

N° d'ordre :

T H E S E

*présentée*

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

*pour obtenir*

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE

*par*

Danielle HERRMANN

---

SUJET :

*Structures cristalline et magnétiques de Ba Ca Fe<sub>4</sub> O<sub>8</sub>*

---

*soutenu le 4 Novembre 1971 devant la Commission d'examen*

---

JURY

---

MM. R. PAUTHENET

*Président*

E.F. BERTAUT

P. DUCROS

J.C. JOUBERT

Mme M. BACMANN

*Examineurs*

Président : Monsieur Michel SOUTIF  
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GERBER Robert	Mathématiques Pures

MM.	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

---

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	RADHAKRISHNA Pidatala	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	AUBERT Guy	Physique
	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
M.	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBOISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRIERE Georges	Physique expérimentale

MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GENSAC Pierre	Botanique
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LIU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mlle	PIERY Yvette	Biologie animale

MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 15 Juin 1971

*Cette étude a été effectuée au Laboratoire d'ELECTROSTATIQUE et de PHYSIQUE du METAL de GRENOBLE, avec l'aide du COMMISSARIAT à L'ENERGIE ATOMIQUE.*

*J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur E.F. BERTAUT, Directeur Scientifique au C.N.R.S., pour m'avoir accueillie au Laboratoire de Rayons X, au sein de son équipe, et m'avoir guidée avec beaucoup de bienveillance et d'intérêt.*

*Je suis particulièrement sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur PAUTHENET en acceptant de présider ce jury de thèse.*

*Je remercie vivement Messieurs P. DUCROS et J.C. JOUBERT, mes professeurs, et Madame BACMANN, membres de cette commission d'examen.*

*Que Madame M. BACMANN, Chargée de Recherche au C.N.R.S., veuille bien recevoir ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'attention qu'elle a toujours témoignée à mes travaux ; je tiens à la remercier pour ses conseils éminents et pour sa disponibilité de tous les instants ; je lui dois mon initiation à la recherche scientifique.*

*Je tiens à remercier tous les chercheurs de notre équipe, et plus particulièrement Messieurs P. WOLFERS et D. FRUCHART pour leur collaboration efficace à ces travaux.*

*Mes remerciements vont aussi à l'équipe de Diffraction Neutronique du C.E.N.G., et à Messieurs LAFOREST, ALEONARD et COLLOMB.*

*J'associe dans une même pensée amicale tous les chercheurs et techniciens du Laboratoire de Rayons X, qui ont contribué à la réussite de cet ouvrage.*

*Enfin, je remercie Madame DELMEDICO, qui a assumé avec beaucoup de soins la difficile tâche de dactylographier ce mémoire.*

- S O M M A I R E -

	pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	2
I - <u>PREPARATION DES COMPOSES</u>	2
A - Préparation sous forme de poudres	2
B - Préparation sous forme de monocristaux	3
II - <u>DIFFRACTION DES RAYONS X ET DES NEUTRONS</u>	3
A - Diffraction des rayons X	4
a) mesure des paramètres de maille	4
b) mesure des intensités et corrections	4
c) étude sur monocristal	4
B - Diffraction neutronique	4
a) technique utilisée	4
b) mesure des intensités et corrections	5
III - <u>MESURES MAGNETIQUES</u>	7
A - Extraction axiale (P. Weiss)	7
B - Balance de translation	8
IV - <u>TECHNIQUES DE CALCUL</u>	8
A - Structures	8
B - Mesures magnétiques	9
V - <u>SPECTOMETRIE MOSSBAUER</u>	9

<u>CHAPITRE I</u> : Structure cristalline de $Ba Ca Fe_4 O_8$	10
I - <u>MAILLE ET SYMETRIE</u>	10
II - <u>DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE <math>Ba Ca Fe_4 O_8</math></u>	12
A - Structure aux rayons X	12
B - Structure cristallographique par diffraction neutronique.	14
III - <u>DESCRIPTION DE LA STRUCTURE</u>	17
IV - <u>STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE <math>Ba Sr Fe_4 O_8</math></u>	18
<u>CHAPITRE II</u> - Etude de $Ba Ca Fe_4 O_8$ par effet Mössbauer Structure magnétique de $Ba Ca Fe_4 O_8$	20
I - <u>ETUDE DE <math>Ba Ca Fe_4 O_8</math> PAR EFFET MOSSBAUER</u>	20
II - <u>STRUCTURES MAGNETIQUES DE <math>Ba Ca Fe_4 O_8</math> A L'AMBIANTE</u>	21
A - Méthode macroscopique	22
1) Principe	22
2) Application à la première phase magnétique Groupe G = $P\bar{3}1m$	23
3) Application à la deuxième phase magnétique. $\vec{k} = [00\frac{1}{2}]$	28
B - Structures magnétiques de $Ba Ca Fe_4 O_8$	28
a) Phase magnétique I	28
b) Phase magnétique II	32
c) Interactions magnétiques	34
<u>RESUME ET CONCLUSION</u>	36

## I N T R O D U C T I O N

Poursuivant leurs investigations sur les ferrites, Durif et al. (1) ont découvert  $\text{BaCaFe}_4\text{O}_8$ .

Les composés  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  sont connus. Rappelons en effet que :

-  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  est orthorhombique (groupe B 222 ;  $a = 19,07 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,372 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,450 \text{ \AA}$ ) (2, 3, 4, 5, 6) et antiferromagnétique au-dessous de  $880^\circ\text{K}$  (5).

-  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  est également orthorhombique, mais de symétrie différente (groupe Pbnm ;  $a = 10,66 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,01 \text{ \AA}$ ) (7, 8, 9, 10). Il est antiferromagnétique au-dessous de  $200^\circ\text{K}$  (11).

Il semblait donc intéressant d'étudier le mélange équimoléculaire de  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  et de  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

La recherche des conditions de formation de cette substance, la détermination de sa structure cristalline aux rayons X et aux neutrons, ainsi que l'étude de ses propriétés magnétiques par effet Mössbauer, mesures magnéto-statiques et diffraction neutronique, font l'objet du présent travail.

L'obtention de  $\text{BaSrFe}_4\text{O}_8$  nous a permis d'établir un parallèle avec  $\text{BaCaFe}_4\text{O}_8$ .

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Toutes les techniques expérimentales mises en oeuvre sont classiques. Elles entrent en jeu pour la préparation des composés, la diffraction des rayons X par des poudres et des monocristaux, celle des neutrons, les mesures magnétiques et la spectrométrie Mössbauer, les calculs cristallographiques et magnétiques.

### I - PREPARATION DES COMPOSES

Diverses préparations de  $\text{BaCaFe}_4\text{O}_8$ ,  $\text{BaSrFe}_4\text{O}_8$  et  $\text{CaSrFe}_4\text{O}_8$ , sous forme de poudres et de monocristaux ont été entreprises.

#### A - Préparation sous forme de poudres

Plusieurs types d'essais préparatoires ont été réalisés à l'air.

Pour  $\text{BaCaFe}_4\text{O}_8$ , la méthode classique qui consiste à chauffer un mélange de carbonates a permis l'obtention d'une poudre où le produit cherché n'est qu'en faible quantité. Une prédominance d'hexaferrite de baryum,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , semblait se dessiner. Cette méthode n'a jamais donné une proportion satisfaisante de  $\text{BaCaFe}_4\text{O}_8$ .

En revanche, on a obtenu des oxydes fortement réactifs par une attaque nitrique à chaud d'un mélange de nitrate de baryum, de carbonate de calcium et de fer en proportions stoechiométriques, suivie d'une décomposition, vers  $700^\circ\text{C}$  des nitrates formés.

Le mélange d'oxydes, chauffé en nacelle de platine pendant cinq jours à  $1\ 100^\circ\text{C}$  conduit au composé  $\text{BaCaFe}_4\text{O}_8$  sans traces d'impuretés détectables aux rayons X (moins de 5 % d'impuretés).

Divers essais de préparation à des températures supérieures à  $1\ 100^\circ\text{C}$ , ont montré que la décomposition du produit apparaît dès  $1\ 120^\circ\text{C}$ . On note alors

la présence de traces de composés dont les spectres de diffraction X sont semblables à ceux de  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

Lorsque la réaction est conduite à 1 250°C, la fusion a eu lieu, résultat confirmé par une analyse thermique différentielle. Le (ou les) composé récupéré s'attire fortement à l'aimant, et le cliché de diffraction des rayons X ne présente plus de traces de  $\text{BaCaFe}_4\text{O}_8$ . On note en revanche une grande analogie avec l'hexaferrite de baryum  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  qui est ferrimagnétique à la température ambiante.

Le mode de préparation basé sur l'attaque nitrique ne convient pas aussi bien à  $\text{BaSrFe}_4\text{O}_8$  qu'à  $\text{BaCaFe}_4\text{O}_8$  : il faut ici chauffer cinq jours à 1 150°C et il subsiste des impuretés.

Pour obtenir  $\text{BaSrFe}_4\text{O}_8$  avec une pureté satisfaisante, un mélange de carbonates de baryum et de strontium additionné de  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\alpha$  en proportions stoechiométriques, pressé en pastilles, est chauffé pendant 24 heures à 950°C.

Pour compléter l'étude de la série  $\text{ABFe}_4\text{O}_8$  (où A et B = Ba, Ca, ou Sr, avec  $B \neq A$ ) nous avons cherché à préparer  $\text{CaSrFe}_4\text{O}_8$ . Jusqu'à ce jour, ce composé n'a pu être obtenu.

### B - Préparation sous forme de monocristaux

Pour avoir des monocristaux de  $\text{BaCaFe}_4\text{O}_8$ , ni les préparations basées sur les carbonates ou l'introduction de  $\text{FeNaO}_2$  dans un mélange de  $\text{BaCl}_2$  et de  $\text{CaCl}_2$  fondu, ni celle qui consiste à faire réagir  $\text{BaCl}_2$  avec  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\alpha$  n'ont abouti.

En revanche, on fabrique des cristaux de  $\text{BaSrFe}_4\text{O}_8$  en chauffant pendant une semaine, à 1 050°C, le mélange stoechiométrique de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\alpha$ , additionné de 1 % en volume de  $\text{B}_2\text{O}_3$  qui sert de fondant. Le refroidissement du four est lent (10° par heure). Les cristaux obtenus, sous forme de bâtonnets, sont bruns-orangés.

## II - DIFFRACTION DES RAYONS X ET DES NEUTRONS

La diffraction par des poudres fut principalement mise en jeu dans les deux cas. Une vérification partielle des résultats acquis fut réalisée à

l'aide d'un monocristal de  $\text{BaSrFe}_4\text{O}_8$ .

### A - Diffraction des rayons X

#### a - mesure des paramètres de maille

Ils sont déduits des clichés exécutés sur une chambre à focalisation associée à un monochromateur à cristal courbe. Le foyer fin est vertical. La poudre est étalée en pellicule mince sur du papier adhésif qui sert de support. Nous avons utilisé la radiation  $K\alpha$  du cobalt, et le germanium comme étalon.

#### b - mesure des intensités et corrections

On examine la substance au diffractomètre, avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre. Les raies observées sur les diffractogrammes ont pour intensités des valeurs proportionnelles à l'aire du pic au-dessus du fond continu. On les corrige du facteur bien connu de Lorentz et de polarisation.

Une orientation préférentielle des micro-cristaux constituant la poudre de l'échantillon altère de façon importante les intensités. En particulier, les raies d'indices 0 0  $\&$  ont une valeur relative trop importante comme il arrive fréquemment avec des composés hexagonaux se présentant sous forme de plaquette 0 0 1, et variable d'un échantillon à l'autre. Pour essayer de remédier à cela nous utilisons la poudre mélangée à de la colle, puis broyée.

#### c - étude sur monocristal

La technique de Weissenberg fut mise en oeuvre sur un cristal de  $\text{BaSrFe}_4\text{O}_8$ . La chambre utilisée nous permet d'effectuer des clichés d'oscillation ou de Weissenberg. Dans ces derniers, nous enregistrons la strate équatoriale sous incidence normale et les autres strates par la méthode d'équi-inclinaison. Nous filtrons la radiation du molybdène ( $\lambda = 0,9110 \text{ \AA}$ ) en interposant sur le trajet du faisceau un écran de Zirconium.

### B - Diffraction neutronique

#### a - technique utilisée

Les diagrammes furent exécutés au Laboratoire de Diffraction Neutronique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, sur un échantillon polycristallin,

en utilisant la pile Siloé comme source de neutrons. La pile subissant des fluctuations de puissance, on se sert d'un faisceau incident monitorisé, afin que les mesures obtenues à chaque instant soient directement comparables. La longueur d'onde des neutrons vaut  $1,156 \text{ \AA}$ . Le porte-échantillon cylindrique en vanadium n'apporte aucune raie de diffraction parasite. Un compteur enregistre pendant trois minutes en chaque point distant de  $5/100^e$  de degré du suivant, l'intensité diffractée par la poudre étudiée, de  $1^\circ$  à  $30^\circ$ .

#### b - mesure des intensités et corrections

Pour évaluer l'intensité d'une raie il faut retrancher du nombre total de coups correspondant à l'étendue angulaire du pic la contribution du fond continu. La valeur du facteur correctif de Lorentz-polarisation est prise égale, pour chaque pic, à celle correspondant au sommet.

Une autre correction est nécessaire : le monochromateur sélectionne, à la réflexion, la longueur d'onde  $\lambda$ , mais également les harmoniques  $\frac{\lambda}{2}$ ,  $\frac{\lambda}{3}$ , etc... En fait, seule l'harmonique  $\frac{\lambda}{2}$  est notable, en vertu de l'allure du spectre des neutrons thermiques incidents et du choix de la longueur d'onde. Nous avons évalué le terme correctif  $\frac{pF^2(hkl, \lambda/2)}{pF^2(hkl, \lambda)}$  à  $5 \cdot 10^{-3}$  pour tous les diagrammes utilisés.

Dans la diffraction cohérente des neutrons existent deux processus : une diffraction nucléaire résultant de l'interaction noyau-neutron, et une diffraction magnétique due à l'interaction du moment de spin du neutron et du moment magnétique électronique de l'atome. Dans l'état ordonné, une diffraction purement magnétique se superpose donc à la diffraction nucléaire. L'intensité globale observée, pour un plan (hkl), au-dessous de la température de Néel, si l'on ne tient pas compte des corrections (Lorentz-polarisation, Debye) s'écrit :

$$I_{N+M} = I_N + I_M$$

Si  $p$  est la multiplicité du plan réflecteur (hkl) considéré et si  $F_N$  est le facteur de structure cristallographique, l'intensité nucléaire associée se met sous la forme :  $I_N = p F_N^2$  où  $F_N$  est défini par :

$$F_N(\vec{H}) = \sum_j f_j \exp 2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j$$

avec

$$\vec{H} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$$

Pour le calcul des intensités aux rayons X la correction de dispersion anormale fut introduite dans le facteur de diffusion  $f$  :

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$$

$$f_0 = \text{facteur de diffusion atomique fonction de } \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

$\Delta f'$  et  $\Delta f''$  = parties réelle et imaginaire de la dispersion anormale ne dépendant que peu de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ .

Pour les neutrons, les calculs d'intensités ont fait appel aux longueurs de Fermi suivantes :

. Ba :	0.52	$10^{-12}$	cm
. Ca :	0.49	$10^{-12}$	cm
. Fe :	0.95	$10^{-12}$	cm
. O :	0.577	$10^{-12}$	cm

Les intensités magnétiques se libellent comme suit :

$$I_M(\vec{H}) = \rho \left[ \frac{ye^2}{mc^2} \right]^2 \left[ \vec{\kappa} \wedge \{ \vec{\kappa} \wedge \vec{F}_M(\vec{H}) \} \right]^2$$

$$= \rho F^2, \text{ avec :}$$

$F$  : facteur de structure magnétique.

$\kappa$  : vecteur unitaire selon le vecteur diffusion  $\vec{H}$ .

$F_M(\vec{H}) = \sum_j S_j f_j(\vec{H}) \exp 2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j$  : facteur de structure magnétique réduit

$S_j$  : spin associé au  $j^{\text{ème}}$  atome magnétique, tel que  $M_j = 2 S_j$  soit la valeur en magnétons de Bohr du moment magnétique associé.

$f_j(\vec{H})$  : facteur de forme magnétique.

Notons qu'il est commode, pour des configurations colinéaires, d'introduire un vecteur  $\vec{q}_j = \vec{e}_j \wedge (\vec{e}_j \wedge \vec{\kappa})$ , où  $\vec{e}_j$  est le vecteur unitaire de la direction du spin. On peut écrire  $q_j^2$  sous la forme :

$$1 - (\vec{e}_j \cdot \vec{\kappa})^2 = \sin^2 \alpha,$$

si  $\alpha$  est l'angle que fait le spin avec le vecteur diffusion.

### III - MESURES MAGNETIQUES

Elles ont été effectuées dans la section Magnétisme du Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, avec le concours de Monsieur Laforest et de Monsieur Aléonard.

Sur des échantillons polycristallins de  $\text{BaCaFe}_4\text{O}_8$  se présentant sous forme pulvérulente, les mesures de l'aimantation spécifique  $\sigma$  ont été faites par les deux méthodes suivantes :

#### A - Extraction axiale (P. Weiss)

Le dispositif permet de tracer la courbe d'aimantation d'une substance en fonction du champ appliqué pour une température donnée.

Le champ magnétique varie entre 0 et 20 koe et l'intervalle de température exploré s'étend de 78°K à 964°K.

Le principe de mesure est le suivant : l'aimantation par gramme  $\sigma$  d'une substance magnétique de masse  $m$  est donnée par :

$$\sigma = \frac{K}{m} \frac{I'}{\delta'} (1 + \epsilon) \delta$$

$K$  est une constante rendant compte des paramètres invariants du circuit de mesure.

Le terme  $\frac{I'}{\delta'}$  évalue la sensibilité utilisée : quand on coupe l'intensité  $I'$  du courant dans le circuit d'étalonnage il en résulte une déviation  $\delta'$  du galvanomètre.

Le terme  $1 + \epsilon(H)$  traduit la dépendance avec le champ de la perméabilité apparente du milieu de mesure.

$\delta$  est la déviation du galvanomètre lors de l'extraction de l'échantillon du centre de la bobine de mesure vers une zone de champ nul.

## B - Balance de translation

A champ fixe (  $H = 5\ 000$  oe ), nous avons obtenu, à l'aide d'une balance de translation haute température, la courbe de variation thermique de la susceptibilité magnétique entre  $20^{\circ}\text{C}$  et  $900^{\circ}\text{C}$ .

## IV - TECHNIQUES DE CALCUL

### A - Structures

Lors de la recherche des structures, tous les calculs cristallographiques (séries de Patterson, calculs d'affinements), magnétiques (recherche des modes) et magnétostatiques ont été effectués à l'aide du ordinateur électronique CAE 510.

#### - Série de Patterson

Le ordinateur donne une représentation bidimensionnelle de la série :

$$P(u, v, w) = \sum_{h, k, l} |F(h, k, l)|^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

Les données comprennent l'intensité de chaque raie (hkl) corrigée de multiplicité et des facteurs de Lorentz-polarisation.

L'interprétation des sections obtenues pour  $v = v_0$  permet l'estimation grossière d'une partie des distances interatomiques de la structure.

#### - Affinements

Pour les affinements des paramètres de maille, et des positions atomiques, nous nous sommes servi du programme classique utilisant la méthode des moindres carrés.

Dans le cas des affinements de structures, c'est la quantité  $\Sigma (I_{obs} - I_{cal})^2$  qui est minimisée. Les variables sont les paramètres de position des atomes, les facteurs de température isotropes associés à chaque site et tenant compte de l'agitation thermique, et le facteur d'échelle appliqué aux quantités calculées pour les rendre comparables aux observations correspondantes. Les valeurs des paramètres sont fournies, accompagnées de  $\sigma$ , écart quadratique moyen, qui permet d'estimer la précision.

La structure cristalline de  $BaCaFe_4O_8$  a été affinée à partir des données de la diffraction des rayons X et des neutrons.

Un programme indépendant calcule les principales distances interatomiques.

#### B - Mesures magnétiques

Un programme est également utilisé pour tracer les courbes d'aimantation  $\sigma$  en fonction du champ  $H$ , en effectuant les corrections, à partir des grandeurs  $m$ ,  $l$ ,  $\delta'$ ,  $\delta$  et  $H$  (en ampères) - (cf. Techniques expérimentales, III).

#### V - SPECTROMETRIE MOSSBAUER

L'étude de  $BaCaFe_4O_8$  par effet Mössbauer a été réalisée au C.E.N.G. avec l'aide de Messieurs Chevalier, Regnard et Belakhovsky.

La source, émettrice de rayonnement  $\gamma$  d'énergie 14,4 keV consiste en  $Co^{57}$  diffusé dans du chrome.

Un haut-parleur à double bobine sert à créer le mouvement parabolique de la source et à fournir un signal proportionnel à la vitesse.

Le montage fonctionne en temps de vol et est associé à un sélecteur multicanaux.

Le spectre est tracé en fonction du temps, c'est-à-dire de la vitesse puisqu'il y a proportionnalité.

## CHAPITRE I

### Structure cristalline de Ba Ca Fe<sub>4</sub> O<sub>8</sub> et Ba Sr Fe<sub>4</sub> O<sub>8</sub>

Etant donné l'absence de monocristaux de Ba Ca Fe<sub>4</sub> O<sub>8</sub>, la méthode de diffraction des rayons X, puis des neutrons, par des poudres fut la seule mise en jeu pour la recherche de la structure.

#### I - MAILLE ET SYMETRIE

L'étude des diagrammes de poudre aux rayons X montre que Ba Ca Fe<sub>4</sub> O<sub>8</sub> est hexagonal avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 5,407 \pm 0,001 \text{ \AA} \\ c &= 7,703 \pm 0,003 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le volume de la maille retenue,  $v = 195,2 \text{ \AA}^3$  nous conduit à supposer l'existence d'une unité moléculaire Ba Ca Fe<sub>4</sub> O<sub>8</sub> par maille. (12)

Le tableau 1 représente la liste des réflexions obtenues par une étude à la radiation K<sub>α</sub> du cobalt.

L'absence totale d'extinctions systématiques laisse le choix entre plusieurs groupes d'espaces symmorphiques, hexagonaux et trigonaux.

Une étude par effet Mössbauer permet de réduire le nombre de groupes, l'unique spectre à six raies observé à température ambiante révélant en effet que les quatre atomes de fer de la maille sont sur le même site cristallographique (cf. chapitre II).

Cinq groupes d'espace peuvent seuls offrir au fer un site de multiplicité quatre :

$$P\bar{3}1m, P\frac{6}{m}, P622, P\bar{6}2m, P\frac{6}{m}mm.$$

TABLEAU 1

Chambre à focalisation de  $\text{BaCaFe}_4\text{O}_8$   
 Radiation  $K_\alpha$  du cobalt ( $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$ )

h k l	$\sin^2\theta_{\text{Obs.}}$	$\sin^2\theta_{\text{Calc.}}$
0 0 1	0.0134	0.0135
1 0 0	0.0364	0.0365
1 0 1	0.0498	0.0490
0 0 2	0.0537	0.0539
1 0 2	0.0907	0.0904
1 1 0	0.1090	0.1094
0 0 3	0.1214	0.1213
1 1 1 - 1 1 $\bar{1}$	0.1229	0.1229
2 0 0	0.1462	0.1459
1 0 3	0.1577	0.1578
2 1 0	0.1593	0.1594
1 1 2 - 1 1 $\bar{2}$	0.1635	0.1634
2 0 2	0.1998	0.1998
0 0 4	0.2161	0.2157
1 1 3 - 1 1 $\bar{3}$	0.2306	0.2308
1 0 4	0.2523	0.2522
2 1 0	0.2549	0.2553
2 0 3	0.2668	0.2672
2 1 1 - 2 1 $\bar{1}$	0.2691	0.2688
2 1 2 - 2 1 $\bar{2}$	0.3091	0.3093
1 1 4 - 1 1 $\bar{4}$	0.3253	0.3251
3 0 0	0.3282	0.3283
0 0 5	-	0.3370
3 0 1	0.3430	0.3418
2 0 4	0.3609	0.3616
1 0 5	-	0.3735
2 1 3 - 2 1 $\bar{3}$	0.3765	0.3767
3 0 2	0.3820	0.3822
2 2 0	0.4369	0.4377
1 1 5 - 1 1 $\bar{5}$	0.4464	0.4465
3 0 3	0.4508	0.4496

## II - DETERMINATION DE LA STRUCTURE de Ba Ca Fe<sub>4</sub> O<sub>8</sub> <sup>(13)</sup>

---

Nous avons donc à placer dans la maille les atomes suivants :

1 Ba , 1 Ca , 4 Fe et 8 O.

L'exploitation des données des rayons X a permis la localisation des atomes de baryum, de calcium et de fer.

Les positions des atomes d'oxygène furent déduites de considérations d'encombrement stérique.

Enfin, un diagramme de diffraction neutronique fut nécessaire pour affiner la structure.

### A - Structure aux rayons X

L'examen des positions compatibles avec les cinq groupes d'espace sélectionnés permet les hypothèses formulées ci-dessous :

$$(1) \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ Ba en position } 1 a : 0 \ 0 \ 0 \\ 1 \text{ Ca en position } 1 b : 0 \ 0 \ \frac{1}{2} \\ 4 \text{ Fe en position } 4 h : \frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ z , \ \frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ \bar{z} , \ \frac{2}{3} \ \frac{1}{3} \ z , \ \frac{2}{3} \ \frac{1}{3} \ \bar{z} \end{array} \right.$$

La vérification de ces hypothèses et la détermination du paramètre  $z$  du fer sont rendues possible par l'interprétation de deux sections de Patterson avec les choix  $v_0 = 0$  et  $v_0 = \frac{2}{3}$ .

#### - Section à $V_0 = 0$

On vérifie sur la section représentée figure 1 l'existence d'un pic important à  $u = 0$ ,  $w = \frac{1}{2}$  matérialisant la distance Ba - Ca, et certaines distances Fe - Fe étant donné la valeur du paramètre  $z$  déterminée ci-dessous.

Les autres pics, d'intensités nettement plus faibles ne peuvent être pris en considération : ce sont certainement des parasites.

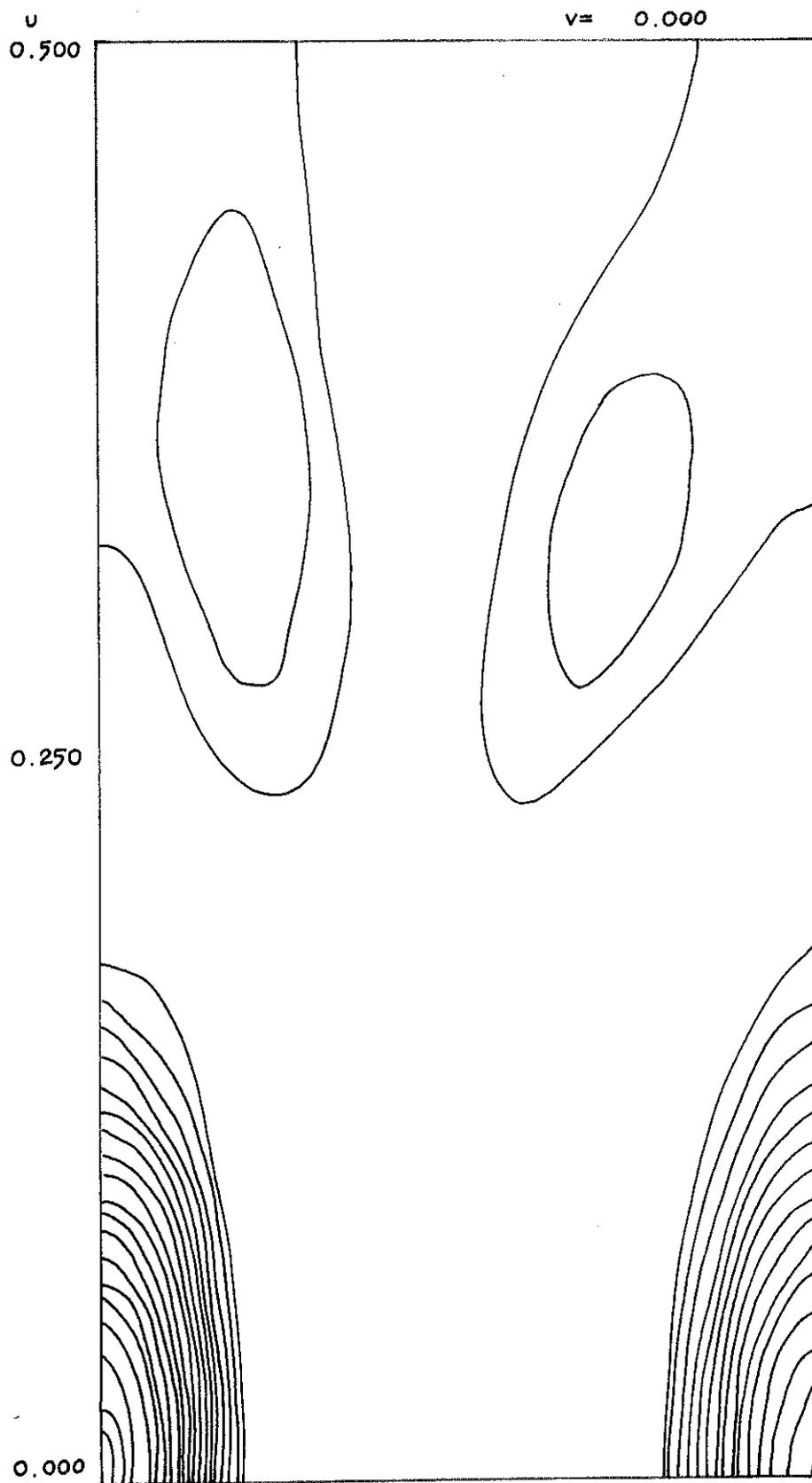


FIGURE 1: section de Patterson à  $v=0$ .

