)

γ) Champ cristallin dû à la distorsion rhomboédrique et effets magnétoélastiques.

Comme nous l'avons mentionné en section A la transition de phase para-antiferromagnétique est accompagnée d'une distorsion de symétrie rhomboédrique avec élongation le long de la direction [111]. Par la méthode des opérateurs de STEVENS [108] ce champ s'exprime sous la forme d'opérateurs de moment orbital :

$$\mathcal{H}_{CCR} = c (\ell_z^2 - \frac{1}{3} \ell^2) \quad (\text{IV D 11})$$

dans lequel on néglige les termes d'ordre supérieur. Le coefficient c est relié à l'amplitude de la distorsion ce qui le rend donc dépendant de la température. A basse température la valeur de ce paramètre peut être déterminée par ajustement des énergies de l'onde de spin sur les valeurs expérimentales.

La distorsion du réseau étant de caractère magnétostrictif (section A), il est possible de remplacer ce terme \mathcal{H}_{CCR} par un hamiltonien du type magnétoélastique \mathcal{H}_{ME} permettant une étude auto-cohérente en fonction de la température.

Conformément à MORIN [109] l'hamiltonien \mathcal{H}_{ME} peut s'exprimer dans le système d'axes cubiques sous la forme suivante :

$$\mathcal{H}_{ME} = -B_1 (\epsilon_3 O_2^0 + \sqrt{3} \epsilon_2 O_2^2 - B_2 (\epsilon_{xy} P_{xy} + \epsilon_{yz} P_{yz} + \epsilon_{zx} P_{zx}))$$

où les ϵ_{ij} sont les composantes tensorielles de la déformation et où :

$$\begin{aligned} \epsilon_3 &= (1/\sqrt{6})(2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \\ \epsilon_2 &= (1/\sqrt{2})(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \end{aligned} \quad (\text{IV D 12})$$

Les coefficients B_1 et B_2 sont des paramètres ajustables reliés à l'intensité de la déformation.

Les opérateurs O_2^0, O_2^2, P_{xy} et P_{zx} sont des opérateurs de STEVENS (STEVENS [108], HUTCHINGS [110] de type O_ℓ^m s'exprimant en fonction des opérateurs moments orbitaux l_z, l_+ et l_- . Les correspondances entre les différentes équivalences sont données au tableau IV D I.

TABLEAU IV D I

Expression des opérateurs équivalents $\tilde{O}_2^{\pm m}$ (Référence BUCKMASSER [110]) et $O_\ell^m = \frac{1}{2}(\tilde{O}_\ell^m + \tilde{O}_\ell^{-m})$ (notation de STEVENS [108]-HUTCHINGS [111]). Le polynôme correspondant à O_ℓ^m en coordonnées cartésiennes.

1	m	$\tilde{O}_1^{\pm m}$	O_1^m	f(x, y, z)
2	0	$3L_z^2 - L(L+1)$	id.	$3z^2 - r^2$
	1	$\frac{1}{2} (L_z L_\pm + L_\pm L_z)$	$\frac{1}{2} (L_z L_x + L_x L_z) \equiv P_{zx}$ $P_{zx} = \frac{1}{2} (\tilde{O}_2^1 + \tilde{O}_2^{-1})$	zx
	2	L_\pm^2 <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 5px auto;"> $\tilde{O}_2^1 = O_2^1 + iP_{yz}$ $\tilde{O}_2^{-1} = O_2^1 - iP_{yz}$ $\tilde{O}_2^2 = O_2^2 + 2iP_{xy}$ $\tilde{O}_2^{-2} = O_2^2 - 2iP_{xy}$ </div>	$\frac{1}{2} (L_y L_z + L_z L_y) \equiv P_{yz}$ $P_{yz} = \frac{1}{2i} (\tilde{O}_2^1 - \tilde{O}_2^{-1})$ $\frac{1}{2} (L_+^2 + L_-^2) = L_x^2 - L_y^2$ $= \frac{1}{2} (\tilde{O}_2^2 + \tilde{O}_2^{-2})$ $\frac{1}{2} (L_x L_y + L_y L_x) \equiv P_{xy}$ $= \frac{1}{2i} (\tilde{O}_2^2 - \tilde{O}_2^{-2})$	yz $x^2 - y^2$ xy

L'hamiltonien magnétoélastique donné en équation (IV D 11) est limité ici aux termes à un ion agissant uniquement sur les opérateurs de champ cristallin du 2ème ordre (O_2^2 , O_2^0 et P_{ij}) et linéaires en déformation ce qui correspond à l'approximation harmonique.

Le traitement de cet hamiltonien \mathcal{H}_{ME} intervient aux deux niveaux que nous allons expliciter dans ce qui suit :

* Les valeurs d'équilibre des déformations ϵ_3 , ϵ_2 et ϵ_{ij} minimisant l'énergie libre F par rapport à chacune d'elle :

$$\frac{\partial F}{\partial \epsilon_\alpha} = \frac{\partial}{\partial \epsilon_\alpha} (\langle \mathcal{H}_{ME} \rangle) = 0 \quad (\text{IV D 13})$$

conduisent aux relations suivantes

$$\epsilon_3 = \frac{B_1}{(C_{11} - C_{12})} \langle O_2^0 \rangle \quad (\text{IV D 14})$$

$$\epsilon_2 = \frac{B_1 \sqrt{3}}{(C_{11} - C_{12})} \langle O_2^2 \rangle \quad (\text{IV D 15})$$

$$\epsilon_{ij} = \frac{B_2}{C_{44}} \langle P_{ij} \rangle \quad ij = xy, yz, zx \quad (\text{IV D 16})$$

Pour des raisons de symétries les valeurs moyennes $\langle O_2^0 \rangle$ et $\langle O_2^2 \rangle$ sont nulles ce qui réduit l'hamiltonien à l'expression suivante :

$$\mathcal{H}_{ME} = \frac{-B_2^2}{4C_{44}} (\langle P_{xy} \rangle P_{xy} + \langle P_{yz} \rangle P_{yz} + \langle P_{zx} \rangle P_{zx}) \quad (\text{IV D 17})$$

où pour les mêmes raisons les moyennes thermiques $\langle P_{ij} \rangle$ sont égales. ($\langle P_{xy} \rangle = \langle P_{yz} \rangle = \langle P_{zx} \rangle$)

En établissant la correspondance entre le système d'axes cubiques (xyz) et le système d'axes magnétiques (X,Y,Z) tel que

$$OZ \longrightarrow 111$$

$$OX \longrightarrow 1\bar{1}0$$

$$OY \longrightarrow 11\bar{2}$$

on montre facilement la relation d'équivalence avec l'hamiltonien

$$\mathcal{H}_{CCR} = c \left(\rho_z^2 - \frac{1}{3} \rho^2 \right)$$

avec
$$c = \frac{-B_2^2}{4C_{44}} \langle P_{xy} \rangle \cdot \frac{3}{2} \quad (\text{IV D 18})$$

* Bien qu'étant de caractère à ion simple, cette interaction tient compte de la distorsion dans l'interaction d'HEISENBERG à la fois au niveau du champ moléculaire et au niveau des propriétés dynamiques en introduisant une anisotropie dans les interactions d'échange entre ions premiers voisins à spins parallèles J_1^{\parallel} et à spins antiparallèles $J_1^{\#}$ prise proportionnelle à la moyenne thermique $\langle P_{xy} \rangle$.

δ) Hamiltonien d'anisotropie magnétique :

L'hamiltonien d'anisotropie magnétique de caractère dipolaire peut s'exprimer dans le cas de Fe_{1-x}O sous la forme simple

$$\mathcal{H}_{AN} = \sum_i D S_z^2(i) \quad (\text{IV D 19})$$

Il faut noter que ce terme agit sur les mêmes éléments de matrice de l'hamiltonien magnétoélastique et que son influence n'en est donc guère discernable. D'autre part, conformément aux calculs de KANAMORI [88] son importance est faible dans le cas de la wustite étant donné la direction $\langle 111 \rangle$ d'orientation de spin. Nous ne le ferons donc pas intervenir explicitement dans nos calculs.

ε) Hamiltonien de champ moléculaire

Dans le cas d'un cristal antiferromagnétique à deux sous-réseaux l'hamiltonien d'échange s'écrit :

$$\mathcal{H}_{EX} = \sum_{j,k} \sum_{j',k'} J(j,k;j',k') \vec{S}(j) \cdot \vec{S}(j') \quad (\text{IV D 20})$$

où j est l'indice de la cellule

k' est l'indice d'ion par cellule ($k' = 1, 2$)

L'hamiltonien de champ moléculaire devient dans ce cas :

$$\mathcal{H}_{CM} = \sum_{j,k} (-1)^k H_m \cdot S_z(j) \quad (\text{IV D 21})$$

où H_m est le champ moléculaire calculé par la relation

$$H_m = 2 \sum_r Z_r J_r \langle S_z \rangle \quad (\text{IV D 22})$$

où λ est le nombre de type de voisins

Z_λ le nombre de voisins par type avec interaction J_λ

$\langle S_z \rangle$ est l'aimantation moyenne donnée par :

$$\langle S_z \rangle = \sum_n S_{zn} \frac{e^{-\frac{\omega_n}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{\omega_n}{k_B T}}} \quad (\text{IV D 23})$$

avec $S_{zn} = \langle n | S_z | n \rangle$ (IV D 24)

Si on considère les interactions d'échange s'étendant jusqu'aux seconds voisins métalliques l'hamiltonien \mathcal{H}_{EX} devient :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{EX} = & \sum_{i i'} J_1'' \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i'} + \sum_{j j'} J_1' \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j'} \\ & + \sum_{i j_1} J_1'' \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{j_1} + \sum_{i j_2} J_2 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{j_2} \end{aligned} \quad (\text{IV D 25})$$

comme nous l'avons déjà explicité.

Le champ moléculaire H_m est dans ce cas

$$H_m = 2[6(J_1'' - J_1') - 6J_2] \langle S_z \rangle \quad (\text{IV D 26})$$

la quantité $J_1'' - J_1'$ étant prise proportionnelle à la moyenne thermique $\langle P_{xy} \rangle$.

c) Calcul des états propres du triplet Γ_5 dans l'hamiltonien à ion propre

La contribution d'ion propre \mathcal{H}_1 dans Γ_5 , exprimée sous forme d'opérateurs $l_z, S_z \dots$, est diagonalisée dans un champ moléculaire H_m et avec un coefficient magnétoélastique B_2 donnés. Cette opération donne alors un ensemble de fonctions propres $|n\rangle$ sous forme de combinaisons linéaires des états $|l, m_l, S, m_s\rangle$ et de valeurs propres ω_n telles que :

$$\mathcal{H}_1 |n\rangle = \omega_n |n\rangle \quad (\text{IV D 27})$$

Le spin moyen $\langle S_z \rangle$ intervenant dans \mathcal{H}_{CM} et la valeur moyenne de l'opérateur de champ cristallin $\langle P_{xy} \rangle$ apparaissant dans \mathcal{H}_{ME} sont calculés et réintroduits dans leurs hamiltoniens respectifs. Les fonctions et valeurs propres sont définies de façon auto-cohérente par diagonalisations successives jusqu'à convergence des valeurs moyennes $\langle S_z \rangle$ et $\langle P_{xy} \rangle$

ETATS EN THZ ET FONCTIONS D ONDE

1	.00000	.1000+01	.000	.000	.108	.000	.000	.000	-.360	.000	.000	.000	.927	.000	.000	.000
2	4.63242	.0000	.000	-.401	.000	.000	.000	.916	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
3	5.11620	.0000	.000	.000	.000	.204	.000	.000	.000	-.499	.000	.000	.000	.842	.000	.000
4	8.41386	.0000	.000	.000	-.564	.000	.000	.742	.000	.000	.000	.000	.355	.000	.000	.000
5	10.55846	.0000	.000	.000	.000	.000	.321	.000	.000	.000	-.586	.000	.000	.000	.744	.000
6	10.91982	.0000	1.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
7	12.14039	.0000	.000	.000	.000	-.698	.000	.000	.000	.529	.000	.000	.000	.482	.000	.000
8	13.06485	.0000	.000	.910	.000	.000	.000	.401	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
9	15.71756	.0000	.000	.000	.000	.000	-.805	.000	.000	.000	.245	.000	.000	.000	.541	.000
10	16.71848	.0000	.000	.000	.815	.000	.000	.564	.000	.000	.000	.000	.125	.000	.000	.000
11	17.35003	.0000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	-.629	.000	.000	.000	.778
12	19.44862	.0000	.000	.000	.000	.486	.000	.000	.000	.686	.000	.000	.000	.240	.000	.000
13	22.00208	.0000	.000	.000	.000	.000	.499	.000	.000	.000	.772	.000	.000	.000	.393	.000
14	24.29299	.0000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.778	.000	.000	.000	.629
15	26.35032	.0000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000	1.000

VALEUR MOYENNE DE SZ= 1.84675
 VALEUR MOYENNE DE LZ= -.84675

TAB.IV D II. Etats propres , facteur de population et fonctions propres de la contribution à ion propre dans le niveau $\sqrt{5}$ de l'ion Fe^{2+} . Le calcul présenté est fait à 4.2 K et tient compte d'un couplage spin-orbite ($\lambda' = 2.4$ THz) et d'un champ moléculaire d'échange ($H_m = - 2.08$ THz) . La fonction propre est exprimée dans la base $|1, m_1, S, m_S\rangle$.

Le tableau IV D II donne un exemple de calcul des énergies et des fonctions propres de \sqrt{s} à basse température dans un champ moléculaire de -2.08 THz et avec un coefficient de couplage spin-orbite de 2.4 THz.

α) Influence du champ moléculaire sur les niveaux :

La figure IV D 11 représente les levées de dégénérescence du triplet \sqrt{s} en fonction du champ moléculaire avec le même couplage spin-orbite que précédemment (2.4 THz). Le calcul est fait à basse température (4 K). L'accroissement du champ moléculaire entraîne un mélange important des niveaux issus des multiplets du couplage spin-orbite. La valeur de Hm (indiquée par une flèche) est la valeur permettant d'avoir une transition de phase antiferro-paramagnétique en accord avec la température de NEEL de la wustite (200 K) (Hm = - 2.088 THz).

β) Etude de splitting en fonction de la température

La figure IV D 12 représente l'influence de T sur la levée de dégénérescence des niveaux pour la valeur Hm = -2.088 THz fournissant une température de NEEL correcte (200 K).

δ) Influence de la distorsion rhomboédrique sur la levée de dégénérescence.

La distorsion rhomboédrique est prise en compte sous la forme indiquée dans le paragraphe b, c'est à dire sous la forme d'une contribution magnétoélastique nécessitant une auto-cohérence sur la moyenne thermique $\langle P_{xy} \rangle$

Le calcul complet incluant l'hamiltonien magnétoélastique ainsi que l'influence de la distorsion sur les intégrales d'échange J_1'' et J_1''' aboutit aux résultats donnés sur la figure IV D 13. Nous y représentons

les niveaux d'énergie de Fe^{2+} , en fonction de la température pour un champ moléculaire de -3.36 THz un couplage de spin orbite de 2.6 THz et un coefficient magnétoélastique $B_2^2/4C_{44}$ de -0.82 THz. Comme nous le verrons plus tard, ces valeurs sont celles obtenues à partir des courbes de dispersion d'ondes de spin et qui sont sensiblement différentes des valeurs précédemment citées. Ce jeu de paramètres place la température de NEEL à des valeurs supérieures ($\sim 250^\circ K$) ce qui est normal étant donné que la normalisation des intégrales d'échange en fonction de la température n'est pas considérée dans notre calcul au stade actuel.

Pour ce même jeu de paramètres nous avons calculé la valeur moyenne $\langle S_z \rangle$ en fonction de la température sans et avec influence de la distorsion sur les intégrales d'échange premiers-voisins J_1'' et J_1''' . (Fig. IV D 14)

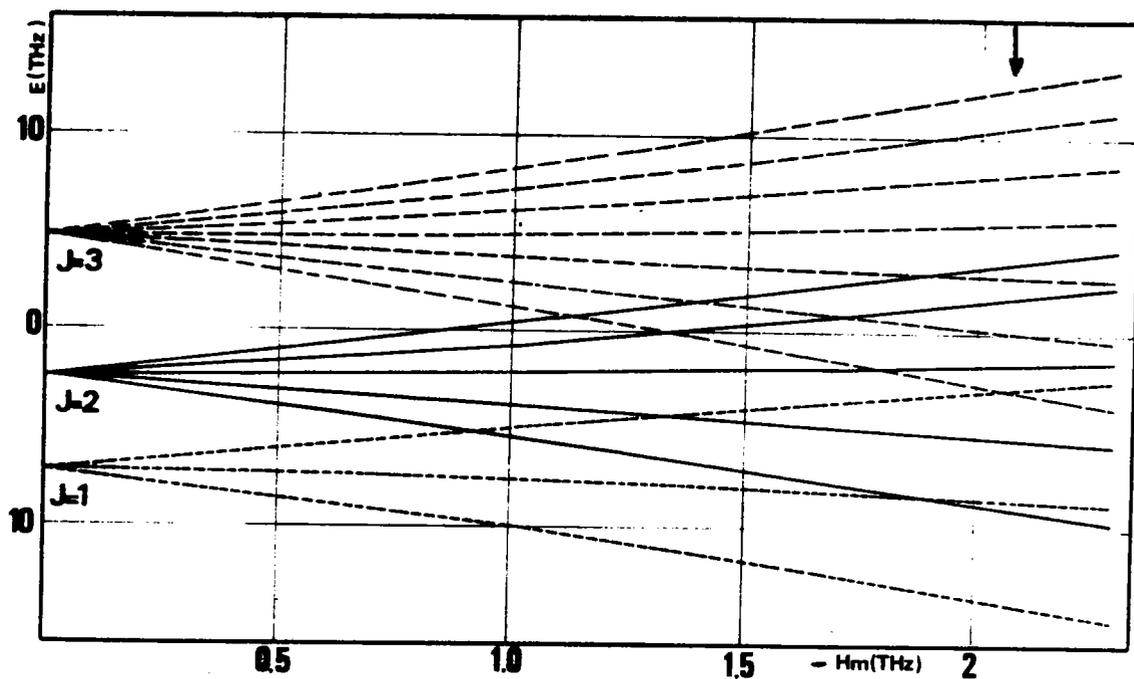


FIG.IVD11. Diagramme de levées de dégénérescence des multiplets de Γ_5 de Fe^{2+} sous l'influence du couplage spin-orbite ($\lambda' = 2.4$ THz) et en fonction du champ moléculaire. (H_m)

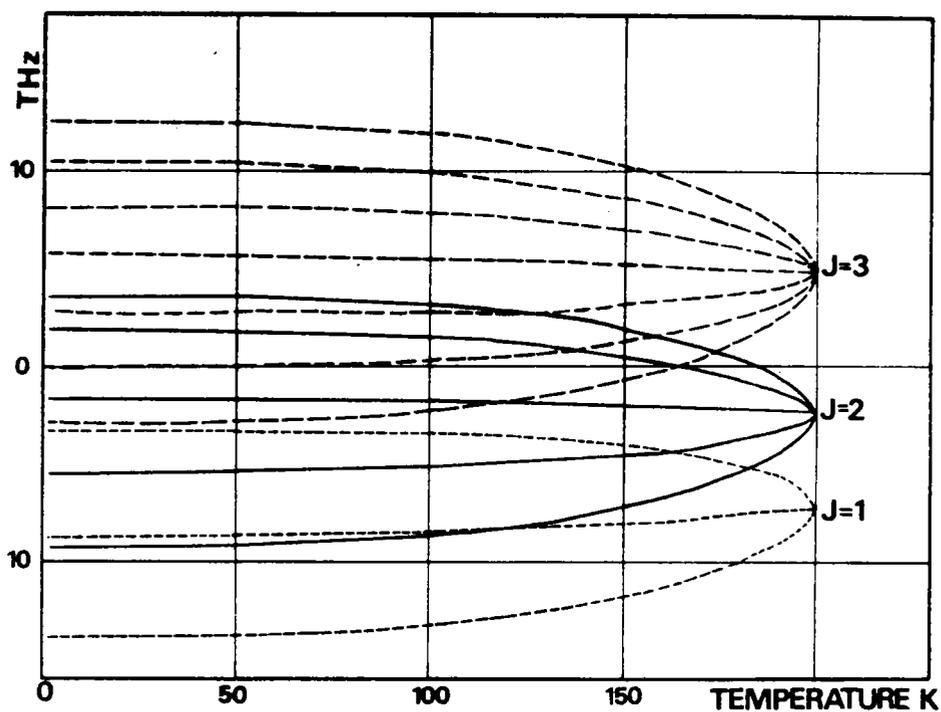


FIG.IVD12. Influence de la température sur les levées de dégénérescence du niveau Γ_5 de Fe^{2+} pour un champ moléculaire de -2.08 THz plaçant la température de Néel à 200K.

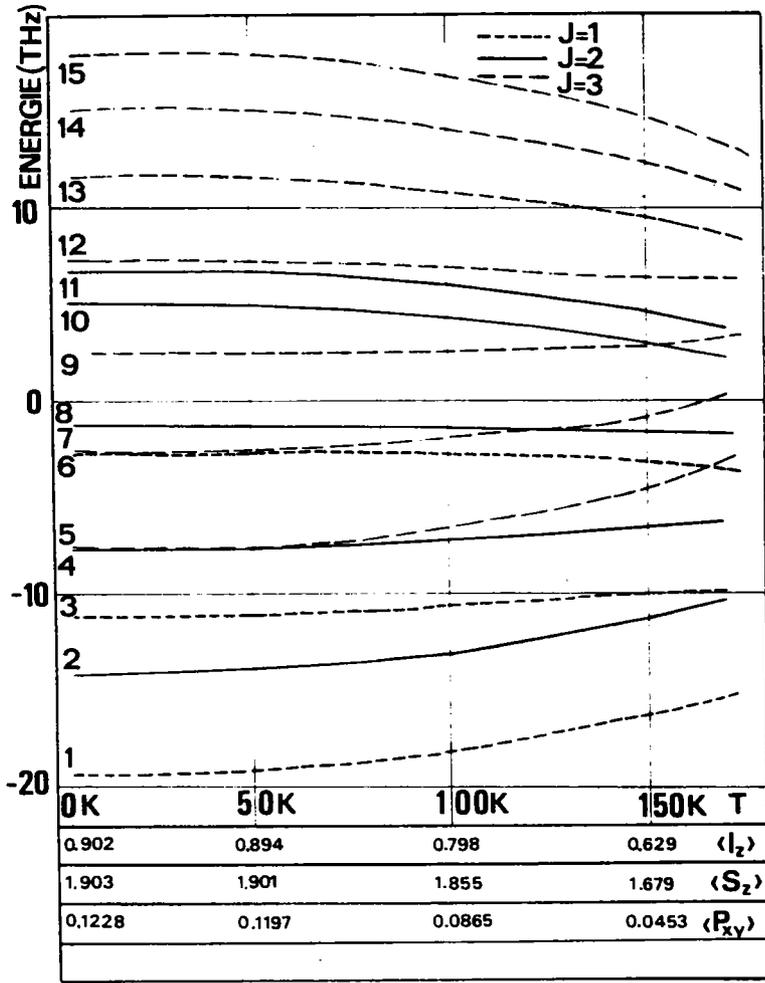


FIG.IVD13

Influence de la température sur la levée de dégénérescence des multiplets de \sqrt{s} de Fe^{2+} sous l'action du couplage spin-orbite de la distorsion magnétoélastique et du champ moléculaire d'échange. Les valeurs numériques des paramètres de calcul proviennent de l'ajustement de l'onde de spin. Les valeurs moyennes des opérateurs $\langle S_z \rangle$, $\langle l_z \rangle$ et $\langle P_{xy} \rangle$ sont données.

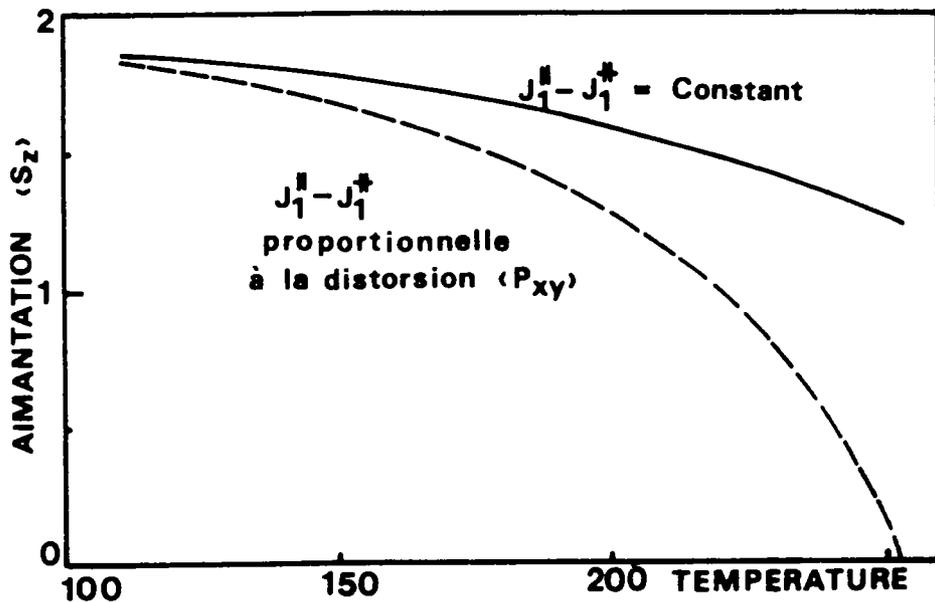


FIG.IVD14. Influence de la distorsion magnétoélastique sur l'aimantation en fonction de la température. (même jeu de paramètres que dans la FIG.IVD13)

d) Propriétés dynamiques dans la phase antiferromagnétique -
Formalisme des susceptibilités généralisées.

α) Hamiltonien du système

L'hamiltonien du système \mathcal{H} est la somme d'un hamiltonien \mathcal{H}_1 à ion propre et d'un hamiltonien \mathcal{H}_2 tel que :

$$\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_{EX} - \mathcal{H}_{CM} \quad (\text{IV D 28})$$

qui peut se mettre sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_2 = & \sum_{j^k} \sum_{j'^k} J(j^k j'^k) S_z(j^k) [S_z(j'^k) - 2 \langle S_z(j'^k) \rangle] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j^k} \sum_{j'^k} J(j^k j'^k) [S_+(j^k) S_-(j'^k) + S_-(j^k) S_+(j'^k)] \end{aligned} \quad (\text{IV D 29})$$

En vue de simplifier la manipulation des opérateurs intervenant dans notre calcul S_α et $Q_\alpha = -L_\alpha + 2S_\alpha$ (avec $\alpha = z, +$ et $-$), nous les exprimerons à l'aide d'opérateurs de base standard appelés $L_{mn}(i)$ générant sur le site i une transition de l'état propre $|m\rangle$ vers l'état propre $|n\rangle$ (HALEY 1972, [112]) tel que :

$$L_{mn}(i) = |m\rangle \langle n| = C_m^+ C_n \quad (\text{IV D 30})$$

Les opérateurs de spin S et de moment L s'écrivent alors :

$$S_\alpha = \sum_{mn} S_{\alpha mn} L_{mn} = \sum_{mn} S_{\alpha mn} C_m^+ C_n \quad (\text{IV D 31})$$

$$Q_\alpha = \sum_{mn} Q_{\alpha mn} L_{mn} = \sum_{mn} Q_{\alpha mn} C_m^+ C_n \quad (\text{IV D 32})$$

où

$$S_{\alpha mn} = \langle m | S_\alpha | n \rangle \quad (\text{IV D 33})$$

$$Q_{\alpha mn} = \langle m | Q_\alpha | n \rangle \quad (\text{IV D 34})$$

avec

$$d = z, + \text{ et } -$$

Dans une première étape il est donc nécessaire de calculer ces éléments de matrice $S_{\alpha mn}$ et $Q_{\alpha mn}$ à partir des fonctions propres des états

$|m\rangle$ de l'ion Fe^{2+} . En guise d'exemple nous reportons dans le tableau IV D III les éléments de matrice $S_{\alpha mn}$ obtenus dans le cas simple de d'un hamiltonien \mathcal{H}_1 comportant le couplage spin-orbite ($\lambda' = 2.4$ THz) et un champ moléculaire de -2.088 THz. On remarque que les éléments des composantes transverses S_+ et S_- sont entièrement non-diagonaux ce qui est une conséquence des propriétés de symétrie du cristal. D'autre part, pour les mêmes raisons si $S_{+mn} \neq 0$, on a $S_{-mn} = 0$ et $S_{zmn} = 0$. Ces propriétés font intervenir des simplifications dans les équations du mouvement du système magnétique et en conséquence en facilitent la résolution.

Des propriétés de même type apparaissent dans les éléments $Q_{\alpha mn}$ introduit pour le calcul de la section efficace de diffusion neutronique.

