

Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) et magnétisme : concepts et applications

M. Hennion et I. Mirebeau

Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

1. INTRODUCTION

2. FORMULES DE BASE

2.1. Cas général

2.2. Champ magnétique appliqué

2.3. Neutrons polarisés

3. APPLICATION AUX SYSTÈMES HOMOGENES

3.1. Corrélations de spins dans un ferromagnétique classique : les différentes gammes de q

3.2. Corrélations dynamiques

3.3. Corrélations statiques : systèmes ferromagnétiques frustrés (réentrants, verres de spins)

4. SYSTÈMES INHOMOGÈNES : PARTICULES MAGNÉTIQUES, FERROFLUIDES

4.1. Cas général

4.2. Champ nul

4.3. Champ magnétique appliqué

4.4. Petites particules ferrofluides étudiées par neutrons polarisés

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

RÉFÉRENCES

1. INTRODUCTION

La diffusion magnétique aux petits angles concerne toutes les situations physiques où il existe des corrélations ferromagnétiques à longue distance, mais cependant finies. On peut citer le cas des parois de Bloch dans un ferromagnétique, les inhomogénéités magnétiques au sein d'un milieu moyen magnétique frustré, les corrélations magnétiques à l'approche d'une transition de phase ferromagnétique, ou encore les petites particules superparamagnétiques dans un milieu solide ou liquide (ferrofluides), les multicouches magnétiques et enfin les polarons magnétiques dans certains semi-conducteurs magnétiques dopés. Ces trois derniers exemples font l'objet actuellement d'une intense activité expérimentale et théorique en raison de leurs applications technologiques potentielles (enregistrement magnétique lié à la magnétorésistance

L'origine de l'intensité magnétique autour du faisceau direct est liée au caractère ferromagnétique dominant du système, la structure locale des spins pouvant être « cantée », (spins déviés d'un certain angle par rapport à l'aimantation moyenne), ferrimagnétique (sous réseau de spins dans la direction opposée à la direction moyenne) ou partiellement désordonnée. Il sera alors intéressant de définir la densité d'aimantation $\mu(r)$ sur un petit volume, comme une variable continue à la place du spin local S.

Dans bon nombre de cas, l'étude sur poudre ou sur polycristaux est suffisante. L'étude sur monocristaux permet d'observer le couplage du magnétisme avec la structure nucléaire (observation d'anisotropie d'intensité le long de certaines directions de symétrie cristalline), qui existe généralement mais est souvent de faible importance. L'intensité aux petits angles se retrouve également autour de tous les pics de Bragg, mais avec une section efficace différente. La mesure de DNPA est plus facile à modéliser grâce à la notion de densité d'aimantation, et dans certains cas particuliers, à la notion de « contraste de densité d'aimantation » comme cela existe dans le cas de la diffusion nucléaire.

Dans une expérience aux petits angles, le détecteur compte tous les neutrons diffusés, ceux-ci pouvant avoir subi une diffusion inélastique avec l'échantillon par création ou annihilation des énergies propres du système. Il s'agit donc d'une intégration en énergie, allant de $E=k^2v/2m$ du côté positif (énergie maximale créée par un neutron de vecteur d'onde $k_i=2\pi/\lambda_i$) jusqu'à l'énergie maximale thermiquement peuplée du système, côté négatif, sur un chemin particulier dans l'espace (q,ω) . Deux cas sont alors envisageables.

1) Lorsque les corrélations magnétiques que l'on veut mesurer fluctuent dans le temps (phénomènes critiques à l'approche d'une transition magnétique, effets de relaxation des spins dans un verre de spin au-dessus de la température de gel, relaxation de particules superparamagnétiques, par exemple), il est important que l'intensité observée corresponde à une intégration complète du spectre d'énergie, c'est à dire non tronquée par le choix de la longueur d'onde incidente. On observe alors la transformée de Fourier des corrélations instantanées de spin. Par le théorème de fluctuation-dissipation, cette intégration correspond à la partie réelle de la susceptibilité $\chi(q)$.

2) Lorsqu'on s'intéresse aux inhomogénéités magnétiques statiques ($\Delta E=0$), liées à des défauts d'origine chimique par exemple, dans un système ayant ses excitations propres, il est important de réaliser que les excitations magnétiques, intégrées dans la mesure, peuvent être d'une intensité comparable aux corrélations statiques et occulter ces dernières. Alors que dans le cas d'une diffusion de type nucléaire, les excitations vibrationnelles (phonons) ont une intensité faible aux petits angles (proportionnelle à Q^2 , $Q=q+\tau$) et sont absentes lorsque la vitesse du son est élevée (schéma de diffusion impossible), dans le cas magnétique, l'intensité des excitations magnétiques liée au facteur de forme $|F(Q)|^2$ est maximale aux petits angles. Dans ce cas, la mesure n'est possible qu'à basse température, où le facteur de population de ces excitations est faible. L'étude en fonction de la température nécessite un spectromètre 3 axes qui effectue une analyse en énergie.

Cependant, la diffraction aux petits angles peut être aussi utilisée pour mesurer et caractériser les ondes de spin dans le cas de métaux par exemple dont on connaît la loi de dispersion *a priori*. Il s'agit d'une

mesure intégrée en énergie sur les surfaces de diffusion données par les lois de dispersion. Ainsi, des méthodes de mesure de la constante de raideur des ondes de spin ont été développées utilisant l'intensité diffusée du multidétecteur XY sous champ magnétique dont nous donnerons le principe. Pour les mesures d'ondes de spin comme celles des fluctuations critiques, l'accès aux faibles valeurs de q peut permettre d'observer les anomalies liées aux effets dipolaires.

Bien que l'utilisation du champ magnétique soit très courante pour approfondir la physique du système, il est intéressant de souligner que la technique de diffusion des neutrons, est la seule méthode expérimentale permettant une observation à champ nul.

La différence essentielle entre la diffusion magnétique et nucléaire provient du caractère vectoriel de l'élément diffusant : seules les composantes d'aimantation perpendiculaires à Q peuvent être observées. Dans la partie II nous donnons les formules de base utilisées.

Dans les parties III et IV nous illustrons ces formules à l'aide de quelques exemples pris dans des systèmes magnétiques que nous regroupons en deux parties, systèmes « homogènes » et « inhomogènes ».

2. FORMULES DE BASE

2.1. Cas général

Nous rappelons tout d'abord quelques généralités sur la diffusion magnétique, non spécifique de la diffusion aux petits angles proprement dite (Ref 1).

Le potentiel d'interaction magnétique provient de l'interaction entre le spin du neutron σ et le spin de l'électron s_e . Dans le cas général, elle est composée de deux termes, l'un est l'interaction classique dipôle-dipôle $H_1=2\mu_B\sigma.\text{rot}\{s_e\wedge R/|R|^3\}$, l'autre $H_2=(-e)/c.v_e\wedge R/R^3$ provient de l'interaction entre le spin du neutron et le mouvement de l'électron. Ce dernier terme n'existe que si le moment magnétique de l'atome a une composante d'origine orbitale. Dans la plupart des cas (métaux de transition) la composante orbitale est bloquée et seule la composante de spin intervient. Appliquant la règle d'or de Fermi, et intégrant sur tous les états de spin électroniques, la section efficace qui s'écrivait pour un ensemble de diffuseurs nucléaires purs :

$$\Sigma=d\sigma/d\Omega=|A(q)|^2 = \sum_{i,j} b_i b_j \exp(-iq(r_i-r_j)) \quad (1)$$

se généralise en ajoutant une « longueur de diffusion magnétique », p , à la longueur de diffusion de l'atome b , soit :

$$b \rightarrow b+p, \text{ avec } p = \gamma r_0 (1/2gf(q))\sigma S^\perp \quad (2)$$

