



HAL
open science

Les groupes cristallographiques magnétiques et leurs propriétés

Y. Le Corre

► **To cite this version:**

Y. Le Corre. Les groupes cristallographiques magnétiques et leurs propriétés. Journal de Physique et le Radium, 1958, 19 (10), pp.750-764. 10.1051/jphysrad:019580019010075000 . jpa-00235925

HAL Id: jpa-00235925

<https://hal.science/jpa-00235925>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

LES GROUPES CRISTALLOGRAPHIQUES MAGNÉTIQUES ET LEURS PROPRIÉTÉS

Par Y. LE CORRE,

Laboratoire de Physique Théorique, Collège de France, Paris.

Résumé. — Tavger et Zaitsev [6] ont montré que les opérations de symétrie qui ramènent le milieu cristallin sur lui-même sont en nombre plus élevé pour un cristal antiferromagnétique que pour un cristal paramagnétique. Il faut en effet considérer les « antiopérateurs » qui sont le produit d'une opération géométrique d'espace par un retournement du temps. Le nombre des classes cristallines (groupes de symétrie d'orientation) n'est plus 32 mais 122 (Choubnikov [7]). Parmi ces 122 classes, 31 sont ferromagnétiques, 59 sont nécessairement antiferromagnétiques (dont 38 piézomagnétiques) et 32 sont soit diamagnétiques, soit paramagnétiques, soit antiferromagnétiques (il existe alors deux sous-réseaux antiparallèles de spins décalés l'un par rapport à l'autre dans une antittranslation élémentaire). Divers tableaux décrivent les propriétés des 122 classes magnétiques.

Le nombre des groupes d'espace n'est plus 230 (Schönflies, Fedorov) mais 1 651 (Zamorzaev [8], Belov, Neronova, Smirnova [9], [10]), 230 sont dia ou paramagnétiques, 272 sont ferromagnétiques, 517 comportent deux sous-réseaux antiparallèles de spins décalés dans une antittranslation élémentaire, ils sont donc antiferromagnétiques ; les 632 groupes restants sont également antiferromagnétiques. Les groupes d'espace de quelques structures magnétiques sont donnés. On en déduit certains renseignements sur les différents types de domaines, sur l'orientation exacte des spins, et sur l'existence du piézomagnétisme.

Cette étude suggère certains traitements capables de favoriser un type de domaine aux dépens des autres. Ce serait le cas, par exemple des cristaux de MnF_2 ou NiAs franchissant leur point de Néel par température décroissante en présence d'un champ magnétique et d'une pression convenablement orientés.

Certaines structures donnent naissance à un « ferromagnétisme faible ». Il en est ainsi, par exemple, lorsque deux spins antiparallèles sont localisés en des sites non équivalents de sorte que les moments magnétiques ne se contrebalancent plus. Il en est encore ainsi lorsque la symétrie cristalline n'impose plus l'antiparallélisme rigoureux des divers spins : ce serait le cas de Fe_2O_3 , $MnCO_3$ et $CoCO_3$ (Dzyaloshinsky [18]).

Abstract. — Tavger and Zaitsev [6] have shown that the operations of symmetry which return the crystalline medium upon itself are more numerous for an antiferromagnetic crystal than for a paramagnetic one. One must indeed consider the "anti-operators" which are the product of a geometrical spatial operation by a reversal of time. The number of crystalline classes (groups of orientation symmetry) is no longer 32 but 122 (Shubnikov [7]). Among these 122 classes, 31 are ferromagnetic, 59 are necessarily antiferromagnetic (38 of these are piezomagnetic) and 32 are either diamagnetic, or paramagnetic, or antiferromagnetic (In this case, there exist two antiparallel spin sub-lattices which are related by an elementary antittranslation). Some tables describe the properties of the 122 magnetic classes.

The number of space-groups is no longer 230 (Schönflies, Fedorov), but 1 651 (Zamorzaev [8], Belov, Neronova, Smirnova [9], [10]) 230 are dia or paramagnetic, 272 are ferromagnetic, 517 are composed of two antiparallel spin lattices which are related by an elementary antittranslation, they are then antiferromagnetic ; the 632 remaining groups are also antiferromagnetic.

This work suggests some treatments which are able to favour one type of domain at the expense of the others. It should be the case, for instance, of crystalline MnF_2 or NiAs cooled down through their Néel point in the simultaneous presence of a magnetic field and a mechanical strain properly oriented.

Some structures induce a " feeble ferromagnetism ". That happens, for instance, when two antiparallel spins are located in non equivalent sites so that the magnetic moments does not counterbalance any more. That happens also when the crystalline symmetry does not assign a rigorous antiparallelism to the different spins : it should be the case of Fe_2O_3 , $MnCO_3$, $CoCO_3$ (Dzyaloshinsky [18]).

1. Introduction. — L'étude des structures magnétiques n'est qu'à ses débuts. Seuls quelques cas particuliers simples sont résolus. Cependant, si les spins s'orientent à température suffisamment basse pour former un édifice triplement périodique, on doit s'attendre à découvrir des structures de plus en plus complexes chez tous les cristaux contenant des atomes paramagnétiques.

La recherche théorique des structures magné-

tiques ordonnées s'effectue généralement de la façon suivante :

On suppose connue la structure paramagnétique du cristal au-dessus de son point de Curie ou de Néel. On peut supposer ensuite qu'il existe une direction grossière de ferro ou d'antiferromagnétisme et on cherche empiriquement quelles sont les distributions possibles de spins sensiblement parallèles et antiparallèles. Ces distributions sont

ordonnées par complexité croissante. On peut alors chercher lesquelles de ces structures paraissent plus stables, moyennant une interaction donnée entre spins proches voisins. On cherche ensuite à confirmer l'une des structures proposées par les méthodes classiques, diffraction de neutrons, diffraction de rayons X (pour atteindre la déformation spontanée), mesure de susceptibilité, résonance ferro ou antiferromagnétique, énergie magnéto-cristalline...

La recherche des structures possibles a généralement été effectuée empiriquement (Néel [1], Anderson [2], Van Vleck [3]). Wollan et Koehler [4] ont tenté une étude systématique en composant un réseau cubique simple à l'aide de 7 types de cubes élémentaires dont les 8 sommets sont occupés par 4 spins (+) et 4 spins (—). Récemment enfin, Gersch et Koehler [5] ont développé un schéma et une nomenclature simple pour les réseaux cubiques et hexagonaux dans le cas où chaque spin est environné d'une configuration magnétique équivalente.

Cependant une étude complète des structures magnétiques est possible si, en plus des propriétés de symétries d'espace on tient compte d'une nouvelle opération : le renversement du temps (cette opération sera notée $1'$).

Considérons le groupe à deux éléments ($1, 1'$) et effectuons le produit direct des groupes cristallographiques de symétrie d'orientation (classes) par le groupe ($1, 1'$). Tavger et Zaitsev [6] ont remarqué que l'on obtient ainsi 122 classes ⁽¹⁾ qui rendent compte des propriétés magnétiques macroscopiques. Ces 122 classes sont constituées : a) par les 32 classes usuelles ferromagnétiques, b) par les 32 classes usuelles astreintes de plus à être symétriques dans le temps et, c) par les 58 groupes mixtes de Choubnikov [7].

Notre intention est de tirer parti des renseignements apportés par la connaissance des 122 classes magnétiques. Ensuite nous chercherons à utiliser les groupes magnétiques d'espace obtenus en effectuant le produit direct des 230 groupes d'espace de Schönflies-Fedorov par le groupe ($1, 1'$). Les groupes magnétiques d'espace sont au nombre de 1 651, tabulés par Zamorzaev [8] puis par Belov, Neronova et Smirnova [9], [10] sous le nom de « groupes de Choubnikov ».

II. Les classes et les groupes de Choubnikov. —

Le travail de l'école russe ⁽²⁾ (Choubnikov [7], Zamorzaev [8], Belov, Neronova et Smirnova [9], [10]) est la généralisation à 3 dimensions des études

⁽¹⁾ Tavger et Zaitsev ne donnent que 90 classes magnétiques mais ils oublient les classes symétriques dans le temps (grises) qui peuvent être antiferro, para ou diamagnétiques.

⁽²⁾ Ces travaux n'étant malheureusement pas traduits, on pourra lire les articles de MacKay [19] ou Le Corre [20] sur cette question.

de Speiser [11] (une seule dimension) et d'Alexander et Herrmann [12], puis Weber [13] (deux dimensions). Ces auteurs généralisent la notion de groupe cristallographique en affectant une couleur, soit blanche, soit noire aux atomes du cristal.