Compte tenu de ce qui précède, l'hamiltonien du système se met sous la forme d'une somme de trois termes :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_i \sum_n \omega_n L_{mn}(i) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} [S_+(i) S_-(j) + S_-(i) S_+(j)] \\ &+ \sum_{ij} J_{ij} S_z(i) [S_z(j) - 2 \langle S_z(j) \rangle] \end{aligned} \quad (\text{IV D 35})$$

qui sont respectivement :

- le terme diagonal somme des contributions à ion propre.
- le terme transverse comportant les opérateurs S_+ et S_-
- le terme longitudinal avec les opérateurs S_z

En adoptant la notation utilisée dans les paragraphes précédents \mathcal{H} devient :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_i \sum_n \omega_n L_{mn}(i) + \sum_j \sum_n \omega_n L_{mn}(j) \\ &+ \frac{1}{2} \left\{ \sum_{ii'} J_1^{\parallel} [S_+(i) S_-(i') + S_-(i) S_+(i')] + \sum_{ij_1} J_1^{\#} [S_+(i) S_+(j_1) \right. \\ &+ S_-(i) S_-(j_1)] + \sum_{ij_2} J_2 [S_+(i) S_+(j_2) + S_-(i) S_-(j_2)] \\ &+ \sum_{ii'} J_1^{\parallel} [S_z(i) S_z(i')] - \sum_{ij_1} J_1^{\#} S_z(i) S_z(j_1) - \sum_{ij_2} J_2 S_z(i) S_z(j_2) \\ &\left. - \sum_i H_m S_z(i) + \sum_j H_m S_z(j) \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV D 36})$$

β) Equation du mouvement et susceptibilité généralisée

Le spectre d'excitations magnétiques peut-être obtenu à partir des susceptibilités généralisées magnétiques $G^{\alpha\beta}(ij, t)$ définies comme :

$$G^{\alpha\beta}(i, j, t) = G(S_{\alpha}(i), S_{\beta}(j), t) = -i\theta(t) \langle [S_{\alpha}(i, t), S_{\beta}(j, 0)] \rangle \quad (\text{IV D } 37)$$

dont la transformée de Fourier s'écrit

$$G(i, j, \omega) = \int G(i, j, t) e^{i\omega t} dt \quad (\text{IV D } 38)$$

L'équation de mouvement à laquelle satisfont ces fonctions est :

$$\omega G(A, B, \omega) = \langle [A, B] \rangle + G([A, \mathcal{H}], B, \omega) \quad (\text{IV D } 39)$$

où A et B les opérateurs S_+ et S_- pour les excitations transverses et S_z pour les excitations longitudinales.

Dans le cas du calcul de la section efficace de diffusion neutronique A et B peuvent aussi être des opérateurs $Q_{\alpha} = -I_{\alpha} + 2S_{\alpha}$, étant donné que dans le cas on définit de fonctions de GREEN $G^{\alpha\beta}(ij, \omega)$ de type Q - Q et de type mixte Q - S et S - Q.

En fait, on appliquera cette équation du mouvement à une susceptibilité interniveau définie à partir de la susceptibilité générale par l'équation suivante :

$$G^{\alpha\beta}(ij, \omega) = \sum_{mn} S_{\alpha mn} \hat{G}^{\beta}(mn, ij, \omega)$$

où :

$$\hat{G}^{\beta}(mn, ij, \omega) = G(L_{mn}(i), S_{\beta}(j), \omega)$$

γ) Calcul du commutateur $[A, \mathcal{H}]$

La définition d'une susceptibilité interniveau \hat{G}^{β} nous permet un calcul simplifié du commutateur $[A, \mathcal{H}]$ apparaissant dans l'équation du mouvement en prenant pour A l'opérateur $L_{mn}(i) = C_m^+ C_n$ et $B = S_{\beta}(j)$. Le découplage des équations de mouvement se fera alors sur \hat{G} en utilisant l'approximation des phases aléatoires (RPA) [112]

$$L_{mn}(i) L_{pq}(j) = f_m^{(i)} \delta_{mn} L_{pq}(j) + f_p^{(j)} \delta_{pq} L_{mn}(i) \quad (\text{IV D } 40)$$

- Terme diagonal (ion propre)

Le terme est de la forme $\sum_k \sum_n [C_m^+(i) C_n^+(j), C_n^+(k) C_n(k)] \omega_n$

et devient :

$$[A, \mathcal{H}] = \delta_{ij} (\omega_n - \omega_m) C_m^+(i) C_n(i) \quad (\text{IV D } 41)$$

— Termes transverses du commutateur $[A, \mathcal{H}]$ ($[A, \mathcal{H}]_{TR}$)

Faisons le calcul détaillé d'un élément de type

$$\sum_{k\ell} J_{k\ell} [C_m^+(i) C_n(i), S_+(k) S_\ell] \quad (\text{IV D 42})$$

En utilisant les expressions standard des opérateurs $S_\alpha(i)$ et les propriétés des opérateurs C_n (équations I B 36-38) cette expression se met sous la forme :

$$\begin{aligned} \sum_{\ell} J_{i\ell} \sum_{\delta} C_m^+(i) C_{\delta}(i) S_{+\delta}^{(i)} - C_{\delta}^+(i) C_n(i) S_{+\delta}^{(i)} \\ \times \sum_{pq} S_{-pq}^{(\ell)} C_q^+(\ell) C_p(\ell) \end{aligned} \quad (\text{IV D 43})$$

La composante transverse totale de \mathcal{H}_2 de type $\sum_{i\ell} J_{i\ell} [S_+(i) S_\ell + S_-(i) S_\ell]$ fournit alors :

$$\begin{aligned} \sum_{\ell} J_{i\ell} \sum_{\delta} [C_m^+(i) C_{\delta}(i) S_{+\delta}^{(i)} - C_{\delta}^+(i) C_n(i) S_{+\delta}^{(i)}] \sum_{pq} S_{-pq}^{(\ell)} C_q^+(\ell) C_p(\ell) \\ + \sum_{\ell} J_{i\ell} \sum_{\delta} [S_{-\delta}^{(i)} C_m^+(i) C_{\delta}(i) - S_{-\delta}^{(i)} C_{\delta}^+(i) C_n(i)] \sum_{pq} S_{+pq}^{(\ell)} C_q^+(\ell) C_p(\ell) \end{aligned} \quad (\text{IV D 44})$$

Après découplage par l'approximation des phases aléatoires cette composante transverse totale devient :

$$\begin{aligned} \sum_{\ell} J_{i\ell} [S_{+mn}^{(i)} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{-qp}^{(\ell)} C_q^+(\ell) C_p(\ell) \\ + S_{-nm}^{(i)} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{+qp}^{(\ell)} C_q^+(\ell) C_p(\ell)] \end{aligned} \quad (\text{IV D 45})$$

où les indices sur les facteurs de population f_m et sur les éléments S_α ont été omis les états des ions étant les mêmes pour tous les ions dans le cristal parfait.

Lorsqu'on applique ces résultats aux termes de l'hamiltonien que nous considérons pour Fe_{1-x} on obtient les trois termes transverses suivants :

$$\begin{aligned} [A, \mathcal{H}(J_1^*)]_{TR} = \sum_{i'} J_1^{i'} [S_{+mn}^{(i')} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{-pq} C_q^+(i') C_p(i') \\ + S_{-nm}^{(i')} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{+pq} C_q^+(i') C_p(i')] \end{aligned} \quad (\text{IV D 46})$$

$$\begin{aligned} [A, \mathcal{H}(J_1^{\#})]_{TR} = \sum_{j_1} J_1^{\#} [S_{+mn}^{(j_1)} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{+pq} C_q^+(j_1) C_p(j_1) \\ + S_{+nm}^{(j_1)} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{-qp} C_q^+(j_1) C_p(j_1)] \end{aligned} \quad (\text{IV D 47})$$

$$\begin{aligned}
[A, \mathcal{H}(J_2)]_{TR} = & \sum_{j_2} J_2 [S_{+nm} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{+qp} C_q^+(j_2) C_p(j_2) \\
& + S_{-nm} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{-qp} C_q^+(j_2) C_p(j_2)] \quad (IV D 48)
\end{aligned}$$

— Terme longitudinal du commutateur $[A, \mathcal{H}]$ ($[A, \mathcal{H}]_{LG}$).

De la même façon on obtient le terme longitudinal

$$\begin{aligned}
[A, \mathcal{H}]_{LG} = & 2 \sum_{i'} J_1'' S_{znm} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{zpq} C_q^+(i') C_p(i') \\
& - 2 \sum_{j_1} J_1^+ S_{znm} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{zpq} C_q^+(j_1) C_p(j_1) \\
& - 2 \sum_{j_2} J_2 S_{znm} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{zpq} C_q^+(j_2) C_p(j_2) \quad (IV D 49)
\end{aligned}$$

δ) Equation du mouvement appliquée à la susceptibilité interniveau

La valeur moyenne du commutateur de A et B s'écrit

$$\langle [A, B] \rangle = \delta_{ij} (f_m - f_n) S_{\beta mn}$$

L'équation du mouvement pour \hat{G}^β (mn, ij, ω) devient alors

$$\begin{aligned}
\omega \hat{G}^\beta(mn, ij, \omega) = & \delta_{ij} (f_m - f_n) S_{\beta mn} + (\omega_m - \omega_n) \hat{G}^\beta(mn, ij, \omega) \\
& + \sum_{i'} J_1'' [S_{+nm} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{-qp} \hat{G}^\beta(qp, i'j, \omega) + S_{-nm} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{+qp} \hat{G}^\beta(qp, i'j, \omega)] \\
& + \sum_{j_1} J_1^+ [S_{+nm} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{+qp} \hat{G}^\beta(qp, j_1j, \omega) + S_{-nm} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{-qp} \hat{G}^\beta(qp, j_1j, \omega)] \\
& + \sum_{j_2} J_2 [S_{+nm} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{+qp} \hat{G}^\beta(qp, j_2j, \omega) + S_{-nm} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{-qp} \hat{G}^\beta(qp, j_2j, \omega)] \\
& + 2 \sum_{i'} J_1'' S_{znm} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{zqp} \hat{G}^\beta(qp, i'i, \omega) \\
& - 2 \sum_{j_1} J_1^+ S_{znm} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{zqp} \hat{G}^\beta(qp, j_1j, \omega) \\
& - 2 \sum_{j_2} J_2 S_{znm} (f_m - f_n) \sum_{pq} S_{zqp} \hat{G}^\beta(qp, j_2j, \omega) \quad (IV D 50)
\end{aligned}$$

La solution de cette équation pour des intégrales d'échange nulles donne la susceptibilité dynamique à site propre. Elle est obtenue après multiplication par $S_{\alpha mn}$, division par $\omega - \omega_n + \omega_m$, sommation sur les états mn puis par transformation de Fourier sous la forme suivante :

$$g^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) = \sum_{mn} \frac{S_{\alpha mn} S_{\beta nm} (f_m - f_n)}{\omega - \omega_n + \omega_m}$$

E) Equation du mouvement pour la susceptibilité généralisée

Pour passer de l'équation des susceptibilités interniveau (IV D 50), aux susceptibilités généralisées (Equation IV D 39) on applique la même procédure c'est à dire :

- multiplication par $S_{\alpha mn}$
- division par $\omega - \omega_n + \omega_m$
- sommation sur mn
- transformation de Fourier

En utilisant dans l'écriture les susceptibilités à un ion on obtient l'expression des susceptibilités généralisées magnétiques .

$$\begin{aligned}
 G^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) = & g^{\alpha\beta}(\omega) + g^{\alpha+} J_1''(\vec{q}) G^{-\beta}(\vec{q}, \omega) + g^{\alpha-} J_1''(\vec{q}) G^{+\beta}(\vec{q}, \omega) \\
 & + g^{\alpha+} J_1^{\#}(\vec{q}) G^{+\beta}(\vec{q}, \omega) + g^{\alpha-} J_1^{\#}(\vec{q}) G^{-\beta}(\vec{q}, \omega) \\
 & + g^{\alpha+} J_2(\vec{q}) G^{+\beta}(\vec{q}, \omega) + g^{\alpha-} J_2(\vec{q}) G^{-\beta}(\vec{q}, \omega) \\
 & + 2g^{\alpha z} J_1''(\vec{q}) G^{z\beta}(\vec{q}, \omega) \\
 & - 2g^{\alpha z} J_1^{\#}(\vec{q}) G^{z\beta}(\vec{q}, \omega) \\
 & - 2g^{\alpha z} J_2(\vec{q}) G^{z\beta}(\vec{q}, \omega)
 \end{aligned} \tag{IV D 51}$$

$$\text{où : } J_{ij}(\vec{q}) = J_{ij} \sum_{\vec{r}_{ij}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} \tag{IV D 52}$$

Cette équation se décompose en une contribution transverse et une contribution longitudinale fournissant des excitations de même type. La partie transverse se simplifie en :

$$\begin{aligned}
 G^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) = & g^{\alpha\beta}(\omega) + g^{\alpha+} J_1''(\vec{q}) G^{-\beta}(\vec{q}, \omega) + g^{\alpha-} J_1''(\vec{q}) G^{+\beta}(\vec{q}, \omega) \\
 & + g^{\alpha+} [J_1^{\#}(\vec{q}) + J_2(\vec{q})] G^{+\beta}(\vec{q}, \omega) + g^{\alpha-} [J_1^{\#}(\vec{q}) + J_2(\vec{q})] G^{-\beta}(\vec{q}, \omega)
 \end{aligned} \tag{IV D 53}$$

avec α et β étant + et -

La partie longitudinale devient, après avoir remarqué que les susceptibilités de type g^{+z} et g^{-z} sont nulles :

$$G^{zz}(\vec{q}, \omega) = g^{zz}(\omega) + 2g^{zz}(\omega) [J_1''(\vec{q}) - J_1^{\#}(\vec{q}) - J_2(\vec{q})] G^{zz}(\vec{q}, \omega) \tag{IV D 54}$$

L'hamiltonien de spin à deux ions ne comportant que les opérateurs de spin S_{α} , il est possible de calculer à partir des fonctions de GREEN ainsi définies les énergies des excitations magnétiques. Par contre, pour le calcul de la section efficace de diffusion neutronique nous procéderons à une extrapolation des équations aux autres opérateurs tels que $Q_{\alpha} = -I_{\alpha} + 2S_{\alpha}$.

e) Calculs des ondes de spins

Dans le cas des ondes longitudinales il suffit de chercher les pôles de la fonction $G^{ZZ}(q, \omega)$ exprimée par :

$$G^{ZZ}(\vec{q}, \omega) = \frac{g^{ZZ}(\omega)}{1 - 2g^{ZZ}[\mathcal{J}_1^{\parallel}(\vec{q}) - \mathcal{J}_1^{\perp}(\vec{q}) - \mathcal{J}_2(\vec{q})]} \quad (\text{IV D 55})$$

Dans le cas des modes transverses (Equation IV D 51) le système d'équations

$$\begin{aligned} G^{+-}(\vec{q}, \omega) &= g^{+-}(\omega) + g^{+-} \mathcal{J}_1^{\parallel}(\vec{q}) G^{+-}(\vec{q}, \omega) + g^{+-} [\mathcal{J}_1^{\perp}(\vec{q}) + \mathcal{J}_2(\vec{q})] G^{-}(\vec{q}, \omega) \\ G^{+}(\vec{q}, \omega) &= g^{+-} \mathcal{J}_1^{\parallel}(\vec{q}) G^{+}(\vec{q}, \omega) + g^{+-} [\mathcal{J}_1^{\perp}(\vec{q}) + \mathcal{J}_2(\vec{q})] G^{-}(\vec{q}, \omega) \\ G^{-}(\vec{q}, \omega) &= g^{-+}(\omega) + g^{-+} \mathcal{J}_1^{\parallel}(\vec{q}) G^{-}(\vec{q}, \omega) + g^{-+} [\mathcal{J}_1^{\perp}(\vec{q}) + \mathcal{J}_2(\vec{q})] G^{+}(\vec{q}, \omega) \\ G^{-}(\vec{q}, \omega) &= g^{-+} \mathcal{J}_1^{\parallel}(\vec{q}) G^{-}(\vec{q}, \omega) + g^{-+} [\mathcal{J}_1^{\perp}(\vec{q}) + \mathcal{J}_2(\vec{q})] G^{+}(\vec{q}, \omega) \end{aligned} \quad (\text{IV D 56})$$

Si on appelle $A = \mathcal{J}_1^{\parallel}(\vec{q})$

$$\text{et } B = \mathcal{J}_1^{\perp}(\vec{q}) + \mathcal{J}_2(\vec{q}) \quad (\text{IV D 57})$$

le système se met sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} 1 - Ag^{+-} & -Bg^{+-} & 0 & 0 \\ -Bg^{+-} & 1 - Ag^{+-} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 - Ag^{+} & -Bg^{+-} \\ 0 & 0 & -Bg^{+-} & 1 - Ag^{+} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G^{++} \\ G^{-+} \\ G^{+-} \\ G^{--} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ g^{+-} \\ g^{+-} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IV D 58})$$

Les énergies des ondes transverses sont données par les zéros du déterminant $\Delta(\omega)$

$$\begin{aligned} \Delta(\omega) &= (1 - Ag^{+-})(1 - Ag^{+-}) - B^2 g^{+-} g^{+-} \\ &= 1 + g^{+-} g^{+-} [A^2 - B^2] - (g^{+-} + g^{+-}) A \end{aligned} \quad (\text{IV D 59})$$

f) Extrapolation des équations du mouvement aux autres opérateurs et section efficace de diffusion

L'application du processus développé précédemment pour le cas des opérateurs S au cas des projections moment total Q fournit des équations de susceptibilités généralisées de caractères mixtes ou interviennent les susceptibilités à ions propres telles que :

$$g^{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{mn} \frac{S_{\alpha mn} S_{\beta nm} (f_m - f_n)}{\omega - \omega_n + \omega_m} \quad \text{type S-S (IV D 60)}$$

$$p^{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{mn} \frac{S_{\alpha mn} Q_{\beta nm} (f_m - f_n)}{\omega - \omega_n + \omega_m} \quad \text{type S-Q (IV D 61)}$$

$$r^{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{mn} \frac{Q_{\alpha mn} Q_{\beta nm} (f_m - f_n)}{\omega - \omega_n + \omega_m} \quad \text{type Q-Q (IV D 62)}$$

L'hamiltonien du spin ne contenant que des termes de type S, les termes de type Q - Q n'apparaissent dans l'équation du mouvement que sous la forme d'une susceptibilité à ion propre.

Les termes mixtes donnent lieu à l'équation des susceptibilités généralisées mixtes $\tilde{G}^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega)$:

$$\begin{aligned} \tilde{G}^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) = & p^{\alpha\beta}(\omega) + p^{\alpha+} J_1^{\parallel}(\vec{q}) \tilde{G}^{-\beta}(\vec{q}, \omega) + p^{\alpha-} J_1^{\parallel}(\vec{q}) \tilde{G}^{+\beta}(\vec{q}, \omega) \\ & + p^{\alpha+} J_1^{\perp}(\vec{q}) \tilde{G}^{+\beta}(\vec{q}, \omega) + p^{\alpha-} J_1^{\perp}(\vec{q}) \tilde{G}^{-\beta}(\vec{q}, \omega) \\ & + p^{\alpha+} J_2(\vec{q}) \tilde{G}^{+\beta}(\vec{q}, \omega) + p^{\alpha-} J_2(\vec{q}) \tilde{G}^{-\beta}(\vec{q}, \omega) \\ & + 2 p^{\alpha z} J_1^{\parallel}(\vec{q}) \tilde{G}^{z\beta}(\vec{q}, \omega) - 2 p^{\alpha z} J_1^{\perp}(\vec{q}) \tilde{G}^{z\beta}(\vec{q}, \omega) \\ & - 2 p^{\alpha z} J_2(\vec{q}) \tilde{G}^{z\beta}(\vec{q}, \omega) \end{aligned} \quad \text{(IV D 63)}$$

qui peut se décomposer en des composantes transverse et longitudinale de la même façon que $G^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega)$

Les règles de sélection sur les différents éléments de matrice $g^{\alpha\beta}$ et $p^{\alpha\beta}$ entre niveaux fournissent les différentes susceptibilités à ion non nulles.

En se restreignant aux modes transverses mesurés dans notre cas, les équations IV D 56 et IV D 63 constituent un système d'équations linéaires couplées dont la résolution conduit à la fonction de GREEN du système. La partie imaginaire de cette fonction de GREEN est injectée dans la formule I B 84 du chapitre I en vue de l'obtention de la section efficace de diffusion inélastique par les magnons. Des résultats de calcul comparés avec des mesures sont montrés au paragraphe suivant.

g) Interprétation des résultats expérimentaux à l'aide du modèle des susceptibilités généralisées.

Le modèle expliqué dans les paragraphes précédents a été appliqué pour interpréter les courbes de dispersion des ondes de spin dans les directions de haute symétrie à basse température (10K). D'autre part, les résultats d'une étude théorique en fonction de la température sont présentés et confrontés avec l'expérience.

α) Analyse à la température de l'hélium liquide :

Dans l'étude à basse température les paramètres du modèle considérés dans notre calcul sont les intégrales d'échange J_1'' , J_1^* et J_2 , le couplage spin-orbite λ' ainsi que le coefficient d'anisotropie c provenant comme nous l'avons montré précédemment du couplage magnétoélastique.

Les opérations d'ajustement des courbes expérimentales ont mis en évidence les aspects suivants :

- l'énergie de l'onde de spin en centre de zone ($\omega_p = 0.5$) est une conséquence du couplage magnétoélastique ($c = -0.15$ THz = 5 cm⁻¹) donnant lieu à la distorsion rhomboédrique du réseau.

- cette distorsion introduit une anisotropie non négligeable dans les intégrales d'échange premiers-voisins en séparant J_1 en J_1'' (= -0.17 THz = -5.66 cm⁻¹) et en J_1^* (= -0.11 THz = -3.66 cm⁻¹)

- l'influence de cette anisotropie des J_1 se répercute dans les courbes de dispersion essentiellement en bords de zone de BRILLOUIN

- * par la fréquence élevée en bord de zone [100]

- * par le comportement singulier de la direction [111] où les énergies sont plus faibles par comparaison aux composés de la même série MnO et NiO.

- la pente très élevée des courbes de dispersion pour les \vec{q} près du centre de zone se traduit par une valeur importante de l'intégrale d'échange seconds-voisins

$$J_2 = 0.22 \text{ THz} = 7.33 \text{ cm}^{-1}$$

Les courbes de dispersion théoriques obtenues avec ce jeu de paramètres, comparées aux points expérimentaux sont représentées sur la figure VI D 15. Le calcul complet nous permet de résoudre les questions restées obscures dans le cas des deux calculs d'onde de spin simple. En effet nos résultats montrent l'existence des deux branches que nous avions suspectées précédemment. D'autre part, les difficultés d'observations mentionnées dans la partie expérimentale dues à la chute importante de la section efficace de diffusion neutronique sont clairement interprétées par notre modèle. En effet, le calcul de la partie imaginaire de la fonction de GREEN conformément aux relations du paragraphes f montrent

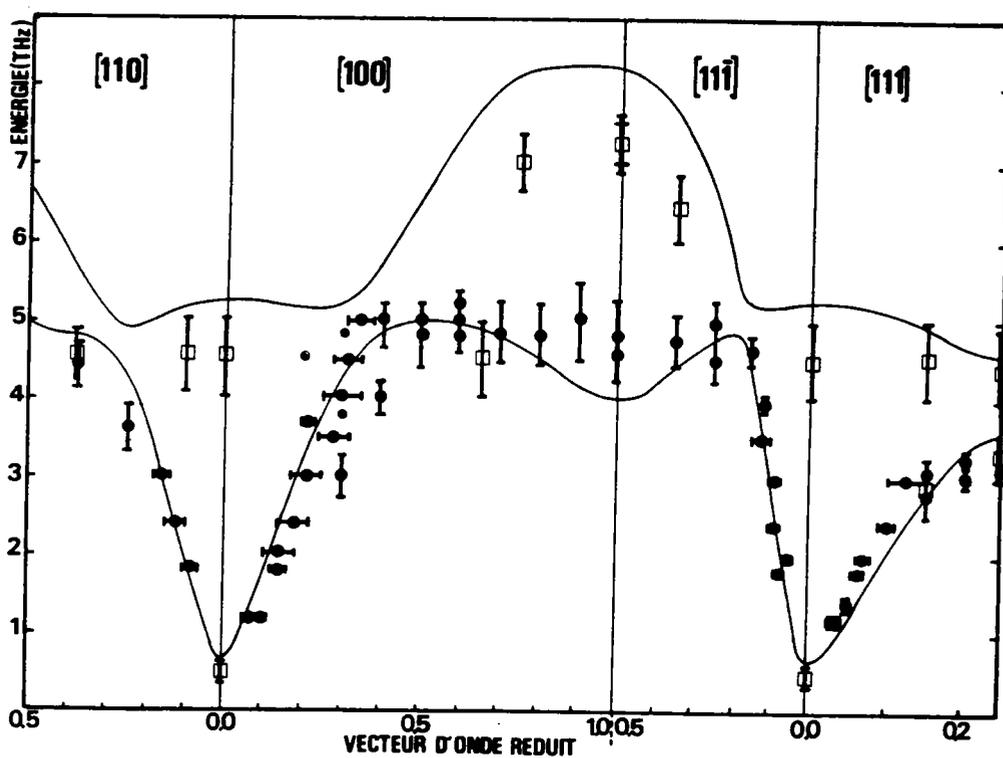


FIG.IVD15. Courbes de dispersion des excitations magnétiques jusqu'à 8 THz calculées dans Fe_{1-x}O à l'aide du modèle de susceptibilité généralisée. Les valeurs des paramètres de calcul sont les suivantes: $T = 4.2 \text{ K}$

$$J_1^{\parallel} = -0.17 \text{ THz}$$

$$J_1^{\perp} = -0.11 \text{ THz}$$

$$J_2 = 0.22 \text{ THz}$$

$$c = -0.15 \text{ THz}$$

$$\lambda' = 2.6 \text{ THz}$$

clairement la décroissance importante de $S(Q, \omega)$ et ceci en bon accord numérique avec l'expérience. (Fig. IV D 16)

Les valeurs des paramètres obtenus sont en très bon accord avec celles que nous avons obtenues dans les modèles simples d'ondes de spin ce qui est satisfaisant, le spin effectif de Fe^{2+} étant 1.90 alors que le calcul simple prenait $S = 2$. Les intégrales d'échange J_1 et J_2 sont en bon accord avec les valeurs citées par KANAMORI [88] ($J_1 = -5,675 \text{ cm}^{-1} \simeq -0.17 \text{ THz}$) et par SMART [113].

Le moment magnétique donné par notre calcul est de $4.70 \mu_B$ en accord avec les calculs de KANAMORI [88] ($m_0 = 4.44 \mu_B$).

Le couplage spin-orbite obtenu par notre calcul et déterminant essentiellement la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le premier niveau excité (celui-ci étant issu du multiplet $J = 2$) (Figure IV C 33) est de $-86,66 \text{ cm}^{-1}$ (2.6 THz) ce qui est comme attendu, inférieur à la valeur de l'ion libre.

Concernant le coefficient c provenant de l'hamiltonien magnéto-élastique nous avons montré qu'il pouvait se relier aux paramètres magnétoélastiques typiques par la relation

$$c = \frac{B_2^2}{4C_{44}} \langle P_{xy} \rangle \times \frac{3}{2} \quad (\text{IV D 64})$$

Notre calcul donne pour la valeur moyenne $\langle P_{xy} \rangle$ la valeur 0,1228 ; considérant la constante $C_{44} = 0.57 \times 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$ obtenue dans la mesure des courbes de dispersion de phonons on trouve que

$$\frac{B_2^2}{4C_{44}} = 5.412 \times 10^{-15} \text{ erg/ion} = 2.722 \times 10^8 \text{ erg/cm}^3$$

$$\begin{aligned} \text{d'où : } B_2 &= 2.491 \times 10^{10} \text{ erg/cm}^3 \\ &4.9513 \times 10^{13} \text{ erg/ion} \\ &2500 \text{ cm}^{-1} / \text{ion}. \end{aligned}$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue par d'autres auteurs [88], [114].

Afin d'obtenir une interprétation correcte des excitations observées nous pouvons envisager les différents niveaux d'énergie de l'ion Fe^{2+} calculés à 4.2°K avec les paramètres cités précédemment. Les modes transverses satisfont aux équations de la forme $G = G_{\pm}^+$ et $G = G_{\pm}^-$ indiquant respectivement l'existence de deux types de modes transverses.