où $\gamma r_0 = \gamma e^2/m_e c^2 = -0.54 \cdot 10^{-12}$ cm ($\gamma=-1.91$), soit $\gamma r_0/g\mu_B = 0.27 \cdot 10^{-12}$ cm/ μ_B si S^\perp est remplacé par $M^\perp = -g\mu_B S^\perp$ exprimée en μ_B et $g=2$. S^\perp est la projection de l'opérateur S dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion Q . $f(q)$ (s'écrit aussi $f(Q)$ avec $Q=q+\tau$, mais en DNPA on peut identifier $Q=q$ car $\tau=0$) est le facteur de forme de l'ion magnétique, dont la dépendance en q correspond à la transformée de Fourier de la densité d'électrons non appariés qui définit le spin local S . En DNPA, $f(q) \equiv 1$. σ est la matrice de Pauli caractérisant l'état de spin du neutron. Dans le cas le plus courant de neutrons non polarisés, la section efficace totale, qui fait intervenir la somme sur les deux états de spins, s'écrit comme une somme indépendante de la diffusion nucléaire et magnétique,

$$\Sigma=d\sigma/d\Omega^{\text{nucl}}(q)+d\sigma/d\Omega^{\text{magn}}(q)=\sum_{i,j} \langle b_i b_j \rangle \exp(-iq(r_i-r_j))+\sum_{i,j} \langle p_i p_j \rangle \exp(-iq(r_i-r_j)) \quad (3)$$

le terme croisé $b.p$ s'éliminant.

Il apparaît donc que :

1) la longueur de diffusion magnétique est du même ordre de grandeur que celle d'origine nucléaire. Dans le cas le plus courant de neutrons incidents non polarisés, la composante nucléaire doit donc être déterminée séparément afin d'être soustraite. Ceci s'effectue généralement soit par des mesures à haute température où les corrélations magnétiques n'existent plus, soit par des mesures complémentaires de rayons X.

2) la longueur de diffusion magnétique ne fait intervenir que μ^\perp , ou S^\perp , c'est à dire les composantes d'aimantation ou de spins perpendiculaires au vecteur de diffusion total. Cette propriété provient directement de la forme du potentiel d'interaction magnétique dipôle-dipôle entre les spins des neutrons et des électrons. Ceci peut s'exprimer aussi par l'utilisation d'un facteur géométrique $(\delta_{\alpha\beta} - K_\alpha K_\beta)$ où K_α représente la composante du vecteur de diffusion unitaire $\mathbf{K}=\mathbf{q}/q$ projetée sur S^α :

$$\Sigma=d\sigma/d\Omega=(\gamma r_0)^2(1/2gf(q))^2 \int \exp(i\omega t) dt \sum_{\alpha,\beta} (\delta_{\alpha\beta} - K_\alpha K_\beta) \sum_{i,j} S_i^\alpha(0) S_j^\beta(t) \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \quad (4)$$

équivalent à

$$\Sigma=d\sigma/d\Omega=(\gamma r_0)^2(1/2gf(q))^2 \int \exp(i\omega t) dt \sum_{\alpha,\beta} \iint_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} M^\perp(\mathbf{r},0) M^\perp(\mathbf{r},t) \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (5)$$

où la variable continue $M(\mathbf{r})$ a remplacé la variable discrète S_i .

- Pour la diffusion magnétique critique, les produits de type $\langle S^x S^y \rangle$ ou $\langle S^x S^z \rangle$ sont nuls, seules les corrélations $\langle S^x(0) S^x(t) \rangle = \langle S^y(0) S^y(t) \rangle = \langle S^z(0) S^z(t) \rangle$ interviennent. La moyenne thermique est à calculer dans le cadre d'une théorie (théorie de renormalisation).

- Dans le cas des ondes de spin les corrélations à considérer sont transverses à l'aimantation, (soit $\langle S^x(0) S^x(t) \rangle + \langle S^y(0) S^y(t) \rangle$), le terme $\langle S^z S^z \rangle$ relié à l'aimantation moyenne donnant une intensité sur les pics de Bragg ou à $q=0$. L'Hamiltonien du système permet de calculer les moyennes thermiques (temporelles dans le cas de corrélations dynamiques, et spatiales dans le cas de corrélations statiques).

2.2. Champ magnétique appliqué

A cause du facteur géométrique $(\delta_{\alpha\beta} - K_\alpha K_\beta)$ la diffusion aux petits angles sera anisotrope dès que l'on applique un champ magnétique, situation expérimentale classique pour étudier le système magnétique observé.

On définit le trièdre orthogonal (Ox, Oy, Oz) où Ox est la direction des neutrons incidents, (Oy, Oz) le plan du détecteur et Oz est la direction du champ.

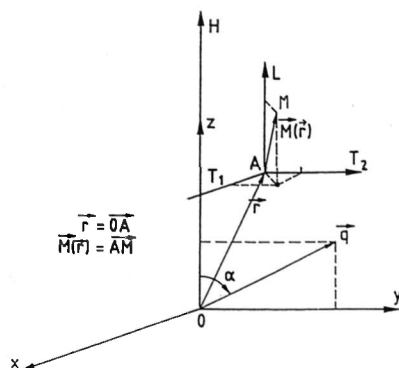
Sous l'influence du champ, il existe toujours une aimantation moyenne M^z , correspondant à l'aimantation macroscopique, donnant par transformée de Fourier un pic de Dirac à $Q=0$, et autour des pics de Bragg.

Dans un système magnétique quelconque, on définit :

$$L(\mathbf{r})=M^z(\mathbf{r})-M^z, T_1(\mathbf{r})=M^x(\mathbf{r}), T_2(\mathbf{r})=M^y(\mathbf{r}) \quad (6)$$

Si α est l'angle entre \mathbf{q} et la direction du champ \mathbf{H} , le produit scalaire des projections de l'aimantation perpendiculaire à \mathbf{q} s'écrit :

$$\langle M^\perp(\mathbf{r}) M^\perp(\mathbf{r}') \rangle = \langle T_1(\mathbf{r}) T_1(\mathbf{r}') \rangle + \langle T_2(\mathbf{r}) T_2(\mathbf{r}') \rangle \cos^2 \alpha + \langle L(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}') \rangle \sin^2 \alpha \quad (7)$$

Figure 1. Représentation de l'aimantation locale $M(\mathbf{r})$

Tous les termes croisés, $T_1(\mathbf{r})T_2(\mathbf{r}')\cos(\alpha)$, $T_1(\mathbf{r})L(\mathbf{r}')\sin(\alpha)$, et $T_2(\mathbf{r})L(\mathbf{r}')\sin(\alpha)\cos(\alpha)$, qui donneraient des dissymétries dans le plan de diffusion doivent s'annuler dans les moyennes spatiales. De même en général, $T_1=T_2$ (pas d'autre source d'anisotropie que le champ).

La section efficace correspondant à la transformée de Fourier s'écrit donc :

$$d\sigma/d\Omega = A(q) + B(q)\sin^2\alpha \quad (8)$$

où les termes A et B sont reliés aux transformées de Fourier des corrélations entre composantes transverses T et longitudinales L.

L'anisotropie de la figure de diffusion renseigne ainsi sur le caractère transverse ou longitudinal des corrélations observées. Ceci est illustré dans le cas des systèmes frustrés magnétiques (verres de spin réentrants paragraphe 3.3)

2.3. Neutrons polarisés

La diffusion magnétique est sensible à l'état quantique du spin du neutron. Cette caractéristique ne prend son sens qu'en cas d'utilisation de neutrons polarisés que nous décrivons ici brièvement. Cette situation signifie qu'on a interposé avant l'échantillon i) un polariseur de neutrons qui définit un axe de quantification avec un état + ou - pour le spin du neutron ii) un champ magnétique dit « champ guide » sur le trajet du neutron iii) un flipper permettant de changer l'état de spin du neutron, avant l'échantillon. Dans le cas, très rare, d'une analyse de polarisation, les mêmes éléments sont interposés également après l'échantillon.

