

TO 143  
1990/100

1990-10  
(043) N

**UNIVERSITE JOSEPH FOURIER  
GRENOBLE-I**

**THESE**

présentée par

**Jean-Luc MATTEI**

**pour obtenir le titre de DOCTEUR**

(Spécialité : Physique des Matériaux)

(arrêté ministériel du 5 juillet 1984)

---

**PROPRIETES MAGNETIQUES DE LA PYRRHOTITE  
MONOCLINIQUE  
APPLICATION A LA GEOPHYSIQUE**

---

Soutenue le 8 juin 1990 devant la Commission d'Examen :

|           |                 |           |
|-----------|-----------------|-----------|
| Monsieur  | J.-L. PORTESEIL | Président |
| Madame    | M.-J. BESNUS    |           |
| Messieurs | M.J. DEKKERS    |           |
|           | G. FILLION      |           |
|           | M. LE FLOCH     |           |
|           | P. ROCHETTE     |           |
|           | B. SICHLER      |           |
|           | F. VARRET       |           |



Ce travail a été effectué au laboratoire Louis Néel du CNRS de Grenoble, et dans le Département de Géophysique de DERO/GM de l'IFREMER, centre de Brest.

La collaboration entre ces deux laboratoires était une condition nécessaire à la réalisation de ce travail. Je tiens donc à remercier Messieurs F. AVEDIK et G. PAUTOT, ainsi que Messieurs M. CYROT et R. LEMAIRE, qui se sont succédés aux directions de DERO/GM et du Laboratoire L. Néel, et grâce à qui le bon déroulement de cette thèse a été garanti.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur J.L. PORTESEIL, Professeur à l'Université J. Fourier de Grenoble, d'accepter de présider ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame M.J. BESNUS, Directeur de Recherches à l'Institut de Physique Chimie des Matériaux de Strasbourg, et à Monsieur F. VARRET, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris-VI), qui ont bien voulu être rapporteurs de cette thèse.

J'exprime également ma reconnaissance à Monsieur F. VARRET pour les discussions fructueuses que nous avons eues

Gérard FILLION, Chargé de Recherches au laboratoire Louis Néel, et Pierre ROCHETTE, Chargé de Recherches à l'Institut de Recherches Interdisciplinaires de Géologie et de Mécanique, ont conjointement encadré cette thèse. Leur enthousiasme communicatif et leur disponibilité ont grandement facilité sa réalisation.

La perspicacité de G. FILLION et l'ouverture d'esprit de P. ROCHETTE ont enrichi mes connaissances au delà de ce que laissent apparaître ces pages.

Bertrand SICHLER, Chercheur à l'IFREMER, m'a accueilli à DERO/GM. Je le remercie très chaleureusement d'avoir toujours soutenu avec bienveillance mon travail au Département, et de l'avoir dirigé avec sa sagacité coutumière.

Marcel LE FLOCH, Maître de Conférence à l'Université de Bretagne Occidentale, a témoigné un grand intérêt pour ce travail. Je lui suis très reconnaissant d'avoir accepté de faire partie du Jury.

Une importante partie de ce travail a été faite en collaboration avec M.J. DEKKERS de l'Université d'UTRECHT, actuellement en stage post-doctoral à l'IRIGM. Je le remercie de ses heureuses suggestions, ainsi que pour m'avoir permis de travailler sur ses échantillons pendant deux ans.

Colette MAUREL, du Centre de Recherches sur la Synthèse et Chimie des Minéraux d'Orléans, a dirigé la préparation des poudres synthétiques. Je tiens à la remercier particulièrement pour la gentillesse de son accueil.

Les mesures de diffraction neutronique ont été effectuées à l'Institut Laue Langevin. Je remercie J.L. SOUBEYROUX pour son assistance indispensable.

Les ajustements des spectres ont été réalisés au laboratoire de cristallographie du C.N.R.S. de Grenoble, grâce au programme original conçu par Pierre WOLFERS, à qui j'exprime également toute ma gratitude pour sa participation active aux expériences.

Claudine JEANDEY et Jean-Louis ODDOU, du Département de Recherche Fondamentale du Centre d'Etude Nucléaire de Grenoble, ont effectué les enregistrements et les ajustements des spectres de spectroscopie Mössbauer. Qu'ils sachent que je leur suis extrêmement reconnaissant de l'intérêt qu'ils ont manifesté durant dix mois à l'égard de cette étude, ainsi que pour les nombreuses discussions que nous avons eues.