En plus des opérations de symétrie habituelle qui transportent un atome coloré sur un atome de même couleur il convient de considérer des « anti-opérateurs » qui transforment un atome blanc en noir et réciproquement. On peut donner plusieurs significations à l'opération du changement de couleur : changement de signe d'une fonction; transformation d'une grandeur imaginaire en sa complexe conjuguée, traversée d'une surface ou retournement en doigt de gant dans l'espace à trois dimensions... Nous l'assimilerons au renversement du temps. Les « anti-opérateurs » seront notés avec le même symbolisme que l'opérateur ordinaire correspondant, à ceci près que nous placerons un accent en haut et à droite du symbole.

Ainsi l'opérateur $1'$ a pour seul effet de changer la couleur de chaque atome du cristal. L'opérateur $\bar{3}'$ (dénommé antiaxe ternaire inverse) consiste à effectuer dans n'importe quel ordre les opérations suivantes : rotation ternaire, inversion, changement de couleur :

$$\bar{3}' = 3 \times \bar{1} \times 1'.$$

On constate aisément que $1'$ commute avec tous les opérateurs de symétrie.

Les opérateurs de base sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I

OPÉRATEURS FONDAMENTAUX DÉCRIVANT LES DIVERSES SYMÉTRIES CRISTALLOGRAPHIQUES DE L'ESPACE TEMPS

<i>Éléments de symétrie</i>	{	Directs	1	2	3	4	6
		Inverses	$\bar{1}$	m	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
<i>Antiéléments de symétrie</i>	{	Directs	1'	2'	4'	6'	
		Inverses	$\bar{1}'$	m'	$\bar{3}'$	$\bar{4}'$	$\bar{6}'$
<i>Nota :</i>		$\bar{2} = m$	$\bar{3} = 3 + \bar{1}$	$\bar{6} = 3/m$			
		$\bar{2}' = m'$	$\bar{3}' = 3 + \bar{1}'$	$\bar{6}' = 3/m'$			

Une convention intéressante consiste à considérer une couleur intermédiaire entre le blanc et le noir : le gris. Un atome gris ne change pas de couleur dans une antiopération de symétrie.

Considérons donc que l'opération $1'$ correspond à un renversement du temps. Dans un cristal dia ou paramagnétique tous les atomes sont insensibles en moyenne au renversement du temps, donc gris. Au contraire un atome libre dont le moment magnétique a une valeur moyenne non nulle possède la symétrie ∞/m $\bar{2}'/m'$ qui comporte un centre de symétrie. Le moment magnétique moyen

D _{3h}	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{6} \\ \bar{6} \\ \bar{6}' \\ \bar{6} \\ \bar{6} \end{array} \right.$	m 2 1'	D ou AF		24	T _h	$\left\{ \begin{array}{l} 2/m \ 3 \ 1' \\ 2/m \ 3 \\ 2/m' \ \bar{3}' \\ 4 \ 3 \ 2 \ 1' \\ 4 \ 3 \ 2 \\ 4' \ 3 \ 2' \end{array} \right.$	D ou AF		48
		m 2	AF	P	12			AF	P	24
		m' 2	AF	P	12			AF		24
		m 2'	AF	P	12			AF		24
D _{6h}	$\left\{ \begin{array}{l} 6/m \ 2/m \ 2/m \ 1' \\ 6/m \ 2/m \ 2/m \\ 6/m' \ 2'/m \ 2'/m \\ 6'/m \ 2/m' \ 2'/m \\ 6'/m' \ 2'/m' \ 2'/m \\ 6/m \ 2'/m' \ 2'/m' \\ 6/m' \ 2/m' \ 2'/m' \end{array} \right.$		D ou AF		48	T _d	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{4} \ 3 \ m \ 1' \\ \bar{4} \ 3 \ m \\ \bar{4}' \ 3 \ m' \\ 4/m \ \bar{3} \ 2/m \ 1' \\ 4/m \ \bar{3} \ 2/m \\ 4'/m' \ \bar{3}' \ 2'/m \\ 4'/m \ \bar{3} \ 2'/m' \\ 4'/m' \ \bar{3}' \ 2'/m' \end{array} \right.$	D ou AF		48
			AF	P	24			AF	P	24
			AF		24			AF	P	24
			AF		24			AF	P	24
			AF	F	24			AF		24
			AF	F	24			AF		24
T	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \ 3 \ 1' \\ 2 \ 3 \end{array} \right.$		D ou AF		24	O _h	$\left\{ \begin{array}{l} 4'/m' \ \bar{3}' \ 2'/m \\ 4'/m \ \bar{3} \ 2'/m' \\ 4'/m' \ \bar{3}' \ 2'/m' \end{array} \right.$	D ou AF		96
			AF	P	12			AF	P	48

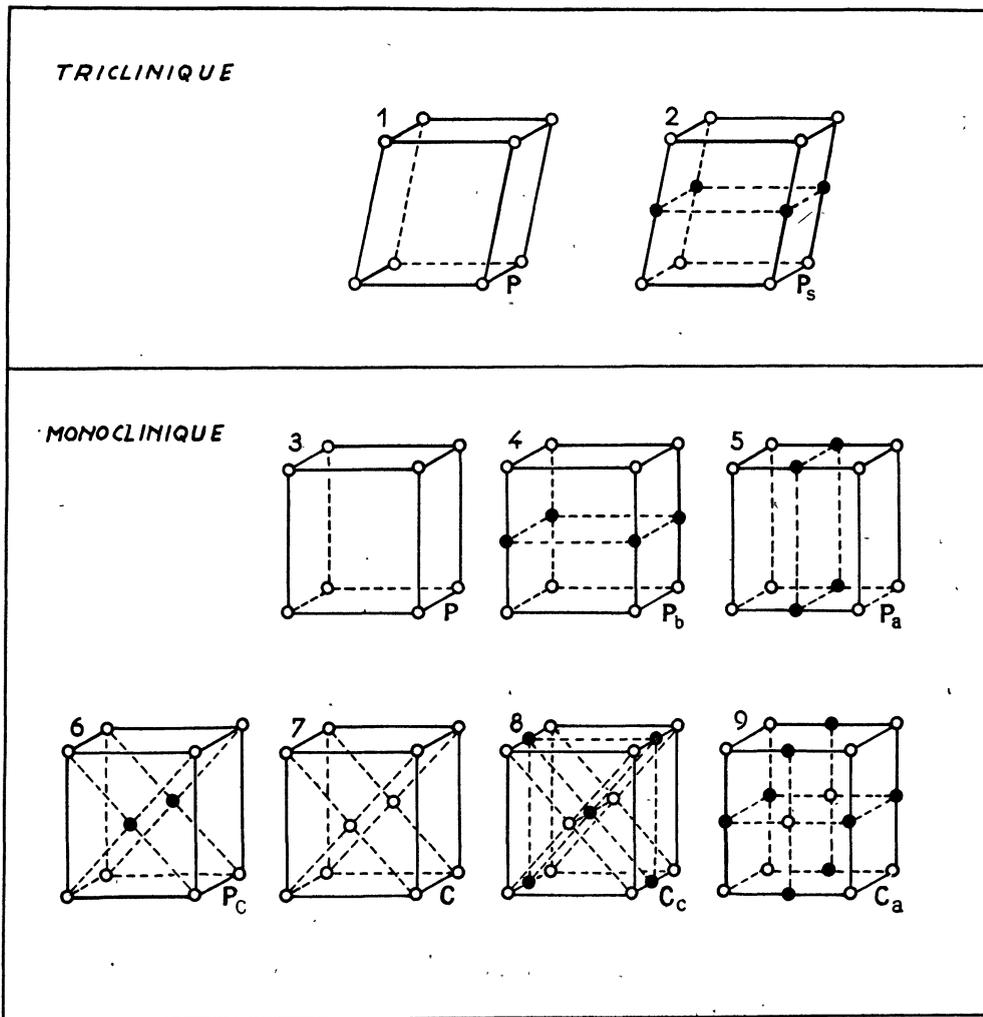


FIG. 1 a. — Les 36 réseaux de Bravais bicolores (d'après Belov, Neronova et Smirnova [9], [10]).
Suite de la figure pages suivantes.

Le nombre des groupes d'espace s'élève à 1 651 parmi lesquels il faut compter les 230 groupes ordinaires de Fedorov puis 230 groupes possédant en plus des précédents la symétrie dans le temps et auxquels appartiennent donc les cristaux dia et paramagnétiques, enfin 1 191 groupes mixtes.