Bien qu'une installation fixe de ce type soit peu courante aux petits angles (il en existe une, Papol, au laboratoire Léon Brillouin), on peut indiquer ici son intérêt. L'introduction des neutrons polarisés avec analyse de polarisation, fait intervenir 4 sections efficaces (+, -, +, -) selon l'état + ou - du spin du neutron σ avant et après.

Si l'on définit par z la composante de spin dans la direction du champ appliqué, et x, y dans le plan perpendiculaire, les 4 longueurs de diffusion totale $L^{\pm\pm}$ permettant d'exprimer les 4 sections efficaces $d\sigma/d\Omega^{\pm\pm}$ s'écrivent :

$$\begin{aligned} L^{++} L^{+-} &= b + p^z \quad p^x + ip^y \\ L^{+0} L^{-0} &= p^x - ip^y \quad b - p^z \end{aligned} \quad (9)$$

où p est défini dans l'équation (2). En conséquence :

- la composante longitudinale des spins du système étudié, p^z (c'est à dire composante selon l'axe de quantification, qui correspond aussi à la direction du champ appliqué sur l'échantillon) ne change pas l'état de polarisation du neutron, alors que la composante transverse le change.

- le terme magnétique s'ajoute ou se retranche de b selon l'état + ou - des neutrons incidents.

Lorsqu'il n'existe pas d'analyse de polarisation du neutron, ce qui est généralement le cas aux petits angles du fait de l'utilisation d'un multidétecteur, il reste deux mesures possibles, $d\sigma/d\Omega^+$, $d\sigma/d\Omega^-$, correspondant aux deux états de spin du neutron incident. Lorsque la diffusion liée aux composantes transverses est nulle ou négligeable aux valeurs de q considérées, les intensités diffusées pour chaque état de spin du neutron incident sont alors:

$$\begin{aligned} d\sigma/d\Omega^+ &= d\sigma/d\Omega^{++} + d\sigma/d\Omega^{+-} \propto (b + p^z)^2 I(q) \\ d\sigma/d\Omega^- &= d\sigma/d\Omega^{--} + d\sigma/d\Omega^{-+} \propto (b - p^z)^2 I(q) \end{aligned} \quad (10)$$

Si la diffusion magnétique est de type longitudinal avec une composante nucléaire, la mesure de la différence $d\sigma/d\Omega^+ - d\sigma/d\Omega^- = 4bp^z$ permet d'augmenter la contribution magnétique par le facteur b . Inversement, il est intéressant de souligner, que l'on peut également sélectionner le terme transverse d'ondes de spin en éliminant le terme croisé bp^z . Dans la différence $d\sigma/d\Omega^+ - d\sigma/d\Omega^-$, les termes $d\sigma/d\Omega^{+-}$ et $d\sigma/d\Omega^{-+}$ sont proportionnels aux corrélations antisymétriques d'ondes de spin $p^x p^y$. Pour une direction quelconque du champ, celles-ci présentent une asymétrie $+\theta, -\theta$ dans la figure de diffusion que l'on peut mesurer (méthode de Toperverg Ref. 7 illustrée figure 4c).

Enfin, signalons les expériences de reflectométrie magnétique, que nous n'aborderons pas ici.

Dans ce qui suit, nous avons choisi d'illustrer les concepts développés ci-dessus par quelques cas concrets, correspondant à des corrélations magnétiques soit statiques soit dynamiques. Il faut souligner que les modèles théoriques permettant de calculer les moyennes spatiales des corrélations de spin n'existent que dans le cas de systèmes chimiquement homogènes. Dans le cas contraire, seuls des systèmes simples peuvent être étudiés rigoureusement. Nous avons choisi d'illustrer ces concepts avec plusieurs exemples statiques et dynamiques, pour des systèmes magnétiquement homogènes et inhomogènes.

3. APPLICATION AUX SYSTÈMES HOMOGENES

3.1. Corrélations de spin dans un ferromagnétique classique : les différentes gammes de q

Dans les ferromagnétiques usuels, l'étude de la DNPA en fonction de la température au voisinage et en dessous du point de Curie permet de visualiser différents types d'inhomogénéités statiques ou dynamiques. Comme en général on ne peut pas séparer les corrélations associées par une analyse en énergie du signal, c'est l'étude de la dépendance avec le vecteur de diffusion, la température et éventuellement le champ magnétique qui va permettre de les identifier. Il est important de noter que les deux types d'inhomogénéités se rencontrent dans tous les systèmes (y compris dans un monocristal de nickel par exemple).

En première approximation:

- 1) *les corrélations statiques* (parois de Bloch, défauts de surface, dislocations magnétiques..., Ref 2) sont surtout visibles dans la gamme de $q \leq 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, et en dessous de T_C . La dépendance en q est souvent très forte (typiquement $1/q^n$ avec $n \geq 4$) et difficile à modéliser. La dépendance en température est proche de celle du carré de l'aimantation à saturation. L'influence du champ magnétique dépend du traitement métallurgique : dans le cas de défauts mobiles (parois dans des alliages recuits par exemple), un petit champ de quelques dizaines d'Oersted suffit à aligner les spins et à supprimer la diffusion.

2) les corrélations dynamiques comprennent la diffusion critique (dans la phase paramagnétique au voisinage de T_C) et les ondes de spin (en dessous de T_C). L'intensité diffusée à q constant (dans la gamme $10^{-2} < q < 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$) présente un pic caractéristique à T_C . La dépendance en q ($1/q^2$) est plus faible et a été bien expliquée (voir III-2). De forts champs magnétiques (du kOe au Tesla) sont nécessaires pour modifier la diffusion. Ceci s'explique par le fait que l'énergie Zeeman doit être comparable à l'énergie d'échange (ondes de spin) ou à l'énergie thermique (phase paramagnétique) et non plus à des énergies de type dipolaire comme dans le cas précédent.

La figure 2 montre sur un exemple que le choix d'une gamme de q appropriée permet de sélectionner tel ou tel type d'inhomogénéité.

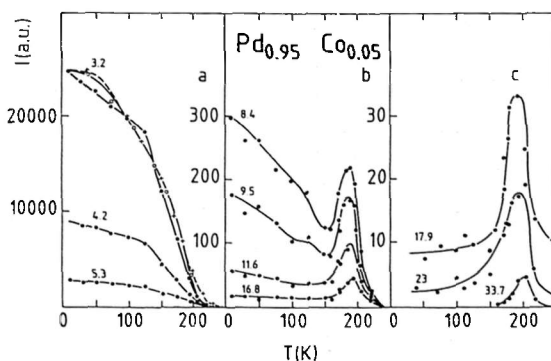


Fig. 2 DNPA dans un échantillon $\text{Pd}_{0.95}\text{Co}_{0.05}$. L'intensité diffusée est portée en fonction de la température T pour différentes valeurs de q . Les figures (a), (b) (c) montrent les résultats correspondant à plusieurs gammes de q (en unités de 10^{-3} \AA^{-1}), avec des échelles comparables. A très petits q , (Fig 2a), le signal est dominé par la contribution des inhomogénéités statiques et varie en température à peu près comme le carré de l'aimantation (en tirets). A plus grands q (Fig 2c) on observe seulement le signal de diffusion critique (pic à T_C), et la contribution des ondes de spin qui décroît avec T . Inhomogénéités statiques et dynamiques coexistent dans la gamme de q intermédiaire (Fig 2b). D'après la Ref 3.