Monsieur M.BARIAND, Conservateur de la Collection de Minéralogie de l'Université de Paris-VI, nous a obligeamment confié quelques monocristaux de pyrrhotite du Mexique.

Je tiens encore à citer Monsieur MOLINS, de l'Ecole d'Electrochimie de l'INPG, T. FOURNIER, du laboratoire de cristallographie du CNRS, et M. BHON, de DERO/GM, pour avoir fait l'examen par microscopie électronique de mes échantillons. J'ai pu en faire, grâce à Y. FOUQUET (DERO/GM), la caractérisation optique et par diffraction X.

Je remercie tous les I.T.A. du laboratoire Louis Néel, et en particulier M. MAEDER pour ses nombreuses compétences et A. BARLET pour son assistance efficace lors des mesures d'aimantation.

Enfin, je remercie pour leur soutien l'ensemble des thésards de DERO/GM.

Je n'oublie pas les personnes que je n'ai pas citées qui ont contribué, à un moment ou à un autre, à ce travail.

## PLAN DE THESE

\*-\*-\*-\*-\*

REMERCIEMENTS 1

AVANT-PROPOS 13

INTRODUCTION 16

Références 19

## PREMIERE PARTIE : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET DISCUSSION

-----

1. La structure NiAs 22

2. Diagramme de phase 24

2.1 : Avertissement 24

2.2 : Description 24

2.3 : Discussion 29

3. Structures cristallines de la pyrrhotite  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  31

3.1 : Structure cristalline de la pyrrhotite  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  monoclinique  
( $2\sqrt{3}a.2a.4c$ ) 31

3.2 : Structure cristalline de la pyrrhotite  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  hexagonale  
( $2a.2a.3c$ ) 35

3.3 : Aspects de la transition  $\lambda$  37

4. Comportement thermomagnétique de quelques phases; distinctions  
entre elles 39

5. Travaux de Graham 44

5.1 : Le système Fe-S-O 44

5.2 : Comportement avec la température de  $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$  45

6. Propriétés magnétiques de  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  47

|                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.1 : Structure ferrimagnétique                                                                                          | 48 |
| 6.2 : Ionicité et configuration électronique de $\text{Fe}^{2+}$                                                         | 48 |
| 6.3 : Spectroscopie Mossbauer et variation d'aimantation avec la pression                                                | 49 |
| 6.4 : Interaction de superéchange                                                                                        | 51 |
| 6.5 : Bandes d'énergie de $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , transition semiconducteur/métal                                    | 53 |
| 7. <u>Défauts cristallins</u>                                                                                            | 54 |
| 8. <u>Anisotropie magnétocristalline de <math>\text{Fe}_7\text{S}_8</math> et de <math>\text{Fe}_7\text{Se}_8</math></u> | 54 |
| 9. <u>Conclusion</u>                                                                                                     | 58 |
| Références bibliographiques                                                                                              | 59 |

## **DEUXIEME PARTIE : ETUDE MAGNETIQUE DE POUDRES ----- NATURELLES ET SYNTHETIQUES**

|                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. <u>Présentation des échantillons, première approche de la transition à <math>T=33\text{K}</math></u>                | 62 |
| 1.1 : Description des échantillons                                                                                     | 62 |
| 1.1.1 : Pyrrhotites naturelles                                                                                         | 62 |
| 1.1.2 : Pyrrhotites synthétiques                                                                                       | 63 |
| 1.2 : Méthodes et techniques d'étude, réversibilité de l'aimantation rémanente isotherme au cours d'un cycle thermique | 67 |
| 1.2.1 : Echantillons naturels                                                                                          | 67 |
| 1.2.2 : Echantillons synthétiques                                                                                      | 67 |
| 1.2.3 : Désaimantation par champ alternatif ( $T=300\text{K}$ )                                                        | 74 |
| 2. <u>Evolution thermique des courbes d'aimantation</u>                                                                | 77 |
| 2.1 : Techniques expérimentales                                                                                        | 77 |
| 2.2 : Présentation des résultats et discussion des valeurs trouvées à $300\text{K}$                                    | 79 |
| 2.2.1 : Observations de Halgedahl et Fuller                                                                            | 79 |