Parmi les 1 191 groupes mixtes on en compte 517 qui possèdent, en plus des opérations de symétrie des 230 groupes de Fedorov, un certain nombre d'antitranslations élémentaires avec les antiopérateurs qui en résultent. Une antitranslation transforme un spin en son antiparallèle ; ces groupes

sont donc antiferromagnétiques, la classe correspondante est grise.

Ces antitranslations élémentaires sont déterminées par 22 nouveaux réseaux de Bravais décrits figure 1 et notés avec les indices suivants :

- a, b, c : arête anticentrée,
- A, C : face anticentrée,
- I : corps anticentrée,
- s { triclinique P_s arête anticentrée
- orthorhombique et cubique :
- F_s : arêtes et corps anticentrés.

La maille élémentaire magnétique est alors un multiple pair de la maille paramagnétique (aux déformations spontanées près).

Les 674 groupes restants sont obtenus en remplaçant, dans un groupe de Fedorov, au moins un opérateur de symétrie (autre qu'une translation) par son antiopérateur correspondant. Ces groupes, de même que les 230 groupes qui ne comportent aucun antiopérateur, sont ferro ou antiferromagnétiques. Pour ces 904 groupes la maille magnétique est un multiple pair ou impair de la

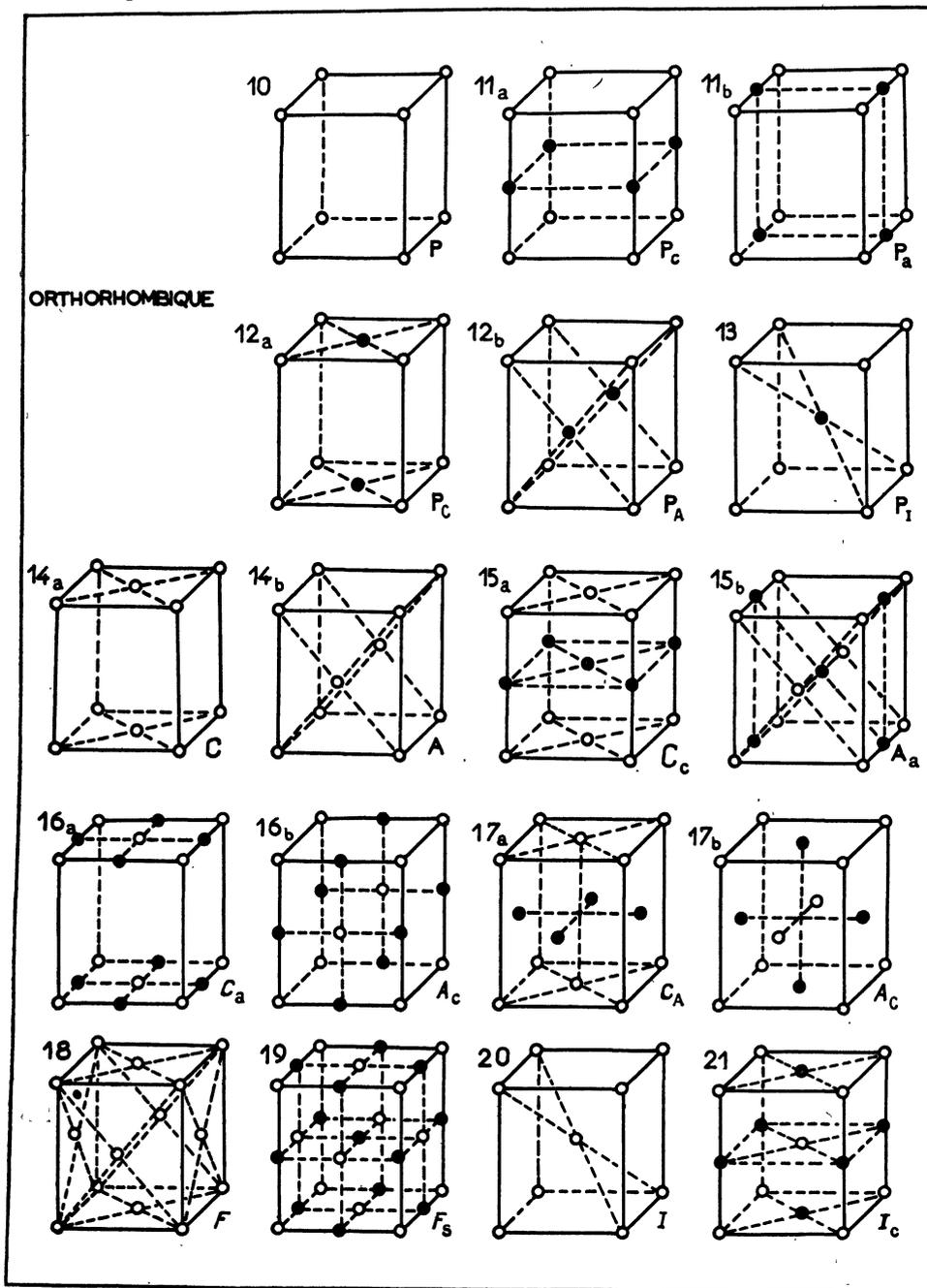


FIG. 1 b. — Les 36 réseaux de Bravais bicolores (d'après Belov; Neronova et Smirnova [9], [10]).

maille paramagnétique (aux déformations spontanées près). Les propriétés des classes qui sont données plus loin indiquent que 272 groupes sont ferromagnétiques et 632 antiferromagnétiques.

On trouvera un tableau des 1 651 groupes de Choubnikov dans les références [9] et [10]. Nos notations seront celles de Belov, Neronova et Smirnova [10].

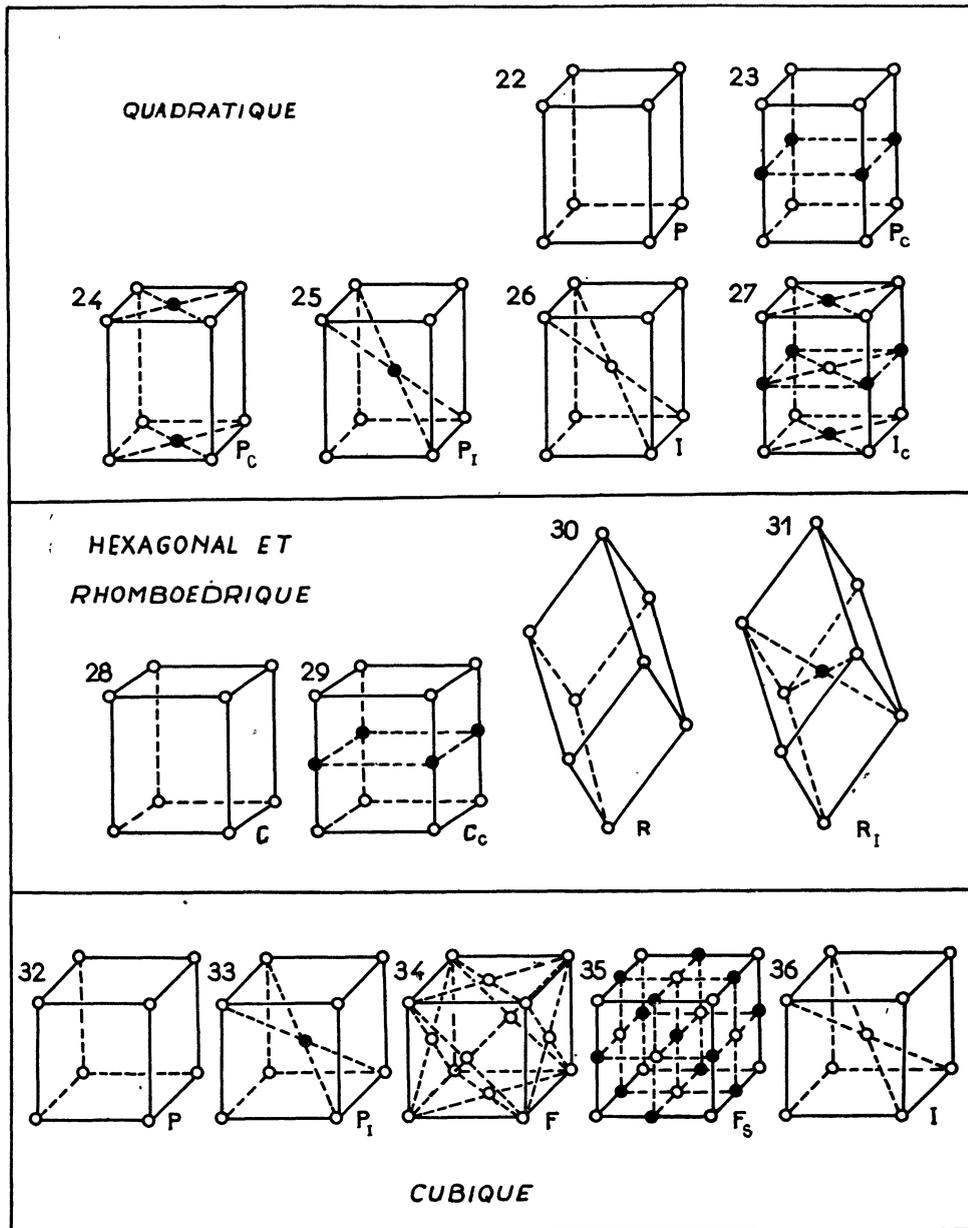


Fig. 1 c. — Les 36 réseaux de Bravais bicolores (d'après Belov, Neronova et Smirnova [9], [10]).