3.2. Corrélations dynamiques

3.2.1. Diffusion critique

L'approche de la transition de Curie se caractérise par une divergence de l'amplitude des fluctuations magnétiques, liée à un ralentissement de celles-ci. Dans la théorie du champ moléculaire, la susceptibilité statique de ces fluctuations s'exprime par la formule d'Ornstein-Zernike (Ref 4).

$$\chi(q) = \chi_0 / r_1^2 (\kappa^2 + q^2) \quad (11)$$

χ_0 est la susceptibilité de l'ion isolé et r_1^2 donne une mesure de l'extension dans l'espace de l'interaction d'échange. Le coefficient κ est égal à l'inverse de la longueur de corrélation ξ qui diverge à T_C ($\kappa = \kappa_0 (T - T_C / T_C)^\nu$). La section efficace des neutrons s'écrit:

$$d^2\sigma/d\Omega d\omega = A k_i/k_f f^2(q) kT / (g\mu_B)^2 \beta \hbar \omega / (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \chi(q) F(q, \omega) \quad (12)$$

k_i et k_f sont les vecteurs d'ondes incident et diffusé des neutrons, $\beta = 1/kT$ et $f(q)$ est le facteur de forme magnétique, qui est proche de 1. $F(q, \omega)$, fonction spectrale qui décrit le processus de relaxation, s'exprime au-dessus de T_C comme une lorentzienne de demi-largeur en énergie Γ . Γ tend vers 0 à T_C . C'est le ralentissement critique. κ et Γ obéissent à des lois d'échelle. Le couplage entre leur variations a été prédit dans le cadre de différentes théories (loi de Résibois et Piette, théorie de couplage de modes, groupe de renormalisation) dont la forme asymptotique est valable dans la limite hydrodynamique ($q\xi \ll 1$). Si l'intégration en énergie est complète, la section efficace est proportionnelle à la susceptibilité

statique et sa mesure permet donc d'obtenir κ . Cette approximation est faite dans la plupart des cas (Fig 3). Toutefois il faut rappeler que la section efficace mesurée en DNPA correspond à une mesure de type 2 axes (k_i constant, coupe de la section efficace $S(q, \omega)$ dans l'espace (q, ω) suivant un chemin à θ constant). Tenir compte de l'inélasticité du phénomène permet d'expliquer les petits écarts entre la section efficace expérimentale $S(q)$ mesurée en DNPA et la susceptibilité statique : pic critique arrondi et un peu au dessus de T_C aux grandes valeurs de q , déviation de la dépendance en q par rapport à la forme théorique lorentzienne (cf Als-Nielsen Ref 4).

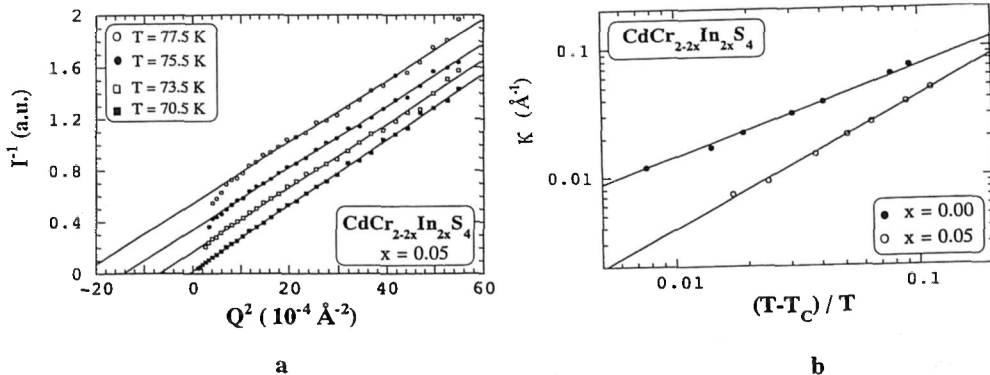


Fig 3a: Intensité magnétique inverse en fonction de q^2 , à différentes températures au voisinage de T_C dans le ferromagnétique isolant $\text{CdCr}_{2-2x}\text{In}_{2x}\text{S}_4$ ($T_C=68.5\text{K}$) Ref 5). L'ajustement par l'équation (11) permet de déduire le paramètre κ **Fig 3b** variation du coefficient κ en fonction de la température. L'ajustement par les lois d'échelles permet de déterminer T_C et le coefficient ν (Ref 5)

3.2.2. Ondes de spin

Elles correspondent à un processus purement inélastique qui doit être pris en compte de façon exacte. Les équations de conservation des moments et de l'énergie $k_i - k_f = q$, $a(k_i^2 - k_f^2) = \hbar\omega$ avec $a = \hbar^2/2m = 2.069 \text{ meV}\text{\AA}^2$ doivent être associées à l'équation de dispersion des ondes de spin $\hbar\omega = \pm Dq^2$. La représentation vectorielle de ce système d'équations (Stringfellow Ref 6) est montrée en Fig. 4a. Une représentation équivalente dans le plan (q, ω) est montrée en Fig. 4b.

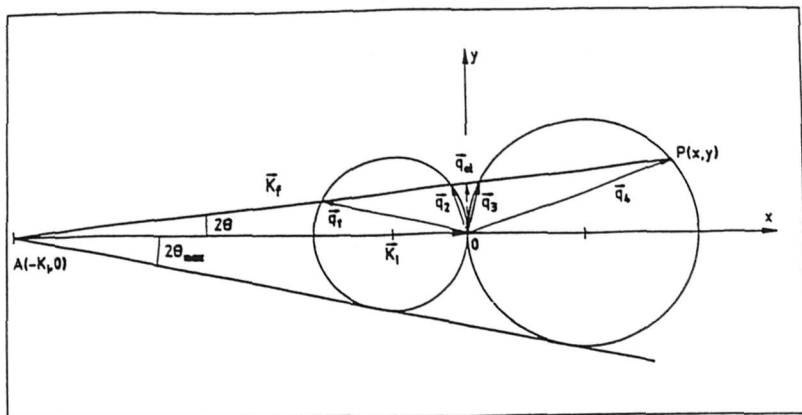


Fig 4a Représentation géométrique des surfaces de diffusion d'ondes de spin dans le plan (k_i, k_f) . Pour un angle de diffusion donné $\theta < \theta_{\text{max}}$, quatre vecteurs q sont interceptés. Les extrémités de ces vecteurs se situent sur deux cercles qui correspondent aux processus de création et d'annihilation des excitations magnétiques. θ_{max} est d'autant plus grand que la constante de rigidité D est faible.

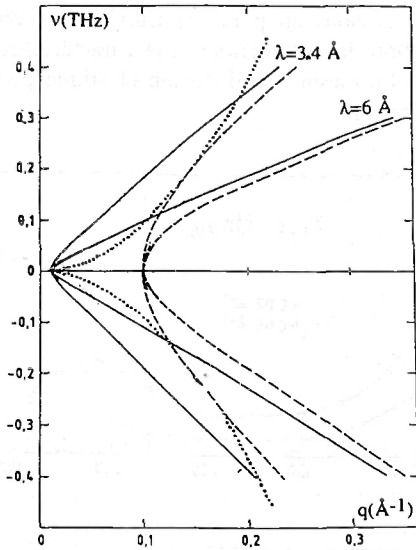


Fig 4b Représentation dans le plan (q, ω) . Les équations de conservations des moments et de l'énergie sont tracés pour une longueur d'onde incidente et un vecteur de diffusion élastique donnés ($\lambda = 3.4$ et 6 \AA , $q_0 = 0.01$ et 0.1 \AA^{-1}). Elles correspondent aux courbes en traits pleins et en tirets. La courbe de dispersion $\omega = \pm Dq^2$ (en pointillés) intercepte ces courbes lorsqu'il y a diffusion des ondes de spin pour le couple (k, θ) concerné.