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.2.2 : Discussion sur les valeurs de $m_{sat}$ , $m_{rs}$ , $X_f$<br>à $T=300K$          | 86 |
| 2.2.2 a/ Remarques générales                                                              | 86 |
| 2.2.2 b/ Cas particulier des plus petites fractions<br>granulométriques                   | 88 |
| 2.2.2 c/ Résultats donnés par les échantillons<br>synthétiques                            | 89 |
| 2.2.3 : Cœrcitivité                                                                       | 89 |
| 2.2.4 : Valeur du rapport $m_{rs}/m_{sat}$ à $T=300K$                                     | 90 |
| 2.2.5 : Mise en évidence de la transition à $T_{tr} \sim 31K$<br>sur les échantillons TTE | 92 |
| 2.2.5 a/ Variations thermiques<br>de $m_{sat}$ , $m_{rs}$ , $H_c$ , $H_{cr}$              | 92 |
| 2.2.5 b/ Evolution avec la température<br>de $m_{rs}/m_{sat}$                             | 93 |
| <u>3. Conclusion</u>                                                                      | 95 |
| Références bibliographiques                                                               | 96 |
| Annexes                                                                                   | 97 |

### **TROISIEME PARTIE : ETUDE MAGNETIQUE D'UN MONOCRISTAL NATUREL**

|                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <u>1. Variations thermiques de <math>M_a(H)</math> et de <math>M_c(H)</math></u>                                     | 112 |
| 1.1 : Présentation de deux méthodes d'exploitation des résultats                                                     |     |
| 1.1.1 : Modèle phénoménologique d'anisotropie magnéto-<br>cristalline                                                | 115 |
| 1.1.2 : Modèle d'anisotropie proposé par Adachi                                                                      | 116 |
| 1.2 : Résultats obtenus grâce au modèle d'Adachi                                                                     | 121 |
| <u>2. : Discussion sur <math>M_{rs}(T)</math>, <math>M_{sat}(T)</math>, <math>H_c(T)</math>, <math>x_f(T)</math></u> | 128 |
| 2.1 : Mesures réalisées selon $a_0$                                                                                  | 128 |
| 2.2 : Mesures réalisées selon $c$                                                                                    | 133 |

|                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| 2.3 : Raccord avec les paramètres trouvés sur les poudres | 137 |
|-----------------------------------------------------------|-----|

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 3. : <u>Conclusion</u> | 137 |
|------------------------|-----|

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| Références bibliographiques | 139 |
|-----------------------------|-----|

## **QUATRIEME PARTIE : DIFFRACTION NEUTRONIQUE SUR POUDRES**

-----

|                                                                             |  |
|-----------------------------------------------------------------------------|--|
| 1. : <u>Rappels des principes de la diffraction neutronique sur poudres</u> |  |
|-----------------------------------------------------------------------------|--|

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 2. <u>Dispositif expérimental</u> | 145 |
|-----------------------------------|-----|

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 3. <u>Bibliographie</u> | 146 |
|-------------------------|-----|

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 4. <u>Présentation des résultats</u> | 146 |
|--------------------------------------|-----|

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 4.1 Diagrammes obtenus | 147 |
|------------------------|-----|

|                                        |     |
|----------------------------------------|-----|
| 4.2 Evolution thermique des diagrammes | 149 |
|----------------------------------------|-----|

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 4.3 Interprétation des résultats | 154 |
|----------------------------------|-----|

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| 5. <u>Discussion et conclusion</u> | 155 |
|------------------------------------|-----|

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| Références bibliographiques | 160 |
|-----------------------------|-----|

## **CINQUIEME PARTIE : SPECTROSCOPIE MOSSBAUER**

-----

|                                                     |     |
|-----------------------------------------------------|-----|
| 1. <u>Rappel des principes de l'effet Mossbauer</u> | 162 |
|-----------------------------------------------------|-----|

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 1.1 : Généralités | 162 |
|-------------------|-----|

|                                                          |     |
|----------------------------------------------------------|-----|
| 1.2 : Interactions du noyau sonde avec son environnement | 166 |
|----------------------------------------------------------|-----|