III. Propriétés des classes magnétiques. — Les propriétés macroscopiques d'un monocristal sont déterminées par sa classe.

L'opération « renversement du temps » change le signe des grandeurs antisymétriques dans le temps comme le moment magnétique, le pouvoir pyromagnétique, le pouvoir rotatoire magnétique spon-

tané, la conductivité rotationnelle électrique ou thermique, les tenseurs piézomagnétiques et magnéto-optiques...

1. FERROMAGNÉTISME, PYROMAGNÉTISME, POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE SPONTANÉ, CONDUCTIVITÉ ROTATIONNELLE. — La symétrie intrinsèque

du ferromagnétisme et du pyromagnétisme est celle d'un vecteur axial antisymétrique dans le temps ($\infty/m \ 2'/m'$).

Le pouvoir rotatoire magnétique est déterminé par les parties imaginaires des susceptibilités diélectriques et magnétiques. Ces susceptibilités étant hermitiennes, leurs parties imaginaires ont la symétrie d'un tenseur de rang deux antisymétrique dans l'espace et dans le temps, c'est-à-dire celle du ferromagnétisme et du pyromagnétisme. C'est encore la symétrie de la conductivité rotationnelle électrique ou thermique (effets Hall ou Rigghi-Leduc spontanés).

Pour qu'un cristal possède ces propriétés, il faut donc que sa symétrie propre soit sous-groupe de ($\infty/m \ 2'/m'$). On compte 31 telles classes (tableau III).

TABLEAU III

CLASSES FERROMAGNÉTIQUES, PYROMAGNÉTIQUES, DOUÉES DE POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE SPONTANÉ OU DE CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE ET THERMIQUE ROTATIONNELLE

Triclinique	1, $\bar{1}$
Monoclinique	2', m', 2'/m', 2, m, 2/m
Orthorhombique	2 2'2', m'm'2, m m'2', 2/m 2'/m' 2'/m'
Quadratique	$\bar{4}$, 4, $\bar{4}$ 2' m', 4 2'2', 4/m, 4 m'm', 4/m 2'/m' 2'/m'
Rhomboédrique	3, $\bar{3}$, 3 2', 3 m', $\bar{3}$ 2'/m'
Hexagonal	$\bar{6}$, $\bar{6}$ m'2', 6, 6 2'2', 6/m, 6 m'm', 6/m 2'/m' 2'/m'

La direction de l'aimantation moyenne est souvent déterminée : parallèle aux axes 2, 3, 4 ou 6 ou normale au miroir. Les exceptions sont les classe 1,

$\bar{1}$, 2', m', 2'/m', cependant pour les trois dernières, l'aimantation moyenne est parallèle à l'antimiroir ou normale à l'antiaxe binaire (tableau IV).

TABLEAU IV

COMPOSANTES DES TENSEURS DU SECOND ORDRE ANTISYMMÉTRIQUES DANS L'ESPACE ET DANS LE TEMPS ET COMPOSANTES DES PSEUDO-VECTEURS CORRESPONDANTS

Ces composantes décrivent l'aimantation spontanée, le pouvoir pyromagnétique, la partie imaginaire des susceptibilités diélectriques ou magnétiques (et, par conséquent, le pouvoir rotatoire magnétique spontané), la conductivité rotationnelle, électrique et thermique... L'axe non primé de plus grand ordre est pris suivant Ox_3 .

1, $\bar{1}$	$\begin{pmatrix} \cdot & 12 & 13 \\ -12 & \cdot & 23 \\ -13 & -23 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix}$
2', m', 2'/m'	$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 13 \\ \cdot & \cdot & 23 \\ -13 & -23 & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ \cdot \end{pmatrix}$
Toutes les autres classes ferromagnétiques	$\begin{pmatrix} \cdot & 12 & \cdot \\ -12 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cdot \\ \cdot \\ 3 \end{pmatrix}$

2. PIÉZOMAGNÉTISME. — Le piézomagnétisme est déterminé par un pseudo-tenseur du troisième ordre $\Pi_{\alpha\beta\gamma}$ tel que

$$M_\alpha = \sum_{\beta\gamma} \Pi_{\alpha\beta\gamma} T_{\beta\gamma}$$

Conformément à la théorie de Laval, nous considérerons le tenseur comme dissymétrique en β et γ .

Il est aisé de construire par inspection directe le tableau des constantes piézomagnétiques (tableau V).

TABLEAU V

COMPOSANTES DES TENSEURS PIÉZOMAGNÉTIQUES

Le deuxième indice j est affecté au tenseur d'effort ou de déformation $X_{\alpha\beta}$; il court de 1 à 9 conformément au tableau suivant :

$j = 1$	2	3	4	5	6	7	8	9
$\alpha\beta = 11$	22	33	23	31	12	32	13	21

Si le tenseur des efforts est symétrique, le nombre des composantes utiles s'abaisse, pour un cristal triclinique, de 27 à 18.

Pour les classes non cubiques, l'axe de plus grand ordre est pris suivant Ox_3 , s'il existe de plus des axes 2 ou $\bar{2}$ (=m) perpendiculaires, l'un d'eux est pris suivant Ox_1 , s'il n'y a pas d'axe 2 ou $\bar{2}$ perpendiculaires mais des axes 2' ou $\bar{2}'$ (=m') perpendiculaires, l'un d'eux est encore pris suivant Ox_1 .

Pour les classes cubiques Ox_1 , Ox_2 et Ox_3 sont portés par les axes quaternaires du cube superposable. Le symbole F rappelle quelles classes sont ferromagnétiques.

1, $\bar{1}$									F 2, m, 2/m									
11	12	13	14	15	16	17	18	19										
21	22	23	24	25	26	27	28	29			14	15		17	18			
31	32	33	34	35	36	37	38	39	31	32	33			36	27	28		39
F 2', m', 2'/m'									2 2 2, m m 2, 2/m 2/m 2/m									
11	12	13			16			19				14		17				
21	22	23			26			29					25		28			
			34	35		37	38							36				39

F $2'2'2$, $m'm'2$, $2'm'm$, $2'/m'2'/m'2/m$

			15		18
		24		27	
31	32	33			

32, 3 m, $\bar{3}$ 2/m

11—11		14		—25	
		25—11		—14—11	
		36		—36	

$\bar{4}'$, $4'$, $4'/m$

		14	15		25—24
		24	25		—15 14
31—31			36		36

F $\bar{4}$, 4, $4/m$; $\bar{6}$, 6, $6/m$

		14	15		—25 24
		24	25		15—14
31	31	33		36	—36

F $\bar{4}$ 2'm', $4'2'2'$, $4m'm'$ $4/m$ 2'/m' 2'/m'
 $\bar{6}$ m'2', $6'2'2'$, $6m'm'$, $6/m$ 2'/m' 2'/m'

			15		24
		24		15	
31	31	33			

$\bar{6}'$, 6', $6'/m'$

11—11			—22	—22
—22	22		—11	—11

432, $\bar{4}$ 3m, $4/m$ $\bar{3}$ 2/m

		14		—14
		14		—14
		14		—14

F 3, $\bar{3}$

11—11		14	15—22—25	24—22
—22	22	24	25—11	15—14—11
31	31	33		36

F $32'$, 3 m', $\bar{3}$ 2'/m'

			15—22	24—22
—22	22	24		15
31	31	33		

$\bar{4}'$ 2m', $\bar{4}'$ m2', $4'$ 22',
 $4'$ m m', $4'/m$ 2/m' 2'/m'

		14		25
		25		14
			36	36

4 2m, $4'2'2'$, $4mm$, $4/m$ 2/m 2/m
 $\bar{6}$ m 2, $6'2'2'$, $6mm$, $6/m$ 2/m 2/m

		14		—25
		25		—14
			36	—36

$\bar{6}'$ 2' m, $\bar{6}'$ m'2, $6'2'2'$, $6'm'm$,
 $6'/m'$ 2'/m' 2/m

11—11			—11	—11
-------	--	--	-----	-----

23, 2/m 3

		14		17
		14		17
		14		17

$4'$ 3 2', $\bar{4}'$ 3 m', $4'/m$ $\bar{3}$ 2'/m'

		14		14
		14		14
		14		14

On constate que 69 classes sont piézo-magnétiques mais, parmi celles-ci, si le tenseur des efforts appliqués est symétrique, il faut supprimer les trois classes cubiques $4'3'2'$, $\bar{4}'3'm$ et $4/m\bar{3}2/m$.