L'angle θ_{\max} au delà duquel il n'y a plus de diffusion inélastique est donnée par la relation *indépendante de la longueur d'onde* $\sin 2\theta_{\max} = a/D$. C'est cette relation qui a permis de déterminer les constantes de rigidité dans les premières mesures de neutrons. Actuellement, ce type de mesure est abandonné au profit des mesures sur 3 axes, sauf cas particuliers comme l'étude de l'influence des effets dipolaires à très petits q (Ref 7 et Fig. 4c). La diffusion par les ondes de spin peut toutefois constituer une contamination importante pour d'autres phénomènes « statiques » que l'on souhaite étudier en dessous de T_C . Le domaine de q contaminé ($q < 4\pi \sin \theta_{\max} / \lambda$) est d'autant plus réduit que la longueur d'onde et la constante de rigidité sont grandes.

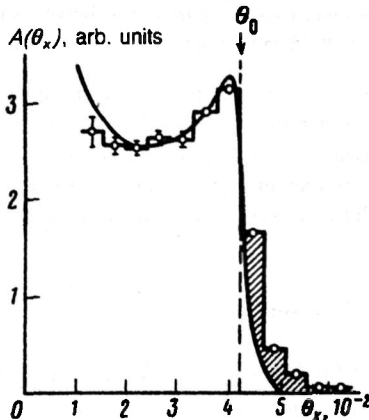


Fig 4c Intensité diffusée due aux ondes de spin dans $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.22}\text{Cr}_{0.1}\text{P}_{0.18}$ amorphe. L'angle de coupure $\theta_0 = \theta_{\max}$ détermine la constante de rigidité des ondes de spin. Pour améliorer la précision, les neutrons polarisés ont été utilisés selon la méthode de Toperverg (Ref. 7).

3.3. Corrélations statiques : systèmes ferromagnétiques frustrés (réentrants, verres de spin)

Les systèmes ferromagnétiques réentrants fournissent un bon exemple de l'intérêt des mesures de DNPA sous champ magnétique, pour déterminer la nature (transverse ou longitudinale) des inhomogénéités magnétiques. Ici, ces expériences peuvent se substituer aux mesures en analyse de polarisation. Les

systèmes réentrants présentent en dessous du point de Curie des anomalies particulières, - liées au désordre chimique et à une frustration des interactions -, et caractérisées par une intensité statique qui croît quand la température décroît. La mesure en diffusion élastique permet une séparation d'avec les excitations d'ondes de spin. (Fig 5, ref 8).

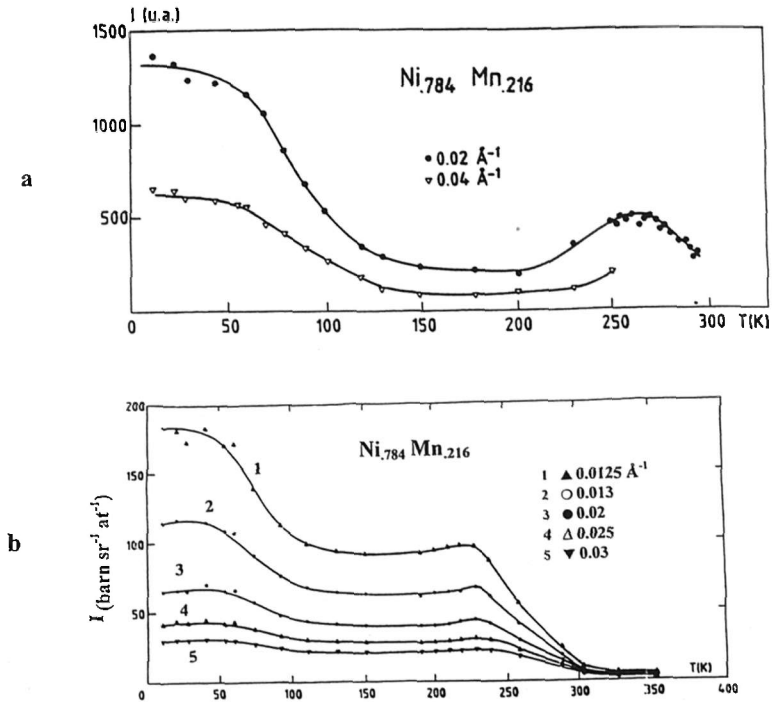


Fig 5 Intensité diffusée en fonction de la température dans $\text{Ni}_{0.784}\text{Mn}_{0.216}$: on observe l'apparition de corrélations statiques très en dessous de T_C . a) Mesure en diffusion élastique ; b) Mesure sur spectromètre petits angles.

Deux interprétations ont été proposées : 1) une cassure des domaines de Weiss en « microdomaines », dont la taille correspondrait à la longueur de corrélation mesurée en DNPA (inhomogénéités longitudinales) 2) un gel de composantes transverses à l'aimantation moyenne dans un domaine. L'anisotropie de la diffusion sous champ magnétique (visualisée directement sur le multidétecteur) permet de trancher sur la nature des corrélations. L'intensité diffusée, déduite de l'équation (7) s'exprime comme :

$$I = I_0 + T(q)(1 + \cos^2 \alpha) + L(q) \sin^2 \alpha \quad (13)$$

où l'angle α est égal à (\mathbf{q}, \mathbf{H}) et $T(q)$ et $L(q)$ sont les transformées de Fourier des corrélations transverses et longitudinales. Dans le cas d'une diffusion transverse dominante l'intensité est augmentée pour $\alpha = 90^\circ$ et les courbes d'iso-intensité sont des ellipses allongées dans le sens du champ. Dans le cas d'une diffusion longitudinale dominante, I est augmentée pour $\alpha = 0^\circ$ et les ellipses ont leur grand axe perpendiculaire au champ. Après correction de la diffusion nucléaire I_0 , on peut déterminer le rapport d'anisotropie $R = I_{//H} / I_{\perp H} = 2T / (L + T)$. Ce rapport est voisin de deux (Fig 6a). Les corrélations transverses tournent, décrivant une structure de type « vortex » à trois dimensions, dont la longueur de corrélation caractéristique, déduite du maximum q_{\max} de l'intensité diffusée varie en $H^{-1/2}$ (Fig. 6a).

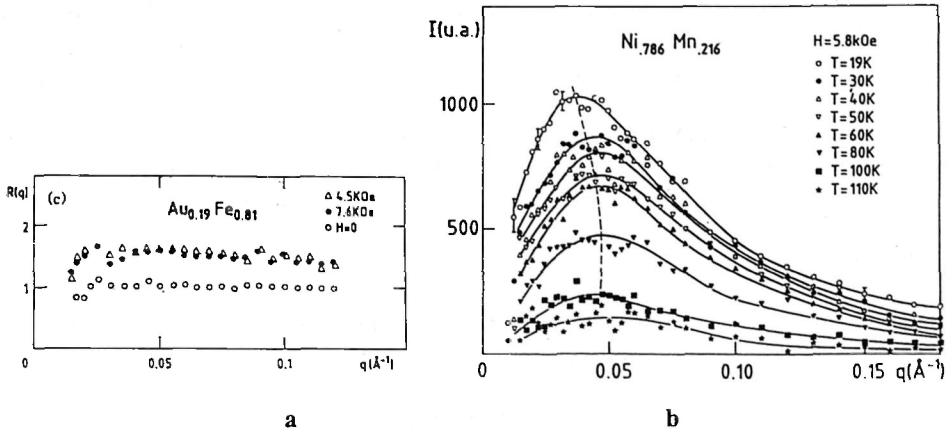


Fig 6a rapport d'anisotropie R(q) dans Au₁₉Fe_{0.81}. En champ nul ce rapport est égal à 1. Sous champ il est voisin de 2, indiquant une diffusion de type transverse. (Ref. 8)