Une équation du mouvement pour $G_{\pm}^-(mn, q, \omega)$ s'écrivant

$$\begin{aligned} (\omega - \omega_n + \omega_m) G_{\pm}^-(mn, \vec{q}, \omega) &= (f_m - f_n) |S_{-nm}|^2 + (f_m - f_n) |S_{-mn}|^2 \\ &\times J(\vec{q}) \sum_{pq} G_{\pm}^-(qp, \vec{q}, \omega) \end{aligned} \quad (\text{IV D 65})$$

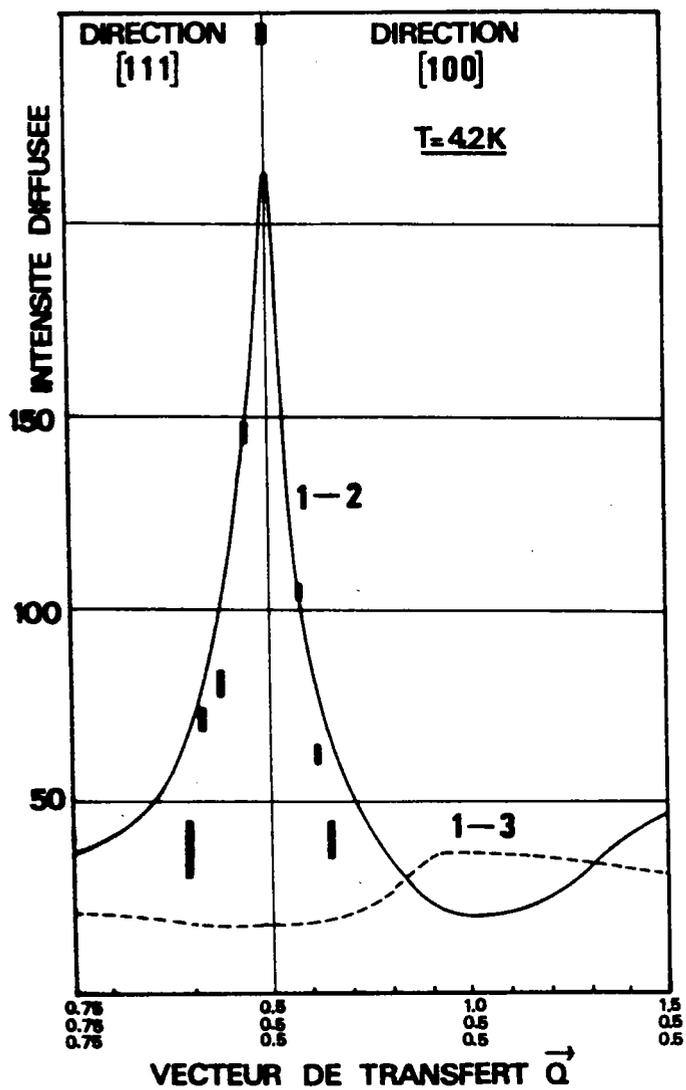


FIG.IVD16. Calcul de la section efficace de diffusion inélastique magnétique à l'aide de notre modèle et comparaison avec l'expérience. Nous avons représenté les directions [100] et [111].

montre qu'une transition non caractérisée par l'élément de matrice $S - nm$ se couple avec les autres transitions $q \rightarrow p$ caractérisées par $S - qp$ et non aux transitions de type S_{+qp} . Ceci entraîne que les différents modes peuvent être classés en mode " S_{+} " et " S_{-} " (les modes longitudinaux S_z ne sont pas envisagés ici, car ils apparaissent à des énergies supérieures à 8 THz) et que des croisements de modes peuvent exister entre modes S_{+} et S_{-} .

La figure IV D 17 représente les 12 premiers niveaux de l'ion magnétique avec les différentes transitions $m-n$ permises (compte non tenu du facteur de peuplement thermique) et les éléments de matrice S_{mn} appropriés. Le symbole α donne la nature de la transition. Les deux branches observées à basse température peuvent être identifiées comme issues de transitions du niveau fondamental $n = 1$ aux niveaux 2 et 3 respectivement, la forte dispersion étant due aux interactions d'échange. Les autres modes de la figure IV D 17 ne peuvent apparaître, le niveau fondamental étant le seul niveau occupé. Certaines de ces excitations pourront être mises en évidence à des températures plus élevées.

β) Analyse en fonction de la température

Les calculs des excitations magnétiques en fonction de la température ont été exécutés à l'aide des mêmes valeurs de paramètres J_1^{\parallel} , J_1^{\perp} , J_2 , λ' et $B_2^2/4C_{44}$, la contribution magnétoélastique étant calculée de manière autocohérente par l'intermédiaire de la convergence de la valeur moyenne de l'opérateur $\langle P_{ij} \rangle$, et son influence sur l'anisotropie J_1^{\parallel} et J_1^{\perp} étant introduite dans le champ d'échange et de le calcul des excitations magnétiques.

β_1) Calcul à 50K, 75K et 100K

Les résultats de calculs à 50K, 75K et 100K sont représentés sur la figure IV D 18 (a, b, c) pour les deux directions [100] et [111]. On remarque que des structures supplémentaires apparaissent en raison de l'augmentation des facteurs de population pour les niveaux excités. Les diagrammes des excitations à l'origine des branches supplémentaires sont intégrés dans la figure IV D 18 (a, b, c). Dans chacun des cas nous avons indiqué le type ($m-n$) de la transition et sa nature (α) ce qui nous permet de connaître le croisement éventuel des branches. Il faut noter que lors des croisements des branches les intensités diffusées des excitations faibles sont sensiblement augmentées par transfert d'intensité d'une branche à l'autre. Cet aspect est particulièrement visible sur la représentation $S(Q, \omega)$ à 100K notamment pour le mode 3-4 et 2-4 lorsque ces modes croisent les ondes de spin 1-2 et 1-3 respectivement. (Fig. IV C 19)

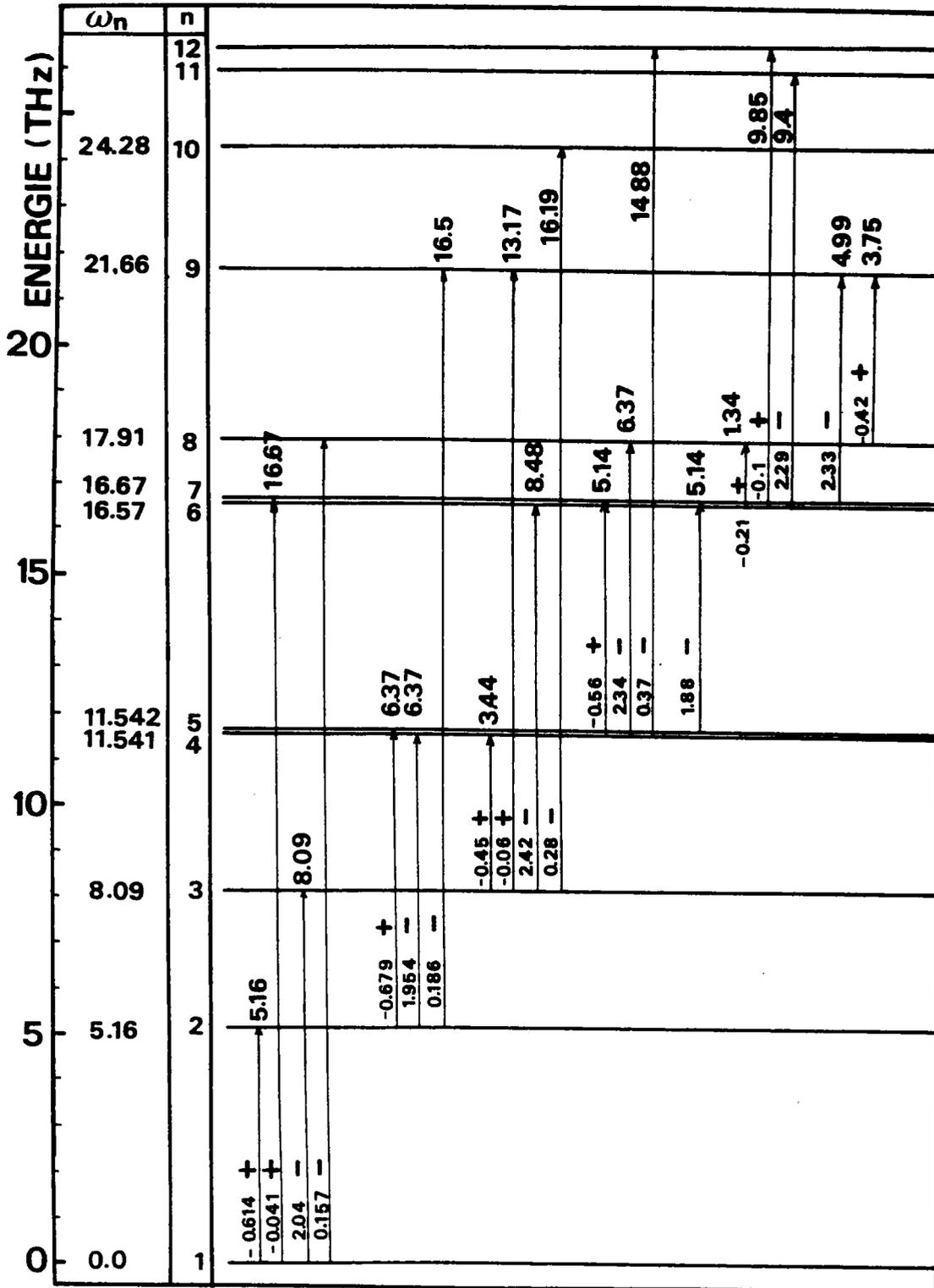


FIG.IVD17. Diagrammes des excitations transverses entre les 12 premiers niveaux excités de Fe^{2+} non compte tenu des facteurs de population de niveaux. La nature de la transition est reportée (+ ou -) ainsi que la valeur de l'élément de matrice de transition $S_{\alpha mn}$. Pour chaque transition nous avons indiqué l'énergie mise en jeu.

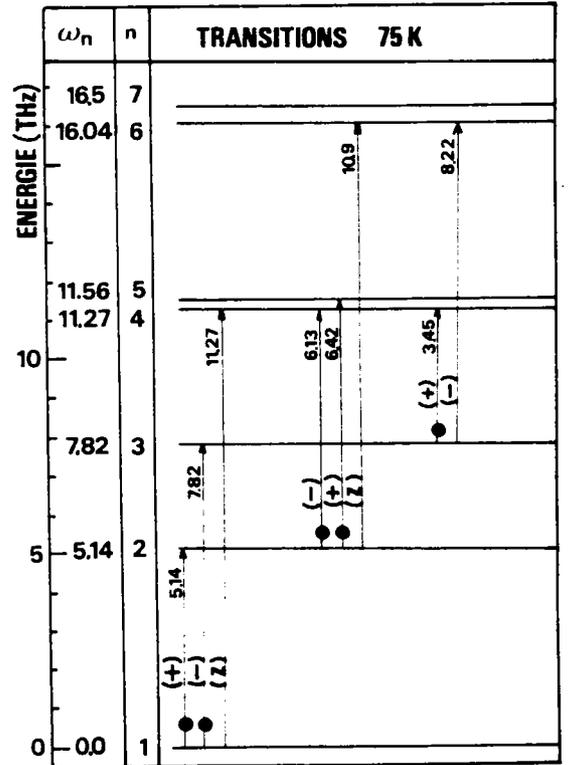
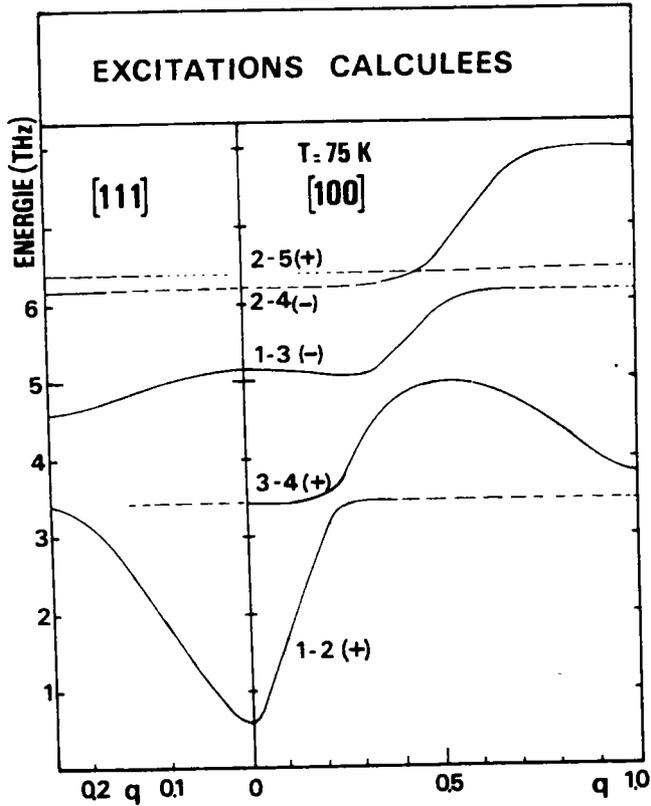
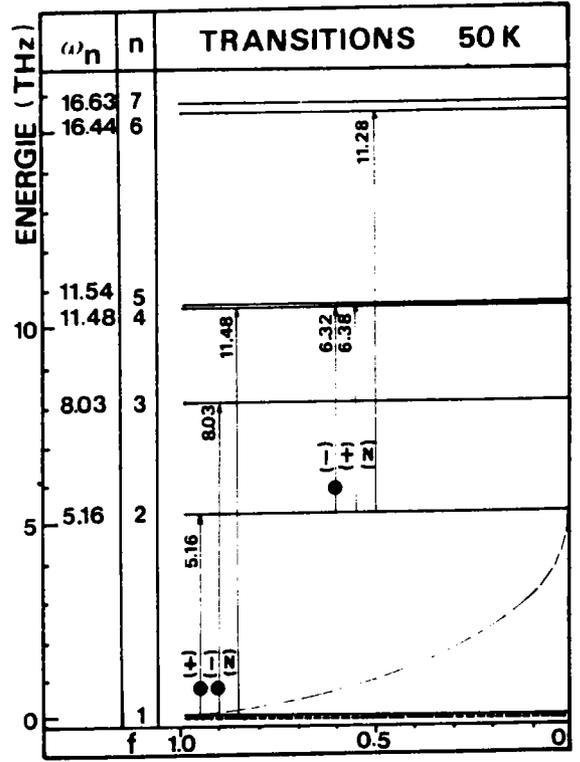
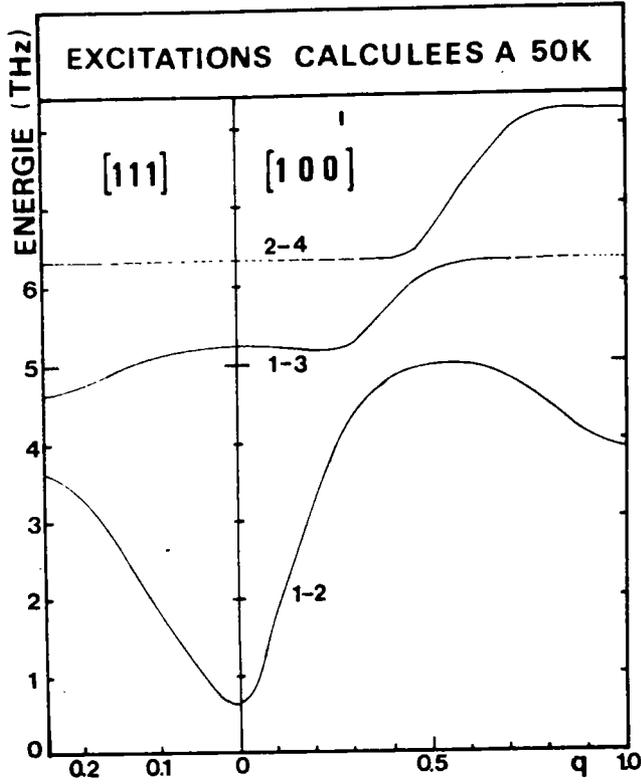


FIG.IVD18 a et b. Excitations magnétiques calculées à 50 K et 75 K. Sur chaque courbe est spécifiée la nature de la transition. Dans le diagramme de niveaux joint nous avons indiqué à l'aide du symbole (●) les transitions dont la dispersion a été tracé.

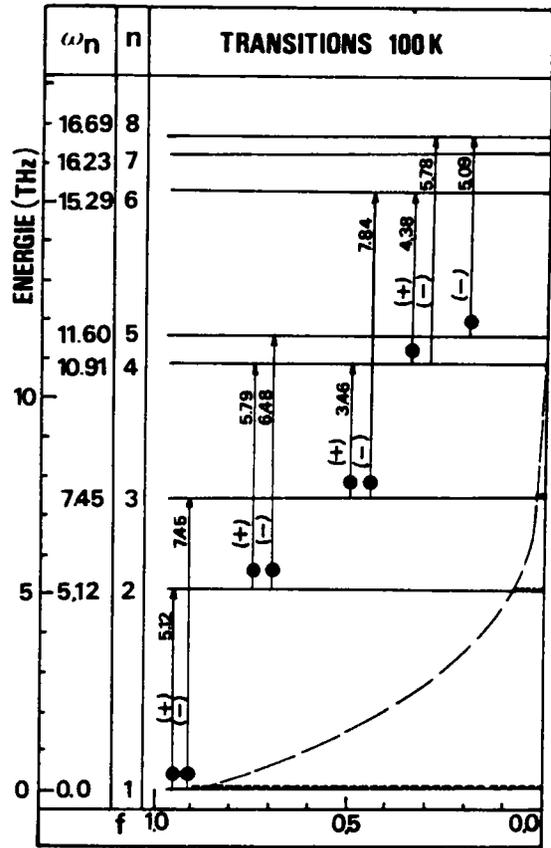
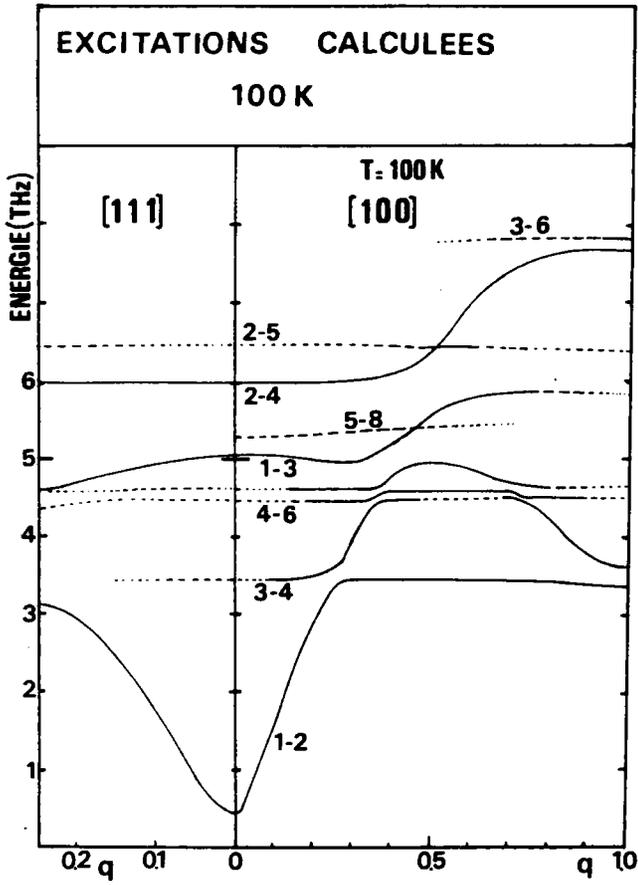


FIG.IVD18 c.

Excitations magnétiques et diagramme de niveaux calculés à la température de 100 K.

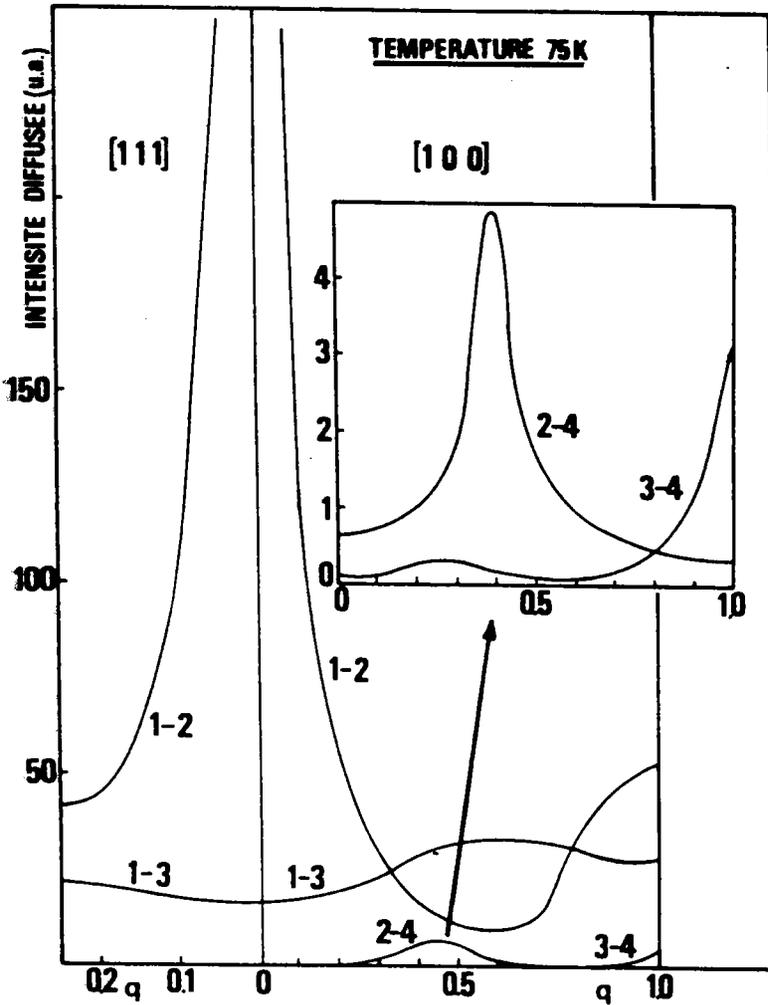


FIG.IVD19.

Influence des croisements de modes sur l'intensité diffusée. (calcul à 75 K)

β_2) Excitations à 150 K

Les excitations à 150 K obtenues par notre modèle sont reportées dans les directions [100] et [111] de l'espace réciproque magnétique sur le même graphique que les points expérimentaux obtenus dans ces deux directions (Fig. IV D 20). Les transitions calculées ainsi que les facteurs de population des niveaux sont représentés sur le schéma de la figure IV D 20. La comparaison de ces résultats avec les groupes de neutrons mesurés donne un accord intéressant par l'onde de spin fondamentale, mais n'est pas néanmoins sans ambiguïté pour certaines branches observées dont l'intensité expérimentale semble bien supérieure aux valeurs calculées. Une des raisons de cet aspect peut-être le caractère polydomaine de l'échantillon. Mais nous pensons surtout que ces branches supplémentaires sont dues au caractère non-stoéchiométrique du cristal et plus spécialement aux phénomènes explicités dans la dernière section de ce chapitre.

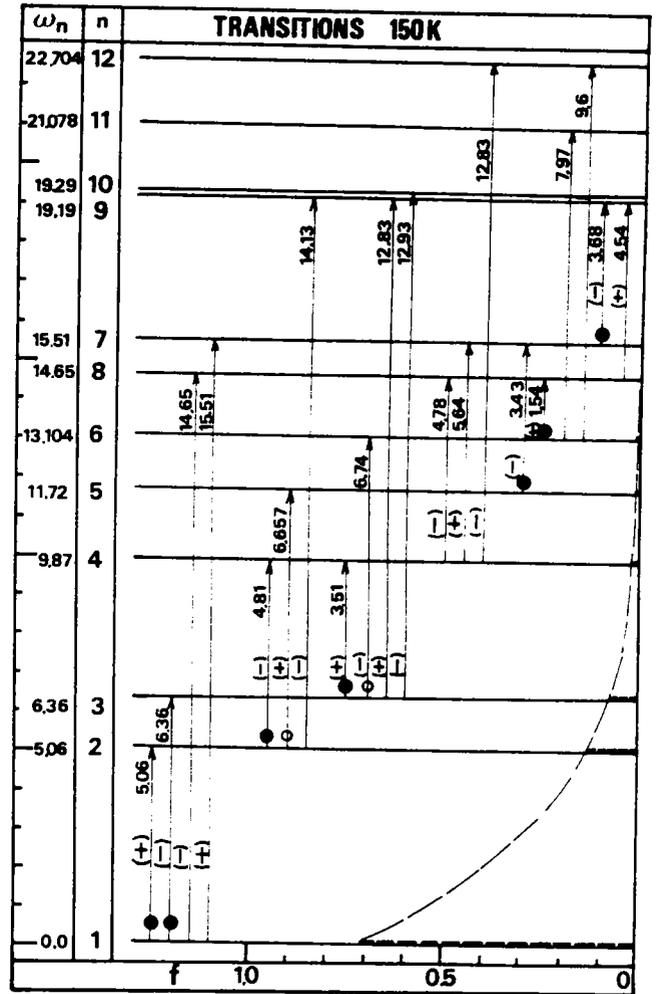
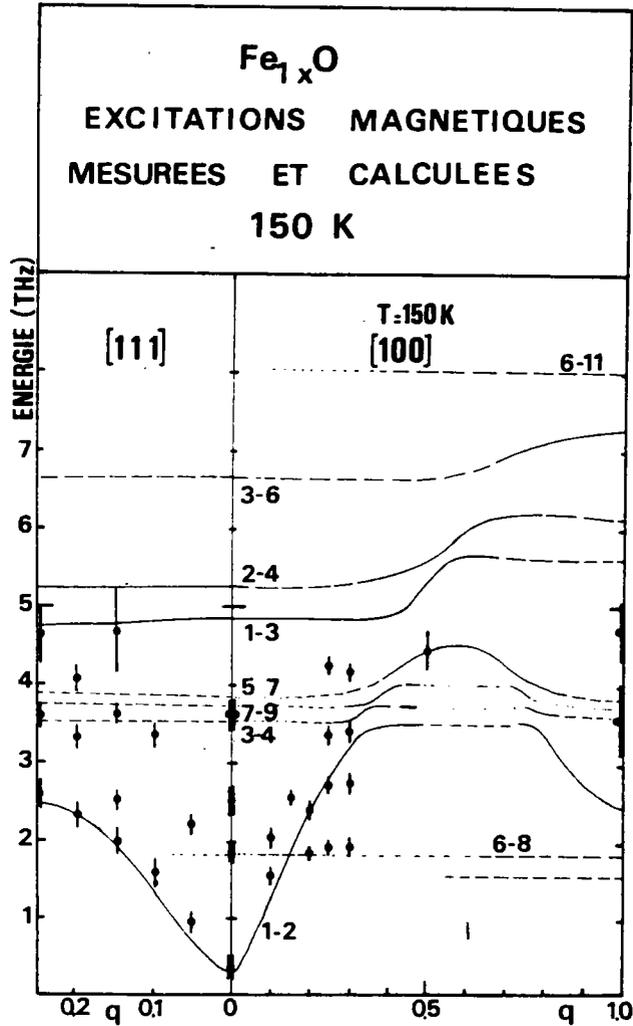


FIG.IVD20. Excitations magnétiques mesurées et calculées dans Fe_{1-x}O à 150 K. Les transitions correspondantes sont reportées sur le diagramme des niveaux. La quantité f dont la courbe a été tracé sur ce diagramme représente le facteur de population.

CONCLUSIONS SUR LES EXCITATIONS MAGNETIQUES

L'étude expérimentale et théorique des excitations magnétiques dans la phase antiferromagnétique de Fe_{1-x}O nous a fourni, en plus de la connaissance intrinsèque des courbes de dispersion de ces excitations, des informations sur les différents couplages, (leur nature et leur intensité) jouant un rôle dans l'établissement de l'ordre magnétique et sur les états excités magnétiques.

L'interprétation à la fois phénoménologique et microscopique que nous avons apporté met clairement en évidence le caractère plus compliqué de l'anisotropie magnétique trouvant son origine dans la structure électronique particulière de l'ion Fe^{2+}

Les valeurs des paramètres que nous avons obtenus sont en accord avec d'autres résultats expérimentaux obtenus par différents auteurs, ainsi qu'avec d'autres calculs théoriques.

En ce qui concerne l'influence de la composition non-stoéchiométrique sur les excitations,

- l'onde de spin fondamentale semble peu affectée d'un moins dans la région de l'espace réciproque où elle est particulièrement mesurable par les neutrons
- le comportement sur l'onde vers les bords de zone semble davantage affecté, mais en raison de la faiblesse de la section efficace de diffusion, ainsi que de la nature compliquée des défauts, cette influence est difficile à estimer numériquement.
- d'autres branches d'excitations faiblement diffusantes semblent apparaître. Mais ici encore, une étude systématique capable de clarifier la situation demanderait des efforts très importants sur la fabrication des cristaux ceci en fonction des conditions de préparation suivis de nombreuses mesures inélastiques.

SECTION E

LA WUSTITE COMPOSE NON-STOECHIOMETRIQUE

La wustite est un des composés non-stoechiométriques type ; pour cette raison elle a fait l'objet d'innombrables études de caractère chimique, thermodynamique et structural. Lors des études dynamiques données dans les sections précédentes nous gardions à l'esprit les influences possibles de ce phénomène. Cette section E a pour but de faire le sommaire des nombreuses études sur le caractère non-stoechiométrique de $Fe_{1-x}O$; ceci nous permet d'avoir une base de discussion pour des études dynamiques en fonction de x . Nous reportons en outre quelques résultats de mesures en diffusion neutronique élastique mettant en évidence des raies satellites ceci dans les deux phases paramagnétique et antiferromagnétique du composé.