On remarque que toute classe non grise qui ne possède pas un anticentre de symétrie est piézo-magnétique.

3. CHANGEMENT DE PHASE. — Si on abaisse la température d'un cristal au-dessous de son point de Curie ou de Néel, il se divise en domaines. Seul le domaine possède la triple périodicité. Le domaine appartient à une certaine classe. Le seul rensei-

gnement qui nous est apporté par le principe de symétrie de Curie est le suivant : la classe du domaine est sous-groupe de la classe paramagnétique du cristal. Nous ne pouvons énoncer aucune règle sur d'éventuelles transitions entre états non paramagnétiques ; en particulier, il ne faut pas penser que la symétrie des domaines de chaque phase décroît quand ces phases sont obtenues par abaissement de température. Les classes donnent des renseignements sur les assemblages de domaines qui ne sont autres que des macles par pseudo-symétrie.

Le nombre des types distincts de domaines est

égal au rapport des ordres de la classe du cristal paramagnétique et de la classe du domaine.

Ainsi, si la transition de l'hématite $Fe_2O_3\alpha$ à 950 °K se fait avec passage de la classe $\bar{3} 2/m 1'$ (ordre 24) à la classe $2/m$ (ordre 4), il faut s'attendre à trouver six types distincts de domaines. La transition à 250 °K qui rehausse la symétrie à la classe $\bar{3} 2/m$ (ordre 12) réduit le nombre des types de domaines à deux. Les ordres des 122 classes sont donnés dans le tableau II.

4. CROISSANCE PRÉFÉRENTIELLE D'UN TYPE DE DOMAINE DANS UN MONOCRISTAL. — Consi-

dérons un cristal subissant le changement de phase

$$4/m \ 2/m \ 2/m 1' \rightarrow 4'/m \ 2/m \ 2'/m'$$

Il apparaît deux types de domaines. On passe d'un type à l'autre par rotation de 90° autour de l'ancien axe quaternaire. Les composantes du tenseur piézomagnétique sont respectivement :

·	·	·	Π_{14}	·	Π_{25}	·	Π_{25}	·	Π_{14}	·
·	·	·	·	Π_{25}	·	Π_{36}	·	Π_{36}	·	Π_{25}
·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·

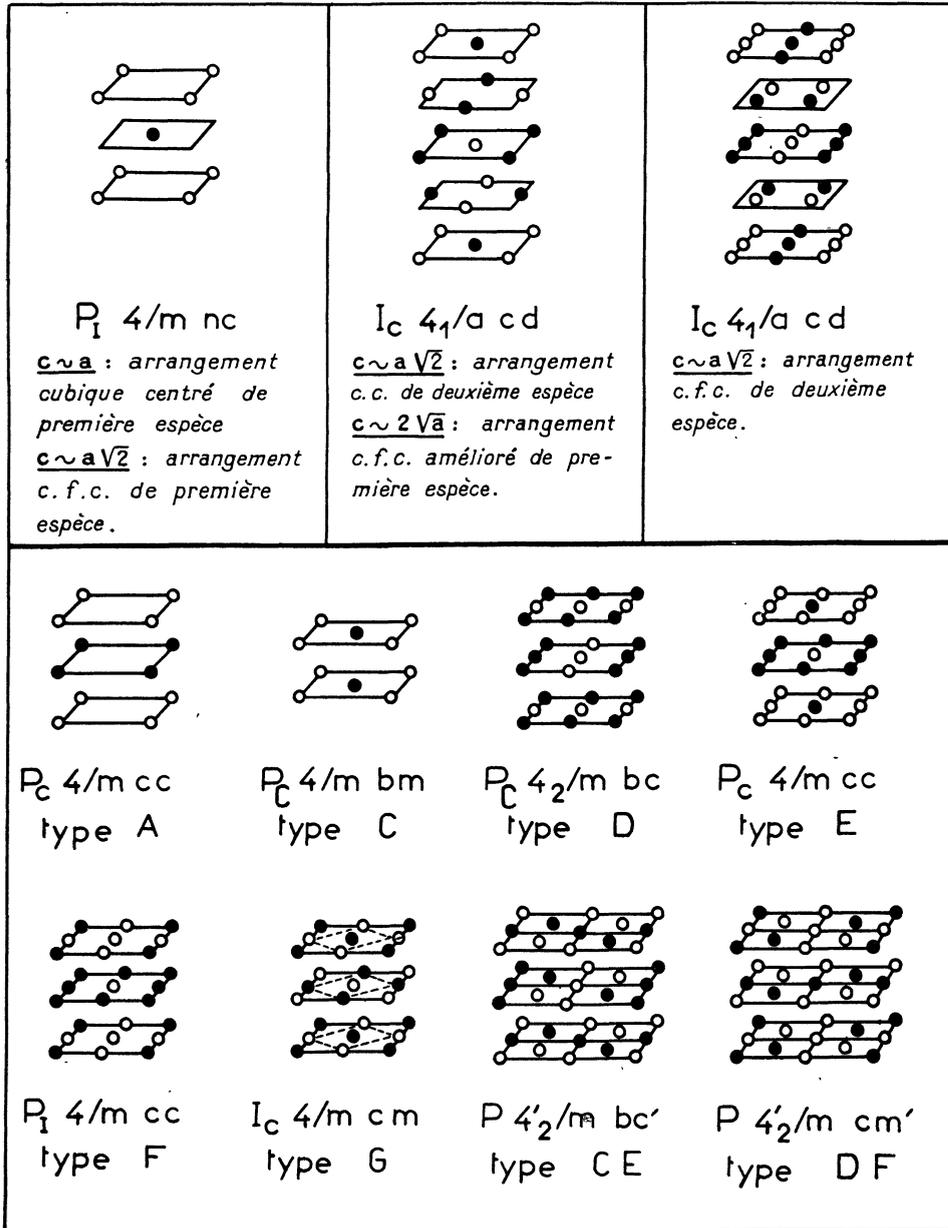
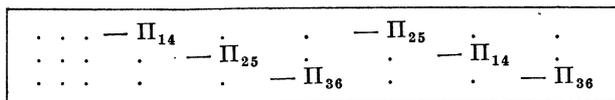


FIG. 2. — Symétrie des structures proposées par Van Vleck, Anderson, Wollan et Koehler. Les atomes portent des spins dirigés suivant l'axe quaternaires. Selon le sens du spin, l'atome est coloré en blanc ou en noir.

et



Si on applique un cisaillement T_6 , un type de domaine prend l'aimantation

$$M_3 = 2\Pi_{36} T_6$$

et l'autre type prend une aimantation opposée de sorte que l'ensemble du cristal n'est pas aimanté. Mais en appliquant simultanément un champ magnétique le long de l'axe quaternaire, on abaisse l'énergie potentielle d'un type de domaine aux dépens de l'autre. Si le champ magnétique et le cisaillement sont appliqués au cours du changement de phase, on favorise le développement d'un type de domaine et, après suppression du champ magnétique, le cristal reste piézomagnétique.

Il en serait de même pour un cisaillement T_4 (ou T_5) et un champ parallèle à un axe binaire.

Le tableau V, p. 756, permet de déterminer le processus d'orientation adapté à toute transition.