Fig 6b: sous champ, les composantes transverse tournent, décrivant une structure en vortex de taille 1/q_{max}

4. SYSTÈMES INHOMOGÈNES : PARTICULES MAGNÉTIQUES, FERROFLUIDES

Il s'agit de petits domaines ferro- ou ferri-magnétiques créés par des inhomogénéités d'origine chimique, dispersés au sein d'un milieu non magnétique en général, mais pouvant être éventuellement aussi magnétique. Dans ce dernier cas, il faudra considérer le contraste des densités d'aimantation Δμ particule-matrice au lieu de la densité d'aimantation μ de la particule. L'étude par diffusion aux petits angles est particulièrement bien adaptée lorsque la particule est assez petite pour être monodomaine. Aux températures ordinaires, l'aimantation du petit domaine fluctue entre différentes directions, déterminées par la densité d'énergie d'anisotropie K, d'origine variée (anisotropie de surface, de forme ou magnétocristalline). C'est le phénomène de superparamagnétisme. Ce processus de relaxation est suffisamment lent pour que la mesure DNPA soit parfaitement intégrée en énergie. On mesure alors les corrélations magnétiques instantanées. Il reste à effectuer la moyenne des orientations d'aimantation des particules dans l'espace (4π radians) que nous dénommons par le signe <> ci-dessous. Cette moyenne est calculée à partir de la probabilité de franchir la barrière de potentiel E=KV, où V est le volume du monodomaine.

4.1. Cas général

dσ/dΩ^{magn} s'écrit de manière identique à dσ/dΩ^{nuc} donnée par Guignier et Fournet dans la Ref. 9, soit, pour un système dense de particules identiques de forme quelconque:

$$d\sigma/d\Omega = d\sigma/d\Omega^{nuc} + d\sigma/d\Omega^{magn} = N_p V_{pn}^2 \{ \langle \Delta V F(q)_N \rangle^2 + \langle \Delta V F(q)_N \rangle^2 (S(q)-1) \} + N_p V_p^2 \{ \langle \mu^4 F(q) \rangle^2 + \langle \mu^4 F(q)_M \rangle^2 (S(q)-1) \} \tag{14}$$

Δv est le contraste d'origine chimique ou nucléaire. Dans (14) et dans les équations suivantes on a posé (γ₀)²(1/2gf(q))²=1 en facteur de dσ/dΩ^{magn} pour ne pas alourdir l'écriture. N_p est le nombre de particules de volume V_p. F_M(q) = 1/V_p ∫ exp(iqr) dr, égal à 1 à q=0 peut être différent de F(q)_N (la couche extérieure du volume pouvant être non magnétique soit V_p ≠ V_{pn}). S(q) la fonction d'interférence, décrit les corrélations de position entre particules.

Pour des particules sphériques et identiques la moyenne spatiale $\langle \rangle$ dans $d\sigma/d\Omega^{\text{nuc}}$ n'a pas lieu ($\langle F(q) \rangle_N^2 = \langle F(q)_N^2 \rangle$), soit:

$$d\sigma/d\Omega^{\text{nuc}} = N_p V_p^2 |\Delta v|^2 |F(q)_N|^2 S(q) \quad (15)$$

$d\sigma/d\Omega^{\text{nuc}}$ peut être déterminée par une mesure de rayons X (Fig. 7) ou par neutrons polarisés (4.3). Notons que le cas particulier de la particule isolée correspond à $S(q)=1$ dans (14) et (15).

Pour $d\sigma/d\Omega^{\text{magn}}$, les moyennes $\langle \rangle$ sont à considérer selon que $H=0$ et $H \neq 0$.

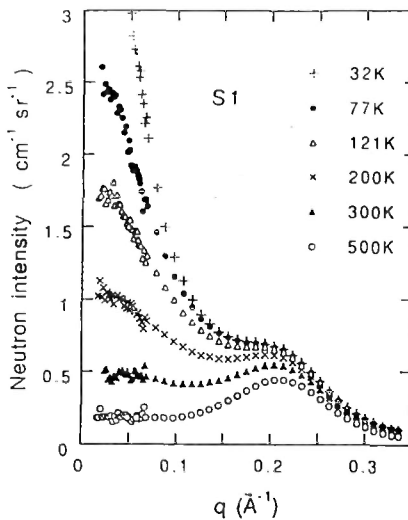
4.2. Champ nul

En champ nul, toutes les directions d'aimantation ont la même probabilité. La moyenne dans l'espace $\langle \rangle$ du second terme de $d\sigma/d\Omega^{\text{magn}}$, $\langle |\mu^{\perp} F(q)_M|^2 \rangle$, est nulle. Il reste :

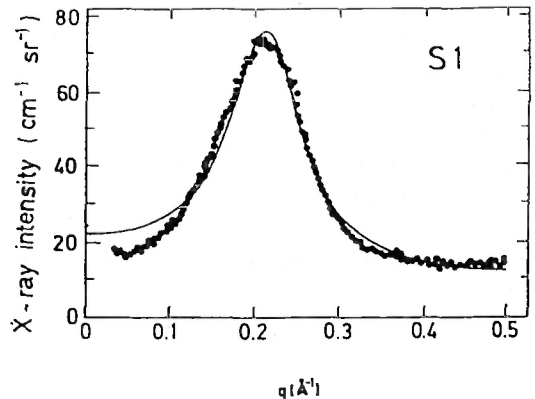
$$d\sigma/d\Omega^{\text{magn}} = N_p V_p^2 \{ \langle |\mu^{\perp} F(q)_M|^2 \rangle \} = 2/3 N_p V_p^2 \mu^2 |F_M(q)|^2 \quad (16)$$

Le facteur 2/3 correspond à la moyenne d'orientation.

La fonction d'interférence $S(q)$ n'apparaît donc pas dans la diffusion magnétique à champ nul.



a



b

Fig 7a). Intensité diffusée par un ensemble dense de particules superparamagnétiques (particules de fer de diamètre 20Å dans une matrice d'alumine). La contribution nucléaire indépendante de T, montre un maximum en q dû à la fonction d'interférence. La contribution magnétique, visible à petits q dépend fortement de la température. 7b) La diffusion nucléaire peut être mesurée séparément par rayons X. (Ref. 10).

4.3. Champ magnétique appliqué

1) analyse qualitative

Comme précédemment la diffusion d'un ensemble de particules fait intervenir l'angle α entre \mathbf{q} et le champ : $d\sigma/d\Omega = A(q) + B(q) \sin^2 \alpha$ où $A(q)$ et $B(q)$ sont respectivement la partie isotrope et anisotrope de la diffusion. $A(q)$ comprend l'intensité d'origine nucléaire (équations 16, 17) ainsi que la partie « incohérente » de la diffusion magnétique due à l'agitation thermique. $B(q)$ comprend la contribution magnétique des particules alignées par le champ, qui fait apparaître la fonction d'interférence. Lorsque le

champ croît, $B(q)$ augmente, alors que $A(q)$ diminue. Quand les particules sont complètement alignées, la variation en $\sin^2\alpha$ de la partie magnétique permet de séparer le facteur de structure nucléaire $F_N(q)$ du magnétique $F_M(q)$.