- Section à  $V_0 = \frac{2}{3}$ .

L'examen des positions décrites en (1) montre que cette section (figure 2) peut comporter plusieurs types de pics correspondant à des distances Ba - Fe et Ca - Fe, et cela pour une même abscisse  $u = \frac{1}{3}$  :

	w
Ba - Fe	$\left\{ \begin{array}{l} z \\ -z \end{array} \right.$
Ca - Fe	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + z \\ \frac{1}{2} - z \\ 2 \end{array} \right.$

L'interprétation de la position du pic le plus intense de la section à  $v_0 = \frac{2}{3}$  conduit à  $z = 0,25$  ; en conséquence les pics Ba - Fe et Ca - Fe sont confondus.

D'autres pics de cette section, respectivement en  $u = \frac{1}{3}$ ,  $w = 0$  et en  $u = \frac{1}{3}$ ,  $w = \frac{1}{2}$  semblent interprétables si l'on considère les distances Fe - Fe.

Ils s'expliquent également si l'on suppose que deux oxygènes se situent en  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$ ,  $\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$  (position 2 c commune à tous les groupes d'espace considérés) ou en  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ ,  $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$  (position commune 2 d), ce que nous suggèrions des considérations d'encombrement stérique.

Le pic correspondant à  $w = 0$ , plus intense que celui en  $w = \frac{1}{2}$ , favorise la position 2 c.

Ces considérations d'encombrement stérique, associées à des affinements sur les intensités de rayons X ont permis de localiser grossièrement les huit atomes d'oxygène et de réduire ainsi de cinq à un le nombre de groupes d'espace primitivement sélectionnés.

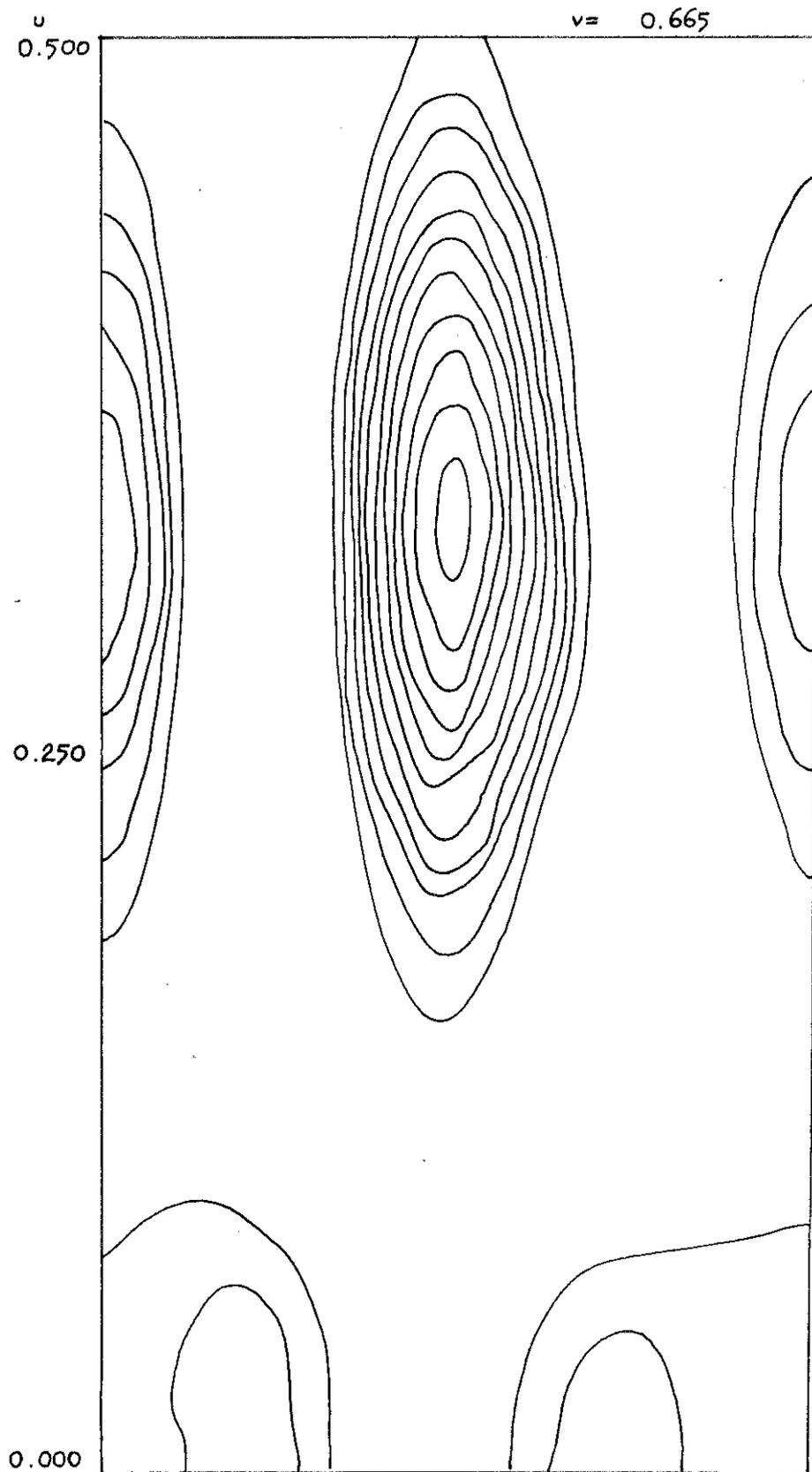


FIGURE 2 : section de Patterson à  $v = \frac{2}{3}$ .

Les huit oxygènes se distribuent sur les sites 2 c et 6 k du groupe  $P\bar{3}1m$  :

$$2\ c : \quad \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0 \quad \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$$

$$6\ k : \quad x\ 0\ z \quad 0\ x\ z \quad \bar{x}\ \bar{x}\ z \quad \bar{x}\ 0\ \bar{z} \quad 0\ \bar{x}\ \bar{z} \quad x\ x\ \bar{z},$$

avec  $x \approx 0,35$  et  $z \approx 0,32$ .

#### B - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE

Le diagramme nucléaire obtenu par diffraction neutronique (figure 3) et les affinements consécutifs confirment tous les résultats obtenus aux rayons X.

Les paramètres de position ont été affinés.

Les tableaux 2 et 3 montrent un accord satisfaisant entre les intensités observées et calculées, aux rayons X ainsi qu'aux neutrons.

Le résidu cristallographique :

$$R = \frac{\sum | | \text{obs} - | \text{calc} | |}{\sum | \text{obs} |}$$

qui ne descend pas en dessous de 8 % aux rayons X (à cause d'un effet marqué d'orientation) est réduit à 3, 3 % aux neutrons.

On obtient la distribution atomique suivante, dans le groupe d'espace  $P\bar{3}1m$  :

. 1 Ba en position 1 a ( $\bar{3} m$ ) : 000

. 1 Ca en position 1 b ( $\bar{3} m$ ) :  $00\frac{1}{2}$

. 4 Fe en position 4 h (3) :  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \pm z$  ,  $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \pm z$  ,

où  $z_{Fe} = 0,236 \pm 0,001$ .

. 2 O en position 2 c (32) :  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$  ,  $\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$  , appelés "O<sub>1</sub>".

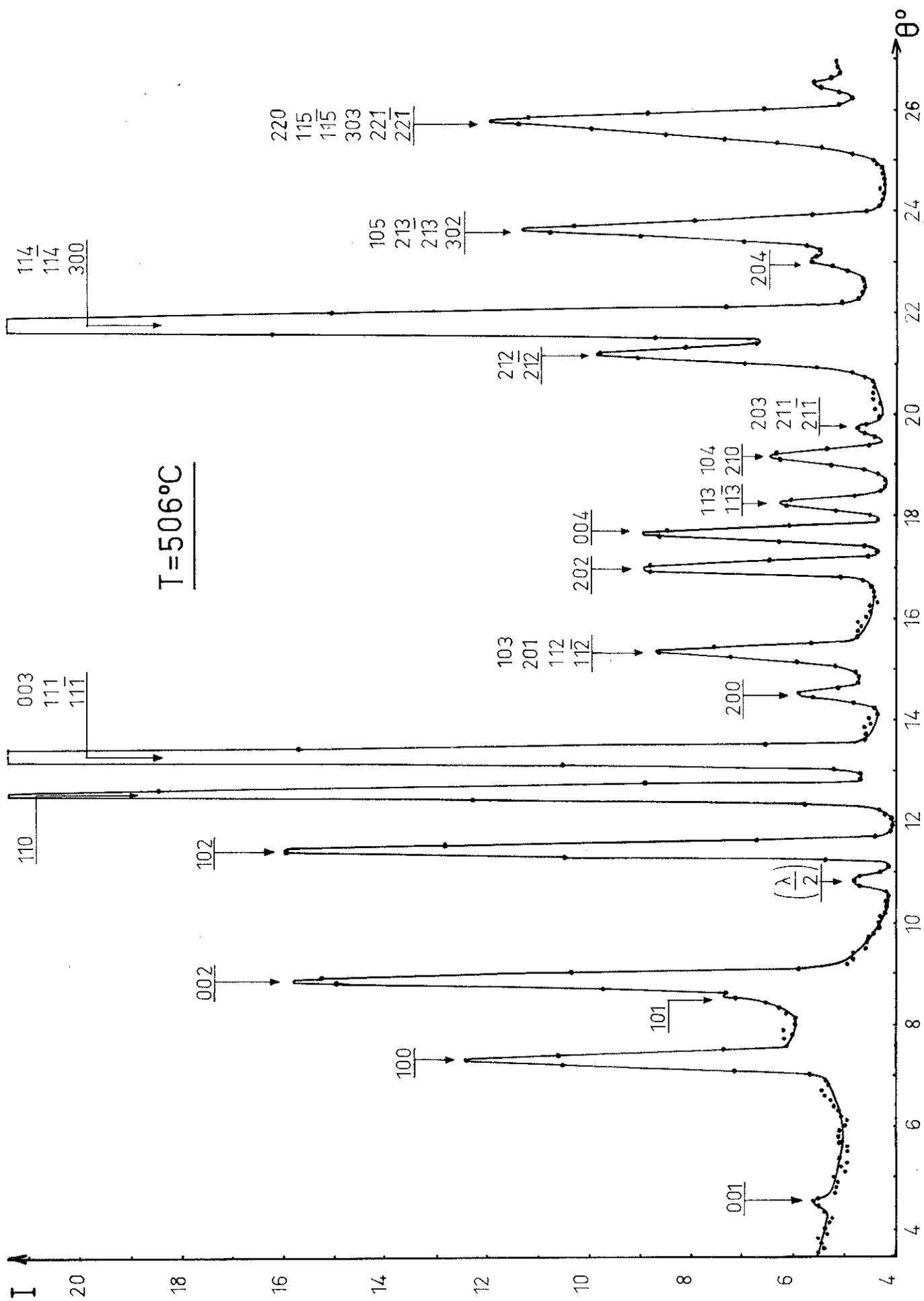


FIGURE 3 : diagramme nucléaire obtenu par diffraction neutronique, à  $506^{\circ}\text{C}$ .

, 6 0, appelés "0<sub>11</sub>", en position 6 k (m) :  
 $x = 0, z = 0, \bar{x} = \bar{x}, z = \bar{z}, 0, \bar{x} = \bar{x}, z = \bar{z}, x = x, z = \bar{z}$ ,  
 où :  $\left\{ \begin{array}{l} x = 0,240 \pm 0,002 \\ z = 0,309 \pm 0,001 \end{array} \right.$

TABLEAU 2

Diffractogramme de BaCaFe<sub>4</sub>O<sub>8</sub> à la  
 radiation K<sub>α</sub> du cuivre (λ = 1,5418 Å)  
 Intensités observées - Intensités calculées après affinements.

h k l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>
0 0 1	5.3	6.5
1 0 0	2.0	2.0
1 0 1	7.3	10.2
0 0 2	4.5	5.5
1 0 2	184.8	190.9
1 1 0	164.9	171.9
0 0 3 - 1 1 1 - 1 1 $\bar{1}$	79.3	73.8
2 0 0	-	3.5
1 0 3 - 2 0 1	24.1	25.6
1 1 2 - 1 1 $\bar{2}$	7.5	5.0
2 0 2	119.8	125.8
0 0 4	68.8	55.8
1 1 3 - 1 1 $\bar{3}$	5.7	3.8
1 0 4	-	3.9
2 1 0	-	3.4
2 0 3 - 2 1 1 - 2 1 $\bar{1}$	30.1	31.5
2 1 2 - 2 1 $\bar{2}$	208.3	200.7
1 1 4 - 1 1 $\bar{4}$ - 3 0 0	364.5	356.9

TABLEAU 3

Diffraction Neutronique ( $\lambda = 1,156 \text{ \AA}$ )

Intensités observées sur le diagramme nucléaire  
et intensités calculées après affinements

h k l	:	$I_{\text{Obs.}}$	:	$I_{\text{Calc.}}$
0 0 1	:	0.2	:	0.1
1 0 0	:	14.1	:	11.1
1 0 1	:	{ 40.4	:	36.7 { 4.7
0 0 2	:		:	32.0
1 0 2	:	47.6	:	55.7
1 1 0	:	87.3	:	87.6
0 0 3	:		:	15.4
1 1 1	:	{ 131.2	:	125.6 { 2.2
1 1 1	:		:	108.0
2 0 0	:	13.4	:	12.2
1 0 3	:		:	{ 0.3
2 0 1	:	{ 48.0	:	44.0 { 2.2
1 1 2	:		:	5.4
1 1 2	:		:	36.1
2 0 2	:	52.1	:	56.6
0 0 4	:	48.3	:	49.9
1 1 3	:	{ 24.0	:	31.8 { 0.3
1 1 3	:		:	31.5
1 0 4	:	{ 33.2	:	38.2 { 17.3
2 1 0	:		:	20.9
2 0 3	:		:	{ 0.3
2 1 1	:	{ 5.9	:	3.2 { 2.1
2 1 1	:		:	0.8
2 1 2	:		:	53.9
2 1 2	:	{ 103.6	:	102.0 { 48.1
1 1 4	:		:	28.2
1 1 4	:		:	252.6
3 0 0	:	583.5	:	584.2
0 0 5	:		:	303.1
3 0 1	:		:	0.1
2 0 4	:		:	0.2
1 0 5	:		:	16.4
2 1 3	:	202.8	:	198.6
2 1 3	:		:	8.1
3 0 2	:		:	1.3
2 2 0	:		:	0.8
1 1 5	:		:	172.0
1 1 5	:		:	61.0
3 0 3	:	278.1	:	276.1
2 2 1	:		:	77.7
2 2 1	:		:	37.2
	:		:	40.5
	:		:	1.4
	:		:	58.3

Les paramètres thermiques, estimés grossièrement à 506° C, sont les suivants :

$$\begin{aligned} B_{Fe} &= 1.0 \pm 0.3 \\ B_{Ca} &= 5.5 \pm 1.3 \\ B_{Ba} &= 1.8 \pm 0.8 \\ B_{O_I} &= 6.2 \pm 0.7 \\ B_{O_{II}} &= 2.9 \pm 0.5 \end{aligned}$$

### III - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Chaque fer est situé dans un tétraèdre d'oxygènes.

Tous ces tétraèdres sont identiques.