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 1.2.1 : Le déplacement isomérique DI | 166 |
|--------------------------------------|-----|

|                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1.2.2 : L'interaction quadrupolaire électrique                                                                | 167 |
| 1.2.3 : Les interactions magnétiques Zeeman                                                                   | 168 |
| <u>2. Conditions expérimentales</u>                                                                           | 167 |
| <u>3. Présentation de quelques résultats antérieurs</u>                                                       | 170 |
| <u>4. Résultats expérimentaux</u>                                                                             | 171 |
| 4.1 : Présentation des spectres                                                                               | 172 |
| 4.1.1 : Variations des déplacements isomériques                                                               | 172 |
| 4.1.2 : Variations des champs hyperfins                                                                       | 177 |
| 4.1.3 : Variations des populations                                                                            | 178 |
| 4.1.4 : Variations des séparations quadrupolaires                                                             | 179 |
| 4.1.5 : Présence d'un cinquième site                                                                          | 179 |
| <u>5. Discussion sur l'origine du 5° site</u>                                                                 | 180 |
| 5.1 : Cas de l'échantillon synthétique                                                                        | 180 |
| 5.2 : Cas de l'échantillon naturel                                                                            | 181 |
| 5.2.1 : Présence de $\text{Fe}_3\text{O}_4$                                                                   | 181 |
| 5.2.2 : Evolution thermique du cinquième site ( $T < 77\text{K}$ )                                            | 182 |
| <u>6. Discussion sur les variations des paramètres et leur discontinuité à <math>T \sim 36\text{K}</math></u> | 184 |
| <u>7. Conclusion</u>                                                                                          | 185 |
| Références bibliographiques                                                                                   | 187 |

## **SIXIEME PARTIE: ETUDES COMPLEMENTAIRES**

-----

|                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <u>1. Introduction</u>                                                                                     | 190 |
| <u>2. Effets d'un traitement thermique</u>                                                                 | 191 |
| <u>3. Etude à basse température d'un échantillon naturel de <math>\text{Fe}_9\text{S}_{10}</math> (4c)</u> | 200 |

|                                                            |     |
|------------------------------------------------------------|-----|
| <u>4. Approche de l'anomalie à <math>T \sim 70K</math></u> | 203 |
| 4.1 Résultats concernant l'anomalie à 70K                  | 203 |
| 4.2 Discussion                                             | 205 |
| <u>5. Mesures de couples</u>                               | 207 |
| 5.1 Introduction                                           | 207 |
| 5.2 Présentation et interprétation des résultats           | 209 |
| 5.2.1 Principe de traitement des résultats                 | 209 |
| 5.2.2 Interprétation                                       | 212 |
| Références bibliographiques                                | 213 |
| <b>CONCLUSIONS</b>                                         | 215 |

## TABLE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

- Figure I.1 : Empilement hexagonal compact formant la maille NiAs
- Figure I.2: Diagramme de phase du système Fe-S. d'après Kissin et Scott [6]
- Figure I.3: Rapports, dans le plan perpendiculaire à [001], de la maille primitive avec différentes surstructures
- Figure I.4: Représentation schématique des surstructures de quelques compositions rationnelles
- Figure I.5: Maille monoclinique de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$
- Figure I.6: Structure cristallographique de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (3c)
- Figure I. 7: Variation d'aimantation de  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  avec la température, dans un champ de 10 kOe, présentant la transition  $\lambda$  ( $T \sim 450\text{K}$ ).
- Figure I.8: Représentation de mailles possibles pour  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  (4c) ferrimagnétique
- Figure I.9: Courbe thermomagnétique d'un échantillon naturel à pyrrhotite, et estimation des abondances relatives des phases monoclinique (4c) et hexagonale (5c)
- Figure I.10: Comportement de l'aimantation rémanente à saturation de poudres de granulométries différentes d'un échantillon naturel
- Figure I. 11: Courbes thermomagnétiques d'une pyrrhotite hexagonale.
- Figure I. 12: Diagrammes de bandes d'énergie pour  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$
- Tableau II.1: Caractéristiques des échantillons naturels (d'après Dekkers [1]).
- Figure II.1: Courbe thermomagnétique de l'échantillon synthétique OR1.
- Figure II.2: ARISTA (normalisée à sa valeur à 300K) des échantillons naturels TTE  $< 5\mu$  et TTE 250-150 $\mu$ , et de l'échantillon synthétique OR1-A ( $\Phi < 20\mu$ ).
- Figure II.3: Définition de h, c et  $T_{\max}$  ; le rapport h/c décrit le taux de réversibilité de l'ARISTA après un cycle en basse température.
- Tableau II.2: Paramètres caractéristiques des variations de l'ARISTA et de sa réversibilité autour de 31K.
- Figure II.4: Réversibilité de la transition à basse température pour les échantillons naturels TTE.  
Les résultats obtenus pour les EOR sont similaires.
- Figure II.5: Définition de grandeurs déduites d'un cycle d'hystérésis et de la désaimantation par champ alternatif
- Figure II.6: Variation d'aimantation à champ constant d'échantillons naturels et synthétique.