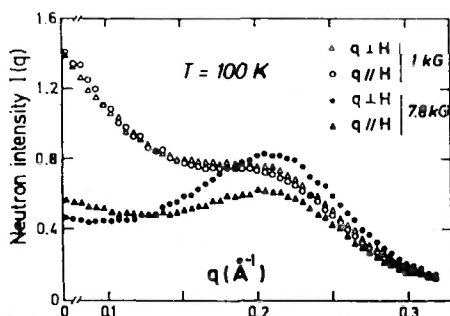


Fig 8. Evolution de l'intensité observée sous champ magnétique pour les petites particules de Fer dispersées dans l'alumine. (Ref. 11). L'anisotropie de l'intensité se manifeste au-delà d'un certain champ. A fort champ, l'intensité augmente pour $q \perp H$ ($\alpha=90$) et on peut observer clairement la fonction d'interférence.

2) calcul de l'intensité diffusée

Sous champ magnétique, $\langle \mu^{\perp} F(q)_M \rangle$ n'est plus nul. Il nous faut calculer les deux moyennes $\langle \mu^{\perp} F(q)_M^2 \rangle$ et $\langle \mu^{\parallel} F(q)_M \rangle^2$ de l'équation (14), les deux moyennes étant évidemment différentes :

$$\langle \mu^{\perp} F(q)_M^2 \rangle \neq \langle \mu^{\parallel} F(q)_M \rangle^2 \quad (17)$$

La moyenne spatiale $\langle \rangle$ est calculée en utilisant la fonction de probabilité d'orientation de l'aimantation dans le champ (Boltzmann) :

$$P = P_0 \exp(\beta), \text{ avec } \beta = \mu_0 (H^{\text{eff}}) \mu V_p / kT, P_0 = [(4\pi)^2 \sinh \beta / \beta]^{-1} \quad (18)$$

μ_0 la perméabilité magnétique. H^{eff} fait intervenir le champ H appliqué, et le champ d'anisotropie local H^a dont la direction est en général différente de H . Le calcul est analytique si l'on néglige H^a (en général $|H| \gg |H^a|$, H^a étant de l'ordre de quelques centaines d'Oe pour les métaux classiques Fer, Cobalt), ou si H/H^a , $H^{\text{eff}} = H + H^a$ (cas des particules dans une matrice magnétique). On obtient :

$$d\sigma/d\Omega = \{ [F_M(q)L(\beta)]^2 \sin^2\alpha + F_N^2(q) \} S(q) + F_M^2(q) \{ 2L(\beta)/\beta + L^2(\beta) \sin^2\alpha \} \quad (19)$$

où $L(\beta) = \coth\beta - 1/\beta$ est la fonction de Langevin, $L^2(\beta) = 1 - L^2(\beta) - 3L(\beta)/\beta$, et où pour simplifier l'écriture, $F_M(q) = N_p \mu V_p F_m(q)$ et $F_N(q) = N_p \Delta v V_p F_n(q)$. Il existe donc dans le terme isotrope, une contribution d'origine magnétique, $F_M^2(q) 2L(\beta)/\beta$ liée aux fluctuations thermiques.

Ces formules ont été appliquées au cas de grains cubiques Fe_3Si dans une matrice magnétique amorphe (Ref 11). Les auteurs ont pu déterminer le champ d'anisotropie H^a induit par la matrice sur les grains et la température de Curie de la matrice. Dans cette expérience, les fluctuations magnétiques des particules ont donc servi de sonde de la matrice environnante.

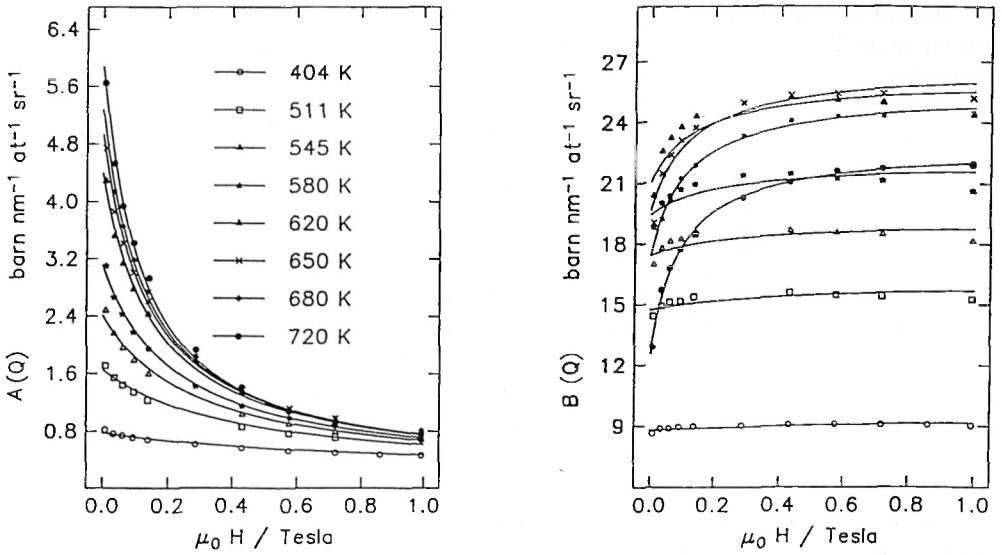


Fig 9 Intensité isotrope $A(q)$, et anisotrope $B(q)$ observée à une valeur particulière q (ou intégrée sur Δq), en fonction du champ à différentes températures. $A(q)$, lié aux fluctuations magnétiques décroît sous champ, alors que $B(q)$ croît. L'influence du champ est d'autant plus faible que la température est élevée. (Ref 11)

4.4. Petites particules ferrofluides étudiées par neutrons polarisés

Dans l'exemple précédent, les parties magnétique et nucléaire n'ont pas été individualisées, étant toutes deux contenues à la fois dans la partie isotrope et la partie anisotrope. Seule une étude par neutrons polarisés avec analyse de polarisation permet une séparation des différentes composantes de la diffusion. Nous donnons ici un exemple de particules ferrofluides, constituées par des suspensions colloïdales de petits domaines magnétiques. Compte tenu du mode de préparation (couche surfactante autour de la particule), les facteurs de structure magnétique et nucléaire sont très différents.

A partir des équations (10) et (19) on peut déduire les intensités diffusées correspondant aux quatre sections efficaces.

$$d\sigma/d\Omega^{\pm\pm} = \langle F_M(q)L(\beta)\sin^2\alpha \pm F_N(q) \rangle^2 S(q) + \langle F_M(q) \rangle^2 [L(\beta)/\beta \sin^2\alpha - (L^2(\beta)-1) + 3L(\beta)/\beta] \sin^4\alpha$$

$$d\sigma/d\Omega^{\pm-} = (\sin^2\alpha - \sin^4\alpha)L(\beta) \langle F_M(q) \rangle^2 S(q) +$$

$$\langle F_M(q) \rangle^2 [(\sin^4\alpha - \sin^2\alpha)(L^2(\beta)-1) + 3L(\beta)/\beta + (2 - \sin^2\alpha)L(\beta)/\beta] \quad (20)$$

Ces équations se simplifient dans les directions particulières $\alpha=0$ ($q//H$) ou $\alpha=1$ ($q\perp H$).

1) Pour la diffusion « non spin flip »

$$q//H \quad d\sigma/d\Omega^{\pm\pm} = F_N(q)^2 S_{//}(q) \quad (21a)$$

$$q\perp H \quad d\sigma/d\Omega^{\pm\pm} = [F_N(q) + L(\beta) F_M(q)]^2 S_{\perp}(q) + F_M^2(q) [1 - 2L(\beta)/\beta - L^2(\beta)] \quad (21b)$$

Pour $q//H$, seule la diffusion nucléaire intervient. Dans ces deux équations, on ne suppose pas que la distribution des particules donnée par $S(q)$ est isotrope : sous champ, les particules peuvent former des agglomérats allongés.