Trois distances fer-oxygène (oxygènes dans un même plan  $OO_I$ ) sont égales et valent 1,897 Å ; la quatrième distance (oxygène de cote  $O$  ou  $I$ ) vaut 1,821 Å.

Ces tétraèdres s'enchaînent en formant des couches parallèles et indépendantes, perpendiculaires à la direction de l'axe  $z$ .

Chaque couche est en fait double, car deux tétraèdres sont liés, suivant  $z$ , par l'atome d'oxygène de cote  $O$  (ou  $I$ ).

La structure, comparée à celle de  $BaAl_2O_4$  et voisine de cette dernière, en diffère cependant par l'enchaînement des tétraèdres (figures 4 et 5).

Rappelons que  $BaAl_2O_4$  est hexagonal (groupe  $P6_322$  ;  $a = 5,209$  Å,  $c = 8,761$  Å ;  $Z = 2$ ) (14), (15).

Les distances Fe - O sont comparables à celles couramment admises pour un environnement tétraédrique (de l'ordre de  $1,86 \pm 0,06$  Å).

On observe, perpendiculairement à la direction  $z$ , l'alternance de plans schématisée figure 6.

● : Ba en 1a  
 ⊙ : Fe en 4h  
 ⊘ : Ca en 1b

⊗ : O en 2c  
 ○ : O en 6k

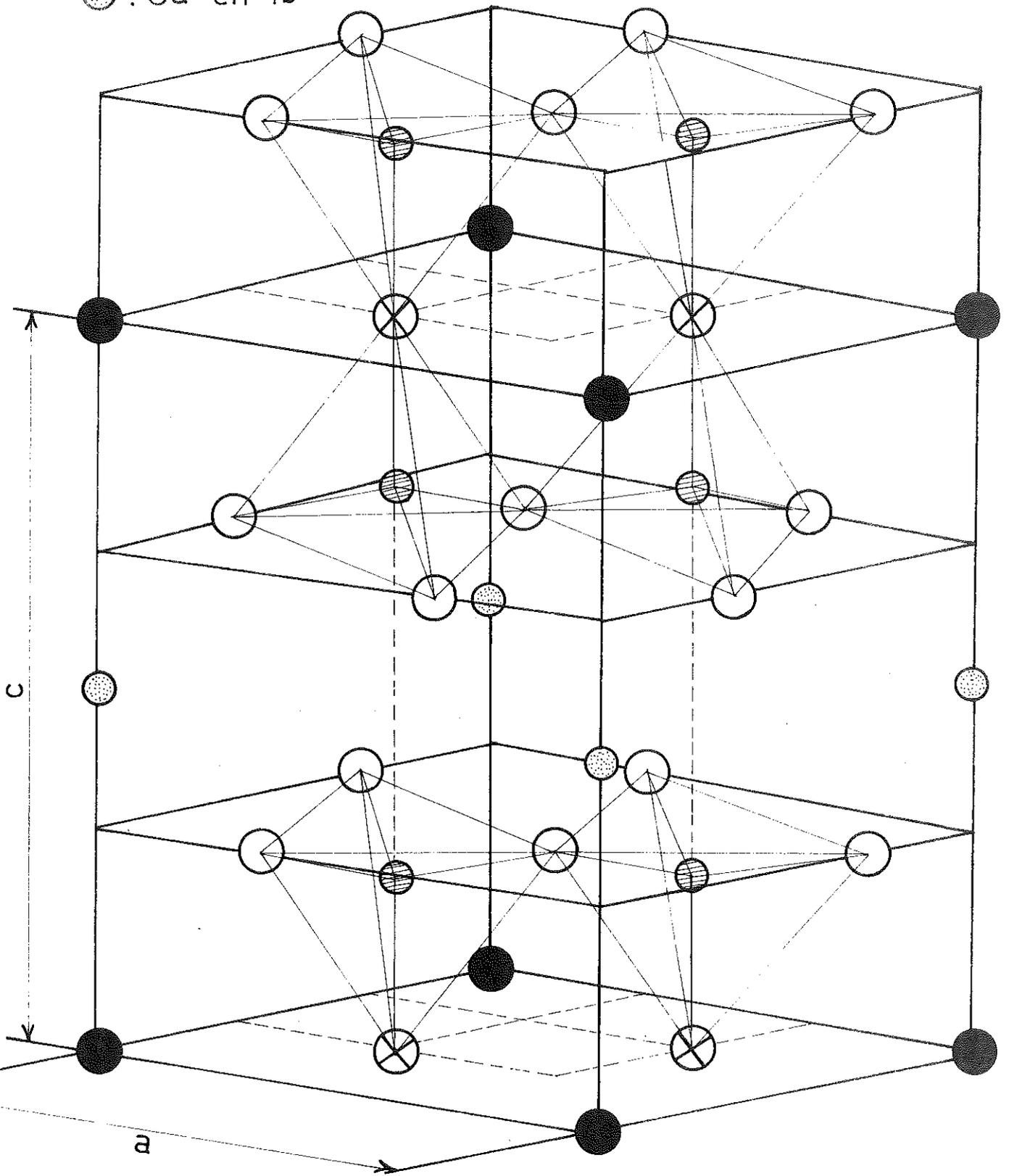


FIGURE 4 : structure cristallographique de BaCaFe<sub>4</sub>O<sub>8</sub>.

● : Ba en 2b

○ : O en 6g

⊗ : O en 2c

⊙ : Al en 4f

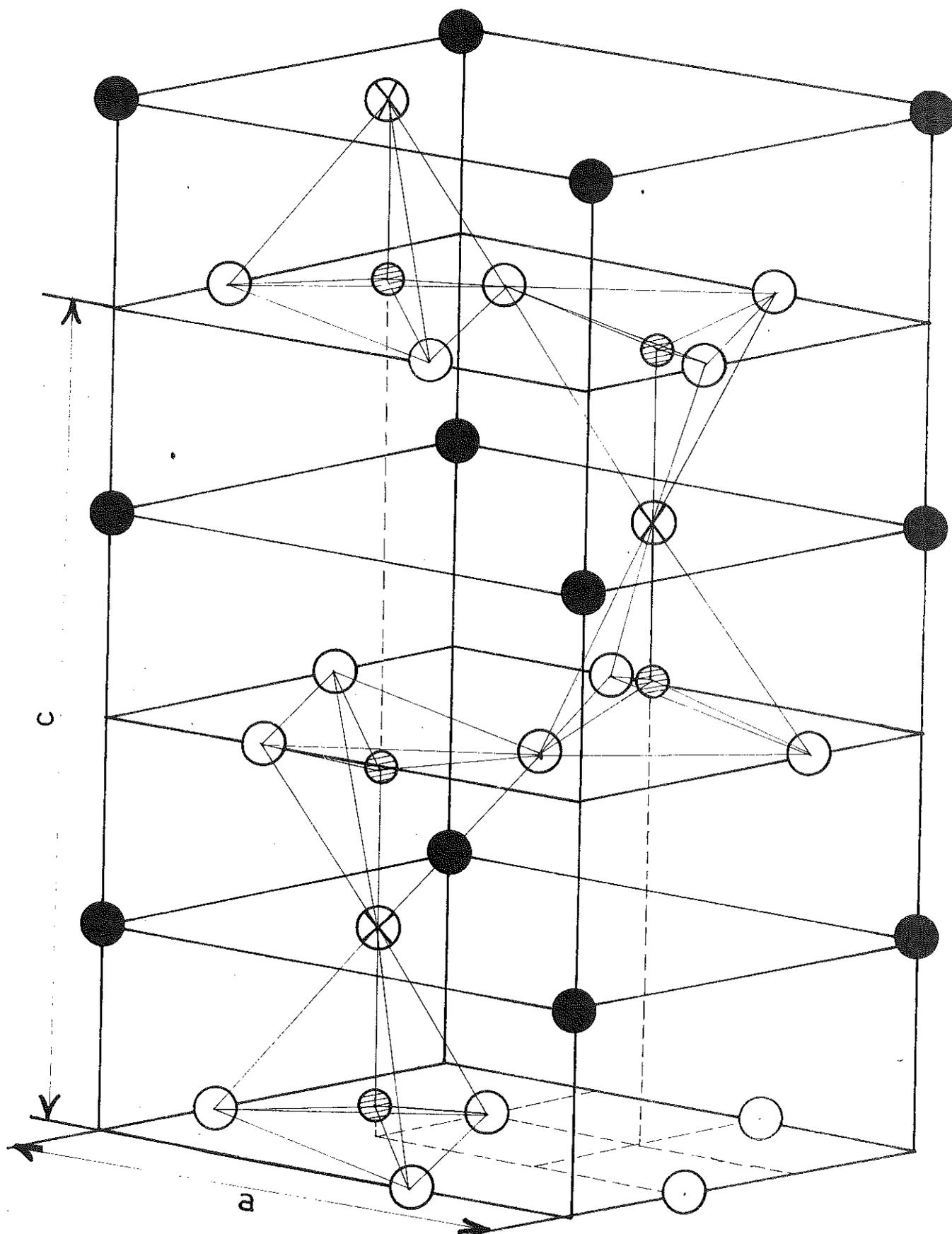


FIGURE 5 : structure cristallographique de BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

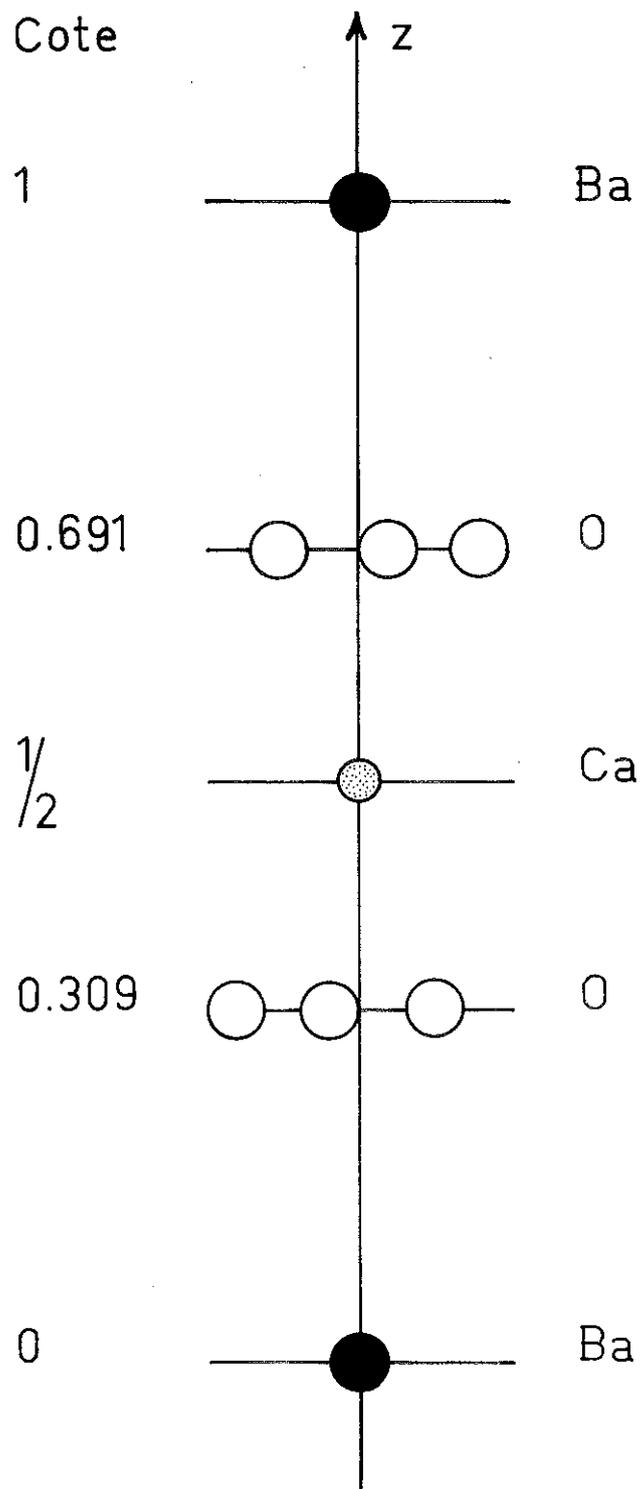


FIGURE 6 : succession des plans atomiques perpendiculairement à  $z$ .

Aussi bien Ba que Ca ont un voisinage octaédrique d'oxygènes (oxygènes II).

Les distances Ba - O<sub>II</sub> valent toutes 2,975 Å.  
 Les distances Ca - O<sub>II</sub> valent toutes 2,311 Å.  
 (figure 7 et tableau 4).

TABLEAU 4

Distances interatomiques les plus courtes (en Å).

Fe	Ca	Ba	O <sub>I</sub>	O <sub>II</sub>	
3.122	3.724	3.615	1.821	1.897	Fe
	5.407	3.851	4.957	2.311	Ca
		5.407	3.122	2.975	Ba
			3.122	2.993	O <sub>I</sub>
				3.088	O <sub>II</sub>

Ba possède six seconds voisins à la cote 0 (ou 1), constitués par les O<sub>I</sub>, et à la distance 3,122 Å ; c'est le voisinage de Ba rencontré dans BaO, 6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (16).

#### IV - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE Ba Sr Fe<sub>4</sub>O<sub>8</sub>

Nous avons réussi à indexer les clichés de chambre à focalisation de Ba Sr Fe<sub>4</sub>O<sub>8</sub> dans le système hexagonal par analogie avec Ba Ca Fe<sub>4</sub>O<sub>8</sub>.