Figure II.7: Variations caractéristiques de  $m_{rs}(T)/m_{sat}(T)$  et de  $H_c(T)$ .

(a) Comportement de TTE 40-30 $\mu$ , typique de celui de toutes les fractions constituées de grains multidomaines.

(b) Cas particulier de TTE < 5 $\mu$ :

(c) Echantillon synthétique, grains orientés aléatoirement, et de diamètre inférieur à 20 $\mu$ .

(d) Echantillon synthétique, grains avec l'axe c perpendiculaire à la direction de mesure ( $\Phi \leq 20\mu$ )

Tableau II.3:  $m_{sat}(T)$

Tableau II.4:  $m_{rs}(T)$

Tableau II.7:  $m_{rs}(T)/m_{sat}(T)$

Tableau II.5:  $H_c(T)$

Tableau II.6:  $H_{cr}(T)$

Figure II.8: Définitions de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\Theta$ ,  $\Phi$

Figure II.9:  $M_{rs}/M_{sat}$  ( $T=0K$ ) calculé pour des grains orientés aléatoirement (a/ et b/) et à orientation partielle (c/ et d/).

Figure III.1: Variations d'aimantation à température constante, mesurées dans les directions  $a_0$  et c, avant figure III.1a) et après (figure III.1b) le passage à haute température.

Figure III.2: Susceptibilité du monocristal laissé "libre" de s'orienter dans un champ de 5T.

Figure III.3: Variation thermique des constantes d'anisotropie  $K_3$  et  $K_4$  déterminée par Bin et Pauthenet [1]

Tableau III.1: Constantes d'anisotropie et direction de l'aimantation spontanée déterminées par les ajustements des variations de  $H_0(M_c)$

Figure III.4: Ajustement de  $J_c(H)$  à  $T=1.5K$ ,

Figure III.5: Variations de l'angle polaire  $\theta$

Figure III.6: Variations de  $M_c(T)$  calculées et expérimentales.

Tableau III. 2 : Paramètres tirés des variations thermiques de  $M(H)$  enregistrées selon l'axe  $a_0$

Figures III.7a et III.7b: Variations à champ constant des moments mesurés selon les directions  $a_0$  et c, avant (a) et après (b) le passage à haute température.

Figure III.8: Champ coercitif et rapport de l'aimantation rémanente par l'aimantation à saturation, mesurés selon la direction  $a_0$  : champ coercitif mesuré selon l'axe c.

Tableau III.3: Paramètres tirés des variations thermiques de  $M(H)$  enregistrées selon l'axe c.

Figure III.9: Effet du traitement thermique observé selon la direction  $a_0$

Figure IV.1 : Définition des vecteurs  $u_0$ ,  $u$ ,  $K$ , et  $M^+$

Figure IV.2: Spectres de diffraction neutronique des échantillons OR2 (T=150 K) et EOR250 (T=2K)

Figure IV.3 : Variations thermiques des intensités intégrées de quelques pics de réflexion de EOR250 et de OR2.

Figure IV.4: Variations thermiques des caractéristiques de la réflexion (101), observées sur EOR250.

Figure IV.5: Variations thermiques des caractéristiques des réflexions P1 et P2 observées sur OR2.

Figure IV.6: Variations thermiques des paramètres de la maille hexagonale déterminées d'après les spectres obtenus

Tableau IV.1: Intensités observées et calculées des raies obtenues sur EOR250

Tableau IV.2: Résultats obtenus par diffraction neutronique sur des poudres naturelle (EOR250) et synthétique (OR2)

Figure IV.7: Mailles magnétiques à sous-réseaux colinéaires et non colinéaires

Figure V.1 : Absorption résonante nucléaire du rayonnement  $\gamma$  (schématisique).