2) Pour la diffusion « spin flip » :

$$d\sigma/d\Omega_{\parallel}^{+-} - d\sigma/d\Omega_{\perp}^{+-} = F_M(q)^2 L(\beta)/\beta \quad (21c)$$

Seul, le terme de fluctuation magnétique intervient. Les formules (21) se simplifient lorsque la dilution est faible ($S(q)=1$), et les particules complètement alignées par le champ ($L(\beta)=1$). On mesure directement alors directement $F_N(q)$ et $F_M(q)$. Une telle étude a été faite dans le cas de particules de Cobalt de 28Å de diamètre, suspendues dans un solvant d'hydrocarbure de carbone et stabilisées grâce à un surfactant. (Ref 12 et Fig 10)

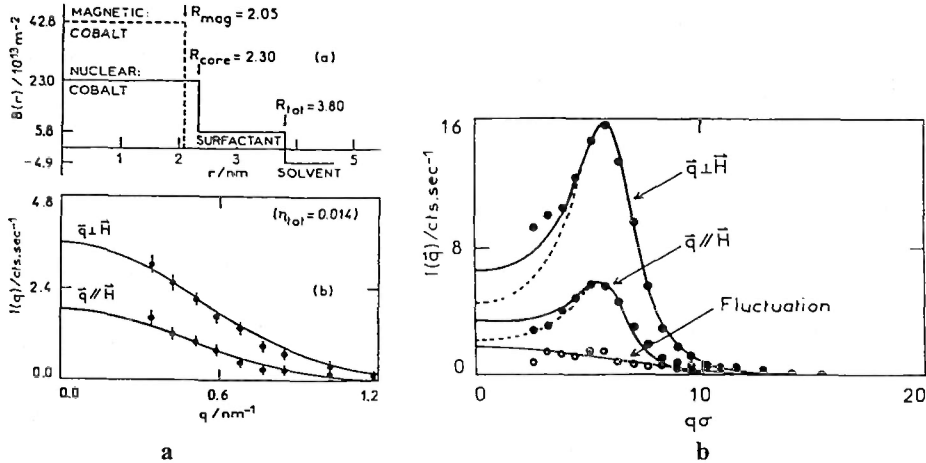


Fig 10a Cas d'une solution diluée. (a) Densité de longueur de diffusion et paramètres géométriques utilisés pour modèle de particule ferrofluide. (b) Intensités non spin flip mesurées dans les configurations $q//H$ et $q \perp H$ comparées au modèle, avec un seul facteur d'échelle, correspondant à la fraction volumique η des particules.

Fig 10b Cas d'une solution concentrée. Intensités non spin flip (cercles pleins) et spin flip correspondant aux fluctuations (cercles vides) comparées au modèle.

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans le domaine du magnétisme, les mesures de DNPA fournissent des informations sur l'extension des corrélations ferromagnétiques, de nature statique ou dynamique. Nous avons cité quelques exemples dans le domaine des matériaux (nano-particules), et celui des transitions de phases (phénomènes critiques). D'autres domaines non mentionnés ici sont également en plein développement comme celui des réseaux de vortex dans les supraconducteurs, la réfraction par les domaines magnétiques dans les cristaux parfaits, l'étude de ségrégation de phase électronique qui induit des inhomogénéités magnétiques dans les composés semi-conducteurs magnétiques etc.

En général les mesures de DNPA sont de type 2 axes (sans analyse en énergie), et il est important de réaliser la nature exacte de l'intégration en énergie effectuée, qui dépend du phénomène considéré et des conditions expérimentales (longueur d'onde incidente, angle de diffusion). L'étude de la dynamique des corrélations apparaît donc le plus souvent comme une technique complémentaire indispensable, à la fois pour justifier l'analyse de l'expérience 2 axes et pour approfondir la physique (cas des petites particules, des ondes de spin ou de la transition ferromagnétique). Ces études de dynamique à petits q sont faites sur spectromètres trois axes, temps de vol, « back scattering » ou spectromètre spin echo, installés sur source froide. Des développements ont été réalisés ou sont actuellement en cours sur des spectromètres de petits angles (PACE au LLB) ou de temps de vol (IN5 à l'ILL, HMI à Berlin), combinant multidétecteur et analyseur multicanaux.

Signalons enfin l'intérêt des mesures de neutrons polarisés, encore minoritaires en raison des difficultés techniques. Sur les spectromètres de diffusion aux petits angles, équipés d'un multidétecteur, l'utilisation des neutrons polarisés s'est surtout limitée à polariser les neutrons incidents, sans analyser la polarisation des neutrons diffusés qui est supposée connue (cas des petites particules magnétiques parfaitement alignées par un champ par exemple). Les mesures avec analyse de polarisation sont quant à elles faites sur des spectromètres à compteur mobile, dans une géométrie voisine de celle d'un 3 axes classique. Elles concernent le plus souvent le faisceau diffusé mais peuvent aussi concerner le faisceau transmis (la dépolarisation des neutrons qui traversent l'échantillon permet de caractériser par exemple la taille des réseaux de vortex dans les supraconducteurs, ou des domaines de Weiss dans les ferromagnétiques). Un nouveau domaine qui se développe également est celui de la reflectométrie magnétique permettant la caractérisation des surfaces. Le développement des polariseurs à hélium 3 permettra en principe de concilier l'analyse de la polarisation des neutrons avec l'emploi d'un multidétecteur. La séparation des processus « spin flip » et « non spin flip », effectuée simultanément sur tout le domaine de q accessible devrait ainsi favoriser l'étude de nouveaux phénomènes.

REFERENCES

- (1) S. Lovesey Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Oxford Science Publication (1987).
- (2) M. Roth J. Appl Cryst. 10, 172, (1977); W Treimer et R. Seifert Physica 136B, 455 (1986); W. Schmatz et al Z. Physik. 270 337, (1974) (défauts de surface, parois, dislocations)
- (3) I. Mirebeau et al J. Mag. Mag. Mat. 54, 997, (1986).
- (4) M. F. Collins Magnetic Critical Scattering, Oxford University Press (1989). G. Parette Ann. Phys. 299, (1972); J. Als Nielsen Phys. Rev Letters 25, 730, (1970)
- (5) S. Pouget, M. Alba, M. Nogues, J. Appl. Phys. 75, 5826, (1994); S. Pouget Thèse d'Etat Univ Toulouse (1993).
- (6) Stringfellow, AERE Report n° B4535 (1966)
- (7) A. I. Okorokov et al J. E. T. P. Lett, 43, 503, (1986).
- (8) S. Lequien et al. Phys Rev. B 35, 7279R (1987); I. Mirebeau Thèse d'état Orsay (1987)
- (9) A. Guinier and G. Fournet, Small Angle Scattering of X Rays, Wiley, New York (1955).
- (10) C. Bellouard I. Mirebeau and M. Hennion Magnetic Correlations of fine particles studied by small angle scattering Phys. Rev. B 53, 5570, (1996); Field study of nanoparticles by small angle scattering J. Mag. Mag. Mat. 140-144, 431(1995); C. Bellouard Thèse d'état Univ Orsay (1993).
- (11) J. Kohlbrecher, A. Wiedenmann H. Wollenberger, Magnetic coupling between the different phases in nanocrystalline Fe-Si-B studied by neutron scattering, Zeit. fur Physik B 923 (1997); Materials Science Forum Vol. 225-227 (1996) 677; J. Kohlbrecher Thèse Univ. Berlin (1996).
- (12) R. Pynn, J. B. Hayter and S. Charles, Determination of ferrofluid structure by neutron Polarisation analysis, Phys. Rev. Lett 710 (1983).