Le ferrite mixte de Ba et de Sr est donc isomorphe de celui de Ba et de Ca, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 5,450 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c = 8,101 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

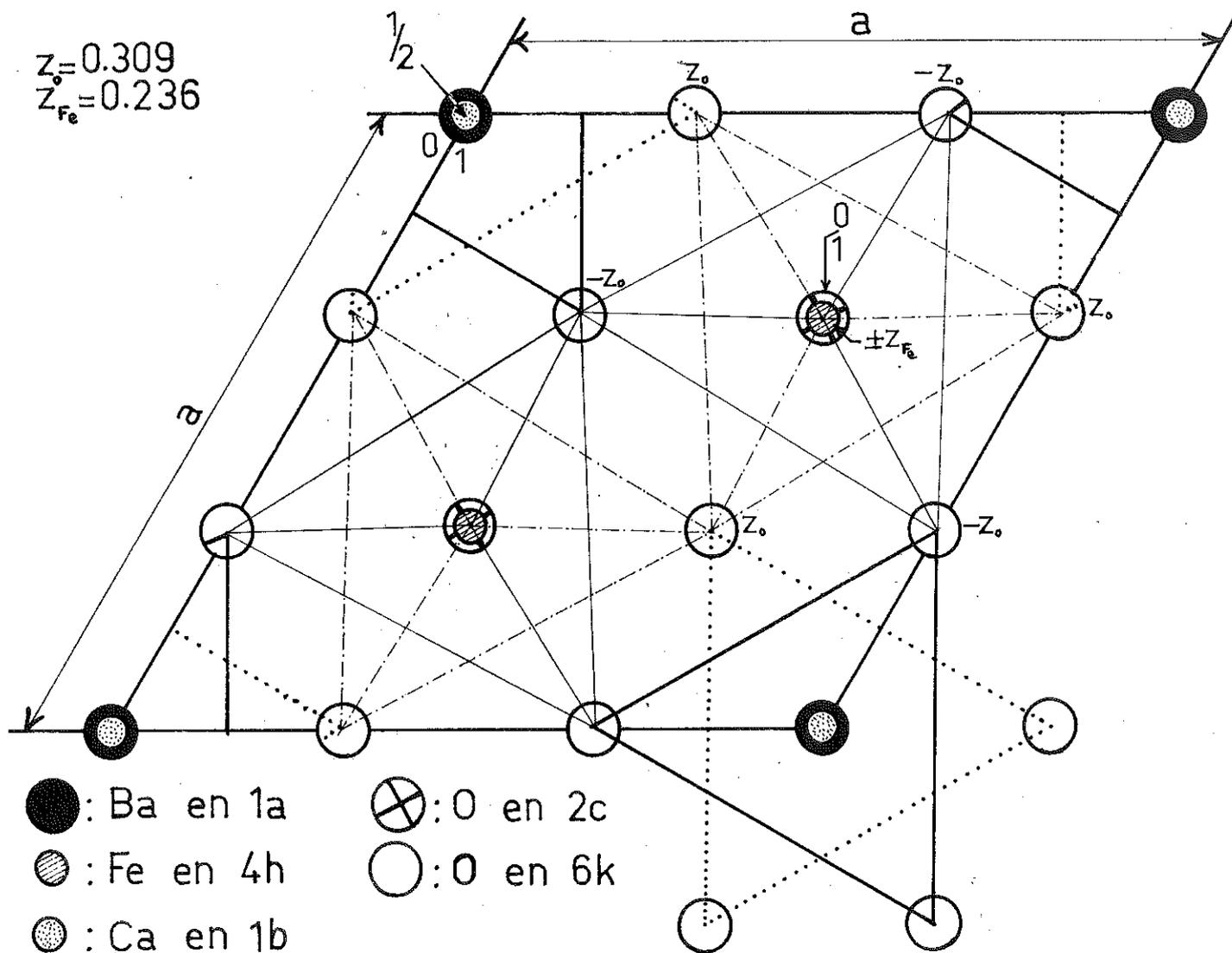


FIGURE 7 : projection cotée de  $BaCaFe_4O_8$  suivant  $\vec{c}$ .

La comparaison de la maille orthohexagonale déduite de ces paramètres ( $a = 5,45 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,47 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,10 \text{ \AA}$ ) et de la maille orthorhombique ( $a = 5,516 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,265 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,188 \text{ \AA}$ ) déterminée par S. Meriani et G. Slocari <sup>(17)</sup> pour  $\text{Ba Sr Fe}_4 \text{O}_8$  fait ressortir une certaine analogie entre les deux résultats (volumes des mailles identiques :

$$V_{\text{orthohex}} = 418 \text{ \AA}^3 ; V_{\text{ortho}} = 419 \text{ \AA}^3$$

Cependant les différences notées dans la succession des réflexions observées sur les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus dans les deux cas permet d'envisager l'existence d'au moins deux phases pour ce composé.

Une étude de  $\text{Ba Sr Fe}_4 \text{O}_8$  sur monocristal a été réalisée, avec rotation autour de la rangée  $(100)$ .

L'interprétation des taches de diffraction des strates 0, 1 et 2 donne une représentation des noeuds  $0 \text{ k l}$ ,  $1 \text{ k l}$  et  $2 \text{ k l}$ , du réseau réciproque de la maille orthohexagonale.

Les résultats confirment l'indexation et par suite les valeurs des paramètres de maille déduites des diagrammes de poudre.

---

## C.H.A.P.I.T.R.E II

---

Etude de Ba Ca Fe<sub>4</sub> O<sub>8</sub> par effet Mössbauer.

Structure magnétique de Ba Ca Fe<sub>4</sub> O<sub>8</sub>.

La présence d'un très faible ferromagnétisme attribué à des traces de Fe<sub>3</sub> O<sub>4</sub> ( 1% en masse de l'échantillon) ne nous a pas permis une exploitation cohérente des résultats obtenus par application des méthodes classiques d'extraction axiale et de la balance de translation.

En revanche, les techniques de spectrométrie Mössbauer et de diffraction neutronique nous ont fourni d'utiles renseignements sur le comportement magnétique du composé.

Soulignons de plus qu'une information décisive pour la recherche de la structure cristalline a pu être recueillie lors de l'étude par effet Mössbauer.

### I. - ETUDE DE Ba Ca Fe<sub>4</sub> O<sub>8</sub> PAR EFFET MOSSBAUER

Le composé est magnétiquement ordonné à température ambiante : l'unique spectre à six raies, bien défini, obtenu à cette température (figure 8) montre également que la symétrie ponctuelle à l'emplacement des noyaux est la même pour tous les atomes de fer.

Cette remarque a été utilement exploitée lors de la recherche de la structure cristalline (cf. chapitre I, paragraphe 1).

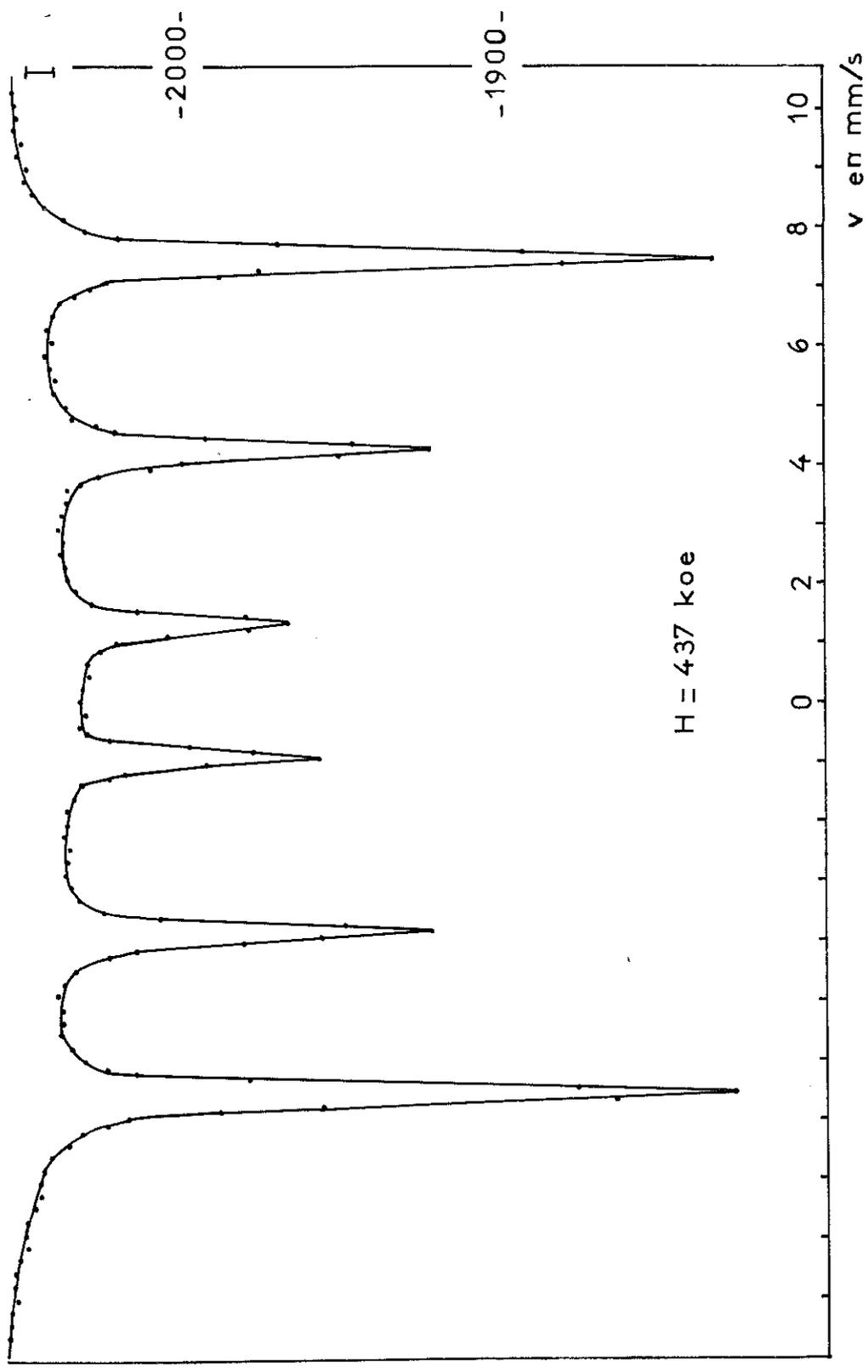


FIGURE 8 : spectre Mössbauer de BaCaFe<sub>4</sub>O<sub>8</sub> à 22°C.

La valeur du déplacement isomère mesuré par rapport au chrome,  $\delta = 0,08$  mm/s indique la présence d'ions fer trivalents ( $\delta$  est de l'ordre de 0,1 à 0,5 mm/s pour  $F_e^{3+}$  et de l'ordre de 0,9 à 1,5 mm/s pour  $F_e^{2+}$ ).

Le spectre présente un faible couplage quadrupolaire,  $\epsilon = 0,13$  mm/s.

Etant donné la valeur du champ magnétique interne à l'ambiante ( $H = 437$  koe) et la courbe de Brillouin associée à un ion tel que  $Fe^{3+}$  (spin  $\frac{5}{2}$ ), on obtient un champ extrapolé à 0°K de l'ordre de 470 koe.

Cette valeur est comparable à celles observées pour des environnements tétraédriques du fer.

Le champ à saturation vaut en effet  $492 \pm 5$  koe dans  $Ba Fe_2 O_4$  <sup>(5)</sup>, 485 koe dans les grenats de gadolinium  $Fe_5 Gd_3 O_{12}$  et 495 koe dans  $Mg Fe_2 O_4$  (il est plus élevé sur les sites octaédriques dans ces deux derniers composés, valant respectivement 550 koe et 520 koe). <sup>(18)</sup>

## II - STRUCTURES MAGNETIQUES DE $Ba Ca Fe_4 O_8$ A L'AMBIANTE

La structure magnétique de  $Ba Ca Fe_4 O_8$  à température ambiante a été déterminée à l'aide du premier diagramme obtenu par diffraction neutronique à 22°C.

Les contributions magnétiques à l'intensité des raies ont été isolées par comparaison avec le diagramme nucléaire réalisé à 506°C (température à laquelle ne subsistent plus de traces de l'état magnétique ordonné).

Les réflexions magnétiques, caractéristique d'un ordre antiferromagnétique, s'indexent toutes dans la maille chimique ; la structure admet donc la même périodicité que la structure cristalline.

Comme le diagramme obtenu à 22°C présentait un fond continu anormalement élevé, nous en avons réalisé un second dans des conditions voisines (14°), après avoir porté l'échantillon à 506°C.

Ce nouveau diagramme (appelé numéro 2) met en évidence une phase antiferromagnétique, différente de la première et telle que la maille magnétique corresponde à deux mailles chimiques (le paramètre  $c$  est doublé).

L'analyse des structures possibles met en jeu la méthode macroscopique, développée à l'origine par E.F. Bertaut <sup>(19)</sup>, et s'appuyant sur la théorie des groupes.

### A - Méthode macroscopique.

#### 1) Principe

L'hamiltonien, représentant l'énergie magnétique du cristal, peut se mettre sous la forme :

$$H = - 2 \sum_{\alpha, \beta} \sum_{R, R'} A_{\alpha\beta}(R, R') \cdot S_{\alpha}(R) \cdot S_{\beta}(R')$$

- $A_{\alpha\beta}(R, R')$  rend compte des interactions isotropes et anisotropes.
- $S_{\alpha}(R)$  est la composante  $\alpha$  du spin  $S$  au point  $R$ .

La méthode macroscopique utilise la propriété d'invariance de l'hamiltonien  $H$ , sous les opérations de symétrie du groupe d'espace  $G$  dans le cas où maille magnétique et maille cristallographique coïncident.

Il s'agit de déterminer des combinaisons linéaires de spins se transformant suivant une représentation irréductible de  $G$  ; ces combinaisons linéaires de spins sont les vecteurs de base des représentations irréductibles de  $G$ .

L'hamiltonien  $H$  est une fonction quadratique de ces vecteurs de base.

Les invariants d'ordre deux de  $H$  sont obtenus en formant les produits des vecteurs de base d'une même représentation.

Dans le cas où les mailles magnétique et chimique ne sont plus identiques (le vecteur de propagation  $\vec{k}$  de la structure magnétique n'est plus nul, mais à l'intérieur ou à la surface de la première zone de Brillouin), une généralisation de cette méthode <sup>(20)</sup> montre qu'il ne faut plus considérer  $G$ , mais le groupe  $G_{\vec{k}}$  associé au vecteur  $\vec{k}$ .

Ce dernier est déduit du groupe ponctuel  $G_{k_0}$ , formé des éléments de symétrie ponctuelle du groupe d'espace  $G$  qui conservent le vecteur  $\vec{k}$  à un vecteur près du réseau réciproque.

2) Application à la première phase magnétique. Groupe  $G=P\bar{3}1m$

Le groupe ponctuel  $G_0 = D_{3d}$  associé à  $P\bar{3}1m$  est engendré par les éléments  $\epsilon$ ,  $3$ ,  $2x$  et  $\bar{1}$ , et admet quatre représentations unidimensionnelles plus deux représentations d'ordre deux.

Leurs caractères sont rassemblés dans le tableau 5

TABLEAU 5  
Tableau des caractères pour le groupe ponctuel  $D_{3d}$

	$\epsilon$	$(3, 3^2)$	$(2x, 2y, 2u)$	$\bar{1}$	$\bar{1} \cdot (3, 3^2)$	$\bar{1} \cdot (2x, 2y, 2u)$
$\Gamma_{1g}$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_{2g}$	1	1	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$
$\Gamma_{3g}$	2	$\bar{1}$	0	2	$\bar{1}$	0
$\Gamma_{1u}$	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$
$\Gamma_{2u}$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1
$\Gamma_{3u}$	2	$\bar{1}$	0	$\bar{2}$	1	0

Le tableau 6 donne les matrices représentatives de  $\Gamma_{3g}$  et  $\Gamma_{3u}$ ,  $\epsilon$  valant  $\pm 1$  suivant le cas considéré.