1) RAPPELS - SOMMAIRE DU STADE ACTUEL DES CONNAISSANCES

a) Formule chimique générale du composé

Parmi les monoxydes de métaux de transition 3d la wustite joue un rôle très particulier du fait qu'elle correspond à une structure métastable à température ambiante entraînant des propriétés intéressantes dans l'organisation des défauts. $Fe_{1-x}O$ fut et est toujours l'objet de nombreux travaux concernant notamment sa structure cristalline, son domaine de stabilité et ses propriétés physiques en fonction du déficit en fer.

Tous les auteurs sont d'accord pour expliquer l'écart à la stœchiométrie par des lacunes octaédriques de fer. Les ions O^{2-} sont placés normalement sur tous les sites du réseau cubique à faces centrés. Des lacunes apparaissent dans le sous-réseau de Fe^{2+} , compensées au niveau des charges par des ions Fe^{3+} . Une partie de Fe^{3+} est placée dans des sites tétraédriques du sous-réseau d'oxygène, le reste de Fe^{3+} et tous les Fe^{2+} étant positionnés sur les sites octaédriques. La formule chimique générale qui résulte de cette structure est alors :



où t représente la quantité de Fe^{3+} en sites tétraédriques et \square représente une lacune.

La quantité $\rho = \frac{x+t}{t}$ est le rapport du taux de lacunes en sites octaédriques au taux de Fe^{3+} en sites tétraédriques. Cette quantité est reliée à l'ordre à courte-distance défini par des amas notés (m/n) de m lacunes et de n sites tétraédriques occupés.

Malgré ces points d'accord fondamentaux, des désaccords nombreux subsistent quant :

- à la mesure des quantités t et ρ
- aux associations entre lacunes et Fe^{3+} interstitiels, donc la nature des amas. (ordre à courte distance)
- la répartition et l'ordre éventuel de ces amas dans le cristal (ordre à longue distance).

La formule générale étant maintenant définie, il est intéressant de rappeler quels sont les travaux essentiels analysant ces différents problèmes.

b) Détermination des frontières du domaine de stabilité-types de wustites

De nombreux auteurs ont contribué à ces travaux et nous ne pouvons les mentionner en détail. Des bons récapitulatifs de ces études sont donnés par BAUER [115, 116], ainsi que dans le mémoire de l'école de RENNES [117]. Une grande diversité dans les mesures et leurs résultats peut-être constatée, ce qui met en évidence la complexité du problème. [118 - 122]

A l'intérieur du domaine de stabilité certains auteurs (VALLET [122], CAREL [123]) distinguent un diagramme plus complexe montrant l'existence de plusieurs variétés de wustites nommées W_i et W_i' ($i = 1, 3$) correspondant à des surstructures (Fig. IV E 1). Malgré de nombreuses études thermodynamiques ainsi que cristallographiques sur produits "in situ", aussi bien que trempés ou revenus, ce point est encore sujet à de nombreuses controverses [124 - 129]. En effet, HAYAKAWA et al [127], COHEN [130] mettent nettement en cause les mesures de FENDER et al [126] et l'étude cristallographique de GAVARRI et al [131]. Ils montrent que le paramètre cristallin varie linéairement avec la composition et nient donc l'existence de plusieurs sortes de wustites. Les études de THOUZELIN [129] ainsi que les travaux de BAUER et al [117] aboutissent également à une linéarité du paramètre cristallin en fonction de la composition. [Fig. IV E 2]

3) INTENSITES DES DIFFRACTIONS FONDAMENTALES DE TYPE NaCl : (X et neutrons)

La mesure des intensités des diffractions correspondant à un système type NaCl permettent d'accéder au paramètre cristallin a_0 mais aussi au rapport ρ précédemment défini. De nombreux auteurs ont travaillé sur cet aspect ([132 - 138]). ROTH et al [85] mettent en évidence la présence de fer en site tétraédrique par diffusion neutronique et propose une association de ce fer à deux lacunes. Ce modèle est confirmé par SMUTS [132] par rayons X ainsi que par spectroscopie IR, (TARTE [133]). Bien que tous les auteurs soient d'accord avec la position tétraédrique des Fe^{3+} , la plupart des travaux propose plutôt, à l'heure actuelle, une association de type 4/1 comme par exemple CHEETHAM et al [134] par diffusion neutronique à haute température, GAVARRI et al [134] par diffusion neutronique dans le domaine d'équilibre, ELIAS et al [139], GREENWOOD et al [148] par spectroscopie MOSBAUER. Le problème de la détermination de ρ à partir de ces mesures n'est par contre, pas résolu et une grande dispersion apparait dans les valeurs auxquelles aboutissent les auteurs. Un résumé des principaux résultats apparait sur la figure IV E 3. Le tableau IV E I résume les principales expériences sur la détermination de ρ . On y trouvera aussi les conclusions essentielles sur les amas proposés. Il faut noter que cette dispersion dans la détermination du rapport lacune-interstitiel conduit à une grande variété dans les amas proposés. Néanmoins tous les auteurs sont d'accord sur le fait que toutes les associations se construisent à partir de l'amas 4/1 fondamental.

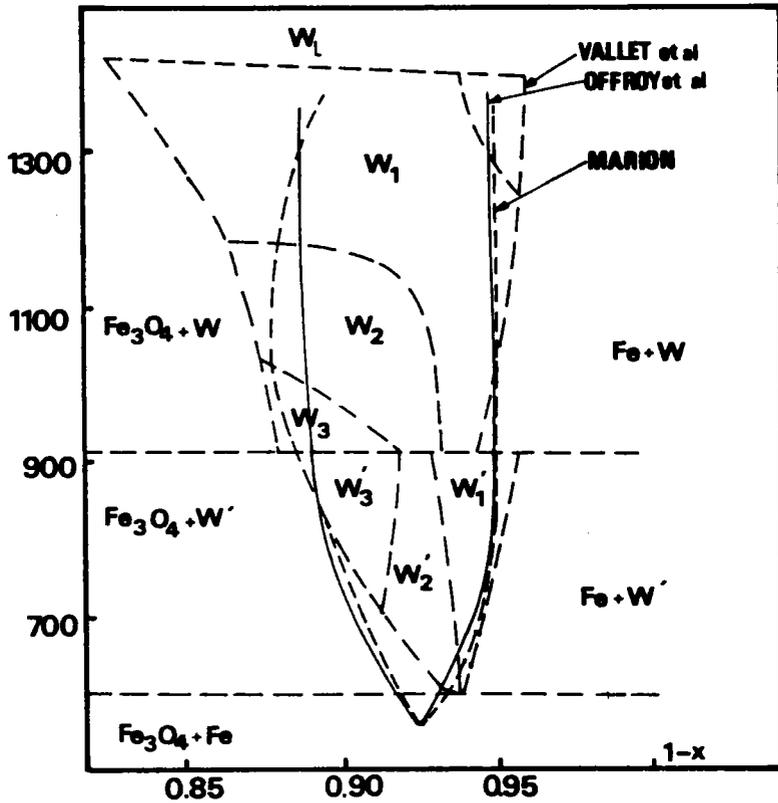


FIG. IVE1.
Diagramme de phase de la wustite d'après différents auteurs. (références [115, 116, 121] et [122]).

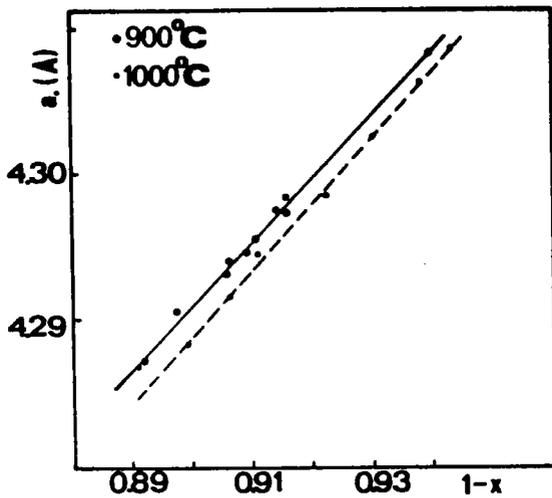


FIG. IVE2.

Variation du paramètre cristallin a en fonction de la composition pour des wustites métastables préparées à 900°C et 1100°C. (références [115] et [116])

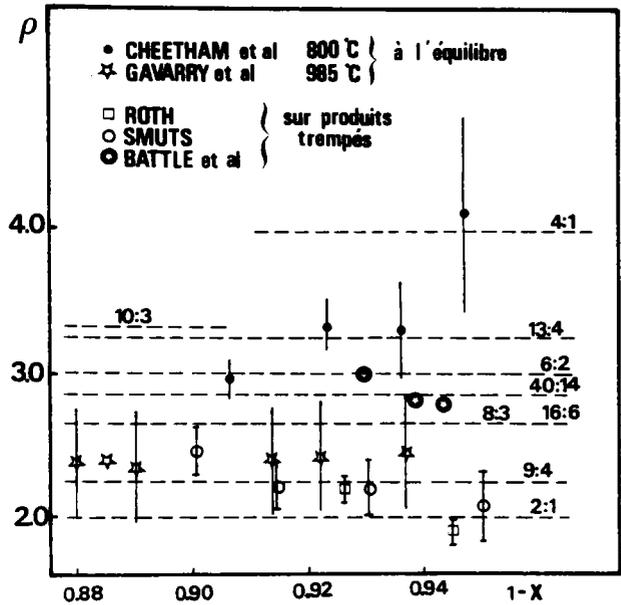


FIG. IVE3.

Rapport lacunes sur interstitiels en fonction de la composition d'après différents auteurs.

Dans le tableau IV E II, nous reportons les schémas des différents amas rencontrés dans la littérature.

4) DIFFRACTIONS ET DIFFUSIONS SUPPLEMENTAIRES - ORDRE A LONGUE DISTANCE.

La non-stoichiométrie dans $Fe_{1-x}O$, se manifeste, en plus des anomalies constatées sur les intensités de diffusion fondamentale, par l'existence de diffusions supplémentaires, donc de pics satellites correspondant à des pics de "surstructure". Ces surstructures sont évidemment reliées aux associations mentionnées dans le paragraphe précédent et à l'organisation de ces amas à travers le cristal dans un ordre à longue distance. Les publications décisives sur ce point sont de THOUZELIN [129], OFFROY [141], COLLONGUES [136], MANENC et al [137], KOCH-COHEN [138], CHYONG TKHI HUANG [142], IIJIMA [143], ANDERSON et al [144] sur des composés trempés ayant subi ou non des revenus à basse température et de KOCH [138] MANENC et al [137] sur des produits à l'équilibre. En guise d'exemple, nous montrons un cliché de diffraction électronique sur un échantillon trempé (Fig. IV E 4)

COLLONGUES, par des mesures interréticulaires sur des clichés SEEMAN-BOHLIN propose une maille quadratique de paramètre qui serait la conséquence d'une transformation de type martensitique.

MANENC et al par des études sur des monocristaux par diffraction X et d'électrons d'une part, par microscopie électronique d'autre part, déduisent l'existence de plusieurs types de structures :

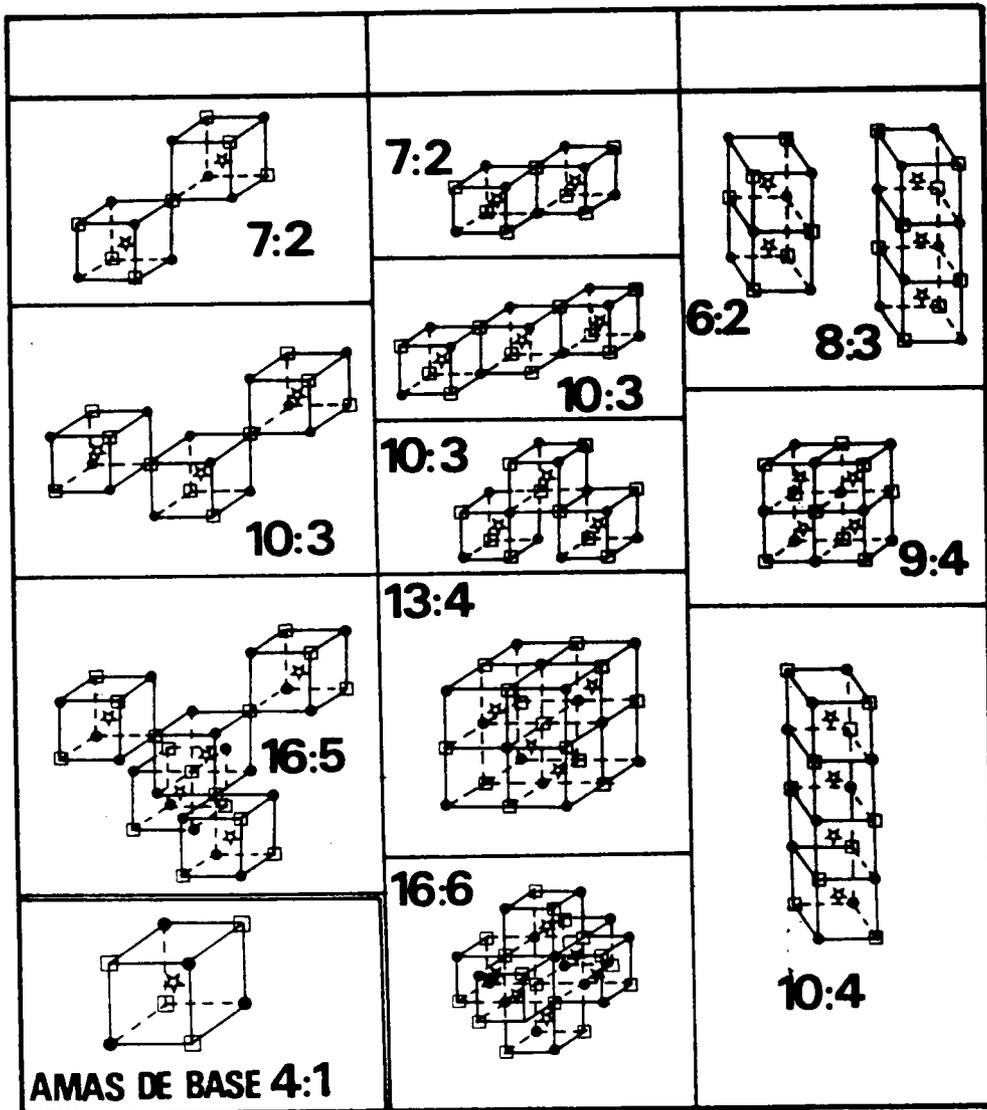
- une structure P' pour $1-x < 0.92$ de paramètre de maille $2.5 a_0$
- une structure P'' pour $1-x < 0.89$ plus ordonnée que P' et de paramètre $5 a_0$

KOCH et COHEN, que nous avons cités dans le paragraphe précédent, montrent par une étude sur des monocristaux que chaque tache fondamentale est entourée de taches satellites plus ou moins intenses suivant leurs positions dans l'espace. Ces taches sont situées sur les sommets et les milieux de faces et des arêtes d'une cube de côté $2 \delta a$. La quantité δ mesure ainsi la périodicité de la surstructure par rapport à la structure de base. Les auteurs trouvent d'autre part que δ est peu affecté par x (Fig IV E 5). L'analyse théorique leur permet de conclure à une périodicité moyenne de $2,65 a_0$ suivant $|100|$ avec des amas $13/4$. (voir tableau IV E II).

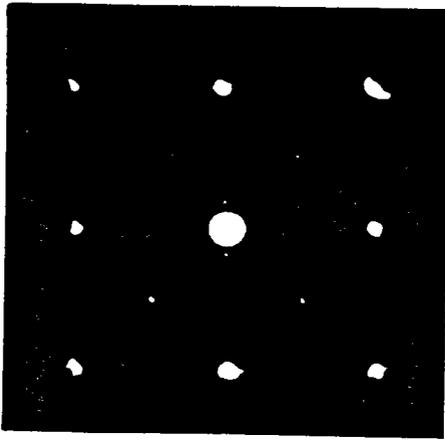
HUANG et al trouvent, par diffraction électronique et par diagramme de LAUE, des résultats expérimentaux en accord avec les précédents ($\delta = 0.373$) mais proposent un ordre à longue distance avec une maille de $8a_0$ contenant 27 amas de type $16/6$.

AUTEURS	CRISTAL	METHODE EXPERIMENTALE	VALEUR DE ρ	CONCLUSIONS ET REMARQUES
ROTH [145]	Wustites trempées de différentes stoechiométries	Diffraction neutronique	ρ constant (2)	Amas de type Fe^{3+} en site tétraédrique avec deux lacunes (2:1)
GAVARRI et al [131]	Produits in situ (985°C, 1075°C)	Diffraction neutronique	ρ constant (2.4)	Existence d'amas obtenus par mise en commun de deux lacunes entre amas de base 4:1 (amas 9:4 et 40:14) Etude contestée par GARSTEIN et al (130)
SMUTS [132]	Wustites trempées	Diffraction de rayons X	$\rho \approx 3$	
CHEETHAM [134]	Produits in situ en équilibre	Diffraction neutronique	$3 < \rho < 4$	A basse température et sur tout le domaine de stabilité : amas 13:4 (amas de KOCH et COHEN) A haute température : amas 4:1
BATTLE et al [147]	Wustites trempées de différentes concentrations	Diffraction neutronique	$2.78 < \rho < 3.01$	Existence d'amas 8:3 et 6:2 Interprétation du comportement dans la phase magnétique à l'aide d'amas 8:3

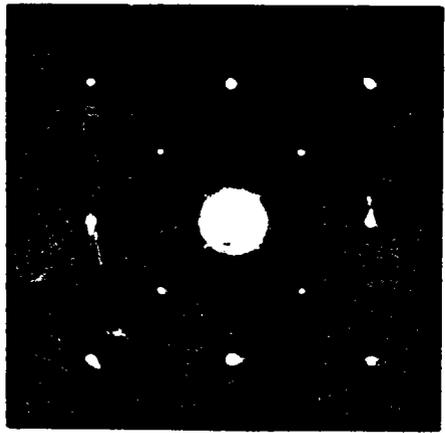
TAB. IVEI. Résumé des principales mesures et interprétations faites en vue de la détermination du rapport lacunes sur interstitiel (ρ) dans la wustite ($Fe_{1-x}O$)



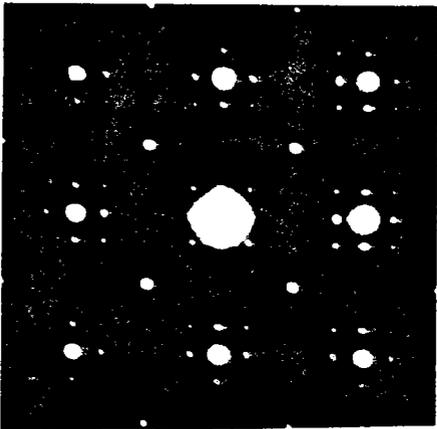
TAB.IV E II : Représentation de différents amas proposés pour expliquer la non-stoechiométrie dans Fe_{1-x}O .
(\square : lacune ; \bullet : oxygène ; \star : Fe^{3+})



a) Fe_{0.916}O (poudre)



b) Fe_{0.909}O (poudre)



c) Fe_{0.892}O (monocrystal)

FIG.IV E 4 : Comparaison des clichés de diffraction électroniques (coupe (001)) de wustites de différentes compositions . (92,93)

ANDERSON et SLETNES par diffraction électronique et par la technique du fond noir sur des wustites de différentes compositions semblent confirmer les résultats de MANENC sur les différents types de structure (Fig. IV E 6). Pour $(1-x)$ compris entre 0.95 et 0.91, δ vaut 0.385, menant à une périodicité moyenne non entière valant $2.597 a_0$ (structure P'). Pour des cristaux moins stœchiométriques ($(1-x) < 0.91$), ils proposent un mélange de structure P' et P'' où P'' correspond à une périodicité de $2.5 a_0$. À l'aide de mesures, KOCH et COHEN ont pu interpréter cette structure P'' par une maille orthorhombique ou quadratique de paramètre $5a_0$ contenant 8 motifs de type 10 : 3 ou 8 : 3.

BAUER et PIANELLI [92, 93] par rayons X et par microscopie électronique montrent que δ varie légèrement avec la composition et peuvent établir des lois de variation en fonction de x et de la température de la mesure. Ces observations posent un problème quant au concept de surstructure où δ est indépendant de x . (Fig. IV E 7)

e) Hypothèse sur la structure cristalline

On peut constater d'après la plupart des résultats énoncés jusqu'ici que tous les amas proposés, à la fois dans l'ordre à courte distance (intensité de diffusion fondamentale) que dans l'ordre à longue distance (pic satellite) sont des associations mettant en jeu un nombre plus ou moins grand d'amas 4 : 1. Par contre, il n'existe pas une grande cohérence entre les associations constituant le motif à courte distance et ceux correspondant à la longue distance. L'amas 8 : 3 semble être le plus fréquemment proposé et son existence est confortée par des calculs de stabilité de CATLOW et FENDER [100]. Il semble donc qu'il y ait discontinuité dans l'origine des pics satellites et donc une existence de plusieurs structures possibles suivant x , la température et les conditions de préparation. À l'opposé, les dernières mesures citées (BAUER et al) montrent une certaine continuité suivant le degré de stœchiométrie. Ils en déduisent l'existence de structures modulées incommensurables.

La structure du composé résulterait alors de modulations spatiales de plusieurs grandeurs physiques telles que :

- l'occupation du site tétraédrique par Fe^{3+} ,
- la polaribilité de lacunes octaédriques,
- le type et l'ordre des amas basés sur 4 : 1,
- les déplacements atomiques autour des défauts.

Les raies satellites sont des conséquences de ces déviations locales. Néanmoins, il n'existe pas à notre connaissance de calculs complets pour $Fe_{1-x}O$ rendant compte de l'évolution des raies satellites et permettant de justifier pleinement ce dernier modèle.

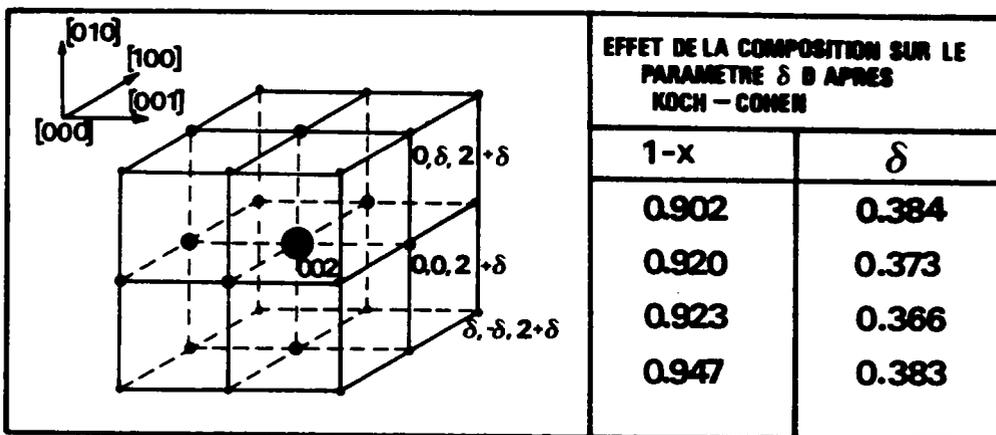


FIG.IVE5. Taches supplémentaires entourant la tache type NaCl 002 d'après KOCH et COHEN 138 . La taille de chaque tache représente l'intensité. Le tableau donne la valeur du paramètre δ en fonction de la composition.

FIG.IVE6. Diagramme de phase de la wustite montrant les régions de passage de l'échantillon lors d'une trempe. Les structures à haute (I,II,III) et à basse (P,P',P'') température sont mentionnées (137 , 144)

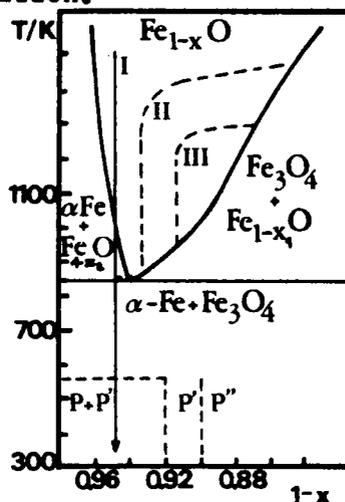
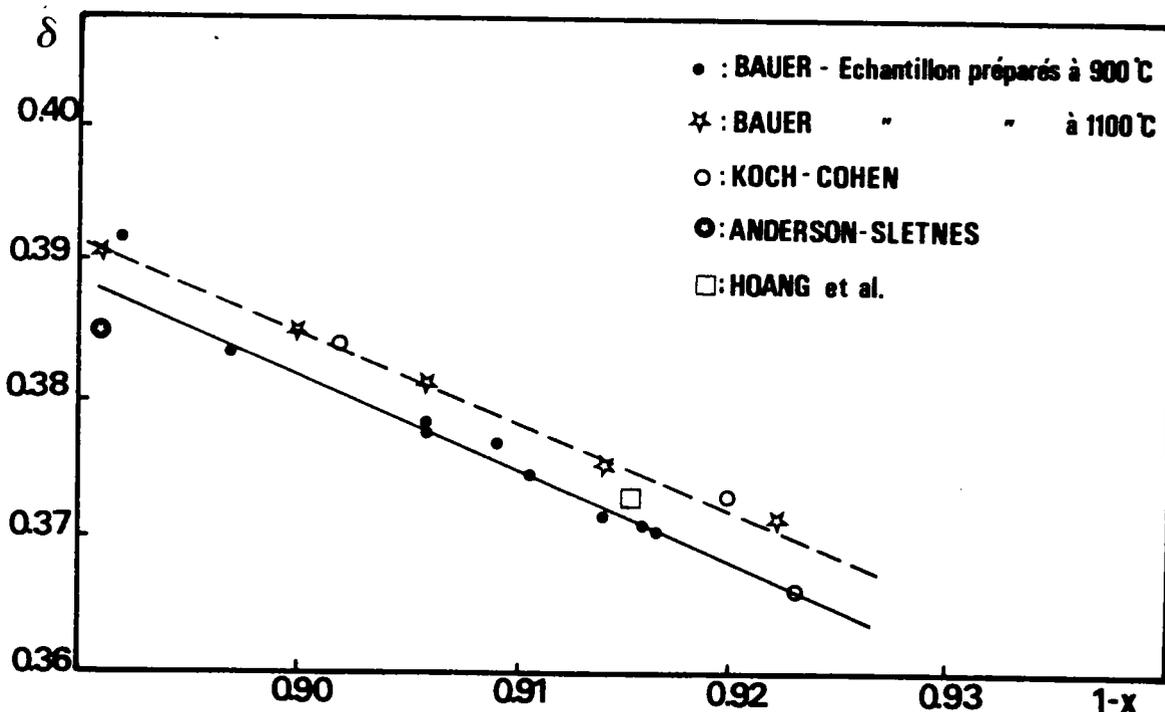


FIG.IVE7. Variation du paramètre δ en fonction de la composition.



Dans la partie expérimentale de ce mémoire nous donnerons des résultats de mesures de pics satellites sur plusieurs monocristaux trempés de grande dimension confirmant les résultats rappelés précédemment.

f) Défauts et structure magnétique

Il est évident que les différentes caractéristiques présentées dans notre exposé jusqu'ici vont jouer un rôle dans la phase antiferromagnétique [145, 146], donc dans l'ordre des spins. Si beaucoup d'auteurs ont travaillé sur la structure cristalline, très peu se sont intéressés à son influence sur la structure magnétique.

L'un des rares travaux sur ce point est de BATTLE et al [149] ; ces auteurs ont essayé, par des mesures d'intensité de diffusion neutronique sur des pics fondamentaux de caractère magnétique de mettre en évidence des amas de type magnétique, donc d'un ordre magnétique à l'intérieur des amas. Cette hypothèse est basée sur les observations suivantes : lorsque la concentration de défaut augmente la diffusion cohérente magnétique diminue, bien que la susceptibilité suggère une augmentation des interactions magnétiques [146].

Les auteurs expliquent leurs mesures et résolvent ce paradoxe de la manière suivante : (Fig. IV E 8)

- * les spins dans l'amas pointent dans le plan (111) et non le long de [111] comme dans le cas de la structure sans défauts. Cette désorientation provient essentiellement des ions Fe^{3+} occupant des sites tétraédriques et ne présentant pas de couplage spin-orbite comme Fe^{2+} . Cette absence favoriserait comme dans MnO et NiO une orientation de spin parallèle aux plans (111).
- * expérimentalement, le nombre d'ions découplés par rapport à [111] excède le nombre de Fe^{3+} disponible. Ceci signifie que certains ions Fe^{2+} autour de l'amas présentent également une désorientation par rapport à [111] et résident dans le plan (111)
- * les spins à l'intérieur des plans (111) n'ont pas d'orientation préférentielle à l'intérieur d'un amas. D'autre part, aucune corrélation n'existe avec les amas voisins. Leur contribution à la diffusion cohérente par la cellule rhomboédrique est donc nulle.