Figure V.2: Transition nucléaire  $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$  et interactions hyperfines pour le  $^{57}\text{Fe}$  :

Figure V.3: Contributions au spectre Mossbauer

Figure V.4 : Spectres Mossbauer de l'échantillon naturel EOR250, enregistrés à 300K, 77K, 4,2K

Figure V.5: Spectres Mossbauer de l'échantillon synthétique OR2, enregistrés à 300K, 77K, 4,2K

Tableau V.1: Echantillon  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  naturel (EOR250)

Tableau V.2:  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  synthétique (OR2): paramètres hyperfins décrivant les cinq sites observés sur OR2

Figure VI.1: Variations isochamp mesurées selon la direction  $a_0$  du monocristal M, avant traitement thermique.

Figure VI.2: Variations de  $M_{rs}(T)/M_{sat}(T)$  et de  $H_c(T)$  (traits pleins) enregistrées avant traitement thermique (monocristal M)

Figure VI.3: Effet d'un traitement thermique sur le monocristal M

Figure VI.4: Variations thermiques du moment porté par le monocristal M, entre 750K et 350K.

Figure VI.5: Variations de  $M_{rs}(T)/M_{sat}(T)$  et de  $H_c(T)$  (traits pleins) enregistrées après traitement thermique (monocristal M)

Figure VI.6: Variations isochamp mesurées selon la direction  $a_0$  du monocristal M, après traitement thermique.

Figure VI.7: ARISTA mesurée sur le monocristal M, selon la direction  $a_0$ , après traitement thermique.

Figure VI.8: ARISTA de l'échantillon naturel D, avant et après traitement thermique.

Figure VI.9: Courbe thermomagnétique de l'échantillon naturel D, enregistrée à la balance de Curie.

Figure VI.10: ARISTA mesurée sur le monocristal E, selon l'axe c

Figure VI.11: Variations d'aimantation, selon l'axe c, à champ constant, (+4kOe et -4kOe) d'un monocristal naturel.

Figure VI.12: Courbes de couples enregistrés dans un champ de 4T, dans le plan (001) d'un monocristal naturel.

Figure VI.13: Termes d'ordre 2 et d'ordre 4 de la décomposition en série de Fourier du couple s'exerçant dans le plan (001), et déphasage  $\varphi_4 - \varphi_2$  entre ces termes.

## AVANT-PROPOS

Le sujet de ce travail, sous sa forme initiale, m'a été proposé au laboratoire de Paléomagnétisme de l'IFREMER (Centre de Brest) par Bertrand Sichler.

Le problème qui se posait alors touchait aux amas sulfurés riches en pyrrhotite, et en particulier au gisement de Rouez. On a en effet constaté que ces amas possèdent une aimantation rémanente naturelle généralement orientée dans la direction du champ magnétique terrestre actuel, ce qui indique qu'une grande partie de leur aimantation est instable.

La forte anisotropie de la pyrrhotite, qui en fait théoriquement un candidat paléomagnétiquement très stable, semble s'opposer à ce résultat. Il semble que la réponse à cette apparente contradiction réside dans la taille des grains, mais aucune étude n'était alors entreprise dans ce sens.

L'exploitation d'un phénomène à 31K (observé par P. Rochette sur des roches à pyrrhotite) se présentant comme une voie à la fois possible et attrayante vers l'étude de ce problème, les intérêts en paléomagnétisme de B. Sichler et de P. Rochette se recoupaient donc, et j'ai naturellement été amené à participer à une collaboration IFREMER/IRIGM.

La sensibilité à la taille des grains des valeurs des différentes grandeurs telles que champ coercitif, aimantation rémanente, que M.J. Dekkers venait d'étudier à température ambiante [1], demandait une étude systématique de la discontinuité à  $T=31K$ . Ce travail s'est effectué en partie avec l'aide de M.J. Dekkers qui, après l'obtention de son PhD, est venu travailler à l'IRIGM en collaboration avec P. Rochette. Ceci constitue la première partie de cette thèse.

Toutefois, les difficultés rencontrées lors des tentatives d'interprétation de ces résultats nous ont conduit à nous détourner de cet aspect "acquisition des données", au profit d'une étude plus approfondie des propriétés magnétiques de la pyrrhotite elle-même.