On a choisi la représentation complexe, associant la matrice

$$\begin{vmatrix} \exp \frac{2\pi i}{n} & 0 \\ 0 & \exp - \frac{2\pi i}{n} \end{vmatrix}$$

à tout axe d'ordre  $n$  (à l'axe 3 par exemple).

D'après la méthode d'Olbrychski<sup>(21)</sup>, on obtient toutes les matrices en utilisant les relations entre les éléments générateurs du groupe.

Les vecteurs de base sont obtenus en appliquant la technique des opérateurs de projection<sup>(22), (23)</sup> :

$$\psi_{ij}^{(v)} = \sum_T D_{ij}^{(v)}(T)^* \cdot T \phi \quad (1)$$

où  $T$  est l'élément de symétrie considéré et  $D_{ij}^{(v)}(T)$  le coefficient  $ij$  de la matrice image de  $T$  dans la représentation irréductible repérée par l'indice  $v$ .

Pour les représentations unidimensionnelles, les  $D_{ij}^{(v)}(T)$  se réduisent aux caractères  $\chi^{(v)}(T)$  de chaque élément.

Si l'on choisit successivement pour fonctions  $\phi$  les composantes  $S_{k\alpha}$  des spins ( $k = 1, 2, 3$  ou  $4$ ;  $\alpha = x, y, u, z$ ) ou des combinaisons linéaires de ces composantes, l'application de cette méthode nécessite la définition de chaque opération  $T$  du groupe  $P\bar{3}1m$  sur les  $S_{k\alpha}$  (tableaux 7, 8, 9).

On utilise la notation à quatre composantes  $x, y, u$  et  $z$ , commode en hexagonal, ou  $S_u = -(S_x + S_y)$ .

Les fonctions de base associées aux représentations unidimensionnelles, et obtenues pour  $\phi = S_{1z}$ , sont données dans le tableau 10.

Celles associées aux représentations  $\Gamma_{3g}$  et  $\Gamma_{3u}$  sont rassemblées dans le tableau 11.

TABLEAU 6

Matrices représentatives de  $\Gamma_{3g}$  ( $\epsilon = + 1$ ) et de  $\Gamma_{3u}$  ( $\epsilon = - 1$ )

Eléments	matrices représentatives
$\epsilon$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$
$3$	$\begin{vmatrix} \omega & 0 \\ 0 & \omega^* \end{vmatrix}$
$3^2$	$\begin{vmatrix} \omega^* & 0 \\ 0 & \omega \end{vmatrix}$
$2x$	$\begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$
$2y$	$\begin{vmatrix} 0 & \omega^* \\ \omega & 0 \end{vmatrix}$
$2u$	$\begin{vmatrix} 0 & \omega \\ \omega^* & 0 \end{vmatrix}$
$\bar{1}$	$\epsilon \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$
$\bar{1}.3$	$\epsilon \begin{vmatrix} \omega & 0 \\ 0 & \omega^* \end{vmatrix}$
$\bar{1}.3^2$	$\epsilon \begin{vmatrix} \omega^* & 0 \\ 0 & \omega \end{vmatrix}$
$\bar{1}.2x$	$\epsilon \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$
$\bar{1}.2y$	$\epsilon \begin{vmatrix} 0 & \omega^* \\ \omega & 0 \end{vmatrix}$
$\bar{1}.2u$	$\epsilon \begin{vmatrix} 0 & \omega \\ \omega^* & 0 \end{vmatrix}$

TABLEAU 7

Substitution des atomes de fer par  
les éléments générateurs de  $P\bar{3}1m$

$k \backslash T$	$\epsilon$	$3$	$2x$	$\bar{1}$
1	1	1	2	4
2	2	2	1	3
3	3	3	4	2
4	4	4	3	1

Remarque : Les atomes de fer de la maille sont numérotés de  $k=1$  à 4 dans l'ordre suivant de leurs coordonnées :  $\frac{12}{33}z$ ,  $\frac{12}{33}z$ ,  $\frac{21}{33}z$ ,  $\frac{21}{33}z$ .

TABLEAU 8

Produits de transformation du moment intrinsèque  $\vec{S}$  par les  
éléments de symétrie de  $P\bar{3}1m$

$\alpha \backslash T$	$\epsilon$	$3$	$3^2$	$2x$	$2y$	$2u$	$\bar{1}$
$S_x$	$S_x$	$S_y$	$S_u$	$-S_x$	$-S_u$	$-S_y$	$S_x$
$S_y$	$S_y$	$S_u$	$S_x$	$-S_u$	$-S_y$	$-S_x$	$S_y$
$S_u$	$S_u$	$S_x$	$S_y$	$-S_y$	$-S_x$	$-S_u$	$S_u$
$S_z$	$S_z$	$S_z$	$S_z$	$-S_z$	$-S_z$	$-S_z$	$S_z$

TABLEAU 9

Produits de transformation des moments intrinsèques  $\vec{S}_k$  par les  
éléments de symétrie de  $P\bar{3}1m$

	$\epsilon$	$3$	$3^2$	$2x$	$2y$	$2u$	$\bar{1}$	$\bar{1}.3$	$\bar{1}.3^2$	$\bar{1}.2x$	$\bar{1}.2y$	$\bar{1}.2u$
$S_{1x}$	$S_{1x}$	$S_{1y}$	$S_{1u}$	$-S_{2x}$	$-S_{2u}$	$-S_{2y}$	$S_{4x}$	$S_{4y}$	$S_{4u}$	$-S_{3x}$	$-S_{3u}$	$-S_{3y}$
$S_{1y}$	$S_{1y}$	$S_{1u}$	$S_{1x}$	$-S_{2u}$	$-S_{2y}$	$-S_{2x}$	$S_{4y}$	$S_{4u}$	$S_{4x}$	$-S_{3u}$	$-S_{3y}$	$-S_{3x}$
$S_{1u}$	$S_{1u}$	$S_{1x}$	$S_{1y}$	$-S_{2y}$	$-S_{2x}$	$-S_{2u}$	$S_{4u}$	$S_{4x}$	$S_{4y}$	$-S_{3y}$	$-S_{3x}$	$-S_{3u}$
$S_{1z}$	$S_{1z}$	$S_{1z}$	$S_{1z}$	$-S_{2z}$	$-S_{2z}$	$-S_{2z}$	$S_{4z}$	$S_{4z}$	$S_{4z}$	$-S_{3z}$	$-S_{3z}$	$-S_{3z}$

Remarque : des tableaux semblables peuvent être aisément construits pour

$S_2$ ,  $S_3$  et  $S_4$ .

TABLEAU 10

Fonctions de base associées aux représentations unidimensionnelles.

$\Gamma_{\nu}$	$\psi(\nu)$
$\Gamma_{1g}$	$A_z$
$\Gamma_{2g}$	$F_z$
$\Gamma_{1u}$	$G_z$
$\Gamma_{2u}$	$C_z$

Rémarque : on utilise

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{F} = + \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3 + \vec{S}_4 \\ \vec{G} = + \vec{S}_1 - \vec{S}_2 + \vec{S}_3 - \vec{S}_4 \\ \vec{C} = + \vec{S}_1 + \vec{S}_2 - \vec{S}_3 - \vec{S}_4 \\ \vec{A} = + \vec{S}_1 - \vec{S}_2 - \vec{S}_3 + \vec{S}_4 \end{array} \right.$$

TABLEAU 11

Fonctions de base associées à  $\Gamma_{3g}$  et  $\Gamma_{3u}$

$\Gamma_{3g}$	$\left[ \begin{array}{ll} (1-\omega^*) \left\{ \begin{array}{l} F_x \\ A_x \end{array} \right\} + (\omega-\omega^*) \left\{ \begin{array}{l} F_y \\ A_y \end{array} \right\} & (\omega^*-1) \left\{ \begin{array}{l} F_x \\ -A_x \end{array} \right\} + (\omega^*-\omega) \left\{ \begin{array}{l} F_y \\ -A_y \end{array} \right\} \\ (\omega-1) \left\{ \begin{array}{l} F_x \\ -A_x \end{array} \right\} + (\omega-\omega^*) \left\{ \begin{array}{l} F_y \\ -A_y \end{array} \right\} & (1-\omega) \left\{ \begin{array}{l} F_x \\ A_x \end{array} \right\} + (\omega^*-\omega) \left\{ \begin{array}{l} F_y \\ A_y \end{array} \right\} \end{array} \right]$
$\Gamma_{3u}$	$\left[ \begin{array}{ll} (1-\omega^*) \left\{ \begin{array}{l} C_x \\ G_x \end{array} \right\} + (\omega-\omega^*) \left\{ \begin{array}{l} C_y \\ G_y \end{array} \right\} & (\omega^*-1) \left\{ \begin{array}{l} C_x \\ -G_x \end{array} \right\} + (\omega^*-\omega) \left\{ \begin{array}{l} C_y \\ -G_y \end{array} \right\} \\ (\omega-1) \left\{ \begin{array}{l} C_x \\ -G_x \end{array} \right\} + (\omega-\omega^*) \left\{ \begin{array}{l} C_y \\ -G_y \end{array} \right\} & (1-\omega) \left\{ \begin{array}{l} C_x \\ G_x \end{array} \right\} + (\omega^*-\omega) \left\{ \begin{array}{l} C_y \\ G_y \end{array} \right\} \end{array} \right]$

Rémarques :

•  $\omega = \exp \frac{2\pi i}{3}$ , et  $\omega^* = \omega^2$ .

• Accolades du type  $\left\{ \begin{array}{l} F_x \\ A_x \end{array} \right\}$  : le terme supérieur correspond à la combinaison  $\phi = (S_1 + S_2)_x$ , le terme inférieur à  $\phi = (S_1 - S_2)_x$ .

Le choix de  $\phi = (S_1 \pm S_2)_x$  (ou  $\phi = (S_1 \pm S_2)_y$ ) conduit à des fonctions de base plus symétriques que si l'on prend  $\phi = S_{1x}$  par exemple.

Alors  $\psi_{11}^{(\nu)}$  et  $\psi_{12}^{(\nu)}$  sont égales, au signe près.

Le résultat est classique dans le cas des uniaxes : les vecteurs de base des représentations bidimensionnelles mélangent les composantes suivant Ox et Oy, tandis que les modes magnétiques selon Oz appartiennent aux représentations unidimensionnelles.

Il ne peut y avoir de couplage entre un mode du plan xOy et un mode selon Oz.

### 3) Application à la deuxième phase magnétique, $\vec{k} = [00\frac{1}{2}]$

La maille magnétique de la deuxième phase diffère essentiellement de celle associée à la première phase en ce sens que le paramètre doit être doublé, le vecteur de propagation étant  $\vec{k} = [00\frac{1}{2}]$  :

Le groupe  $G_k$  (défini au paragraphe 1) se confond ici avec le groupe G lui-même, et les vecteurs de base sont encore ceux des tableaux 10 et 11.

## B - Structures magnétiques de Ba Ca Fe<sub>4</sub>O<sub>8</sub>.

### a) Phase magnétique 1

Dans un premier temps, l'examen qualitatif des diffractogrammes représentés figures 3 et 9 nous a permis de sélectionner un certain nombre de modes magnétiques possibles :

- l'absence de contribution magnétique sur la réflexion (100), dont le facteur de structure s'exprime par :

$$\vec{F}_M(100) = -\frac{1}{2} \vec{F} + i \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{C}$$

conduit à éliminer les combinaisons  $\vec{F}$  et  $\vec{C}$ .

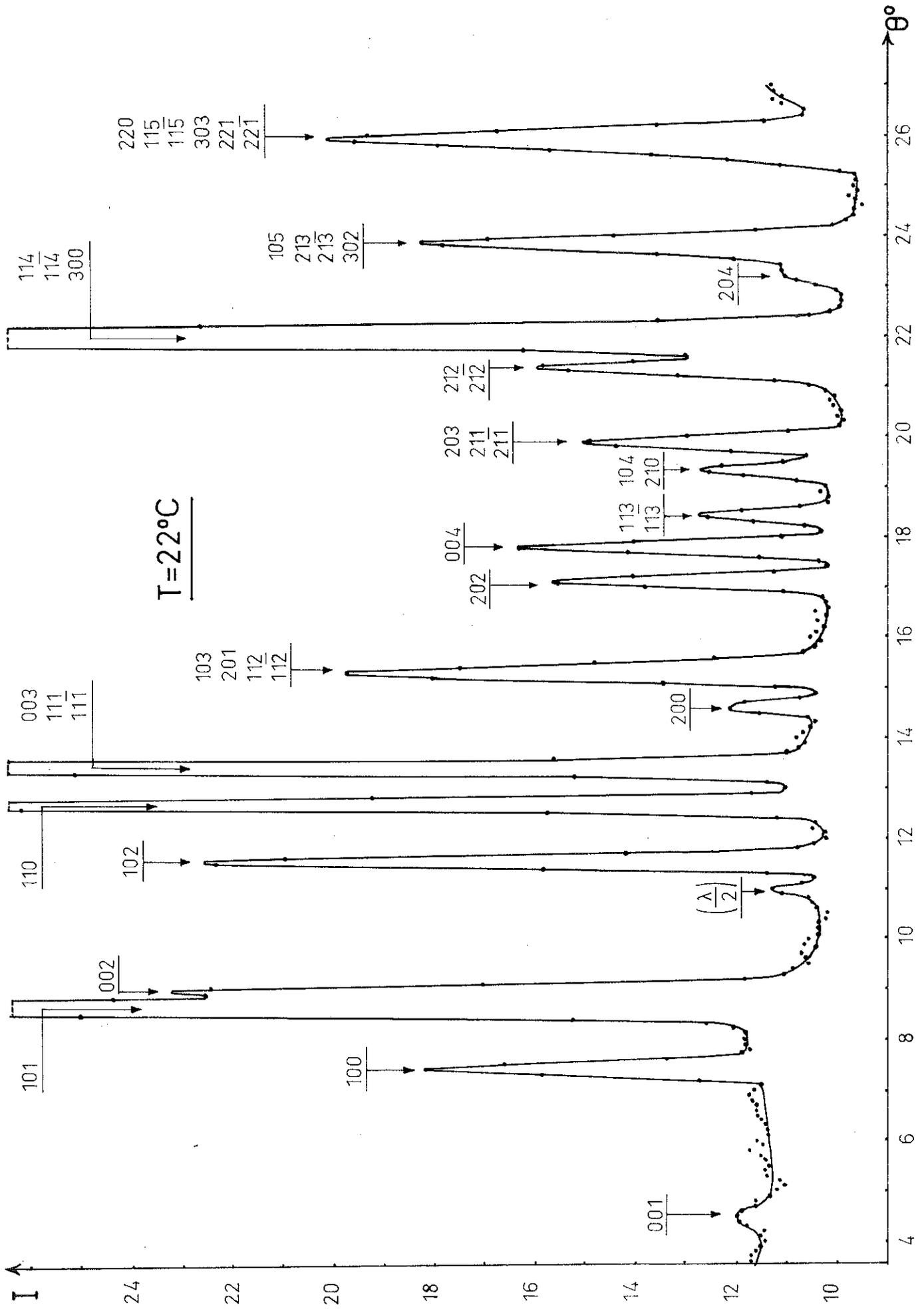


FIGURE 9 : diagramme I obtenu par diffraction neutronique à l'ambiante.