Cette description répond correctement aux mesures faites par les auteurs mais pose néanmoins certains problèmes.

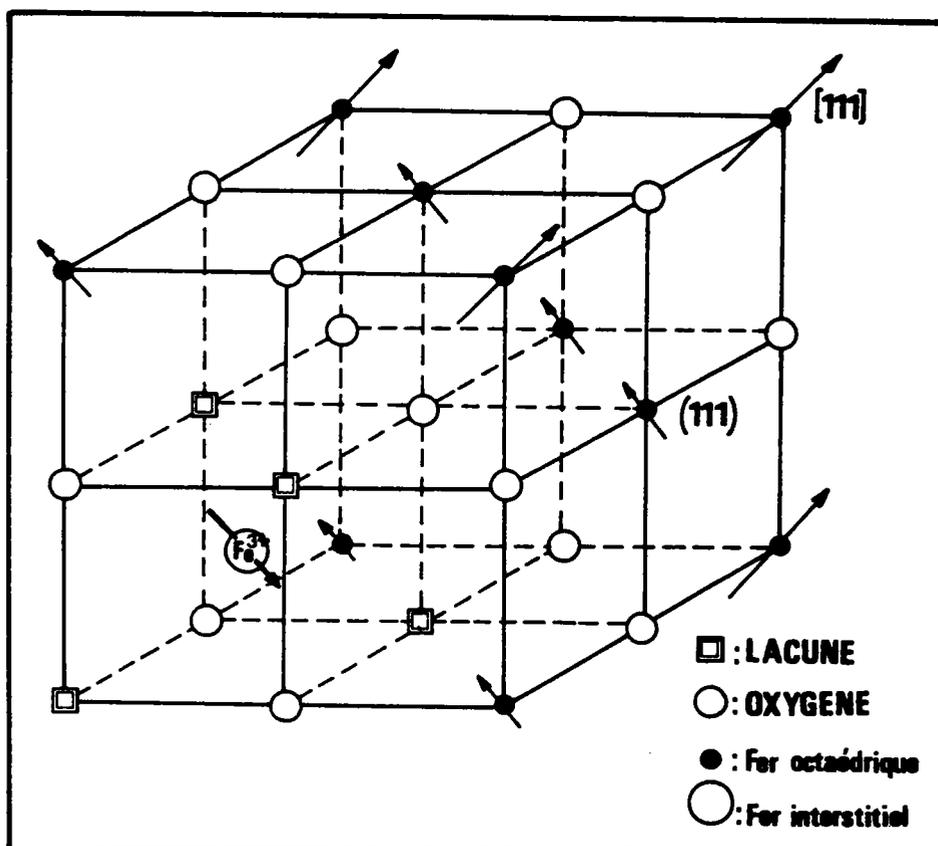


FIG.IVE8. Structure magnétique autour d'un amas 4:1 proposée par BATTLE et al [147]. Le schéma met en évidence un couplage antiferromagnétique entre l'ion interstitiel et les ions voisins en sites octaédriques. Les flèches longues correspondent aux spins le long de la direction $[111]$, les spins désorientés étant marqués par des flèches plus courtes.

2) RESULTATS EXPERIMENTAUX DE DIFFUSION ELASTIQUE DUE A

LA NON-STOECHIOMETRIE

Sans avoir fait une étude systématique de ce problème, nous avons réalisé quelques mesures de diffusion élastique neutronique dans le but de mettre en évidence les raies de "surstructure" ou pics satellites vues par différents auteurs essentiellement par rayons X et mentionnés précédemment.

Nous avons fait ces mesures sur les deux cristaux C72 et C56 autour des noeuds de BRAGG (200) et (111), mais aussi dans la phase anti-ferromagnétique autour du BRAGG magnétique (3/2, 1/2, 1/2).

a) Mesures des pics satellites de caractère nucléaire

En accord avec les mesures aux rayons X de KOCH-COHEN [145] et BAUER [92], [94] nous avons détecté des diffusions supplémentaires autour des BRAGG [200] et [111] du type $(2 - \delta, 0, 0)$, $(2 + \delta, 0, 0)$, $(1 + \delta, 1, 1)$, $(1 - \delta, 1, 1)$, $(1, 1 + \delta, 1 + \delta)$ et $(1, 1 - \delta, 1 - \delta)$. Les aspects essentiels que nous avons pu mettre en évidence sont les suivants :

- * Les intensités diffusées des raies de type $(2 - \delta, 0, 0)$ ou $(1 - \delta, 1, 1)$ sont largement plus importantes que les autres $(2 + \delta, 0, 0)$ ou $(1 + \delta, 1, 1)$. Le rapport est d'environ 10 (Fig. IV E 9)
- * L'intensité diffusée de ces raies intenses dépend très fortement du rapport de non-stoéchiométrie du cristal. En effet, pour le cristal C72, elle représente environ 2.8 % de l'intensité du pic (200) alors que pour C56 ($x = 0.056$), elle tombe à moins de 0.1 %.
- * La valeur δ mesurant l'excentricité des raies satellites est faiblement dépendante de x . Nos résultats sont en accord satisfaisant avec ceux d'autres auteurs. (fig. IV E 7).

b) Mesures de pics satellites de caractère magnétique

En ayant à l'esprit les expériences et les interprétations de BATTLE et CHEETHAM [124] concernant l'existence d'amas de type magnétique dans $Fe_{1-x}O$, nous avons fait la mesure de diffusion neutronique élastique autour du noeud (3/2, 1/2, 1/2) sur les deux cristaux C72 et C56. La figure IV E 10 représentant la mesure sur le cristal C72 met en évidence une structure assez compliquée avec l'apparition de plusieurs diffusions supplémentaires. Il est remarquable que la diffusion satellite la plus intense est excentrée d'une valeur δ' égale à $\delta/2$. D'autre part, une mesure similaire sur le cristal C56 présentant une meilleure stoéchiométrie, montre les mêmes pics de surstructure mais avec une intensité moindre.

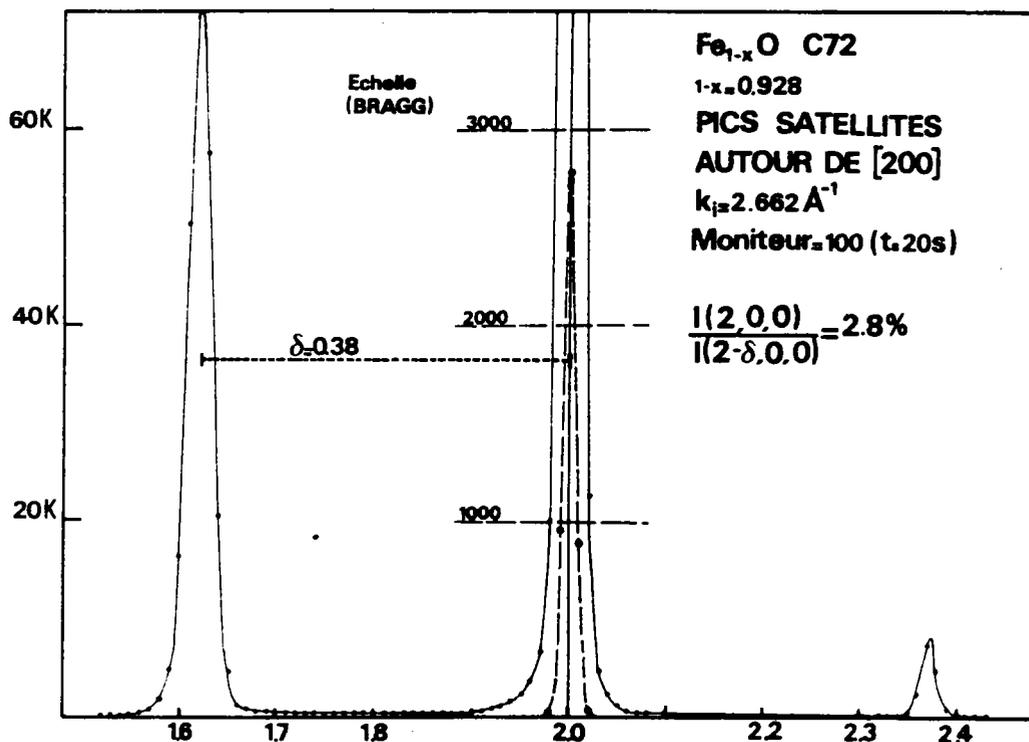
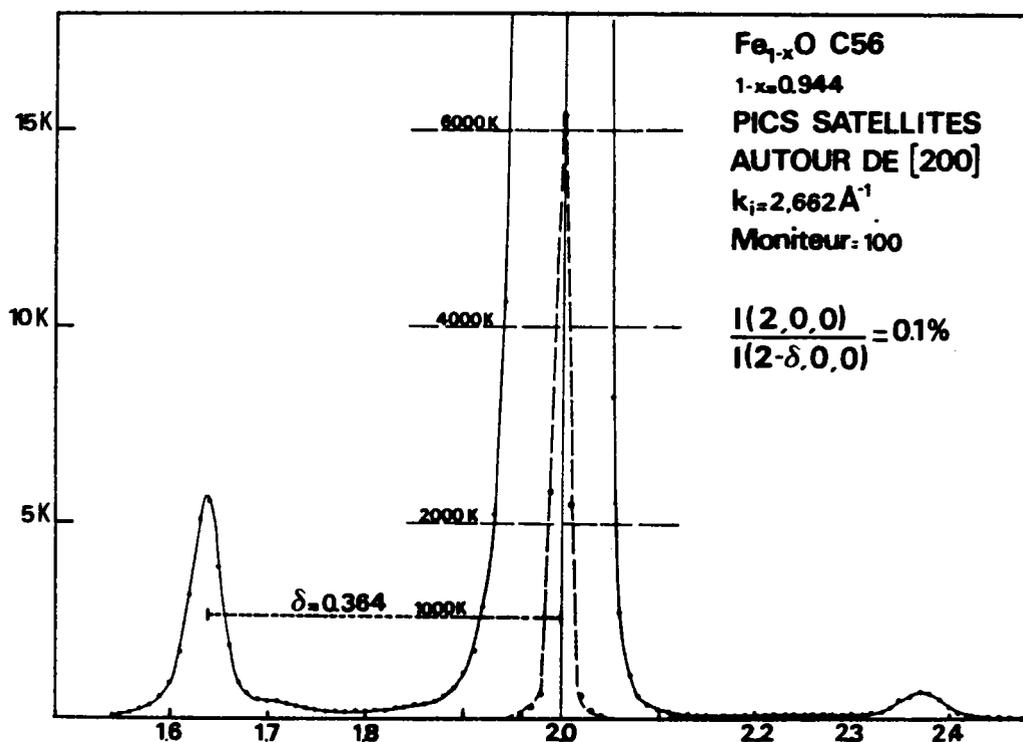


FIG. IVE9. Structures satellites mesurées par diffusion neutronique autour de la raie de Bragg 200. Les mesures pour les cristaux C56 et C72 sont représentées et les rapports entre les intensités du satellite et de la raie fondamentale sont calculés pour chaque composition.

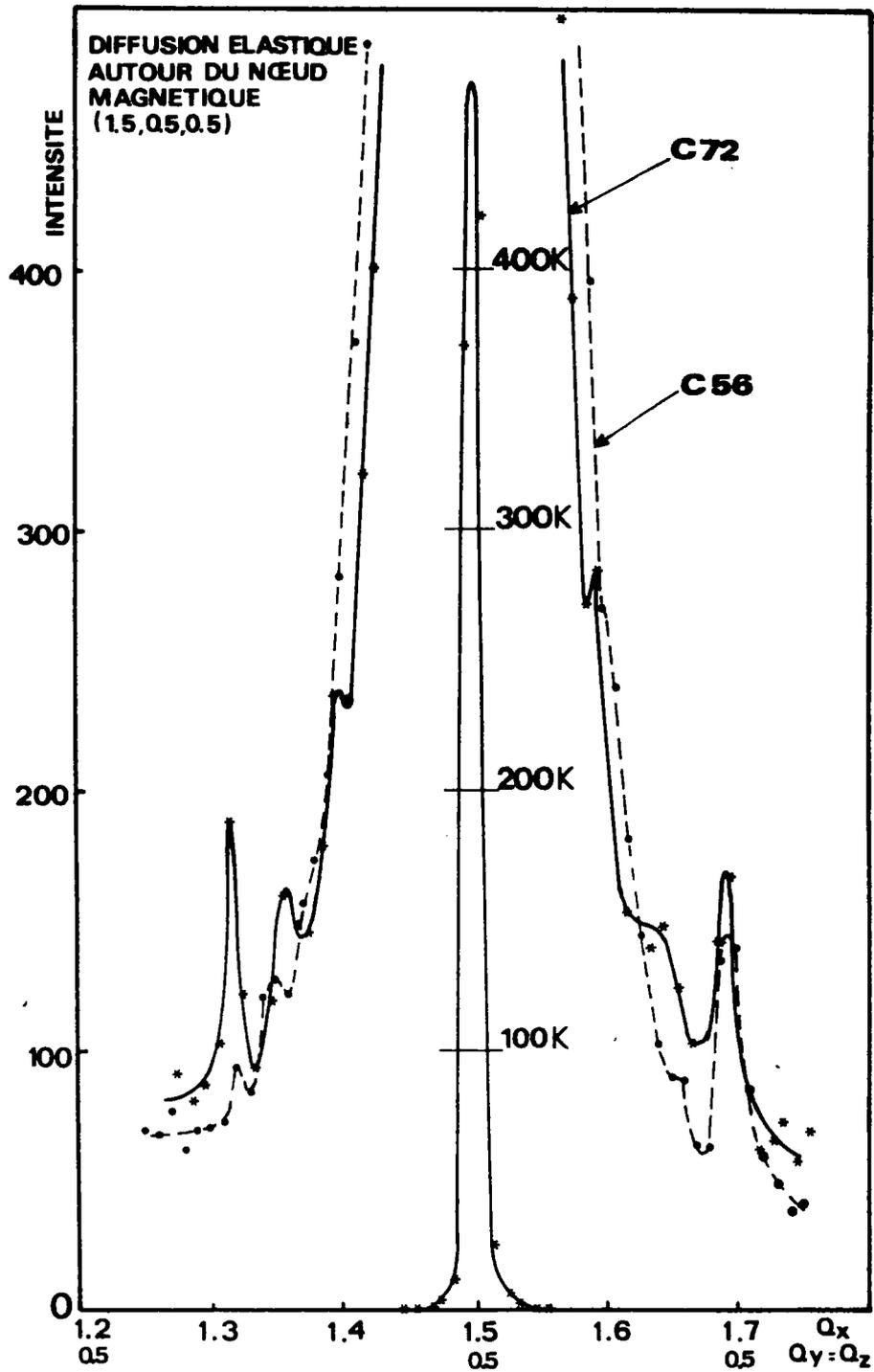


FIG. IVE10. Structures satellites observées autour du noeud de Bragg magnétique (1,5,0,5,0,5) à la température de l'hélium liquide pour les cristaux de wustite C56 et C72.

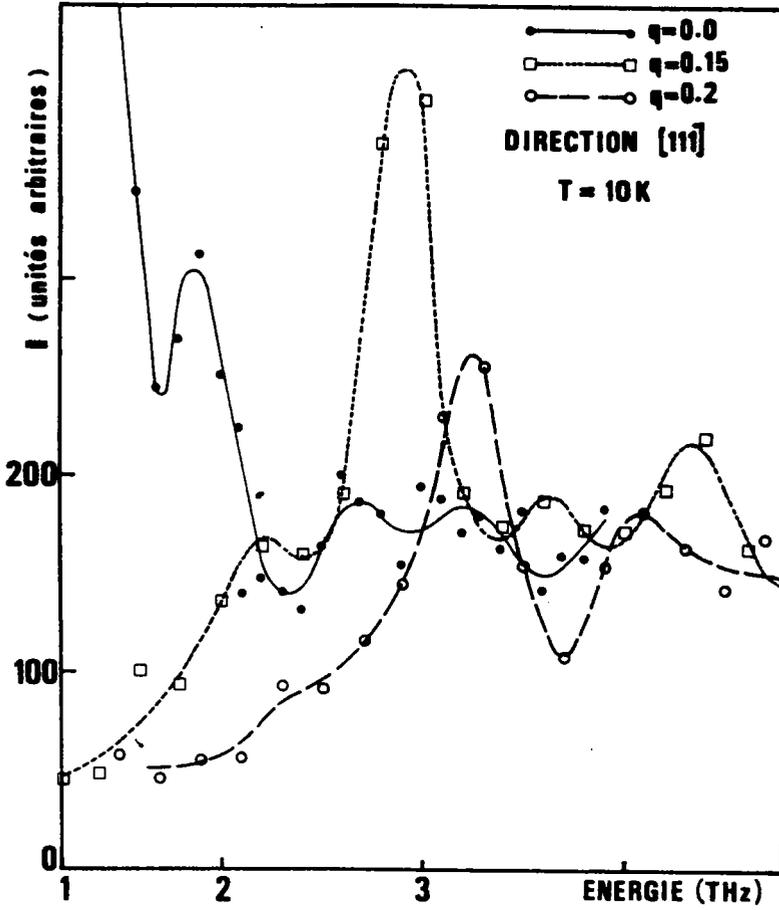


FIG. IVE11. Groupes de neutrons à 10 K mettant en évidence des structures inélastiques supplémentaires.

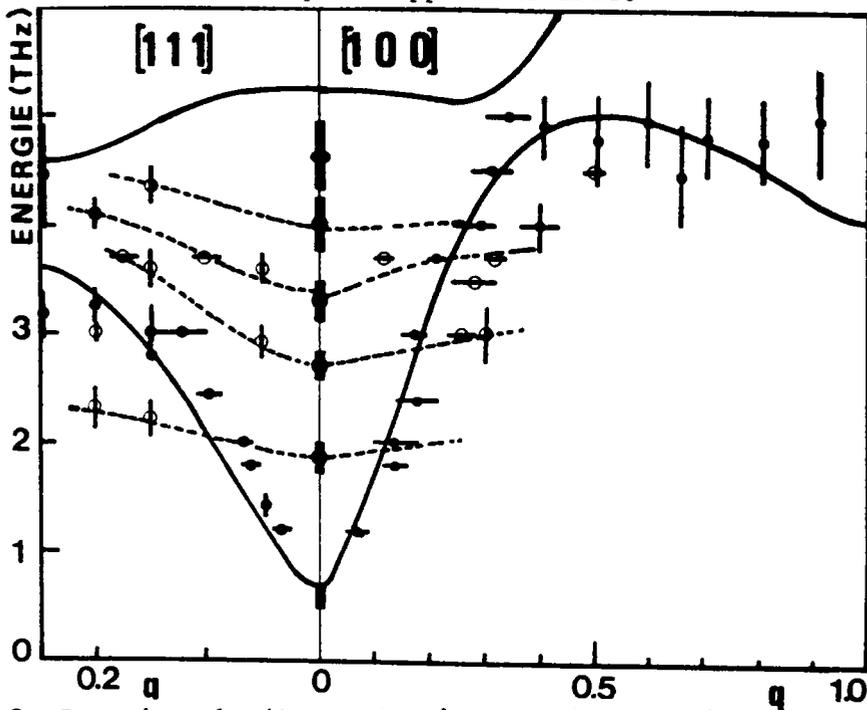


FIG. IVE12. Branches de dispersion à caractère magnétique supplémentaires observées dans Fe_{1-x}O (direction [111] et [100])

Des structures de diffusion satellite à $\delta/2$ montre l'existence d'une sorte de doublement de "cellule élémentaire à défaut". Le caractère magnétique de ces raies signifierait en conséquence l'existence d'un ordre magnétique entre amas ce qui est en contradiction avec le modèle proposé par BATTLE et al [124].

3) RESULTATS EXPERIMENTAUX DE DIFFUSION INELASTIQUE DUE A

LA NON-STOECHIOMETRIE

Nous avons déjà mentionné dans la section C sur les excitations magnétiques l'existence à 150 K de branches d'excitations de caractère magnétique qui ne sont pas interprétables par un modèle d'excitations du cristal pur (Fig. IV D 20). Le même type de structures apparaissent également à basse température (10K) dans le cristal (C72) à stoechiométrie bien contrôlée et homogénéisée et dans de très bonnes conditions de résolution. Nous représentons sur la figure IV E 11 des groupes de neutrons typiques mettant en évidence ces excitations et sur la figure IV E 12 les courbes de dispersion des branches supplémentaires qui semblent correspondre à des excitations.

4) IDEES GENERALES SUR L'INTERPRETATION DES PHENOMENES OBSERVES

L'apparition des pics satellites dans la wustite dans la phase nucléaire comme dans la phase magnétique est due à l'existence des amas mentionnés précédemment mettant en évidence des "éclosions de phases décomposées" caractéristiques de solutions solides métastables. La position de ces pics aboutit à un paramètre de surstructure a_s de valeur incommensurable avec le paramètre cristallin (a_0)

$$\delta \approx 0.37 \Rightarrow a_s \approx 2.70 a_0$$

D'autre part, et nos expériences sont les premières mesures sur des monocristaux trempés de grande dimension mettant en évidence cet aspect, les pics observés sont très fins et assez intenses. Ces deux observations nous montrent que le comportement de $Fe_{1-x}O$ sur ce point peut s'interpréter par une variation périodique de la composition du composé autour de la moyenne c avec une longueur d'onde plus grande que l'espacement entre les plans cristallins. Par analogie avec la théorie de radio transmission, une telle structure est appelée modulée par la fluctuation de composition. La finesse des raies satellites écarte l'hypothèse de fluctuations de composition isolées distribuées d'une façon aléatoire dans la matrice du cristal pur.

Nos mesures élastiques dans la phase antiferromagnétique montrent en outre que cette modulation a ses prolongements sur la structure magnétique entraînant par conséquent une modulation des propriétés magnétiques du composé. Cette observation n'est pas contradictoire avec celles de BATTLE et al mais montre que ce dernier modèle n'est pas suffisant dans le cas de $Fe_{1-x}O$.

Etant donné la complexité des phénomènes dans $Fe_{1-x}O$ (paragraphe 1) selon "l'histoire" du cristal (température, condition de trempe, valeur de x) nous ne pousserons pas plus loin cette "spéculation" sur la diffusion élastique satellite. Mais il est certain que ce problème est loin d'être résolu dans le cas de la wustite.

Compte tenu de ce qui vient d'être proposé, il est sur que l'interprétation des branches d'excitations magnétiques supplémentaires dues au caractère non-stoéchiométrique du composé n'est pas chose aisée.

Dans l'attente d'avoir des données expérimentales plus complètes, différentes hypothèses d'interprétations peuvent être proposées pour expliquer ces phénomènes :

- * la modulation des fluctuations de composition peut entraîner des modulations des paramètres intervenant dans le modèle d'onde de spin notamment des intégrales d'échange fortement reliées aux distances interioniques. Cette forte relation est d'ailleurs révélée par l'importante anisotropie de l'intégrale J_4 et sa séparation en J_4'' et J_4^* .
- * l'existence des amas explicités dans le paragraphe 4 peut avoir comme conséquence la nécessité de considérer des contributions de champ cristallin à symétrie différente que celles utilisées dans notre modèle entraînant d'autres levées de dégénérescence.
- * la présence d'ions Fe^{3+} interstitiels n'est pas sans modifier l'arrangement des spins (modèle de BATTLE et al) par l'intermédiaire de la nullité du couplage spin-orbite de cet ion, ce qui a comme première conséquence l'existence d'amas de type magnétique de nature complexe. D'autre part, cette présence représente un ion d'impureté dans un site tétraédrique ayant avec ses voisins des interactions d'échange différentes de celles du cristal pur. Cet aspect se répercute aussi sur le champ moléculaire à considérer. Nous espérons dans de futurs modèles pouvoir tester certaines de ces hypothèses et les comparer à des résultats expérimentaux.

CONCLUSION GENERALE

Nous nous proposons dans ce travail d'apporter une contribution à l'étude des propriétés dynamiques phononiques et magnétiques d'oxydes de métaux de transition 3d et en particulier les deux oxydes Cu_2O et Fe_{1-x}O .

Nous allons tenter de faire un bilan des résultats que nous avons obtenus expérimentalement et théoriquement et de proposer quelques perspectives à déduire de ce travail.

La spectroscopie neutronique nous a permis de faire la mesure directe :

- des courbes de dispersion des phonons dans Fe_{1-x}O à température ambiante
- des courbes de dispersion des excitations magnétiques dans Fe_{1-x}O à différentes températures de la phase antiferromagnétique
- des raies de diffusion élastique liées à des surstructures cristallines et magnétiques dans Fe_{1-x}O
- de quelques branches supplémentaires de dispersion de phonons dans Cu_2O .

Les différents modèles, qu'ils soient de dynamique cristalline ou de dynamique magnétique, que nous avons mis au point nous ont permis d'apporter des interprétations satisfaisantes des excitations et d'en déduire les différents couplages fondamentaux.

L'étude théorique de la cuprite montre clairement que les vibrations longitudinales mettant en mouvement les ions Cu^+ sont guidées essentiellement par les interactions Cu - Cu de type métallique ce qui se répercute par une analogie de la constante élastique C_{11} . L'introduction d'ions O^{2+} se fait sentir, en plus de l'apparition normale des modes incluant surtout ces ions (modes haute fréquence) et de levées de dégénérescences de certains modes, par un fort abaissement des constantes élastiques de cisaillement. (C_{44} et $(C_{11} - C_{12})/2$). Ces phénomènes s'interprètent correctement par un fort couplage O - Cu non central, ce qui est caractéristique de la coordination à symétrie tétraédrique, ainsi que par un accroissement conséquent des paramètres d'interactions Cu - Cu mettant en jeu le pontage par l'ion O^{2-} . En supplément il faut noter l'importance des déformations électroniques dipolaire et monopolaire, essentiellement celles de l'ion oxygène.

Nous pensons que la connaissance théorique des vibrations de Cu_2O peut fournir des informations substantielles aux spectroscopies

pour analyser, tant en absorption qu'en RAMAN, les spectres mettant en évidence de forts couplages excitons-phonons et d'en clarifier l'interaction. D'autre part, notre modèle peut renseigner de façon intéressante sur la nature de la transition de phase ayant lieu aux hautes pressions. Parmi les perspectives qu'il est possible d'apporter à ce niveau, on pourrait citer des expériences en RAMAN résonant en fonction de la pression (engagées en collaboration avec Dr. HOCHHEIMER du Max-Planck de STUTTGART) qui devrait révéler des amollissements de certains modes avec la pression, donc l'influence de P sur les différentes interactions considérées.

Pour finir, nous pensons que le composé Ag_2O , présentant la même structure, peut-être un composé dont l'étude peut se montrer très prometteuse en raison du caractère très spécifique de l'ion Ag^+ . En effet, cet ion est fortement sujet aux déformations électroniques d'une part et intervient d'autre part dans beaucoup de composés à conduction ionique.

L'étude expérimentale et théorique des excitations élémentaires de la wustite nous a permis de compléter les travaux du même type sur toute la série de MO. Si la dynamique cristalline semble suivre une loi de série (à quelques nuances près), il en est autrement de la dynamique magnétique. En effet, une interprétation correcte demande la prise en compte dans un modèle microscopique des différentes interactions affectant les niveaux électroniques de l'ion magnétique Fe^{2+} . Notre calcul met en évidence le couplage d'échange étendu jusqu'aux seconds voisins, avec un couplage premier-voisins fortement anisotrope et un fort couplage second-voisins de caractère antiferromagnétique. En plus de ces interactions de base il est nécessaire de considérer le couplage spin-orbite, le champ moléculaire et la distorsion magnétoélastique pour rendre compte de l'anisotropie magnétique du composé.

Pour ce qui concerne le caractère non-stoéchiométrique de la wustite nous avons pu montrer l'existence fortement intéressante de diffusions supplémentaires en particulier dans la structure antiferromagnétique. Cet aspect mérite à notre avis d'autres investigations expérimentales en même temps que théoriques pouvant renseigner sur les notions de structures modulées à caractère incommensurable.

ANNEXE I

RESOLUTION DU SPECTROMETRE A TROIS AXES

INTRODUCTION :

L'intensité détectée au niveau du détecteur est influencée par les caractéristiques propres à l'appareil de mesure. Ces influences peuvent être regroupées dans une fonction appelée fonction de résolution du spectromètre à trois axes. Dans cette annexe, nous donnerons les bases du calcul de cette fonction et nous montrerons quelle est son utilisation.