Gérard Fillion, qui était sensibilisé aux nombreuses questions qui se posaient et engagé dans une étude plus fondamentale de la discontinuité, a accepté de diriger cette thèse.

Celle-ci s'est déroulée dans le cadre du Laboratoire Louis Néel de Grenoble, ainsi qu'au Centre de Brest de l'IFREMER.

En tant que minéral naturel aux propriétés ferrimagnétiques, la pyrrhotite s'est présentée comme un objet d'étude facilement accessible, donc privilégié, dès les premières interprétations du magnétisme faisant appel à la notion de champ moléculaire.

C'est en effet l'étude magnétique de la pyrrhotite qui a conduit P. Weiss à énoncer l'hypothèse du champ moléculaire (1907).

Par la suite, L. Néel et R. Pauthenet, à l'occasion de leur travaux portant sur l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme, se sont également tournés vers la pyrrhotite, mettant en évidence la complexité de son comportement. De nombreuses études se heurteront à ce caractère hermétique.

Faisant ainsi obstacle à la plupart des investigations, et étant donné son modeste aspect économique, la pyrrhotite n'occasionne que sporadiquement des études.

L'intérêt renouvelé que lui portent les géophysiciens pourrait être l'occasion de faire réapparaître la richesse d'un travail soutenu dans ce domaine.

Dans ce contexte, il est intéressant de caractériser la transition à  $T \sim 31\text{K}$ , et d'aborder le phénomène qui la provoque.

Une introduction situe son intérêt en géophysique.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une revue des travaux portant sur le système  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ . Certains des résultats rappelés y sont discutés.

Dans le second, afin de mieux caractériser la transition à  $T \sim 31\text{K}$ , nous faisons une analyse des variations thermiques des aimantations mesurées en champ nul (aimantation rémanente), ainsi que celle de courbes d'aimantation, toutes deux enregistrées sur des poudres naturelles (de granulométries déterminées) et synthétiques.

Une approche plus fine de la transition mise en évidence dans le chapitre précédent est faite dans le troisième chapitre, par l'étude de courbes d'aimantation enregistrées sur un monocristal naturel, entre 300K et 2K, et dans un champ maximum de 17T.

Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus par Diffraction Neutronique sur poudres (naturelle et synthétique), entre 300K et 2K.

Dans le cinquième chapitre sont présentés les résultats auxquels conduisent les mesures de Spectroscopie Mossbauer (poudres naturelle et synthétique) réalisées entre 300K et 4,2K.

Des mesures d'aimantation et de couples sur un monocristal aux propriétés très contrastées sont présentées dans le sixième chapitre, où l'effet d'un recuit est également abordé.

## INTRODUCTION

On appelle minéralogie magnétique l'étude des propriétés magnétiques des roches en fonction de leur composition chimique et minéralogique.

Elle est utilisée notamment pour confirmer l'interprétation des données du paléomagnétisme.

Cependant, elle est aussi appliquée dans d'autres domaines, comme pour l'interprétation des mesures de terrain telles que les diagraphies de susceptibilité magnétique (qui permettent des hypothèses sur la nature et la structure des roches), ou bien les cartes d'anomalies de champ ou de susceptibilité, ou encore pour aborder des problèmes pétrologiques, qui s'appuient obligatoirement sur l'étude des minéraux et la cristallographie.

Dans un large domaine de la géologie, la détermination précise des minéraux porteurs d'aimantation est donc nécessaire à une exploitation complète des données.

Parmi les propriétés les plus couramment employées à cette fin, figurent susceptibilité en champ faible, champ coercitif, température d'ordre ou de transition.

Rochette et col. [2] et Rochette et Fillion [3] ont développé les capacités de la minéralogie magnétique, en proposant l'utilisation d'un magnétomètre cryogénique à SQUID. Celui-ci autorise des mesures d'aimantation dans un champ compris entre 0T et 5T, et dans une gamme de température allant de 1,5K à 400K, avec une sensibilité de l'ordre de  $10^{-6}$  Am<sup>2</sup>.