Toutes les réflexions magnétiques du type  $h h l$ , pour lesquelles :

$\vec{F}_M(h h l) = \exp 2\pi i h (\vec{F} \cos 2\pi l z_{Fe} + i \vec{G} \sin 2\pi l z_{Fe})$   
sont nulles ; on peut donc écarter également un arrangement  $\vec{G}$ .

L'ensemble de ces considérations permet de sélectionner les modes Az et Axy.

On s'est alors servi de programmes de calculs d'intensités magnétiques <sup>(24)</sup>, utilisables sur l'ordinateur CAE 510, pour tester les structures magnétiques restantes par comparaison des intensités calculées pour un modèle donné et des intensités observées.

La mesure des intensités magnétiques observées (obtenues par différence) doit tenir compte d'une importante correction d'agitation thermique pour rendre comparables les diagrammes réalisés à 506°C et à 22°C.

L'affinement de la structure cristalline à partir des données à 506°C a fourni une évaluation des facteurs de Debye-Waller associés à chaque site pour cette température (chapitre I, paragraphe II).

Pour évaluer les intensités nucléaires à 22°C une bonne approximation consiste à utiliser la moyenne pondérée suivante :

$$I_{\text{Calc. nucl. } 22^\circ\text{C}} = \frac{(PF)_{0^\circ\text{K}}^2 + 3 (PF)_{506^\circ\text{C}}^2}{4}$$

où  $(PF)_{0^\circ\text{K}}^2$  est l'intensité calculée en ne tenant pas compte des coefficients B de température.

Cette correction se justifie par l'allure, dans le domaine thermique considéré, de la fonction :

$$f\left(\frac{T}{\theta}\right) = \frac{1}{4} + \frac{T}{\theta} \phi\left(\frac{\theta}{T}\right)$$

Intervenant dans le calcul du facteur de Debye.

Rappelons à ce sujet brièvement que le facteur de structure moyen d'une maille, associé à la figure de diffraction d'un cristal réel contenant un atome par maille, vaut :

$$\bar{F} = f \exp(-M)$$

.  $f$  est le facteur de diffusion.

.  $M$  est donné, en fonction de la masse de l'atome  $m$ , de la constante de Planck  $h$ , de la constante de Boltzman  $k$ , de l'angle de diffraction  $\theta$ , de la longueur d'onde  $\lambda$ , de la température de Debye  $\theta$  et de la température  $T$ , par :

$$M = \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \frac{6h^2}{mke} \left[ \frac{1}{4} + \frac{T}{\theta} \phi\left(\frac{\theta}{T}\right) \right]$$

$D$ , le facteur de Debye-Waller, vaut :

$$D = \exp(-2M).$$

$D$  croît avec l'angle de diffraction, c'est-à-dire que les raies de diffraction aux grands angles sont les plus affectées.

L'examen quantitatif des intensités magnétiques des réflexions :

- 1 0 1
- 1 0 3 et 2 0 1
- 2 0 3 , 2 1 1 et 2 1  $\bar{1}$
- 3 0 3

permet de retenir la configuration décrite par Az (figure 10), et d'estimer le moment des ions  $\text{Fe}^{3+}$  à  $3.9 \mu_B$ , à  $22^\circ\text{C}$ .

Dans les calculs, le facteur de forme utilisé pour l'ion fer est celui de  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : (25)

Ba Co  $Fe_2O_3$  600

871  
113  
864

N°/o

$Fe_2O_3$

$Fe_2O_3$

O<sub>3</sub> Ba Ca

847

930

$5Fe_2O_3 \cdot 3CaO_3$   
 $\frac{10}{10417+6+9}$   
 $\frac{10}{417}$

877  
111  
824

$\frac{4}{14}$   $\frac{3}{7}$

$\frac{4}{14}$   $\frac{3}{4}$   $\frac{2}{3}$

$\frac{1}{3}$   $\frac{1}{433}$

Ba Ca  $Fe_2O_3$

$\frac{4}{14}$   $\frac{6}{14}$

$Fe_2O_3$   $FeO$   
 $\frac{4}{14}$   $\frac{6}{14}$   $\frac{1}{14}$

Impurete

$Fe_2O_3$

Pourquoi P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ou 500°C

$6Fe_2O_3 \cdot BaO$

Moment de

3,9 - 3,7

Le paramètre m<sup>2</sup>·h<sup>2</sup> / s<sup>2</sup> ou h<sup>2</sup> / s<sup>2</sup>

de

4 5 1/2

15.15.2.  
L'ensemble

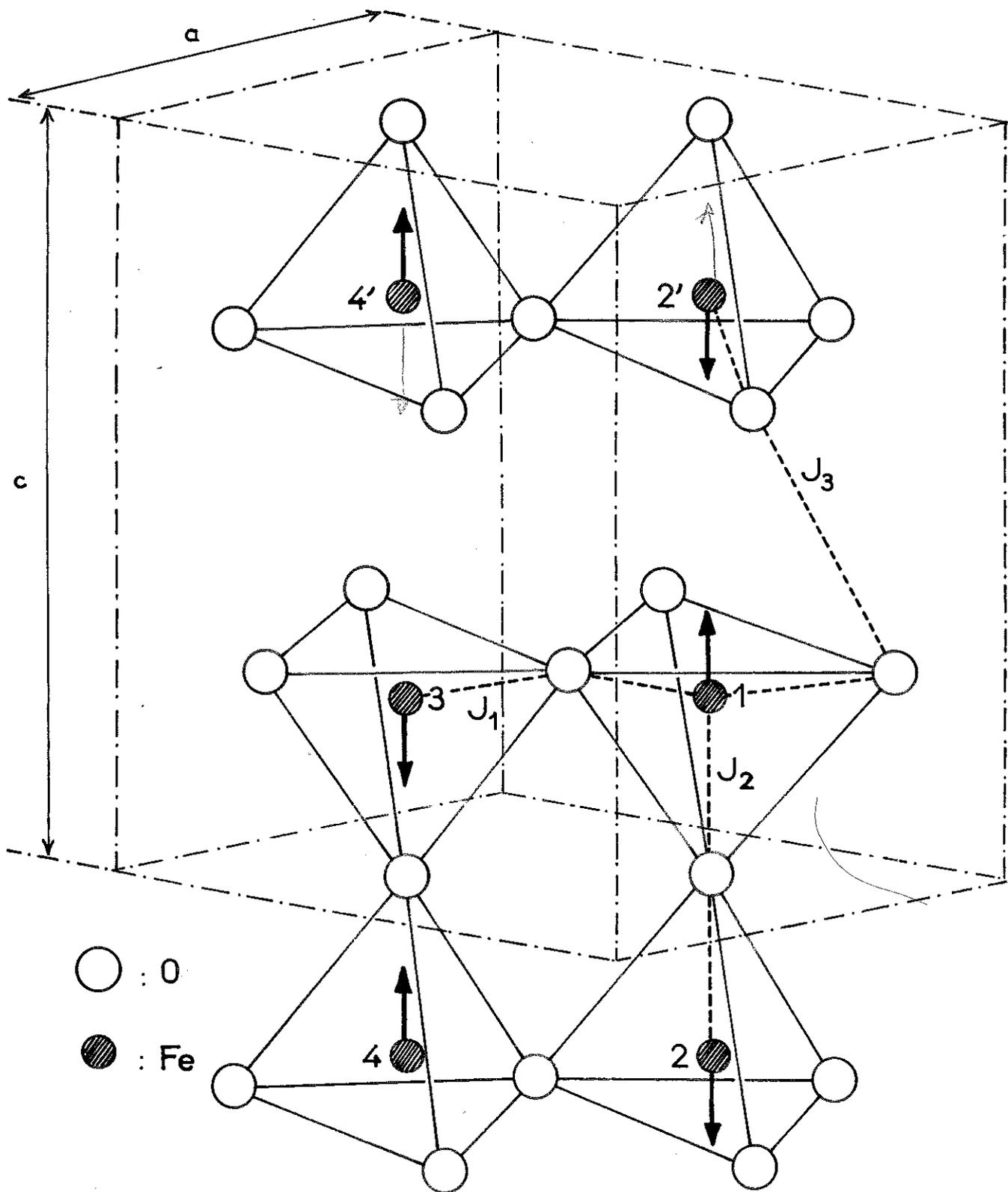


FIGURE 10 : structure magnétique I de  $\text{BaCaFe}_4\text{O}_8$ .

Le tableau 12 groupe les intensités observées et calculées pour toutes les réflexions magnétiques.

L'accord est satisfaisant, compte tenu des difficultés d'évaluation de la position du fond continu en plusieurs endroits du diagramme.

Le facteur de véracité

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}|}{\sum I_{\text{obs}}} \text{ est égal à } 6,2\%.$$

TABLEAU 12

Phase magnétique 1.

Intensités observées et calculées ( $\lambda = 1,156 \text{ \AA}$ )

h k l	$I_{\text{M. obs.}}$	$I_{\text{M. calc.}}$
1 0 1	7 0	7 2
1 0 2	-	1
1 0 3 - 2 0 1	4 9	5 6
2 0 2	-	1
1 0 4 - 2 1 0	-	0
2 0 3 - 2 1 1 - 2 1 $\bar{1}$	6 3	6 1
2 1 2 - 2 1 $\bar{2}$	-	1
3 0 1	-	0
[ 2 0 4 - 1 0 5 - 2 1 3	2 0	1 9
[ 2 1 $\bar{3}$ - 3 0 2		
3 0 3	6	0

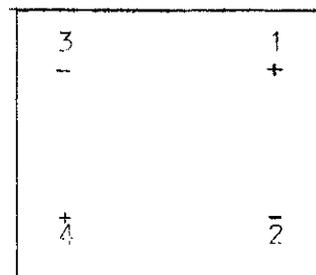
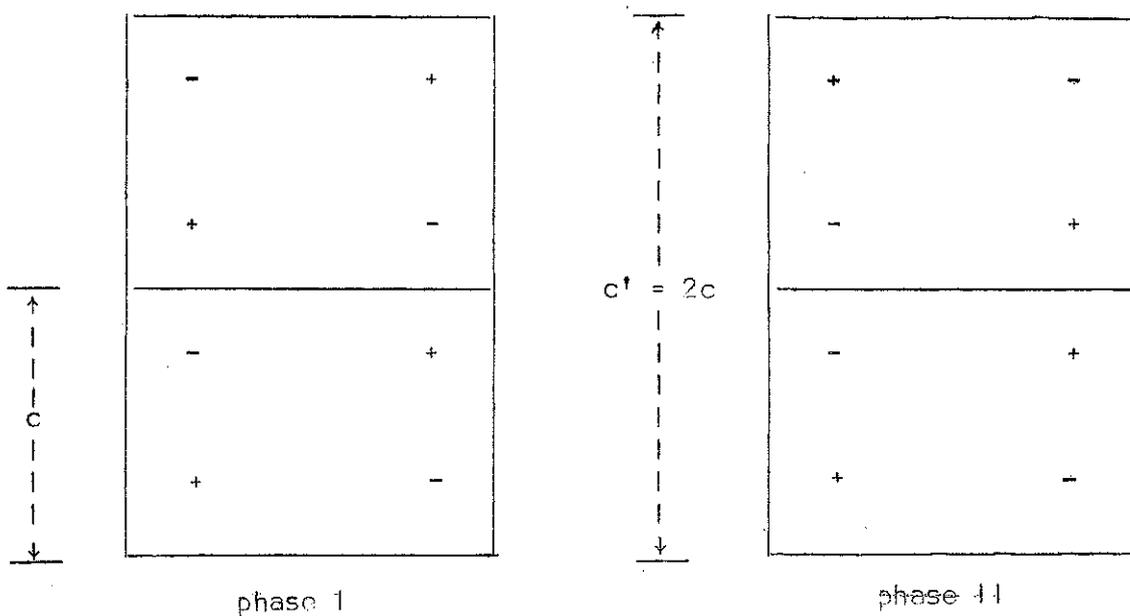
h - Phase magnétique II

La comparaison du diagramme effectué à 14°C (appelé ambiante II) et de celui obtenu à 506°C (figures 11 et 3) montre :

- que toutes les réflexions magnétiques trouvées à 22°C (ambiante I) subsistent, mais avec des intensités plus faibles.

- qu'une nouvelle série de raies magnétiques apparaît, leur indexation pouvant être réalisée dans une maille telle que  $c' = 2c = 15,406 \text{ \AA}$ .

Ces observations se justifient parfaitement dans l'hypothèse d'une coexistence de la phase magnétique I précédemment décrite et d'une seconde phase, où l'arrangement du type Az subsiste, mais en s'inversant pour chaque translation  $c$ , comme le montre le schéma ci-dessous :



bloc Az

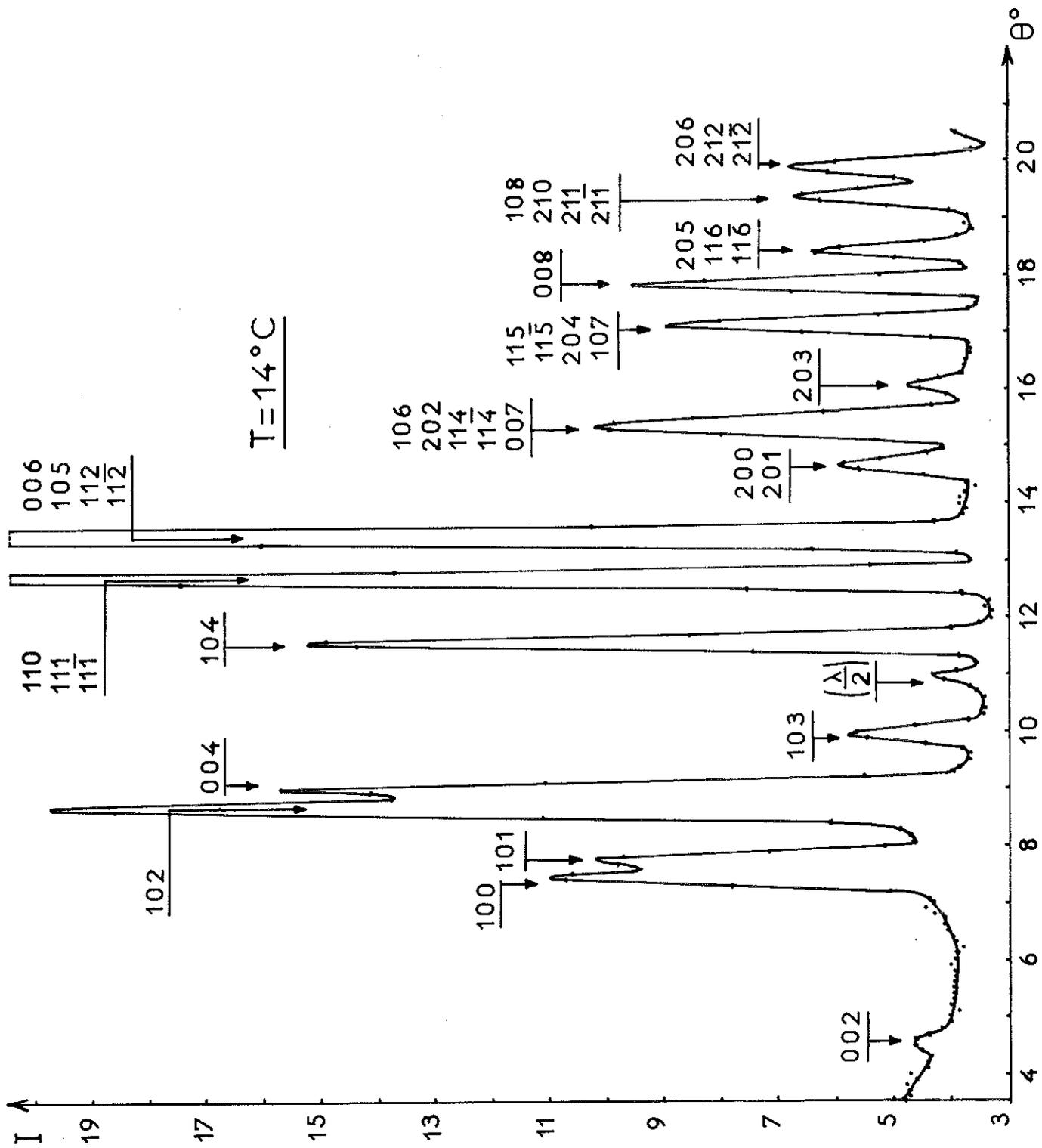


FIGURE 11 : diagramme II obtenu par diffraction neutronique à l'ambiante.