1) POSITION DU PROBLEME

Dans une mesure au trois axes, les systèmes monochromateur et analyseur sont disposés de façon à définir les vecteurs d'onde et tels que :

$$\hbar \vec{k} - \hbar \vec{k}' = \hbar \vec{Q} = \hbar (\vec{c} + \vec{q})$$

$$\frac{\hbar^2}{2m_N} (k^2 - k'^2) = \hbar \omega(\vec{q})$$

Si le point ainsi défini par le spectromètre vérifie la loi de dynamique de l'échantillon étudié :

$$\omega = f(\vec{q})$$

des neutrons sont diffusés suivant ce schéma et comptés au détecteur. Pour différentes raisons telles que :

* divergences angulaires des faisceaux,

* mosaïcités des cristaux monochromateur et analyseur,

la configuration du spectromètre définit, non pas un point (Q_0, ω_0) , mais un volume dans l'espace des (Q, ω) centré sur le point (Q_0, ω_0) . Un neutron détecté dans ces conditions a une probabilité $R(Q, \omega)$ d'avoir subi un transfert de (Q_0, ω_0) .

La fonction $R(Q, \omega)$ est appelée fonction de résolution de l'appareil. L'intensité du phénomène observé I est alors le résultat du produit de convolution de cette fonction R avec la section efficace de diffusion de neutrons.

$$I = c^{te} \times \int R(Q-Q_0, \omega-\omega_0) S(\vec{Q}, \omega) d\vec{Q} d\omega$$

2) CALCUL DE LA FONCTION DE RESOLUTION

Le calcul de la fonction de résolution $R(Q, \omega)$ est un calcul relativement complexe et long. Nous n'en donnerons que les étapes essentielles ; pour plus de détails, nous citons les références de base de ce calcul en fin de cette annexe.

a) Paramètres intervenant dans la fonction

Sur la figure ci-dessous, nous avons tracé le chemin d'un neutron provenant de la pile et aboutissant au détecteur. Nous indiquons les différentes sections de ce parcours en y adjoignant les grandeurs physiques qui jouent un rôle sur la fonction de résolution.

CHEMIN	SECTION	COLLIM.	PARAMETRES				
			EcartS ANGUL.		MOSAICITES		AUTRES
			HOR.	VER.	HOR.	VER.	
PILE							A(k)
COLLIMATEUR 1 (PM)	0	0	γ_0	δ_0	α_0	β_0	
		1	γ_1	δ_1			
MONOCHROM.					η_M	η'_M	r_M
COLLIMATEUR 2	1	2	γ_2	δ_2	α_1	β_1	
		3	γ_3	δ_3			
ECHANTILLON					η_E	η'_E	
COLLIMATEUR 3	2	4	γ_4	δ_4	α_2	β_2	
		5	γ_5	δ_5			
ANALYSEUR					η_A	η'_A	r_A
COLLIMATEUR 4	3	6	γ_6	δ_6	α_3	β_3	
		7	γ_7	δ_7			
DETECTEUR							ϵ
 I INTENSITE DU SIGNAL							

FIG.1: Paramètres intervenant dans la fonction de résolution.
 α et β sont les mosaicités horizontales et verticales de la collimation.
 η et η' sont mosaicités horizontales et verticales des cristaux.
 r est un coefficient de réflectivité.

b) Hypothèses

On suppose que les fonctions de transmission des collimateurs, ainsi que les distributions des mosaïcités sont des gaussiennes. Cette hypothèse entraîne :

- a) que pour un neutron ayant des écarts γ et δ (horizontal et vertical) par rapport à la position centrale, la probabilité de franchir la collimation i vaut :

$$f(\gamma, \delta) = \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\gamma^2}{\alpha_i^2} \right) \times \left(-\frac{1}{2} \right) \left(\frac{\delta^2}{\beta_i^2} \right) \right]$$

- b) que la probabilité d'existence d'un plan de réflexion faisant des écarts ϵ et ϵ' (horizontal et vertical) avec le plan central est :

$$P_A(\epsilon, \epsilon') = \exp \left[\left(-\frac{1}{2} \right) \left(\frac{\epsilon}{\eta_A} \right)^2 \times \left(-\frac{1}{2} \right) \left(\frac{\epsilon'}{\eta_A} \right)^2 \right]$$

- c) Probabilité de passage d'un élément du spectromètre (cas du monochromateur)

Supposons la configuration avant et après l'élément suivant :

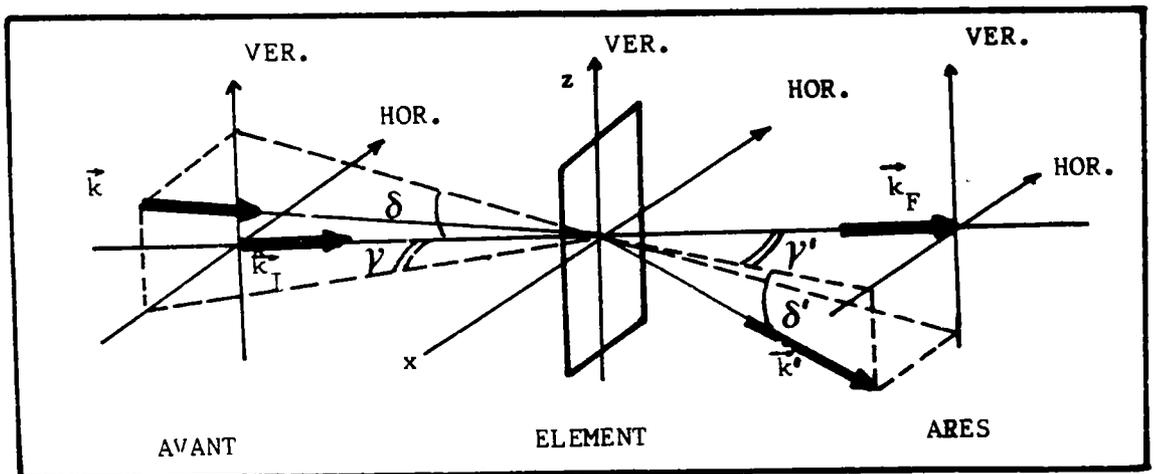


FIG.2: Paramètres intervenant lors du passage d'un élément.
 k_I et k_F sont les vecteurs d'onde des faisceaux moyens
 k et k' : vecteurs d'onde des faisceaux désorientés.
 γ et δ : écarts angulaires horizontal et vertical

La probabilité pour qu'un neutron incident

$$(\vec{k}, \gamma, \delta)$$

soit réfléchi avec les caractéristiques

$$[(\vec{k}', \vec{k}' + d\vec{k}'), (\gamma', \gamma' + d\gamma'), (\delta', \delta' + d\delta')]]$$

peut se mettre sous la forme d'un produit d'une probabilité horizontale P_{HOR} par P_{VER} une probabilité verticale :

$$P(k, \gamma, \delta, k', \gamma', \delta') = P_{\text{HOR}} \times P_{\text{VER}}$$

avec

$$P_{\text{HOR}} = P_k \exp \left[\frac{-(\gamma + \frac{\Delta k}{k_x} \text{tg} \theta_M)^2}{2\eta_M^2} \right] \times \delta \left(\gamma' + \gamma + 2 \frac{\Delta k}{k_x} \text{tg} \theta_M \right) \\ \times \delta(k' - (k_x + \Delta k_x)) \times d\gamma' dk'$$

$$P_{\text{VER}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} 2 \sin \theta_M \eta'_M} \exp \frac{-(\delta - \delta')^2}{2(2 \sin \theta_M \eta'_M)^2} d\delta'$$

La constante au dénominateur de P_{VER} est due à la normalisation ; la probabilité de trouver le neutron dans tout l'espace après traversée de l'échantillon est égale à 1. Dans ces formules on a supposé des probabilités de transmission de collimation égales à des gaussiennes (hypothèse 2).

d) Comptage au détecteur

Pour le calcul du comptage au niveau du détecteur il faut tenir compte des "événements" suivants :

a) densité spectrale de la source thermique

Le flux différentiel après pile s'exprime :

$$dF_0 = K \frac{\hbar^3}{m_N^3} N(T) \exp \left(\frac{-\hbar k_0^2}{2m_0 k_B T} \right) k_0^3 dk_0 d\gamma_0 d\delta_0$$

où $N(T)$ est une fonction de la température.

b) transmission du collimateur 1, du monochromateur et du collimateur 2 situés avant l'échantillon.

c) diffusion de l'échantillon suivant la loi de diffusion déjà établie.

d) transmission du collimateur 3, de l'analyseur et du collimateur 4. Les probabilités de transmissions de l'analyseur ont la même forme que celle du monochromateur.

Dans ces conditions, l'intensité au détecteur est de la forme suivante :

$$I = C \int_V \int_{V'} A(k) p(k, k') S(\vec{Q}, \omega) p(\vec{k}) dV_I p(\vec{k}') dV_F$$

où $S(\vec{Q}, \omega)$ est la section efficace de diffusion

• $p(k, k')$ est une fonction des paramètres $(\gamma, \delta, k, \epsilon, \eta, \dots)$

$$\begin{aligned} \bullet p(\vec{k}) = P_M(\vec{k}) P_{0M} \exp & \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\gamma_3 + 2 \frac{\Delta k}{k_I} \tan \theta_M}{\alpha_0} \right)^2 \right. \\ & \left. + \left(\frac{\gamma_3 + \frac{\Delta k}{k_I} \tan \theta_M}{\eta_M} \right)^2 + \frac{\gamma_3^2}{\alpha_1^2} + \delta_3^2 \left(\frac{1}{\beta_1^2} + \frac{1}{\beta_0^2 + 4\eta_M' \sin^2 \theta_M} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bullet p(\vec{k}') = P_A(k') P_{0A} \exp & \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{-\gamma_4 + \frac{2\Delta k'}{k_F} \tan \theta_A}{\alpha_3} \right)^2 \right. \\ & \left. + \left(\frac{-\gamma_4 + \frac{\Delta k'}{k_F} \tan \theta_A}{\eta_M} \right)^2 + \frac{\gamma_4^2}{\alpha_3^2} + \delta_4^2 \left(\frac{1}{\beta_3^2} + \frac{1}{\beta_2^2 + 4\eta_A' \sin^2 \theta_A} \right) \right] \end{aligned}$$

$$P_{0A}^M = \frac{\beta_2}{\sqrt{\beta_2^2 + 4\eta_A' \sin^2 \theta_A}}$$

$$\bullet dV_I = k^2 dk d\gamma_3 d\delta_3$$

$$\bullet dV_F = k'^2 dk' d\gamma_4 d\delta_4$$

f) Fonction de résolution

En tenant compte des conservations du moment et de l'énergie dans la relation précédente, et en écrivant I sous la forme :

$$I = C \int S(\vec{Q}, \omega) R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) d\vec{Q} d\omega$$

la relation R devient :

$$\begin{aligned} R'(\vec{Q}, \omega) &= R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) \\ &= \int_{V_I} \int_{V_F} A(k) p(k, k') p(k) p(k') \times \delta \left[(\vec{Q} - \vec{Q}_0) - (\vec{k} - \vec{k}' - (\vec{k}_E - \vec{k}_F)) \right] \\ &\quad \times \delta \left[(\omega - \omega_0) - \frac{\hbar}{2m_N} (k^2 - k'^2 - (k_E^2 - k_F^2)) \right] dV_I dV_F \end{aligned}$$

Les fonctions δ permettent la réduction de l'intégrale précédente à une intégrale à deux dimensions. Ce qui donne la relation :

$$R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) = R_0(Q_0, \omega_0) \exp \left[- \sum_i^4 \sum_j^4 X_i A_{ij} X_j \right]$$

où $X_i = (\vec{Q} - \vec{Q}_0)_i : i = 1, 2, 3$

$$X_4 = \omega - \omega_0$$

et A_{ij} est une fonction des paramètres caractéristiques choisis :

$$(k_E, \omega_0, Q_0, \pi, \pi', \alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \delta_i \dots)$$

Ce tenseur met en évidence une fonction ellipsoïdale.

Cette fonction de résolution peut être visualisée par la surface d'équiprobabilité :

$$R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) = R_0 \exp \left(- \sum_i^4 \sum_j^4 X_i A_{ij} X_j \right) = \frac{R_0}{2}$$

qu'on appelle aussi ellipsoïde de résolution.

g) Normalisation

D'après le paragraphe précédent, la fonction de résolution peut se mettre sous la forme :

$$R(Q - Q_0, \omega - \omega_0) = R_0 \exp \left(- \sum_i^4 \sum_j^4 X_i A_{ij} X_j \right)$$

Le coefficient $R_o(Q_o, \omega_o)$ est directement proportionnel, d'après DORNER B., aux volumes V_I et V_F .

$$R_o(Q_o, \omega_o) = \alpha V_I V_F$$

où ces volumes sont définis comme suit :

$$V_I = \int p(k) dV_I = P_M(k_I) k_I^3 \cotg \theta_M (2\pi)^{3/2} \times \frac{\alpha_o \eta_M \alpha_1}{\sqrt{\alpha_o^2 + \alpha_1^2 + 4\eta_M^2}}$$

$$\times \frac{\beta_o \beta_1}{\sqrt{4 \sin^2 \theta_M \eta_M'^2 + \beta_o^2 + \beta_1^2}}$$

$$V_F = \int p(k) dV_F = P_A(k') k_F^3 \cotg \theta_A (2\pi)^{3/2} \times \frac{\alpha_2 \eta_A \alpha_3}{\sqrt{\alpha_2^2 + \alpha_3^2 + 4\eta_A^2}}$$

$$\times \frac{\beta_2 \beta_3}{\sqrt{4 \sin^2 \theta_A \eta_A'^2 + \beta_2^2 + \beta_3^2}}$$

P_M et P_A sont les réflectivités du monochromateur et de l'analyseur. Les autres grandeurs intervenant dans ces expressions sont déjà définies.

θ_M et θ_A sont les angles de BRAGG du monochromateur et de l'analyseur.

L'intensité de neutrons, étant directement reliée à travers la fonction de résolution, au coefficient $R_o(Q_o, \omega_o)$, dépend donc des conditions expérimentales, et, en l'occurrence des volumes V_I et V_F , où interviennent les grandeurs $\alpha, \beta, \eta, \eta', \theta, k$.

D'une façon tout à fait générale, à de grands V_I et V_F correspond une bonne intensité, mais aussi une grande largeur instrumentale (focalisation mauvaise). Il faut donc choisir un compromis acceptable qui consiste à équilibrer les volumes V_I et V_F .

3) SIGNAL DETECTE

Le signal obtenu par le détecteur est le produit de convolution de $R(\vec{Q}, \omega)$ défini précédemment, par la section efficace de diffusion cohérente inélastique calculées au chapitre I (C)

$$I = C \int R(Q-Q_o, \omega-\omega_o) S(\vec{Q}, \omega) d\vec{Q} d\omega$$

où C est une constante faisant intervenir des grandeurs telles que :

- flux de neutrons initial,
- efficacité du détecteur,
- volume de l'échantillon.

Si on suppose un plan de diffusion horizontal, on peut isoler les divergences verticales qui se comporteront alors comme un facteur multiplicatif. Dans ce cas, il reste un espace à trois dimensions (Q_x, Q_y, ω) visualisé sur la figure 3.

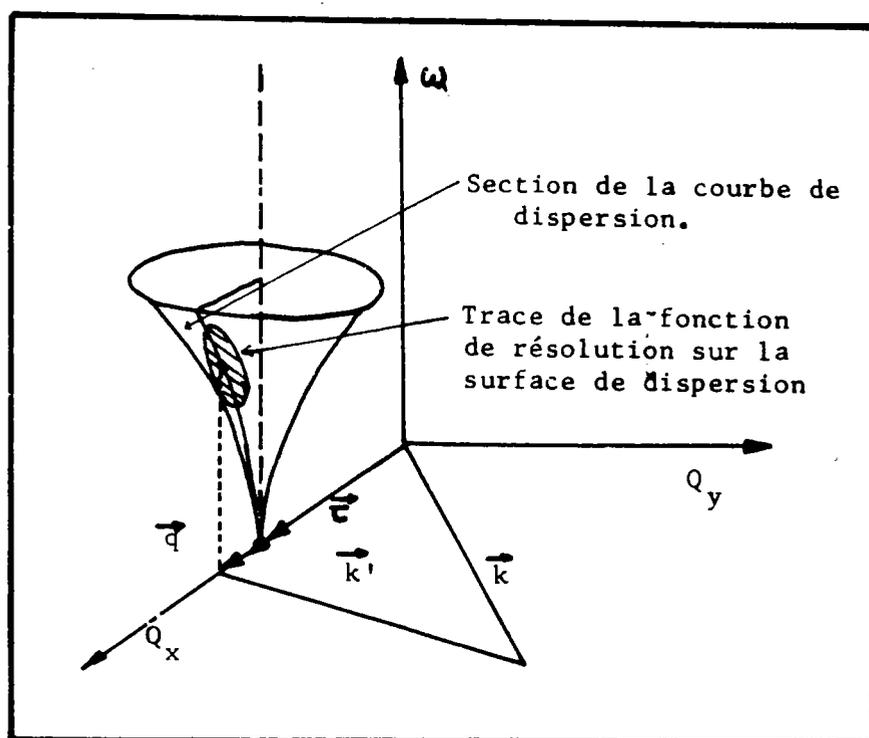


FIG.3: Courbe de dispersion et ellipsoïde de résolution.

La mesure consiste à faire une série de comptage en déplaçant l'ellipsoïde de résolution pas à pas, afin qu'elle traverse la surface de dispersion. L'intensité mesurée dépend donc :

- * de la forme de l'ellipsoïde de résolution, donc de la configuration du spectromètre.
- * de la façon dont cet ellipsoïde traverse la surface de dispersion.

(bonne ou mauvaise focalisation)

(voir les figures ci-dessous)

L'utilisation de la fonction de résolution permet, par la détermination des meilleures conditions de focalisation, une amélioration considérable du rapport signal sur bruit.

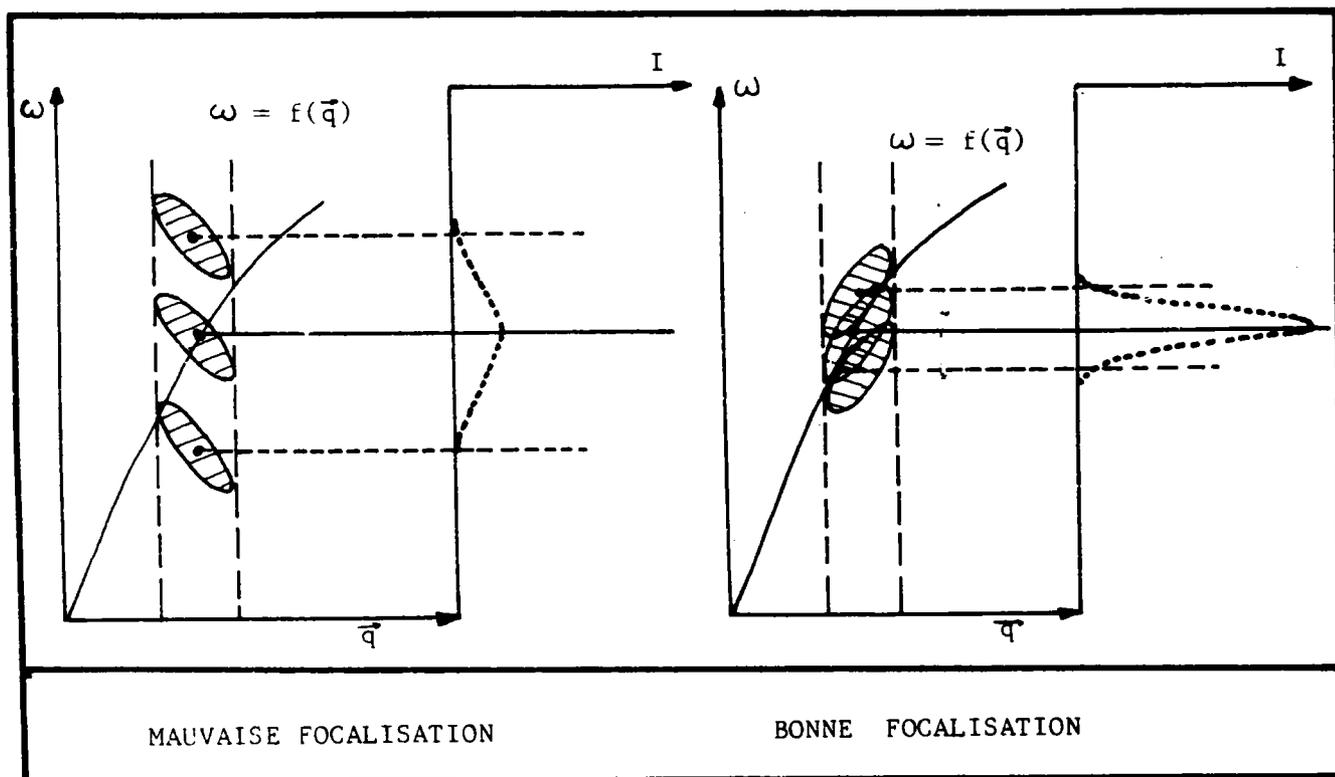


FIG.4: Mesures à vecteur d'onde \vec{q} constant dans des conditions de focalisation différentes.

4) CALCUL DE L'INTENSITE ET UTILISATION

Théoriquement il serait nécessaire d'opérer une déconvolution de l'intensité expérimentale pour obtenir la section efficace, donc les grandeurs \vec{Q} et ω du phonon.

En pratique ce calcul est hors de portée, et on préfère opérer de la façon suivante :

- a) On suppose une fonction théorique S telle que :

$$S(\vec{Q}, \omega) = F \delta[\omega - f(\vec{Q})]$$

dans laquelle $f(\vec{Q})$ est l'équation de la courbe de dispersion présumée. F est un coefficient supposé constant renfermant le facteur de structure et le facteur population.

- b) On réalise la convolution avec $R(\vec{Q}, \omega)$ pour obtenir une intensité théorique :

$$I = CF \int R(\vec{Q} - \vec{Q}_0, \omega - \omega_0) \delta[\omega - f(\vec{Q})] d\vec{Q} d\omega$$

Cette intensité peut se mettre sous la forme analytique suivante :

$$I = CFR_0 (2\pi)^{3/2} \times \frac{1}{\sqrt{\det A}} \times \frac{2}{|\sigma|} \times \exp\left(\frac{-d_0^2}{\sigma^2}\right)$$

où $\frac{R_0 4\pi^2}{\sqrt{\det A}}$ est l'intégrale de la fonction de résolution (volume)

$d_0 = \omega_0 - f(\vec{Q}_0)$ est la distance du point de mesure à la courbe

σ est une fonction traduisant les effets relatifs de la fonction de résolution et de la courbe de dispersion, donc de la façon dont la courbe est traversée par l'ellipsoïde.

Dans de bonnes conditions de focalisation, la grandeur σ est minimum. Le calcul de cette intégrale est traité avec plus de précision dans les publications données à la fin de cette annexe.

UTILISATION DE CE CALCUL

Premier type d'utilisation :

Le calcul de l'intensité théorique diffusée à l'aide de la fonction de résolution permet la détermination des bonnes conditions de focalisation. Ce calcul se fait donc avant les mesures.

Second type d'utilisation :

Nous avons largement utilisé ce calcul dans le traitement des groupes expérimentaux de neutrons dans le cas des phonons comme celui des magnons (voir chapitre IV les figures IV B 6, IV C 5, IV D 3).

Démarche suivie :

a) Détermination d'une forme hypothétique de la courbe de dispersion des phonons à l'aide des mesures déjà faites et des grandeurs physiques telles que les constantes élastiques et les données infrarouges. (dans le cas des phonons)

b) Calcul des paramètres déterminant cette fonction

c) Calcul de l'intensité théorique diffusée dans ces conditions

d) Comparaison du groupe expérimental et du groupe théorique ainsi calculé.

e) Ajustement des paramètres définissant $f(\vec{Q})$ pour avoir un compromis satisfaisant entre les deux groupes.

Dans ce cas, on obtient les grandeurs \vec{Q} et ω , donc les points de la fonction de dispersion avec une précision suffisante. Il est néanmoins nécessaire de mentionner que, dans ce calcul, on néglige des grandeurs telles que :

- la largeur intrinsèque du phénomène physique,
- le facteur de structure,
- l'équation correcte de la courbe de dispersion.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA FONCTION DE RESOLUTION

- 1) COOPER-NATHAN : Acta Cryst. 23, 357 (1967)
- 2) COLLIN M.F. : Brit. J. Appl. Phys. 14, 805 (1963)
- 3) DORNER B. : Acta Cryst. A 28, 319 (1972)
- 4) ALMAIRAC C. : Thèse d'Etat 1975 MONTPELLIER

ANNEXE II

PROPRIETES DE SYMETRIE DES MODES DE VIBRATION
DE LA CUPRITE

Cet annexe présente sous forme de tableaux:

- la matrice dynamique symétrisée,
- la matrice dynamique bloc-diagonalisée,
- les coordonnées symétrisées des représentations irréductibles des vibrations,
- les expressions algébriques des éléments de matrice de la matrice bloc-diagonalisée en fonction des éléments de la matrice symétrisée.

pour les différentes directions et les points de haute symétrie de l'espace réciproque.

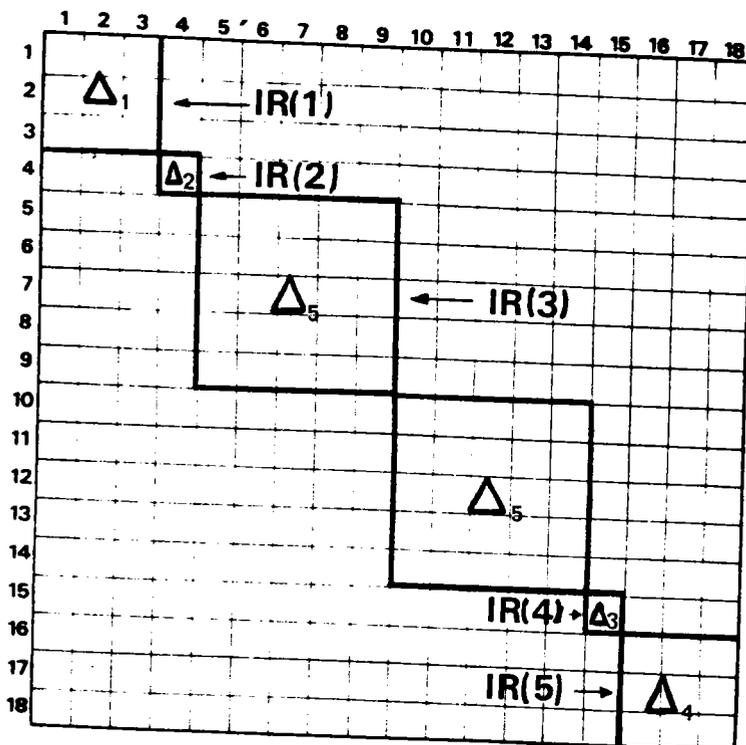
Dans les tableaux des coordonnées symétrisées, les colonnes des représentations IR(i) correspondent aux composantes réelle et imaginaire par multiplicité M et par dégénérescence D. La correspondance entre la notation IR(i) et celle de KOVALEV est reportée au niveau de la matrice bloc-diagonalisée.