IV. Symétrie de quelques structures magnétiques simples. — 1. STRUCTURES POSSÉDANT UNE DIRECTION D'ANTIFERROMAGNÉTISME. — Néel [1], Anderson [2], Van Vleck [3], Wollan [4], Gersch [5], Koehler [4], [5]..., ont étudié les propriétés de quelques structures magnétiques simples que

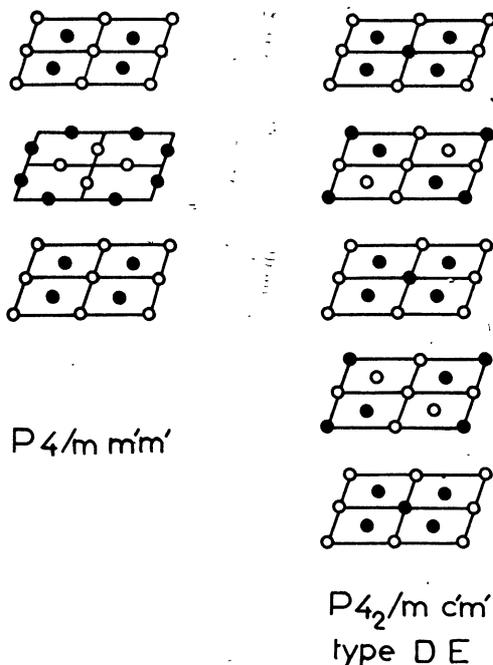


FIG. 3. — Exemples de structures à ferromagnétisme faible. Les spins sont parallèles à l'axe quaternaire. Selon le sens du spin, l'atome est coloré en blanc ou en noir.

pourraient présenter un cristal cubique ou hexagonal.

Nous donnons dans la figure 2 la symétrie des structures quadratiques proposées par ces auteurs, dans le cas où la direction unique d'antiferromagnétisme est portée par l'axe quaternaire. Il serait aisé de poursuivre cette étude dans le cas où la direction d'antiferromagnétisme est différente. On remarque que la plupart des structures proposées sont constituées de deux sous-réseaux anti-parallèles et appartiennent à des classes grises.

Toutes les structures de la figure 2 possèdent un anticentre de symétrie, elles ne sont donc pas piézomagnétiques. Notons qu'il en serait encore ainsi si la direction d'antiferromagnétisme était quelconque.

2. STRUCTURES FAIBLEMENT MAGNÉTIQUES. —

On note sur la figure 3 (où les spins sont toujours supposés parallèles à l'axe quaternaire), que la structure quadratique de gauche appartient à la classe ferromagnétique $4/m \ 2'/m' \ 2'/m'$. Cependant il y a autant de spins qui pointent dans un sens que dans l'autre et les spins sont bien parallèles en moyenne à l'axe quaternaire (les atomes porteurs sont dans des plans de symétrie) mais la symétrie cristalline n'impose pas la nullité rigoureuse du moment magnétique global. Il faut s'attendre à un ferromagnétisme faible causé par les différents modes d'interaction entre voisins.

La deuxième structure portée sur la même figure dérive du type D.E ; elle appartient à la même classe cristalline. Ici, la symétrie cristalline n'impose plus l'antiparallélisme rigoureux des moments magnétiques moyens et entraîne l'existence d'un ferromagnétisme faible.

Nous verrons ultérieurement que, dans Fe_2O_3 , $MnCO_3$ et $CoCO_3$, la symétrie cristalline n'impose plus l'antiparallélisme rigoureux des spins, il n'y a aucune raison pour que le moment magnétique global soit nul.

3. STRUCTURES À PLUSIEURS DIRECTIONS D'ANTIFERROMAGNÉTISME. — Il est facile d'imaginer des structures quadratiques possédant deux directions d'antiferromagnétisme orthogonales. Nous en donnons quelques-unes sur la figure 4.

Sur cette même figure nous donnons également une structure cubique où les quatre directions d'antiferromagnétisme sont portées par les grandes diagonales du cube.

Ces cinq structures ont un anticentre et ne sont pas piézomagnétiques.

V. Exemples de structures magnétiques. — Les structures que nous allons étudier, à part $MnBr_2$ sont décrites dans l'article de mise au point de Nagamiya, Yoshida et Kubo [14].

1. MnO , FeO , CoO , NiO , MnS , $MnSe$. — Ces cristaux ont à l'état paramagnétique la structure cubique à face centrée du chlorure de sodium (fig. 5). $F 4/m \bar{3} 2/m 1' (O_h^f)$, tous les ions para-

magnétiques d'un même plan $[111]$ ont leurs spins parallèles. Les spins des divers plans $[111]$ sont alternés. La structure magnétique dérive donc de l'un des nouveaux réseaux de Bravais.

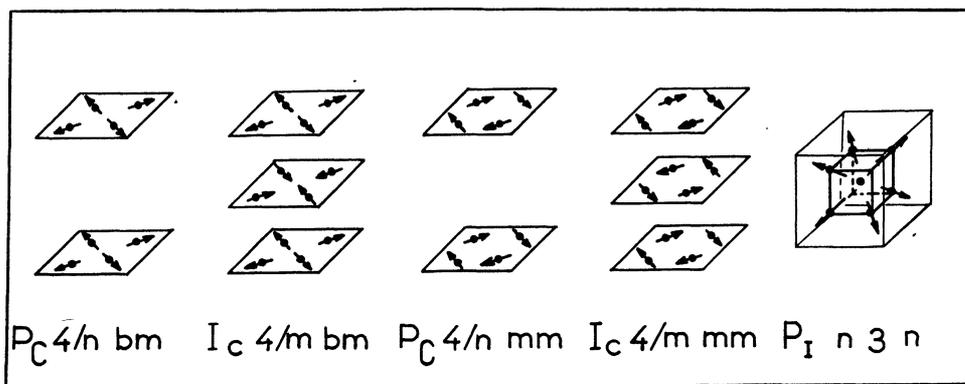


FIG. 4. — Exemples de structures à plusieurs directions d'antiferromagnétisme.

Les structures magnétiques diffèrent selon la direction d'antiferromagnétisme :

a) Direction $[001]$ de cube ou, plus généralement, toute direction perpendiculaire à un axe binaire $[\bar{1}10]$, $[10\bar{1}]$ ou $[01\bar{1}]$.

La structure magnétique est monoclinique : $C_c 2/c$.

(L'axe binaire est l'ancien axe binaire du cube $[\bar{1}10]$ et l'axe c peut être choisi suivant l'ancien axe $[001]$).

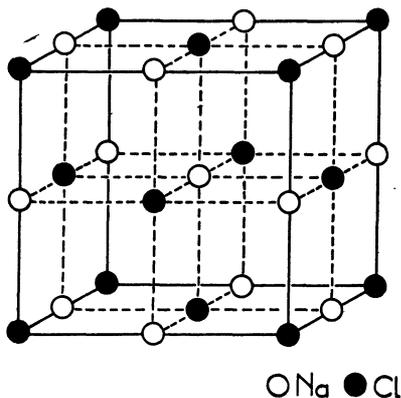


FIG. 5. — Structure du $ClNa$. C'est également la structure de MnO , FeO , CoO , NiO , MnS , $MnSe$ à l'état paramagnétique.

La classe est $2/m 1'$ (ordre 8).

La classe paramagnétique était $4/m \bar{3} 2/m 1'$ (ordre 96).

Il faut donc attendre 12 types distincts de domaines.

Il n'y a aucune raison pour que la direction d'antiferromagnétisme soit dirigée rigoureusement suivant un axe quaternaire du cube.

b) Direction $[111]$ du cube.

L'axe ternaire est conservé, le groupe magnétique est rhomboédrique $R_I \bar{3} 2/c$, appartenant à la classe $\bar{3} 2/m 1'$ (ordre 24). On doit attendre 4 types de domaines selon que la direction d'antiferromagnétisme est suivant l'un des 4 axes ternaires du cube.

c) Suivant l'un des axes binaires du cube parallèles à (111) , par exemple $[01\bar{1}]$.

L'axe binaire est conservé, le réseau est à nouveau monoclinique C_c .

Le groupe est $C_c 2/m$ et la classe $2/m 1'$.

Il faut s'attendre à trouver 12 types de domaines.

d) Direction générale : le groupe est $P_s \bar{1}$, la classe $\bar{1}, 1'$ (ordre 4). Il y aurait 24 types de domaines.