Les calculs indiquent la présence de 62% de phase magnétique I pour 38% de phase magnétique II, le moment attribué aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  étant voisin de  $3.66 \mu_B$  pour les deux phases (c'est-à-dire peu différent de la valeur  $3.9 \mu_B$  déterminée dans le cas de la phase I seule).

Le tableau 13 regroupe l'ensemble des intensités observées et calculées, entre lesquelles on note un bon accord.

Ces deux phases magnétiques, obtenues dans les mêmes conditions physiques, présentent des énergies voisines.

Des diagrammes de diffraction neutronique, réalisés à diverses températures, montrent que les deux phases peuvent coexister en proportions variables, la phase II étant prépondérante à  $77^\circ\text{K}$ .

Nos résultats sont à rapprocher de ceux de L.M. Corliss et al. <sup>(26)</sup> qui mettent en évidence un comportement magnétique semblable pour le composé  $\text{Ca Fe}_2 \text{O}_4$ .

TABLEAU 13

Diagramme obtenu à  $14^\circ\text{C}$  par diffraction neutronique  
Intensités observées et calculées.

h k l (maille a, a, 2c)	phase magnétique I		phase magnétique II	
	I <sub>obs</sub>	I <sub>calc.</sub>	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>
1 0 1			13	14
1 0 2	39	39		
1 0 3			8	10
2 0 1			8	7
1 0 6				
2 0 2 } 2 0 3	31	31		
			10	8

Remarque : les réflexions les mieux définies ont été seules prise en compte.

c) Interactions magnétiques

Pour l'examen des interactions magnétiques présentes dans les phases I et II, il est commode de dresser le tableau 14 qui rassemble les signes des échanges entre les atomes de fer proches voisins.

Les intégrales  $J_1$  et  $J_2$  sont relatives à un superéchange, l'angle Fe - O - Fe étant de  $115^\circ$  dans le cas de  $J_1$ , tandis qu'il est rigoureusement égal à  $180^\circ$  dans le cas de  $J_2$ .

L'intégrale  $J_3$  correspond à un supersuperéchange.

Remarquons que pour chacune des phases, la considération des trois intégrales  $J_1$ ,  $J_2$  et  $J_3$  suffit à assurer la propagation de la structure observée.

La symétrie du voisinage des cations est tétraédrique.

Tous les tétraèdres d'oxygène entourant un atome de fer ont la même orientation.

TABLEAU 14  
Proche voisinage de Fe ( $\frac{1}{3}$   $\frac{2}{3}$  z)

Positions	nombre	distance en Å	signe de l'échange		intégrale
			Phase I	Phase II	
$\left. \begin{array}{l} \frac{2}{3} \quad \frac{4}{3} \quad z \\ \frac{2}{3} \quad \frac{4}{3} \quad z \\ \frac{1}{3} \quad \frac{1}{3} \quad z \end{array} \right\}$	3	3 . 12	-	-	$J_1$
$\frac{1}{3} \quad \frac{2}{3} \quad \bar{z}$	1	3 . 68	-	-	$J_2$
$\frac{1}{3} \quad \frac{2}{3} \quad 1-z$	1	4 . 02	-	+	$J_3$

Le champ cristallin dédouble les niveaux 3d du cation en un triplet  $t_{2g}$  ou  $d_e$  et un doublet  $e_g$  ou  $d_x$ .

Les orbitales  $d_x$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) et de ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) sont orientées comme il est indiqué dans la figure 12.

Le niveau énergétique du doublet est inférieur à celui du triplet.

Dans  $Fe^{3+}$ , dont la configuration est  $e^2 t^3$ , les orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$  sont à moitié remplies.

L'estimation des différentes contributions à l'interaction d'échange étant un problème difficile (principalement à cause de l'ignorance des fonctions d'onde des électrons après transfert) nous ne considérerons que le mécanisme d'Anderson<sup>(27)</sup>, qui est ici prépondérant.

La configuration magnétique peut alors s'interpréter en considérant des liaisons Fe - O du type  $d - \sigma - p_z$ , fortement négatives, aussi bien pour l'échange relatif à  $J_1$  que pour celui correspondant à  $J_2$ .

Ce modèle propage la structure antiferromagnétique dans chaque couche double de tétraèdres (cf. chapitre I, paragraphe III).

L'arrangement magnétique entre deux couches successives dépend du signe de l'échange entre les atomes du type 1 - 2' (ou 3 - 4').

Il est négatif pour la phase I, et positif pour la phase II, ces deux phases pouvant être présentes simultanément.

Ceci implique une intensité extrêmement faible pour le supersuperéchange relatif à  $J_3$ .

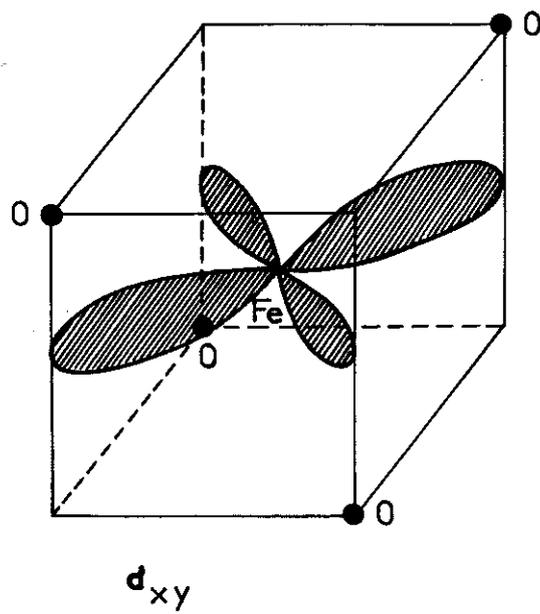
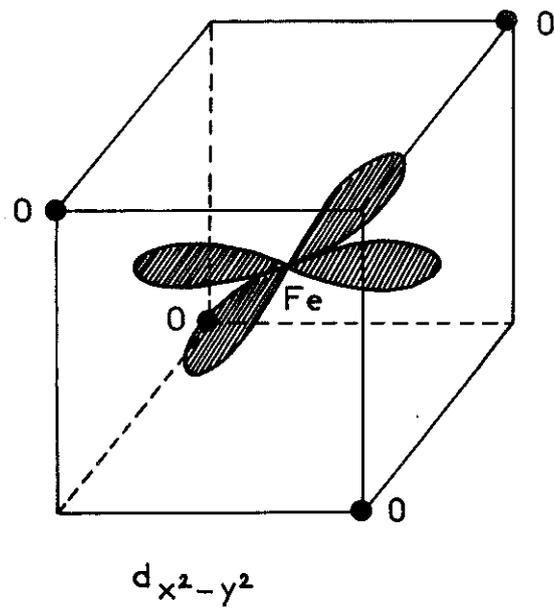


FIGURE 12 : les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$   
dans un entourage tétraédrique.

## RESUME ET CONCLUSION

Dans le cadre d'une étude des ferrites mixtes alcalino-terreux, nous avons mis au point les méthodes de préparation de  $\text{Ba Ca Fe}_4 \text{O}_8$  et  $\text{Ba Sr Fe}_4 \text{O}_8$ .

Les techniques de diffraction des neutrons et des rayons X, associées à la spectrométrie Mössbauer, nous ont permis d'étudier les propriétés structurales et magnétiques du composé  $\text{Ba Ca Fe}_4 \text{O}_8$ .

Les résultats obtenus au cours de cette étude sont résumés ci-dessous :

La détermination complète de la structure cristalline entièrement nouvelle de  $\text{Ba Ca Fe}_4 \text{O}_8$  a pu être faite, uniquement à l'aide de diagrammes de poudre obtenus par diffraction des rayons X et des neutrons.

$\text{Ba Ca Fe}_4 \text{O}_8$  cristallise dans le groupe d'espace trigonal  $\bar{P}31m$ , avec les paramètres de maille :

$$\begin{aligned} a &= 5,407 \pm 0,001 \text{ \AA} \\ c &= 7,703 \pm 0,003 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Chaque ion de fer trivalent est situé dans un tétraèdre d'ions oxygènes.

Ces tétraèdres s'enchaînent en formant des couches doubles, parallèles et indépendantes, perpendiculaires à la direction de l'axe Oz.

Les ions  $Ba^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  ont un voisinage octaédrique d'oxygènes.

$Ba Sr Fe_4 O_8$  est isomorphe du ferrite mixte de Ba et de Ca, avec les paramètres de maille suivants :

$$\left[ \begin{array}{l} a = 5,450 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ c = 8,101 \pm 0,003 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

La phase cristalline étudiée pour ce dernier composé n'avait pas encore été signalée.

Le spectre à six raies obtenu à 22°C révèle que  $Ba Ca Fe_4 O_8$  est magnétiquement ordonné à l'ambiante.

Le champ interne, voisin de 470 koe, confirme l'environnement tétraédrique des ions  $Fe^{3+}$ .

Les difficultés d'interprétation des mesures magnétostatiques ne nous ont pas permis de connaître la température d'ordre du composé.

La diffraction neutronique, dans la zone thermique où  $Ba Ca Fe_4 O_8$  est magnétiquement ordonné, permet de mettre en évidence une structure antiferromagnétique selon Oz, où l'échange relatif aux liaisons Fe - O - Fe est négatif.

Deux phases coexistent, la première associée à une maille égale à la maille chimique, la seconde associée à une maille doublée selon c.

Les moments magnétiques correspondants valent respectivement  $3.9 \mu_B$  et  $3.7 \mu_B$ .

Nous avons constaté une variation thermique des pourcentages des phases I et II, la seconde semblant prépondérante à basse température.

Une étude future de  $\text{Ba Ca Fe}_4 \text{O}_8$  par diffraction neutronique en fonction de la température peut nous permettre de chiffrer l'évolution, en proportions, de ces deux phases magnétiques.

Nous pensons également ~~également~~ suivre cette évolution par spectrométrie Mössbauer, et, de plus, préciser la température de Néel du composé.

Ce travail n'est qu'une infime partie du projet d'étude du système  $\text{A}_x \text{B}_{2-x} \text{Fe}_4 \text{O}_8$  où A et B représentent Ba, Ca ou Sr (avec  $B \neq A$ ), et où  $x$  varie de 0 à 2.

## Références

- (1) A. Durif, F. Ferrat, E.F. Bertaut, non publié, (1957).
- (2) Ch. Okasaki, S. Mori et H. Mitsuda, communication privée ; Crystal Structure and Its Higher Order Structure Of Barium Monoferrite  $BaFe_2O_4$ .
- (3) Sixth International Union Congress and Symposia (International Union of Crystallography) , Rome 9-18 Sept. 1963 , Abstracts of the communications, p. A24 (1963).
- (4) Ch. Okasaki, S. Mori et K. Kanamaru, J. Phys. Soc. Japan, 16, 119 (1961).
- (5) Ch. Do Dinh, E.F. Bertaut et J. Chappert, Journal de Physique, 30, 566 (1969)
- (6) E.F. Bertaut, Congrès sur la Physique de l'Etat Solide et ses Applications à l'Electronique et aux Télécommunications, Bruxelles, Juin (1958).
- (7) E.F. Bertaut, P. Blum et G. Magnano, C.R. Acad. Sci. Paris, 241, 757 (1955).
- (8) E.F. Bertaut, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 79, 392 (1956)
- (9) P.M. Hill, H.S. Peiser et J.R. Rait, Acta Cryst. 9, 981 (1956)
- (10) B.F. Decker et J.S. Kasper, Acta Cryst. 10, 332 (1957).
- (11) E.F. Bertaut, J. Chappert, A. Apostolov, V. Semenov, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 89, 206 (1966).
- (12) F. Kanamaru et R. Kiriyaama, J. Chem. Soc. Japan, 85, 453 (1964)
- (13) D. Herrmann et M. Pacmann, Mat. Res. Bull. 6, 725 - 736 (1971).
- (14) S. Wallmark et A. Westgren, Ark. Kemi. Mineral. Geol. Sverige 12 B, 1 - 4 (1937).
- (15) Ch. Do Dinh et E.F. Bertaut, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 88, 413-416 (1965).
- (16) A. Deschamps et E.F. Bertaut, C. R. Acad. Sci. Paris, 244, 3069 (1957).
- (17) S. Meriani et G. Slocari, Acta Cryst. B 26, 1184 (1970).
- (18) J.J. Van Loef, Physics, 32, 2102 (1966).

- (19) E.F. Bertaut, Treatise of Magnetism, Vol. III, Ed. Rado and Suhl, Academic Press, 149 (1963).
- (20) E.F. Bertaut, Acta. Cryst., 24, 217 (1968).
- (21) K. Olbrychskij, Phys. Stat. Sol., 3, 1868 (1963).
- (22) V. Heine, Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press (1960).
- (23) M. Tinckham, Group Theory in Quantum Mechanics, Mc. Graw.(1964).
- (24) P. Wolfers, programmes Algol I N M, A M S (non publiés).
- (25) R.N. Brockhouse, L.M. Corliss, J.M. Hastings, Phys. Rev, 98, 1721 (1955).
- (26) L.M. Corliss, J.M. Hastings, W. Kunnmann, Phys. Rev., 160, 408 (1967).
- (27) P. W. Anderson, Phys. Rev., 79, 350, (1950).

Dernière page d'une thèse

---

VU

Grenoble, le

le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université

Scientifique et Médicale