		AMPLITUDES																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	A	C	D	D	C	D	D	C	D	D	C	D	D	
2	F	.	.	.	F	G	F	M	I	J	M	I	J	M	I	J	M	I	J	
3	.	.	E	.	G	F	F	M	J	I	M	J	I	M	J	I	M	J	I	
4	B	.	.	.	A	.	.	C	D	D	C	D	D	C	D	D	C	D	D	
5	F	F	F	.	E	.	.	M	I	J	M	I	J	M	I	J	M	I	J	
6	M	J	I	M	J	I	M	J	I	M	J	I	
7	C	H	H	C	H	H	.	K	L	L	M	N	O	P	O	O	M	O	N	
8	D	I	J	D	I	J	.	L	R	S	N	T	U	P	O	O	M	O	N	
9	D	J	I	D	J	I	.	L	S	R	D	U	X	Q	W	V	M	O	N	
10	C	H	H	C	H	H	.	M	N	O	K	L	L	M	N	O	P	O	O	
11	D	I	J	D	I	J	.	N	T	U	L	R	S	M	O	X	U	P	O	O
12	D	J	I	D	J	I	.	O	U	X	L	S	R	N	O	U	T	Q	W	V
13	C	H	H	C	H	H	.	P	O	O	M	N	O	K	L	L	M	N	O	
14	D	I	J	D	I	J	.	Q	V	W	M	O	N	L	P	S	M	N	O	
15	D	J	I	D	J	I	.	Q	W	V	N	U	T	L	S	R	M	N	O	
16	C	H	H	C	H	H	.	M	N	O	P	O	O	M	N	O	K	L	L	
17	D	I	J	D	I	J	.	Q	X	U	Q	V	W	M	N	O	N	T	U	
18	D	J	I	D	J	I	.	N	U	T	Q	W	V	O	U	X	L	S	R	

		PHASE ANGLE MATRIX																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1A0	0	0	-45	0	0	-88	-102	-102	88	102	-77	-88	77	77	88	-77	102	
2	0	180	0	0	135	45	-7	-34	165	7	34	14	172	-34	165	-172	34	14	
3	0	0	180	0	45	135	-7	165	-34	-172	14	34	172	165	-34	7	14	34	
4	45	0	0	180	0	0	98	102	102	1	-12	167	88	-77	-77	1	167	-12	
5	0	-135	-45	0	180	0	7	34	-165	32	55	75	-172	34	-165	-97	55	75	
6	0	-45	-135	0	0	180	7	-165	34	-97	75	55	-172	-165	34	82	75	55	
7	88	7	7	-88	-7	-7	0	180	180	45	45	45	180	0	0	45	45	45	
8	102	34	-165	-102	-34	165	180	0	180	45	45	45	180	180	180	-135	45	-135	
9	10	45	34	-102	165	-34	180	180	0	-135	-135	45	180	180	180	45	45	45	
10	-88	-7	172	-1	-82	97	-45	-45	135	0	180	0	-45	-45	135	180	0	180	
11	-102	-34	-14	12	-55	-75	-45	-45	135	180	0	0	135	-45	-45	180	180	0	
12	77	-14	-34	-167	-75	-55	-45	-45	-45	0	0	0	135	135	-45	0	0	180	
13	88	-172	-172	-88	172	172	180	180	180	45	-135	-135	0	0	0	45	-135	-135	
14	-77	34	-165	77	-34	165	0	180	180	45	45	-135	0	0	0	180	-135	45	45
15	-77	-165	34	77	165	-34	0	180	180	45	45	-135	0	0	0	180	-135	45	45
16	-88	172	-7	-1	97	-82	-45	135	-45	180	180	45	45	0	180	0	45	-135	45
17	77	-34	-14	-167	-55	-75	-45	-45	-45	0	180	0	-45	135	-45	0	0	180	0
18	-102	-14	-34	12	-75	-55	-45	135	-45	180	135	-45	-45	180	0	0	0	0	0

MATRICE DYNAMIQUE SYMETRISEE EN Δ DANS LA CUPRITE



MATRICE DYNAMIQUE BLOC-DIAGONALISEE EN Δ DANS LA CUPRITE

IR D M	IR D M	IR D M	IR D M	IR D M	IR D M	IR D M	IR D M	IR D M	IR D M
1 1 1	1 1 2	1 1 3	2 1 1	3 1 1	3 1 2	3 1 3	3 2 1	3 2 2	3 2 3
-.00000	.70711	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.70711	.00000
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000
-.50000	.50000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	-.00000
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000
.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000
.00000	.00000	-.19134	.46194	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000
.00000	.00000	.00000	.00000	-.13530	.32664	-.13530	-.32664	.00000	.00000
.00000	.00000	.00000	.00000	-.13530	.32664	.13530	-.32664	.00000	.00000
.00000	.00000	.19134	.46194	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000
.00000	.00000	.00000	.00000	.13530	.32664	-.13530	-.32664	.00000	.00000
.00000	.00000	.00000	.00000	-.13530	-.32664	-.13530	-.32664	.00000	.00000
.00000	.00000	.00000	.00000	.13530	.32664	.00000	.00000	.00000	.00000
.00000	.00000	-.19134	.46194	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000
.00000	.00000	.00000	.00000	.13530	-.32664	-.13530	.32664	.00000	.00000
.00000	.00000	.19134	.46194	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000	.00000
.00000	.00000	.00000	.00000	-.13530	-.32664	.13530	.32664	.00000	.00000
.00000	.00000	.00000	.00000	.13530	.32664	.13530	.32664	.00000	.00000

COORDONNEES SYMETRISEES EN Δ DANS LA CUPRITE.

ELEMENTS OF THE BLOCK-DIAGONALIZED DYNAMICAL MATRIX

D(1, 1) = (-1.0000, -.0000) A + (1.0000, .0000) R
 D(1, 2) = (1.0744, -.4450) C
 D(2, 2) = (1.0000, .0000) K + (2.0000, -.0000) M + (-1.0000, -.0000) P
 D(1, 3) = (.6314, -.2415) N
 D(2, 3) = (-1.4142, -.0000) L + (1.4142, -.0000) N + (-1.4142, .0000) O + (-1.4142, -.0000) Q
 D(3, 3) = (1.0000, .0000) R + (-1.0000, -.0000) S + (1.0000, .0000) T + (-2.0000, -.0000) U + (1.0000, .0000) V
 THIS BLOCK BELONGS TO IR(1) AND OCCURS 1 TIMES ON THE DIAGONAL.

D(4, 4) = (1.0000, .0000) R + (1.0000, .0000) S + (-1.0000, -.0000) T + (-2.0000, -.0000) U + (1.0000, .0000) V
 (-1.0000, -.0000) W + (1.0000, .0000) X
 THIS BLOCK BELONGS TO IR(2) AND OCCURS 1 TIMES ON THE DIAGONAL.

D(5, 5) = (-1.0000, -.0000) F + (1.0000, .0000) G
 D(5, 6) = (-.0000, -1.0000) F
 D(6, 6) = (-1.0000, -.0000) F + (-1.0000, -.0000) G
 D(5, 7) = (2.2711, .9407) H
 D(6, 7) = (.5353, -1.2924) H
 D(7, 7) = (1.0000, .0000) K + (1.0000, .0000) P
 D(8, 8) = (1.1598, -.8092) I + (-.7135, -1.2210) J
 D(8, 9) = (-1.0000, -.0000) L + (-.0000, 1.0000) N + (-.0000, 1.0000) O + (1.0000, .0000) Q
 D(9, 9) = (-1.0000, -.0000) S + (-.0000, 1.0000) T + (-1.0000, -.0000) W + (.0000, 1.0000) X
 D(9, 10) = (1.0000, .0000) P + (-.0000, .0000) U + (-1.0000, -.0000) V
 THIS BLOCK BELONGS TO IR(3) AND OCCURS 2 TIMES ON THE DIAGONAL.

D(15, 15) = (1.0000, .0000) R + (1.0000, .0000) S + (1.0000, .0000) T + (2.0000, .0000) U + (1.0000, .0000) V
 (-1.0000, -.0000) W + (-1.0000, -.0000) X
 THIS BLOCK BELONGS TO IR(4) AND OCCURS 1 TIMES ON THE DIAGONAL.

D(16, 16) = (-1.0000, -.0000) A + (-1.0000, -.0000) R
 D(16, 17) = (-.9466, -2.3820) C
 D(17, 17) = (1.0000, .0000) K + (-2.0000, -.0000) M + (-1.0000, -.0000) P
 D(16, 18) = (-1.5082, -3.6412) N
 D(17, 18) = (-1.4142, -.0000) L + (-1.4142, -.0000) N + (1.4142, -.0000) O + (-1.4142, -.0000) Q
 D(18, 18) = (1.0000, .0000) R + (-1.0000, -.0000) S + (-1.0000, -.0000) T + (2.0000, .0000) U + (1.0000, .0000) V
 (1.0000, .0000) W + (1.0000, .0000) X
 THIS BLOCK BELONGS TO IR(5) AND OCCURS 1 TIMES ON THE DIAGONAL.

ELEMENTS DE LA MATRICE BLOC-DIAGONALISEE EN Δ DANS LA CUPRITE

X

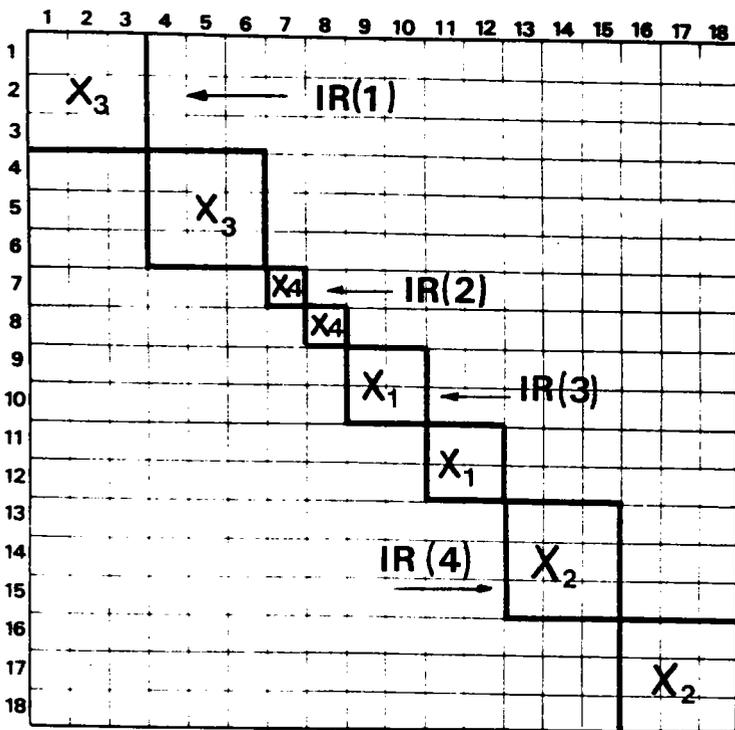
AMPLITUDES

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	A	H	C	C	R	C	C	R	C	C	R	C	C
2	.	D	.	.	.	E	F	G	H	F	G	H	F	G	H	F	G	H
3	.	.	D	.	E	.	F	H	G	F	H	G	F	H	G	F	H	G
4	.	.	E	A	.	.	R	C	C	R	C	C	R	C	C	R	C	C
5	D	.	F	G	H	F	G	H	F	G	H	F	G	H
6	.	F	.	.	.	D	F	H	G	F	H	G	F	H	G	F	H	G
7	B	F	F	H	F	F	I	J	J	.	.	.	K	I	L	.	.	.
8	C	G	H	C	G	H	J	M	N	.	.	.	L	O	P	.	.	.
9	C	H	G	C	H	G	J	N	M	.	.	.	L	P	O	.	.	.
10	R	F	F	R	F	F	.	.	.	T	J	J	.	.	.	K	L	L
11	C	H	H	C	H	H	.	.	.	J	M	N	.	.	.	L	O	P
12	C	H	G	C	H	G	.	.	.	J	N	M	.	.	.	L	P	O
13	R	F	F	R	F	F	K	L	L	.	.	.	T	J	J	.	.	.
14	C	H	H	C	H	H	L	O	P	.	.	.	J	M	N	.	.	.
15	C	H	G	C	H	G	L	P	O	.	.	.	J	M	N	.	.	.
16	R	F	F	R	F	F	.	.	.	K	L	L	.	.	.	T	J	J
17	C	G	H	C	G	H	.	.	.	L	O	P	.	.	.	J	M	N
18	C	H	G	C	H	G	.	.	.	L	P	O	.	.	.	J	N	M

PHASE ANGLE MATRIX

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	180	0	0	0	0	0	180	0	0	180	0	0	180	180	180	180	180	0
2	0	180	0	0	0	180	0	0	180	0	0	180	180	180	180	180	180	0
3	0	0	180	0	0	0	0	180	0	0	0	180	0	180	180	0	0	0
4	0	0	0	180	0	0	0	0	180	0	0	0	180	180	0	0	0	0
5	0	0	180	0	180	0	0	0	0	180	0	0	180	180	180	0	0	180
6	0	180	0	0	0	180	0	180	0	0	180	180	180	180	0	180	0	180
7	180	0	0	180	0	0	0	180	180	0	0	0	180	180	180	0	180	180
8	0	0	180	0	0	180	180	0	0	0	0	0	180	0	0	0	0	0
9	0	180	0	0	180	0	0	0	0	0	0	0	180	180	180	0	0	0
10	180	0	0	180	0	180	0	0	0	180	0	0	0	0	0	180	0	180
11	0	0	0	0	180	180	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	180	0
12	180	0	0	0	0	0	180	180	0	0	0	0	0	0	0	0	180	180
13	180	180	180	180	180	180	180	180	180	0	0	0	0	0	0	0	0	180
14	180	0	180	180	0	180	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	180	180	0	180	180	0	0	180	180	0	0	0	0	0	180	0	0	0
16	180	180	0	0	0	180	0	0	0	180	180	0	0	0	180	0	0	0
17	180	0	0	0	180	180	0	0	0	0	180	180	0	0	0	0	0	180
18	0	0	0	180	180	180	0	0	0	180	0	180	0	0	0	180	0	0

MATRICE DYNAMIQUE SYMETRISEE EN X DANS LA CUPRITE



MATRICE DYNAMIQUE BLOC-DIAGONALISEE EN X DANS LA CUPRITE

Σ

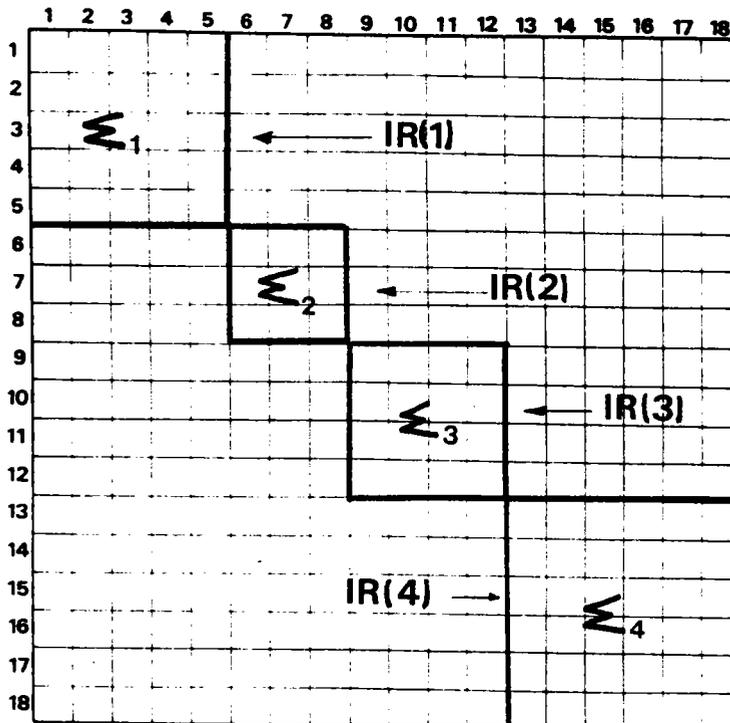
AMPLITUDES

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	AA	AR	AC	AD	AF	AF	AG	AM	AI	AG	AM	AI	AJ	AK	AL	AJ	AK	AL
2	AB	AA	AC	AD	AD	AF	AM	AG	AI	AM	AG	AI	AK	AJ	AL	AK	AJ	AL
3	AC	AF	AM	AF	AF	AN	AO	AO	AP	AO	AO	AP	AO	AO	AR	AO	AO	AR
4	AD	AF	AF	AD	AR	AC	AG	AM	AI	AG	AM	AI	AJ	AK	AL	AJ	AK	AL
5	AE	AD	AF	AR	AA	AC	AM	AG	AI	AM	AG	AI	AK	AJ	AL	AK	AJ	AL
6	AF	AF	AN	AC	AC	AM	AO	AO	AP	AO	AO	AP	AO	AO	AR	AO	AO	AR
7	AG	AM	AO	AG	AM	AO	AS	AT	AU	AV	AW	AX	AY	AZ	RA	RR	RC	RD
8	AM	AG	AO	AM	AG	AO	AT	AS	AU	AW	AV	AX	RC	RR	BD	AZ	AY	RA
9	AI	AI	AP	AI	AI	AP	AU	AU	HE	AX	AX	RF	RG	RH	RI	RH	RG	BI
10	AG	AM	AO	AG	AM	AO	AV	AW	AX	AS	AT	AU	RR	RC	RD	AY	AZ	RA
11	AM	AG	AO	AM	AG	AO	AW	AV	AX	AT	AS	AU	AZ	AY	RA	RC	RR	RD
12	AI	AI	AP	AI	AI	AP	AX	AX	RF	AU	AU	RE	RH	RG	HI	RG	RH	RI
13	AJ	AK	AO	AJ	AK	AO	AY	RC	RG	RR	AZ	BH	RJ	AK	RL	RM	RN	RO
14	AK	AJ	AO	AK	AJ	AO	AZ	RR	BH	RC	AY	RG	AK	RJ	BL	RM	RN	RO
15	AL	AI	AR	AL	AL	AR	HA	RD	HI	RD	RA	RI	RL	RI	RP	RO	BO	RO
16	AJ	AK	AO	AJ	AK	AO	RR	AZ	BH	AY	RC	RG	RM	RN	BO	RJ	AK	RL
17	AK	AJ	AO	AK	AJ	AO	RC	AY	BG	AZ	RR	BH	RM	RM	RO	AK	BJ	BL
18	AL	AI	AR	AL	AL	AR	RD	RA	BI	RA	RD	PI	RO	RD	RO	RL	RL	BP

PHASE ANGLE MATRIX

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	180	0	-90	-90	90	180	-127	-95	139	127	95	40	-35	-159	102	35	159	77
2	0	180	-90	90	-90	-180	-95	-127	139	95	127	40	159	35	77	-159	-35	102
3	90	90	180	180	-180	90	-73	-73	-69	-106	-106	69	-36	-143	0	-143	-36	0
4	90	-90	180	180	0	90	127	95	-139	53	84	139	125	-110	-12	54	-69	12
5	-90	90	180	0	180	90	95	127	-139	84	53	139	-69	54	12	-110	125	-12
6	180	180	-90	-90	-90	180	73	73	69	-73	-73	110	126	-126	90	-126	126	90
7	127	95	73	-127	-95	-73	0	0	180	-90	90	90	45	45	-135	-135	45	-135
8	95	127	73	-95	-127	-73	0	0	180	90	-90	90	45	-135	-135	45	45	-135
9	-139	-139	69	139	139	-69	180	180	180	-90	-90	-90	-135	-135	45	-135	-135	45
10	-127	-95	106	-53	-84	73	90	-90	90	0	0	0	135	-45	-45	-45	-45	-45
11	-95	-127	106	-84	-53	73	-90	90	90	0	0	0	-45	-45	-45	-45	135	-45
12	-69	-69	-69	-139	-139	-110	-90	-90	90	0	0	180	-45	-45	-45	-45	-45	-45
13	35	-159	36	-125	69	-126	-45	-45	135	-135	45	45	0	0	0	180	180	180
14	159	-35	143	110	-54	126	-45	135	135	45	45	45	0	0	180	180	180	0
15	-102	-77	0	12	-12	-90	135	135	-45	45	45	45	0	180	0	0	180	0
16	-35	159	143	-54	110	126	135	-45	135	45	45	45	180	180	0	0	0	180
17	-159	35	36	69	-125	-126	-45	-45	135	45	-135	45	180	180	180	0	0	0
18	-77	-102	0	-12	12	-90	135	135	-45	45	45	45	180	0	0	180	0	0

MATRICE DYNAMIQUE SYMETRISEE EN Σ DANS LA CUPRITE



MATRICE DYNAMIQUE BLOC-DIAGONALISEE EN Σ DANS LA CUPRITE

ELEMENTS OF THE BLOCK-DIAGONALIZED DYNAMICAL MATRIX

D(1, 1) = (-1.0000, -.0000)AA + (1.0000, .0000)AB + (1.0000, .0000)AD + (-1.0000, .0000)AE
 D(1, 2) = (-.0000, -1.4142)AC + (-.0000, 1.4142)AF
 D(2, 2) = (-1.0000, -.0000)AM + (1.0000, .0000)AN
 D(1, 3) = (-.1968, -.1968)AG + (.9069, -.9069)AH
 D(2, 3) = (-.9672, -.9672)AO
 D(3, 3) = (1.0000, .0000)AS + (1.0000, .0000)AT + (-1.0000, .0000)AV + (1.0000, .0000)AW
 D(1, 4) = (-1.9951, 1.9951)AI
 D(2, 4) = (-.5763, -.5763)AP
 D(3, 4) = (-1.4142, -.0000)AU + (-1.4142, -.0000)AX
 D(4, 4) = (-1.0000, -.0000)BF + (1.0000, .0000)BF
 D(1, 5) = (1.6183, .0000)AJ + (-1.8695, .0000)AK
 D(2, 5) = (-.0000, -1.6747)AQ
 D(3, 5) = (.7071, .7071)AY + (.7071, .7071)AZ + (-.7071, -.7071)BB + (.7071, .7071)BC
 D(4, 5) = (-1.0000, -1.0000)HG + (-1.0000, -1.0000)HM
 D(5, 5) = (1.0000, .0000)BJ + (1.0000, .0000)BK + (-1.0000, -.0000)BN + (-1.0000, -.0000)BN
 THIS BLOCK BELONGS TO IR(1) AND OCCURS 1 TIMES ON THE DIAGONAL.

D(6, 6) = (-1.0000, -.0000)AA + (-1.0000, -.0000)AR + (-1.0000, .0000)AD + (-1.0000, .0000)AE
 D(6, 7) = (-1.4004, -1.4005)AG + (1.0451, 1.0451)AM
 D(7, 7) = (1.0000, .0000)AS + (-1.0000, -.0000)AT + (1.0000, .0000)AV + (1.0000, -.0000)AW
 D(6, 8) = (.0000, -1.1752)AJ + (-.0000, -.7107)AK
 D(7, 8) = (.7071, .7071)AY + (.7071, .7071)AZ + (.7071, .7071)BB + (-.7071, -.7071)BC
 D(8, 8) = (1.0000, .0000)BJ + (1.0000, .0000)BK + (1.0000, .0000)BN + (1.0000, .0000)BN
 THIS BLOCK BELONGS TO IR(2) AND OCCURS 1 TIMES ON THE DIAGONAL.

D(9, 9) = (-1.0000, -.0000)AA + (-1.0000, -.0000)AR + (1.0000, .0000)AD + (1.0000, .0000)AE
 D(9, 10) = (-.1968, -.1968)AG + (-.9069, .9069)AH
 D(10, 10) = (1.0000, .0000)AS + (-1.0000, -.0000)AT + (-1.0000, .0000)AV + (-1.0000, -.0000)AW
 D(9, 11) = (1.6183, .0000)AJ + (1.8695, .0000)AK
 D(10, 11) = (.7071, .7071)AY + (-.7071, -.7071)AZ + (-.7071, -.7071)BB + (-.7071, -.7071)BC
 D(11, 11) = (1.0000, .0000)BJ + (-1.0000, -.0000)BK + (-1.0000, -.0000)BN + (1.0000, .0000)BN
 D(9, 12) = (-.6223, -.0000)AL
 D(10, 12) = (-1.0000, -1.0000)HA + (1.0000, 1.0000)HD
 D(11, 12) = (1.4142, .0000)BL + (1.4142, .0000)BD
 D(12, 12) = (1.0000, .0000)BP + (-1.0000, -.0000)BD
 THIS BLOCK BELONGS TO IR(3) AND OCCURS 1 TIMES ON THE DIAGONAL.

D(13, 13) = (-1.0000, -.0000)AA + (1.0000, .0000)AR + (-1.0000, .0000)AD + (1.0000, .0000)AE
 D(13, 14) = (-.0000, -1.4142)AC + (-.0000, 1.4142)AF
 D(14, 14) = (-1.0000, -.0000)AM + (-1.0000, .0000)AN
 D(13, 15) = (-1.4004, -1.4005)AG + (-1.0451, -1.0451)AM
 D(14, 15) = (1.7506, -1.7506)AO
 D(15, 15) = (1.0000, .0000)AS + (1.0000, .0000)AT + (1.0000, .0000)AV + (-1.0000, .0000)AW
 D(13, 16) = (-.1399, -.1399)AI
 D(14, 16) = (1.2915, -1.2915)AP
 D(15, 16) = (-1.4142, -.0000)AU + (1.4142, .0000)AX
 D(16, 16) = (-1.0000, -.0000)BF + (-1.0000, .0000)BF
 D(13, 17) = (.0000, -1.1752)AJ + (.0000, .7107)AK
 D(14, 17) = (2.2794, -.0000)AQ
 D(15, 17) = (.7071, .7071)AY + (-.7071, -.7071)AZ + (.7071, .7071)BB + (.7071, .7071)BC
 D(16, 17) = (-1.0000, -1.0000)HG + (1.0000, 1.0000)HM
 D(17, 17) = (1.0000, .0000)BJ + (-1.0000, -.0000)BK + (1.0000, .0000)BN + (-1.0000, -.0000)BN
 D(13, 18) = (-.0000, 2.7591)AL
 D(14, 18) = (2.0000, .0000)AR
 D(15, 18) = (-1.0000, -1.0000)HA + (-1.0000, -1.0000)HD
 D(16, 18) = (1.4142, 1.4142)BL
 D(17, 18) = (1.4142, .0000)BL + (-1.4142, -.0000)BD
 D(18, 18) = (1.0000, .0000)BP + (1.0000, .0000)BD
 THIS BLOCK BELONGS TO IR(4) AND OCCURS 1 TIMES ON THE DIAGONAL.

ELEMENTS DE LA MATRICE BLOC-DIAGONALISEE EN Σ DANS LA CUPRITE

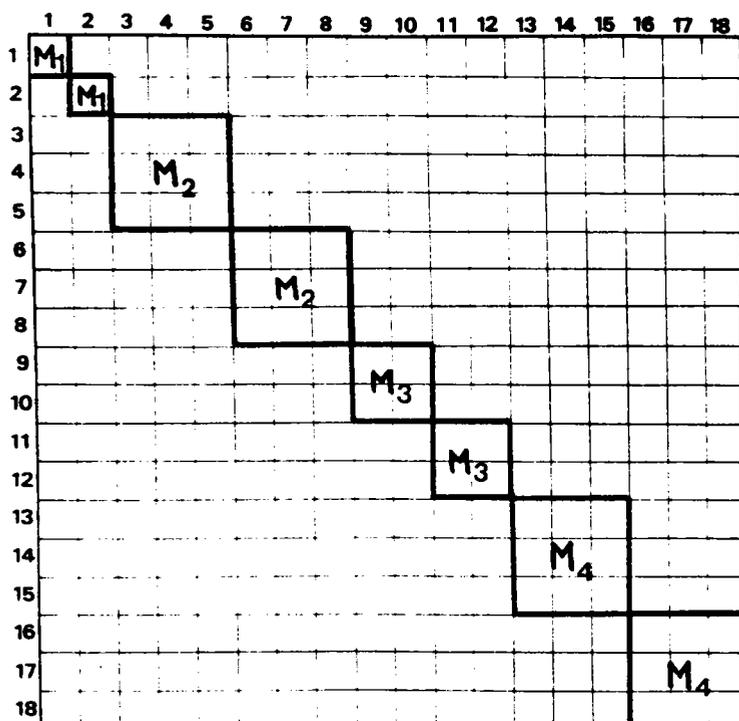
M

	AMPLITUDES																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	A	.	.	.	H	.	C	D	E	F	D	E	C	D	E	C	D	E
2	.	A	.	.	H	.	D	C	E	F	D	E	C	D	E	C	D	E
3	.	.	F	.	.	.	G	G	H	G	G	H	G	G	H	G	G	H
4	.	B	.	.	A	.	C	D	E	F	D	E	C	D	E	C	D	E
5	A	.	D	C	E	F	D	E	C	D	E	C	D	E
6	F	G	G	H	G	G	H	G	G	H	G	G	H
7	C	D	G	C	D	G	I	J	K	L	M	N
8	D	C	G	C	D	G	J	I	K	M	L	N
9	E	F	H	E	F	H	K	K	O	N	L	N	P
10	C	D	G	C	D	G	L	M	N	I	J	K
11	D	C	G	C	D	G	M	L	N	J	I	K
12	E	F	H	E	F	H	N	N	P	K	K	O
13	C	D	G	C	D	G	I	J	K	L	M	N
14	D	C	G	C	D	G	J	I	K	M	L	N
15	E	F	H	E	F	H	K	K	O	N	L	N
16	C	D	G	C	D	G	L	M	N	I	J	K
17	D	C	G	C	D	G	M	I	N	J	I	K
18	E	F	H	E	F	H	N	N	P	K	K	O

PHASE ANGLE MATRIX

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	180	0	0	0	180	0	0	0	0	0	0	180	0	180	180	0	180	0
2	0	180	0	180	0	0	0	0	0	0	0	180	180	0	0	180	0	180
3	0	0	180	0	0	0	0	0	180	180	180	180	0	180	0	180	0	180
4	0	180	0	180	0	0	0	0	0	0	0	180	180	0	0	180	0	180
5	180	0	0	0	180	0	0	0	0	0	0	180	0	180	180	0	180	0
6	0	0	0	0	0	180	0	0	0	180	180	180	0	180	0	180	0	0
7	0	0	0	0	0	0	180	180	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	180	180	180	180	180	0	0	0	0	0	0
9	0	0	180	0	0	180	180	180	180	180	180	180	0	0	0	0	0	0
10	0	0	180	0	0	180	0	0	180	0	180	0	0	0	0	0	0	0
11	0	0	180	0	0	180	0	0	180	180	0	0	0	0	0	0	0	0
12	180	180	180	180	180	180	0	0	180	0	0	180	0	0	0	0	0	0
13	0	180	180	180	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	180	180
14	180	0	0	0	180	180	0	0	0	0	0	0	0	0	180	180	0	0
15	180	0	180	0	180	0	0	0	0	0	0	0	0	180	180	0	180	180
16	0	180	0	180	0	180	0	0	0	0	0	0	0	180	0	0	0	0
17	180	0	180	0	180	0	0	0	0	0	0	0	0	180	0	180	0	0
18	0	180	180	180	0	0	0	0	0	0	0	0	180	0	180	180	0	180