2. MnF_2 , CoF_2 , FeF_2 , NiF_2 , MnO_2 . — Ces cristaux ont à l'état paramagnétique la structure

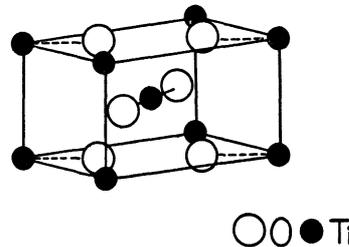


FIG. 6. — Structure du rutile TiO_2 . C'est également la structure de MnF_2 , CoF_2 , FeF_2 , NiF_2 , MnO_2 à l'état paramagnétique.

du rutile (fig. 6) $D_{4h}^{14} - P 4_2/m n m 1'$ de la classe $4/m 2/m 2/m 1'$ (ordre 32).

— La structure antiferromagnétique la plus simple est obtenue avec une maille quadratique

voisine de la maille paramagnétique et contenant encore deux molécules. Les spins sont nécessairement antiparallèles et dirigés suivant l'axe quaternaire c . Le groupe de symétrie devient $P 4_2/m n m'$, appartenant à la classe piézo-magnétique $4'/m 2/m 2'/m'$ (ordre 16). Ce serait effectivement le structure de MnF_2 , FeF_2 et CoF_2 Erickson [15].

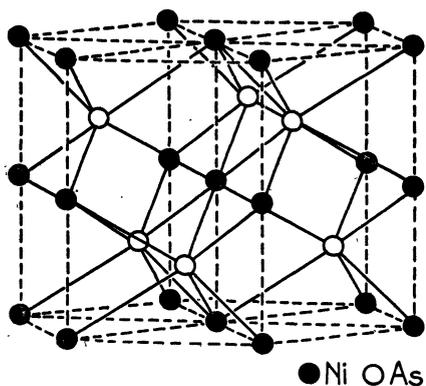


FIG. 7. — Structure de NiAs.

C'est également la structure de CrS , FeS , $MnTe$, $FeTe$, $CrSb$, $MnAs$, $MnBi$ à l'état paramagnétique.

— Dans NiF_2 , d'après les mêmes auteurs, la direction des spins ferait un angle de 10° avec l'axe c . On note que s'il existe une seule direction d'antiferromagnétisme, la structure peut présenter une maille orthorhombique contenant encore deux atomes par maille.

— La structure proposée pour MnO_2 par Erickson conserve la symétrie quadratique mais la maille magnétique contient quatre mailles paramagnétiques : les atomes situés aux sommets et au centre de la maille quadratique forment deux édifices antiferromagnétiques (réseau de Bravais P_c)

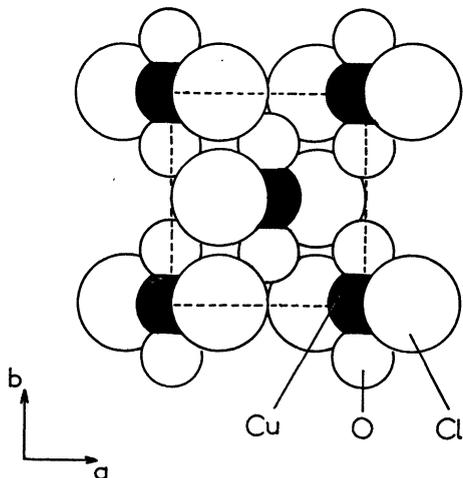


FIG. 8. — Structure de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

reliés entre eux par un axe quaternaire hélicoïdal : c'est la structure $P_c 4_2/n$ de la classe $4/m 1'$ (ordre 16).

Les spins sont astreints à être normaux à l'axe quaternaire mais ne sont pas nécessairement dirigés vers les oxygènes voisins.

3. $NiAs$, CrS , FeS , $MnTe$, $FeTe$, $CrSb$, $MnAs$, $MnBi$. — Ces cristaux ont à l'état paramagnétique la même structure (fig. 7). Le groupe est : $D_{6h}^4 - C 6_3/m m c 1'$ et la classe : $6/m 2/m 2/m 1'$ (ordre 48).

La maille paramagnétique contient deux molécules.

Expérimentalement, la maille magnétique est mal connue et paraît sensible à la présence d'impuretés. Des études aux rayons X ont révélé dans certains cas des déformations orthorhombiques.

Si la maille magnétique restait hexagonale, voi-

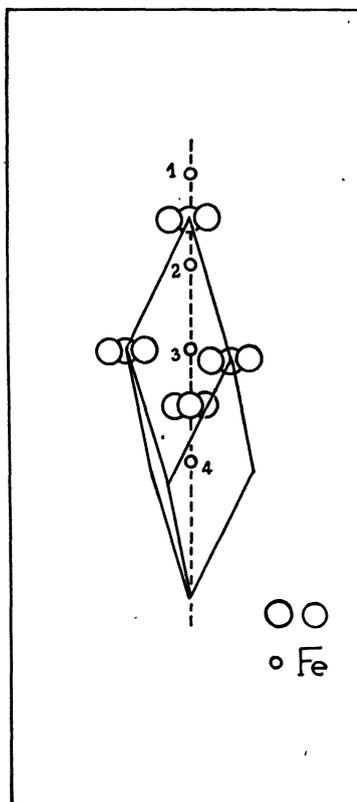


FIG. 9. — Structure de Fe_2O_3 et de Cr_2O_3 .

sine de la maille paramagnétique, les spins seraient nécessairement dirigés suivant l'axe senaire. Le couplage antiferromagnétique impliquerait la structure $P 6_3'/m' m' c$ appartenant à la classe piézo-magnétique $6'/m' 2'/m' 2/m$.

D'après Snow [16], $CrSb$ aurait effectivement cette structure.

4. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — La structure de CuCl_2 a été très étudiée (fig. 8).

La structure paramagnétique est



(classe orthorhombique $2/m 2/m 2/m 1'$).

D'après Poulis et Hardeman [17] la maille magnétique est doublée selon l'axe c . Le groupe serait donc : $P_c b c n$ (spins suivant a).

En présence d'un champ magnétique suffisant, dirigé parallèlement à l'axe a , les spins s'orientent suivant l'axe b , la structure devenant $P_c n m n$. Les deux structures antiferromagnétiques appartiennent aux deux classes grises $2/m 2/m 2/m 1'$.

5. $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$, Cr_2O_3 . — La maille est un rhomboédre contenant deux molécules (fig. 9). Le groupe cristallographique, à haute température, est

$R \bar{3} 2/c 1'$ de la classe $\bar{3} 2/m 1'$ (ordre 24).
A l'intérieur de la maille, les quatre atomes paramagnétiques sont sur l'axe ternaire du rhomboédre.

L'étude thermodynamique de ces cristaux a été donnée récemment par Dzyaloshinsky [18] qui fait lui-même appel aux considérations de symétrie.

Cette étude est possible en supposant : 1° que la maille magnétique est voisine de la maille paramagnétique ; 2° que les spins sont sensiblement parallèles ou antiparallèles.

On distingue quatre types de couplages magnétiques (fig. 10) ; les deux premiers sont caractérisés par un centre de symétrie et les deux derniers par un anticeutre.

Le type I est un couplage ferromagnétique, les autres sont antiferromagnétiques.

Dans la légende qui accompagne la figure 10, on

	○	○	○	○	
	○	●	●	○	
	○	●	○	●	
	○	○	●	●	
	I	II	III	IV	
Spins parallèles à l'axe ternaire	$R \bar{3} 2'/c'$	$R \bar{3} 2/c$	$R \bar{3}' 2/c'$	$R 3' 2'/c$	Rhomboédrique
Cas, par exemple, des spins presque parallèles à l'axe binaire (ferro-magnétique)	$C 2/c$	$C 2'/c'$	$C 2'/c$	$C 2/c'$	Monoclinique
Cas, par exemple, des spins presque normaux à l'axe binaire (ferro-magnétique)	$C 2/c'$	$C 2/c$	$C 2/c'$	$C 2'/c$	Monoclinique
Cas général	$P \bar{1}$ (ferro-magnétique)	$P \bar{1}$ (ferro-magnétique)	$P \bar{1}'$	$P \bar{1}'$	Triclinique

FIG. 10. — Les différents types de couplages dans la structure $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$.

Les cercles représentent les atomes magnétiques 1, 2, 3, 4 alignés sur l'axe ternaire. On suppose que la maille magnétique est identique à la maille paramagnétique.

Les atomes blancs ont des spins sensiblement parallèles, les spins des atomes noirs sont sensiblement antiparallèle à ceux des atomes blancs.

Le tableau indique la symétrie correspondant aux diverses directions moyennes des spins.

spécifie le groupe de symétrie correspondant aux diverses orientations moyennes de spins.

D'après Brockhouse, l'hématite $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ a un couplage du type II. A basse température, en dessous de 250 °K, les spins seraient parallèles à l'axe ternaire, conformément au groupe $R \bar{3} 2/c$. Mais de 250 °K au point de Néel (950 °K), les spins ne sont pas parallèles à l'axe ternaire. On constate alors que, quelle que soit leur orientation, la symétrie est compatible avec le ferromagnétisme et c'est probablement l'explication du ferromagnétisme faible de l'hématite.

En effet, la symétrie n'impose plus au moment magnétique global \vec{m} d'être nul. La structure peut

être monoclinique $C 2'/c'$ (\vec{m} normal à l'axe binaire) ou $C 2/c$ (\vec{m} parallèle à l'axe binaire) ; dans le cas le plus général, elle serait triclinique $P \bar{1}$.

Au contraire Cr_2O_3 présente un couplage du type III, quelle que soit l'orientation des spins, la structure possède un anticeutre de symétrie et est donc antiferromagnétique, dénuée de piézo-magnétisme.

6. MnCO_3 , CoCO_3 , FeCO_3 . — La structure paramagnétique est celle de la calcite. Le groupe est le même que pour Fe_2O_3 : $D_{3d}^6 — R \bar{3} 2/c 1'$. La maille contient deux molécules (fig. 11).

S'il existe une direction approchée d'antiferromagnétisme et si la maille magnétique est voisine de la maille paramagnétique, plusieurs cas sont à considérer :

a) Direction d'antiferromagnétisme parallèle à l'axe ternaire.

Le groupe est $R\bar{3}2/c$, les spins sont rigoureusement parallèles à l'axe ternaire.

Chaque domaine est piézomagnétique. Ce serait le cas de CO_3Fe .

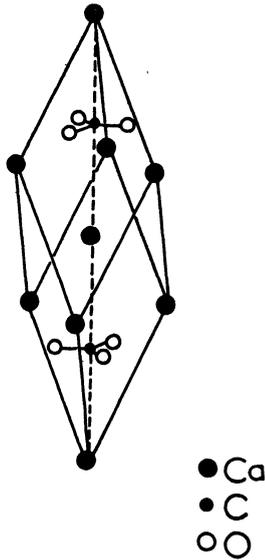


FIG. 11. — Structure de la calcite.

C'est également la structure paramagnétique de MnCO_3 , CoCO_3 , FeCO_3 .

b) Direction approchée d'antiferromagnétisme parallèle à l'un des axes binaires. La structure devient monoclinique et le groupe $C2'/c'$. Aucune condition de symétrie n'impose aux spins d'être rigoureusement antiparallèles : il y a ferromagnétisme faible.

Le moment magnétique global est normal à l'axe binaire.

c) Direction approchée d'antiferromagnétisme normale à l'un des axes binaires.

Le groupe est monoclinique $C2/c$. Il y a ferromagnétisme faible suivant l'axe binaire.

d) Direction approchée d'antiferromagnétisme quelconque, le groupe devient $P1'$.

Il y a encore ferromagnétisme faible dans une direction sensiblement normale à la direction approchée d'antiferromagnétisme.

Les propriétés de MnCO_3 et CoCO_3 appartiennent à l'un des trois derniers cas.

7. MnBr_2 . — Certaines structures magnétiques ont été proposées pour les halogénures de Mn, Fe,

Co, Ni. Récemment, Koehler, Wilkinson, Cable et Wollan [21] ont réussi à étudier un monocristal de MnBr_2 , rendu sensiblement monodomaine à l'aide d'un champ magnétique, depuis 1,81 °K jusqu'à 25 °K. La structure paramagnétique est celle de CdI_2 , du groupe $P\bar{3}2/m11'$ de la classe $\bar{3}2/m1'$ (ordre 24). La structure paramagnétique proposée par ces auteurs est pseudo-orthorhombique, chaque domaine ayant une direction d'antiferromagnétisme parallèle à l'un des axes binaires. En toute rigueur cette structure est monoclinique (fig. 12) et appartient au groupe

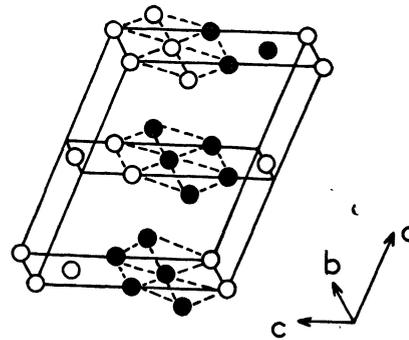


FIG. 12. — Structure magnétique de MnBr_2 (d'après [21]).

Les atomes de Br ne sont pas indiqués, la direction d'antiferromagnétisme est suivant b, parallèle aux axes binaires. Les atomes sont colorés en blanc ou en noir selon le sens du spin.

C_2/m de la classe $2/m1'$ (ordre 8). La maille simple contient quatre molécules. Ainsi que ces auteurs ont pu l'observer, le nombre des types de domaines est limité à 3. Les miroirs imposent à tous les spins d'être rigoureusement parallèles à l'axe binaire.

VI. Conclusion. — Les groupes de Choubnikov sont particulièrement adaptés à l'étude des cristaux ferro ou antiferromagnétiques. Toutes les propriétés physiques du domaine triplement périodique sont déterminées par les symétries d'espace et de temps. Les grandeurs macroscopiques (aimantation spontanée, piézomagnétisme, conductivité, pouvoir rotatoire, énergie magnétocristalline) sont imposées par le groupe de symétrie d'orientation (ou classe).

Les grandeurs microscopiques (facteur de Landé, couplage spin-spin, interaction spin-réseau, facteurs de structures aux neutrons...) sont déterminées par le groupe d'espace, lequel renseigne sur la symétrie du point où réside l'atome paramagnétique. La théorie des groupes donne les représentations irréductibles des systèmes de spin et facilite, par là même, l'établissement des théories

atomiques de l'antiferromagnétisme dans les cristaux les plus complexes. Les groupes magnétiques constituent un outil mathématique puissant capable de lever la part d'arbitraire qui règne dans

la détermination des structures magnétiques ordonnées.

Je remercie A. Herpin et P. Mériel de leurs remarques.

Manuscrit reçu le 11 juillet 1958.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] NÉEL (L.), *Ann. Physique*, 1948, **3**, 137.
 [2] ANDERSON (P.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 705.
 [3] VAN VLECK (J. H.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 262.
 [4] WOLLAN (E. O.) et KOEHLER (W. C.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 545.
 [5] GERSCH (H. A.) et KOEHLER (W. C.), ORNL—2430 — TID — 4500, 1957.
 [6] TAVGER (B. A.) et ZAITSEV (V. M.), *J. Exp. Theor. Phys. U.R.S.S.*, 1956, **30**, 564.
 [7] CHOUBNIKOV (A. V.), Symétrie et antisymétrie des figures fines, Moscou, 1951.
 [8] ZAMORZAEV (A. M.), *Thèse*, Leningrad, 1953.
 [9] BELOV (N. V.), NERONOVA (N. N.) et SMIRNOVA (T. S.), *Trudy Inst. Krist.*, 1951, **11**, 33.
 [10] BELOV (N. V.), NERONOVA (N. N.) et SMIRNOVA (T. S.), *Kristallographia*, 1957, **2**, 315.
 [11] SPEISER (A.), *Die Theorie der Gruppen von endliche Ordnung*, Berlin, 1927.
 [12] ALEXANDER (E.) et HERRMANN (K.), *Z. Krist.*, 1928, **69**, 285.
 [13] WEBER (L.), *Z. Krist.*, 1929, **70**, 309.
 [14] NAGAMIYA (T.), YOSHIDA (K.) et KUBO (R.), *Adv. in Phys.*, 1955, **4**, 1.
 [15] ERICKSON (R. A.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 779.
 [16] SNOW (A. I.), *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 127.
 [17] POULIS (N. J.) et HARDEMAN (G. E. G.), *Physica*, 1952, **18**, 201 et 429.
 [18] DZYLALOSHINSKY (I.), *J. Exp. Theor. Phys.*, 1957, **32**, 1547. (Trad. U.S.A., *J.E.I.P.* 1957, **5**, 1259 et *Phys. and Chem. of solids*, 1958, **4**, 241.)
 [19] MACKAY (A. L.), *Acta Cryst.*, 1957, **10**, 543.
 [20] LE CORRE (Y.), *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1958.
 [21] KOEHLER (W. C.), WILKINSON (M. K.), CABLE (J. W.) et WOLLAN (E. O.), Colloque International du magnétisme, Grenoble, juillet 1958.