MATRICE DYNAMIQUE SYMETRISEE EN *M* DANS LA CUPRITE



MATRICE DYNAMIQUE BLOC-DIAGONALISEE EN *M* DANS LA CUPRITE

Λ

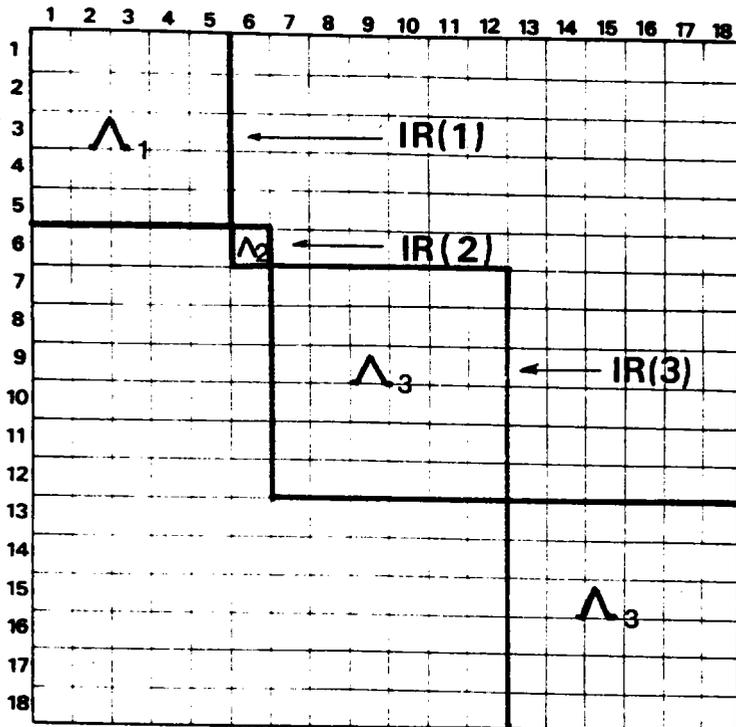
AMPLITUDE OFS

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	AA	AP	AR	AC	AD	AD	AE	AF	AF	AG	AM	AI	AJ	AK	AK	AG	AI	AM
2	AB	AA	AR	AD	AC	AD	AF	AE	AF	AM	AG	AI	AI	AG	AM	AK	AJ	AK
3	AB	AR	AA	AD	AD	AC	AF	AF	AE	AK	AK	AJ	AI	AM	AG	AM	AI	AG
4	AC	AD	AD	AA	AR	AR	AF	AF	AF	AG	AM	AI	AJ	AK	AK	AG	AI	AM
5	AD	AC	AD	AF	AA	AR	AF	AE	AF	AM	AG	AI	AI	AG	AM	AK	AJ	AK
6	AD	AD	AC	AM	AR	AA	AF	AF	AE	AK	AK	AJ	AI	AM	AG	AM	AI	AG
7	AE	AF	AF	AF	AF	AF	AL	AM	AM	AN	AO	AP	AQ	AR	AR	AN	AP	AO
8	AF	AF	AF	AF	AF	AF	AM	AL	AM	AO	AN	AP	AP	AN	AO	AR	AQ	AR
9	AF	AF	AF	AF	AF	AE	AM	AM	AL	AR	AR	AQ	AP	AO	AN	AO	AP	AN
10	AG	AM	AK	AG	AM	AK	AN	AO	AR	AS	AT	AU	AV	AM	AX	AY	AZ	AM
11	AM	AG	AK	AM	AG	AK	AO	AN	AR	AT	AS	AU	AZ	AY	AM	AM	AV	AX
12	AI	AI	AJ	AI	AI	AJ	AP	AP	AO	AU	AU	BA	RB	AZ	AV	AZ	RR	AV
13	AJ	AI	AI	AJ	AI	AI	AQ	AP	AP	AV	AZ	RB	RA	AU	AU	AV	BR	AZ
14	AK	AG	AM	AK	AG	AM	AR	AN	AO	AM	AT	AZ	AU	AS	AT	AX	AV	AM
15	AK	AM	AG	AK	AM	AG	AR	AO	AN	AK	AM	AV	AU	AT	AS	AM	AZ	AY
16	AG	AK	AM	AG	AK	AM	AN	AR	AO	AY	AM	AZ	AV	AX	AM	AS	AU	AT
17	AI	AJ	AI	AI	AJ	AI	AP	AQ	AP	AZ	AV	RR	RR	AV	AZ	AU	RA	AU
18	AM	AK	AG	AM	AK	AG	AO	AR	AN	AM	AX	AV	AZ	AM	AY	AT	AU	AS

PHASE ANGLE MATRIX

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	180	-180	-180	28	133	133	-91	-41	-41	140	-61	12	34	-97	-97	140	12	-61
2	180	180	180	133	28	133	-41	-91	-61	-61	140	12	12	140	-61	-97	34	-97
3	180	-180	180	133	133	28	-41	-41	-91	-97	-97	34	12	-61	140	-41	12	140
4	-28	-133	-133	180	180	180	91	41	41	39	-118	167	145	-82	-82	39	167	-118
5	-133	-28	-133	-180	180	-180	41	91	41	-118	39	167	167	39	-118	-82	145	-82
6	-133	-133	-28	-180	180	180	41	41	91	-82	-82	145	167	-118	39	-118	167	39
7	91	41	41	-91	-41	-41	0	180	180	90	90	90	-90	-90	-90	90	90	90
8	41	91	41	-41	-91	-41	180	0	180	90	90	90	90	90	90	-90	-90	-90
9	41	41	91	-41	-41	-91	180	180	0	-90	-90	-90	90	90	90	90	90	90
10	-140	61	97	-39	118	82	-90	-90	90	0	180	0	0	0	180	0	0	0
11	61	-140	97	118	-39	82	-90	-90	90	180	0	0	0	0	0	0	0	180
12	-12	-12	-34	-167	-167	-145	-90	-90	90	0	0	180	0	0	0	0	0	0
13	-34	-12	-12	-145	-167	-167	90	-90	-90	0	0	0	180	0	0	0	0	0
14	97	-140	61	82	-39	118	90	-90	-90	0	0	0	0	0	180	180	0	0
15	97	61	-140	82	118	-39	90	-90	-90	180	0	0	0	180	0	0	0	0
16	-140	97	61	-39	82	118	-90	90	-90	0	0	0	0	180	0	0	0	180
17	-12	-34	-12	-167	-145	-167	-90	90	-90	0	0	0	0	0	0	0	0	180
18	61	97	-140	118	82	-39	-90	-90	90	0	180	0	0	0	0	180	0	0

MATRICE DYNAMIQUE SYMETRISEE EN Λ DANS LA CUPRITE



MATRICE DYNAMIQUE BLOC-DIAGONALISEE EN Λ DANS LA CUPRITE

R

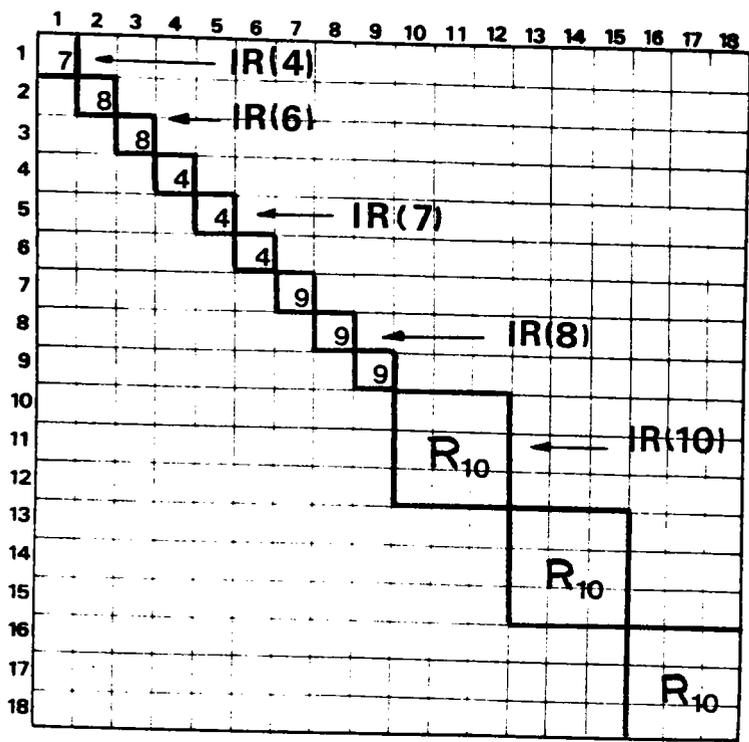
SYMMETRY REDUCED DYNAMICAL MATRIX.

	AMPLITUDES																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	A	.	.	R	.	.	C	D	D	C	D	D	C	D	D	C	D	D
2	.	A	.	.	A	.	D	C	D	D	C	D	D	D	C	D	D	
3	.	.	A	.	.	R	D	D	C	D	D	C	D	D	C	D	D	
4	B	.	.	A	.	.	C	D	D	C	D	D	C	D	D	C	D	D
5	.	R	.	.	A	.	D	C	D	D	C	D	D	D	C	D	D	
6	.	.	R	.	.	A	D	D	C	D	D	C	D	D	D	C	D	D
7	C	D	D	C	D	D	F	F	F	G	H	I	J	I	I	G	I	H
8	D	C	D	D	C	D	F	E	F	H	R	I	I	R	H	I	J	I
9	D	D	C	D	D	C	F	F	E	I	I	J	I	M	G	H	I	G
10	C	D	D	C	D	D	G	H	I	F	F	F	G	I	H	J	I	I
11	D	C	D	D	C	D	H	G	I	F	F	F	I	J	I	I	G	H
12	D	D	C	D	D	C	I	I	J	F	F	E	M	I	G	I	M	G
13	C	D	D	C	D	D	J	I	I	G	I	H	F	F	F	G	H	I
14	D	C	D	D	C	D	I	G	H	I	J	I	F	F	F	M	G	I
15	D	D	C	D	D	C	I	M	G	M	I	G	F	F	E	I	I	J
16	C	D	D	C	D	D	G	I	H	J	I	I	G	H	I	E	F	F
17	D	C	D	D	C	D	I	J	I	I	G	H	M	G	I	F	E	F
18	D	D	C	D	D	C	M	I	G	I	M	G	I	I	J	F	F	E

PHASE ANGLE MATRIX

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	180	0	0	0	0	0	0	180	180	0	180	0	0	0	0	0	0	180
2	0	180	0	0	0	0	180	0	180	180	0	0	0	0	0	0	0	180
3	0	0	180	0	0	0	180	180	0	0	0	0	0	0	180	0	0	0
4	0	0	0	180	0	0	0	180	180	0	0	0	0	0	180	0	0	0
5	0	0	0	0	180	0	0	180	180	0	180	0	0	0	0	0	0	180
6	0	0	0	0	0	180	180	180	0	0	0	0	0	0	180	0	0	0
7	0	180	180	0	180	180	0	180	180	0	0	0	0	180	0	180	0	0
8	180	0	180	180	0	180	180	0	180	180	0	180	0	0	180	180	0	180
9	180	180	0	180	180	0	180	180	0	180	180	0	0	0	180	180	0	180
10	0	180	0	0	180	0	0	180	180	0	180	0	0	0	180	0	180	0
11	180	0	0	180	0	0	0	180	0	180	0	180	0	0	0	0	0	180
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	180	180	0	0	180	0	0	0	0
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	180	0	180	0	0
14	0	0	180	0	0	0	0	0	0	0	180	0	0	0	0	0	0	180
15	0	180	0	0	180	180	0	180	0	0	0	180	0	0	180	0	0	0
16	0	0	180	0	0	180	180	0	0	0	0	0	0	180	0	0	0	180
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	180	0	0	0	0	0	0	0	180
18	180	0	0	180	0	0	180	180	0	0	0	0	0	180	0	0	180	0

MATRICE DYNAMIQUE SYMETRISEE EN R DANS LA CUPRITE



MATRICE DYNAMIQUE BLOC-DIAGONALISEE EN R DANS LA CUPRITE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 M. BORN, K. HUANG , "Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford (1954)
- 2 A. A. MARADUDIN, E. W. MONTROLL et G. H. WEISS, "Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation" ed. F. Seitz et D. Turnbull , Acad. Press Inc. New York (1963)
- 3 B. N. BROUCKHOUSE , " Phonons in Perfect Lattices" ed. Stevenson, Oliver and Boyd (1963)
- 4 A. D. B. WOODS, W. COCHRAN et B. N. BROUCKHOUSE, Phys. Rev. 119, 980, (1960)
- 5 G. K. HORTON et A. A. MARADUDIN, " Dynamical Properties of Solids " North-Holland Amsterdam (1974)
- 6 W. COCHRAN , Crit. Rev. Solid State Sci. 2 (1971)
- 7 M. BORN et T. VON KARMAN, Physik Z. 13 , 297 (1912)
- 8 P. DEBYE, Ann. Physik 39 , 789 (1912)
- 9 H. BILZ, M. BUCHANAN, K. FISCHER et R. HABERKORN, Solid Stat. Comm. 16, 1023 (1975)
- 10 K. FISCHER, H. BILZ, R. HABERKORN et W. WEBER, Phys. Stat. Sol. b 54, 285 (1972)
- 11 W. COCHRAN, Proc. Roy. Soc. (London) A253, 260 (1959)
- 12 R. K. SING et M. P. VERMA, Phys. Stat. Sol. 36, 335 (1969), 38, 851 (1970)
- 13 H. BILZ et W. KRESS, "Phonon dispersion relations in Insulators " Sol. Stat. Sc. 10, Springer Verlag (1979)
- 14 P. P. EWALD , Ann. Phys. Lpz (4) 64, 253 (1921)
- 15 E. W. KELLERMANN, Phil. Trans. Roy. Soc. 238, 513 (1940)
- 16 R. A. COWLEY, W. COCHRAN, B. N. BROUCKHOUSE et A. D. B. WOODS, Phys. Rev. 131, 1030 (1963)
- 17 J. R. HARDY et A. M. KARO, Phil. Mag. 5, 859 (1960)
- 18 A. M. KARO et J. R. HARDY, Phys. Rev. 129, 2024 (1963), 141, 696 (1966)
- 19 M. P. VERMA et R. K. SINGH , Phys. Stat. Sol. 51, 389 (1972)
- 20 B. G. DICK et A. W. OVERHAUSER, Phys. Rev. 112, 90 (1958)
- 21 U. SCHROEDER, Solid Stat. Comm. 4, 347 (1966)
- 22 V. NUSSLEIN et U. SCHROEDER, Phys. Stat. Sol. 21, 309 (1967)
- 23 C. M. VARMA et W. WEBER, Phys. Rev. Lett. 39, 1094 (1977)
- 24 W. G. KLEPPMANN, J. Phys. C 9, 2285 (1976)
- 25 P. W. ANDERSON, Phys. Rev. 86, 5, 694 (1952)
- 26 T. NAKAMURA, Prog. Theor. Phys. 7, 539 (1952)
- 27 R. KUBO Phys. Rev. 87, 568 (1952)

- 28 B.HENNION et F.MOUSSA, Reports Summer School Autrans, " Neutron Scattering and Magnetism (1972)
- 29 M.F.COLLINS, V.K.TONDON et W.J.L.BUYERS, Int.J.Magn.4, 17(1973)
- 30 A.HERPIN, "Théorie du Magnétisme", Biblio.Sciences et Techniques nucléaires, 547(1968)
- 31 B.GROVER, Phys.Rev.A140, 1944(1965)
- 32 W.J.L.BUYERS, T.M.HOLDEN, E.C.SVENSON, R.A.COWLEY et M.T.HUTCHINGS J.Phys.C4, 2139(1971)
- 33 H.H.CHOU et H.Y.FAN, Phys.Rev.B13, 3924(1976)
- 34 M.E.LINES, Phys.Rev.B11, 1134(1975)
- 35 W.J.L.BUYERS, T.M.HOLDEN et A.PERREAULT, Phys.Rev.B11, 266(1975)
- 36 F.HOLSTEIN et H.PRIMAKOFF, Phys.Rev.58, 1908(1940)
- 37 G.L.SQUIRES, "Thermal Neutron Scattering", Cambridge Univ.Press(1978)
- 38 W.MARSHALL et S.W.LOVESEY, "Theory of Thermal Neutron Scattering" Oxford-Clarendon Press (1971)
- 39 A.A.MARADUDIN et S.H.VOSKO, Rev.Mod.Phys.40, 1(1968)
- 40 J.L.WARREN, Rev.Mod.Phys.40, 1(1968)
- 41 J.L.WARREN et T.G.WORLTON, "Vibrational Properties of Solids" ed.G.Gilat, Série Method in Computational Physics, Academic Press (1976)
- 42 A.REVCOLEVSCHI, Rev.Int.Hautes Temp.et Refrac.7(1970)
- 43 M.SAURAT et A.REVCOLEVSCHI, Rev.Int.Hautes Temp.et Refrac.8, 291(1971)
- 44 J.BERTHON, A.REVCOLEVSCHI, H.MORIKAWA et B.TOUZELIN, J.of Crys. Growth 47, 736(1979)
- 45 M.J.COOPER et R.NATHAN, Acta Cryst.23, 357(1967)
- 46 B.HENNION, communication privée
- 47 B.DORNER, Acta Cryst.A28, 319(1972)
- 48 M.HAYASHI et K.KATSUSHI, J.Phys.Soc.Jap.5, 381(1950)
- 49 S.NIKITINE, " Optical Properties of Solids ", ed.S.Nudelman et S.S.Mitra Plenum, New York (1969)
- 50 S.NIKITINE, " Progress in Semiconductors " Vol6, ed.A.F.Gibson, John Wiley and Sons, New York (1962)
- 51 E.F.GROSS et V.A.KARRYEV, Dokl.Akad.Nauk.USSR 84, 261 et 271(1962); Sov.Phys.Usp.13, 417(1970)
- 52 E.F.GROSS, Usp.Fiz.Nauk.63, 575(1957); 76, 433(1962); Sov.Phys.Usp.5, 195(1962)
- 53 V.T.AGEKYAN, Phys.Stat.Sol.(a)43, 11(1977)
- 54 R.J.ELLIOTT, Phys.Rev.124, 340(1961)
- 55 J.P.DAHL et A.C.SWITENDICK, J.Phys.Chem.Sol.27, 931(1966)

- 56 L.KLEINMAN et K.MEDNICK Phys.Rev.B21,1549(1980)
- 57 J.L.BIRMAN,Sol.Stat.Comm.13,1189(1973)
- 58 J.L.BIRMAN,Phys.Rev.B9,4518(1974)
- 59 C.UHLEIN,D.FROHLICH et R.KENKLIES,Phys.Rev.B23,2731(1981)
- 60 M.A.WASHINGTON,A.Z.GENACK,H.Z.CUMMINS,R.H.BRUCE,A.COMPAAN et R.A.FORMAN,Phys.Rev.B15,2145(1977)
- 61 A.COMPAAN et H.Z.CUMMINS,Phys.Rev.Lett.31,41(1973)
- 62 R.G.WATERS,F.H.POLLAK,H.Z.CUMMINS,R.H.BRUCE et J.WICKSTED, Phys.Rev.B21,1665(1980)
- 63 H.R.TREBIN,H.Z.CUMMINS et J.L.BIRMAN,Phys.Rev.B23,597(1981)
- 64 P.Y.YU,Y.R.SHEN et Y.PETROFF,Sol.Stat.Comm.12,973(1973)
- 65 P.Y.YU,Y.R.SHEN,Y.PETROFF et A.M.FALICOV,Phys.Rev.Lett.30,283(1973)
- 66 P.Y.YU et Y.R.SHEN,Phys.Rev.Lett.32,376(1974)
- 67 P.Y.YU et Y.R.SHEN,Phys.Rev.Lett.32,939(1974)
- 68 J.F.HESS,S.C.ABBE et A.COMPAAN,J.Appl.Phys.47,5467(1976)
- 69 J.F.HESSE et A.COMPAAN,J.Appl.Phys.50,206(1979)
- 70 J.HALLBERG et R.C.HANSON,Phys.Stat.Sol.42,305(1970)
- 71 J.BERGER,J.CASTAING et M.FISCHER,J.Phys.C8,Suppl.11,183(1979)
- 72 A.WERNER et D.HOCHHEIMER,communication privée
- 73 M.M.BEG et S.M.SHAPIRO,Phys.Rev.B13,1728(1976)
- 74 K.HUANG,Z.Phys.171,213(1963)
- 75 C.CARABATOS,Phys.Stat.Sol.37,773(1970)
- 76 C.CARABATOS et B.PREVOT,Phys.Stat.Sol.44,701(1971)
- 77 W.UNGIER,Acta Phys.Polon.A43,747 (1973)
- 78 E.C.SVENSON,B.N.BROUCKHOUSE et S.M.ROWE,Phys.Rev.155,619(1967)
- 79 C.CARABATOS,A.DIFFINE et M.SIESKIND,J.de Phys.29,529(1968)
- 80 J.R.TESSMAN,A.H.KAHN et W.SCHOCKLY,Phys.Rev.92,4 (1953)
- 81 K.FISCHER,Phys.Stat.Sol.b 66,295 (1974)
- 82 R.M.NICKLOW,G.GILAT,H.G.SMITH,L.J.RAUBENHEIMER et M.K.WILKINSON, Phys.rev.164,922(1967)
- 83 G.G.SHULL,W.A.STRAUSER et E.O.WOLLAN,Phys.Rev.83,333(1955)
- 84 A.HERPIN ,"Théorie du Magnétisme " PUF (1968)
- 85 W.L.ROTH,Phys.Rev.110,1333(1958)
- 86 K.W.H.STEVENS et C.A.BATES,"Magnetic Oxides",ed.D.J.Craik, John Wiley and Sons,141(1975)
- 87 A.ABRAGAM et M.H.L.PRYCE,Proc.Roy.Soc.London,A205,135(1951)
- 88 J.KANAMORI,Progr.Theor.Phys.(Kyoto)17,364(1957)

- 89 G. PEPY, Thèse d'Etat, Université de Paris VI (1972)
- 90 J. KANAMORI, "Magnetism", ed. Rado and Shull Vol 1, Ch. 4, Acad. Press N.Y.
- 91 R. R. BIRSS et E. D. ISAAC, "Magnetic Oxides", ed. D. J. Craik
John Wiley and Sons, 289 (1975)
- 92 G. E. KUGEL, Hhèse de 3^{me} Cycle, Université Louis Pasteur Strasbourg (1976)
- 93 G. E. KUGEL, C. CARABATOS, B. HENNION, B. PREVOT, A. REVCOLEVSKI et
D. TOCCHETTI, Phys. Rev. B 16, 378 (1977)
- 94 V. WAGNER, W. REICHARDT et W. KRESS, Conf. Neutron Scattering, Gatlinburg
1976, Conf. 760601-P1, 175 (1976)
- 95 W. REICHARDT, V. WAGNER et W. KRESS, J. Phys. C 8, 3955 (1975)
- 96 J. SAKURAI, W. J. L. BUYERS, R. A. COWLEY et G. DOLLING, Phys. Rev. 167, 510 (1968)
- 97 W. KRESS, W. REICHARDT, V. WAGNER, G. KUGEL et B. HENNION, "Lattices Dynamics"
Paris 1977 ed. M. Balkanski, Flammarion, 77 (1977)
- 98 M. MEFTAH, Thèse de 3^{me} Cycle, Université Louis Pasteur Strasbourg (1975)
- 99 B. PREVOT, J. BIELLMANN, M. F. MEFTAH et M. SIESKIND,
Phys. Stat. Sol. a 40, 503 (1977)
- 100 C. R. A. CATLOW et B. E. F. FENDER, J. Phys. C 8, 3267 (1975)
- 101 G. E. KUGEL, B. HENNION et C. CARABATOS, Phys. Rev. B 18, 1317 (1978)
- 102 G. E. KUGEL, B. HENNION et C. CARABATOS, J. Magn. Magn. Mat. 7, 18 (1978)
- 103 M. BONFANTE, B. HENNION, F. MOUSSA et G. PEPY, Sol. Stat. Comm. 10, 533 (1972)
- 104 V. WAGNER, J. Phys. C 6, Suppl. 8, 822 (1978)
- 105 M. T. HUTCHINGS et E. J. SAMUELSON, Phys. Rev. B 6, 3447 (1972)
- 106 F. M. O. MICHEL-CALENDINI et M. R. KIBLER, Theor. Chim. Acta 10, 367 (1968)
- 107 H. N. OK et J. G. MULLEN, Phys. Rev. 168, 2, 563 (1968)
- 108 K. W. H. STEVENS, Proc. Roy. Soc. A 65, 209 (1952)
- 109 P. MORIN, J. ROUCHY et DU TREMOULET DE LACHEISSERIE, Phys. Rev. B 16, 3182 (1977)
- 110 M. T. HUTCHINGS, Sol. Stat. Phys. 16, 227 (1964)
- 111 H. A. BUCKMASTER, Can. J. of Phys. 40, 1670 (1972)
- 112 S. B. HALEY et P. ERDOS, Phys. Rev. B 5, 1106 (1972)
- 113 J. S. SMART, "Magnetism" ed. Rado and Shull Vol 3, Acad. Press N.Y. (1963)
- 114 J. OWEN et J. H. M. THORNLEY, Repts. Prog. Physics, (Institute of Phys. and
Phys. Soc. London) 29, 675 (1966)
- 115 E. BAUER et A. PIANELLI, Mat. Res. Bull. 15, 177 (1980)
- 116 E. BAUER, Thèse de Docteur Ingénieur-Institut National Polyt. Nancy (1980)
- 117 P. VALLET, Recueil des Publications, "Le Club des Trois Wustites"
Rennes (1980)
- 118 R. SCHENK et T. DINGMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. 166, 113 (1927)

- 119 E.R.JETTE et F.FOOTE, Trans. Aime 105, 276 (1933);
J.Chem.Phys. 1, 29 (1933)
- 120 L.S.DARKEN et R.W.GURRY, J.A.C.S. 68, 798 (1946)
- 121 C.OFFROY et J.AUBRY, Mem. Scient. Rev. Metal. LX 6 (1963)
- 122 P.VALLET et P.RACCAH, Mem. Scient. Rev. Metal. LXII 1, 1 (1965)
- 123 C.CREL et J.R.GAVARRI, Mat. Res. Bull. 11, 745 (1976)
- 124 P.VALLET, C.R.A.S. 261, 4396 (1965)
- 125 C.CAREL, Mem. Scient. Rev. Metal. LXIV 10, 821 (1967)
- 126 B.E.F.FENDER et F.D.RILEY, J. Phys. Chem. Sol. 30, 793 (1969)
- 127 M.HAYAKAWA, J.B.COHEN et T.B.REED, J.A.C.S. 55, 3, 111 (1973)
- 128 C.CAREL, O.WEIGEL et P.VALLET, C.R.A.S. 258, 6126 (1964)
- 129 B.THOUZELIN, Thèse Orsay Ser. A 1626 (1974)
- 130 E.GARSTEIN et J.B.COHEN, J. Sol. Stat. Chem. 33, 271 (1980)
- 131 J.R.GAVARRI, C.CAREL et D.WEIGEL, J. Sol. Stat. Chem. 29, 81 (1979)
- 132 J.SMUTS, J.I.S.I. (3) 104, 236 (1966)
- 133 X.P.TARTE, J.PRUDHOMME, F.JEANNOT et O.EVRARD, C.R.A.S. 269C, 1529 (1969)
- 134 A.K.CHEETHAM, B.E.F.FENDER et R.I.TAYLOR, Sol. Stat. Phys. 4, 2160 (1971)
- 135 J.R.GAVARRI, C.BERTHET, C.CAREL et D.WEIGEL, C.R.A.S. 285C, 237 (1977)
- 136 R.COLLONGUES, Thèse Paris (1954)
- 137 J.MANENC, J.BOURGEOT et J.BERNARD, C.R.A.S. 931, (1963)
- 138 F.KOCH et J.B.COHEN, Acta Cryst. B25, 275 (1969)
- 139 D.J.ELIAS et J.W.LINNETT, Trans. Far. Soc. 65, 2673 (1969)
- 140 N.N.GREENWOOD et A.T.HOWE, J.C.S. Dalton. Trans. 110, (1972)
- 141 C.OFFROY, Thèse Nancy (1962)
- 142 G.T.HUONG, A.D.ROMANOV, Y.L.S.SHAIIOWICH et R.A.ZVINCHUK,
Bull. Univ. Leningrad 4, 144 (1973)
- 143 S.IIJIMA, Proc. Electr. Micros. Soc. Amer. 32, 352 (1974)
- 144 B.ANDERSON et J.O.SLETNES, Acta Cryst. A33, 285 (1977)
- 145 C.W.L.ROTH, Acta Cryst. 13, 140 (1960)
- 146 F.B.KOCH et M.E.FINE, J. of Appl. Phys. 38, 1470 (1967)
- 147 P.O.BATTLE et A.K.CHEETHAM, J. Phys. C. Sol. Stat. Phys. 12, 337 (1979)