Dans un champ supérieur à trois Teslas, les grains ferro/ferrimagnétiques sont généralement saturés. L'accès est direct, dans ce cas, à la susceptibilité en champ "fort"  $K_1$ , qui ne dépend que des minéraux dia-para-antiferromagnétiques, et qui n'est fonction que de la température. En mesurant la susceptibilité  $K_0$  de l'échantillon en champ faible, on peut ensuite aisément connaître la susceptibilité ferro/ferrimagnétique en champ faible ( $K_f = K_1 - K_0$ ).

L'identification est complétée par l'étude de l'aimantation rémanente en fonction du champ et de la température, permettant éventuellement la reconnaissance de transitions à basse température.

Cette procédure prend fin avec la détermination des températures de blocage.

La superposition de nombreuses contributions à la susceptibilité des roches contraint donc à suivre une procédure assez lente lorsqu'il s'agit de distinguer entre elles les différentes sources du signal, si elles n'ont pas été identifiées par ailleurs.

De nombreuses transformations minéralogiques affectent les propriétés magnétiques des roches.

C'est le cas dans de nombreuses roches sédimentaires et métamorphiques, dans lesquelles intervient le système Fe-O-S. Le diagramme de phase porté figure 1 indique que les paramètres température, fugacité d'Oxygène et de Soufre, vont conduire à la formation de minéraux aux propriétés magnétiques très différentes.

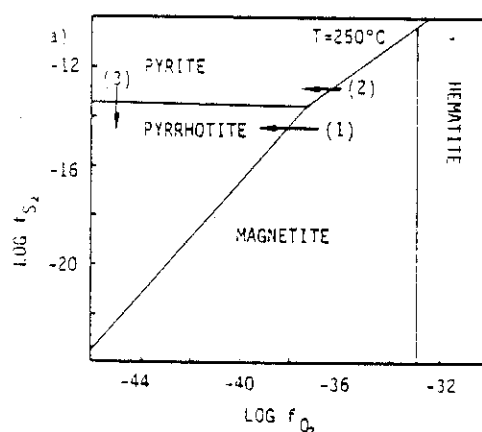


Figure 1

diagramme de phase du Fer à 250°C,  
en fonction des fugacités  
d'Oxygène et de Soufre.

Comptant au petit nombre des minéraux porteurs d'aimantation, la pyrrhotite monoclinique (aux propriétés ferrimagnétiques) a été très peu étudiée en magnétisme de roches, en regard du travail effectué sur les spinelles. Schwarz [4] présente l'exploitation qui peut être faite, dans le domaine des sciences de la Terre, des informations retirées de la pyrrhotite.

Il semble qu'il faille attribuer ce relatif délaissement à diverses difficultés d'identification (en particulier une instabilité notoire face aux traitements thermiques, ainsi que l'existence de nombreuses phases chimiquement très proches).

Cependant la pyrrhotite monoclinique porte une aimantation rémanente d'intensité comparable à celle de la magnétite, et possède un rapport aimantation rémanente à saturation sur aimantation à saturation ( $M_{rs}/M_{sat}$ ) nettement plus élevé. Ainsi, à quantité égale, ce sulfure contribue de la même façon que la magnétite à l'aimantation naturelle portée par une roche.

C'est pourquoi toute roche contenant des sulfures thermodynamiquement stables est susceptible de porter un signal paléomagnétique exploitable dû à la pyrrhotite, même si celle-ci n'est présente que dans une proportion de  $10^{-4}$ , non mesurable par les méthodes minéralogiques classiques.

De plus en plus fréquemment, les études paléomagnétiques concluent à l'intervention probable de la pyrrhotite dans l'aimantation "naturelle" portée par les roches. Notons également que sa qualité d'indicateur des conditions redox et de température dans les processus diagéniques, métamorphiques et magmatiques est désormais établie [5].

C'est aussi une substance présente dans tous les types de gisements sulfurés, et dont l'étude peut présenter un intérêt économique aussi bien dans le domaine continental qu'océanique (axes des dorsales).

Les critères d'identification utilisés sont communément:

- une température de disparition de l'aimantation comprise entre 583K et 598K, avec un spectre de température de blocage resserré autour de cette température,

- un rapport  $M_{rs}/M_{sat}$  très élevé.

Mais ils ne sont pas toujours accessibles, et n'excluent pas d'autres minéraux.

De plus, une banque de données concernant la pyrrhotite monoclinique a été constituée, grâce au travail de D. Clark [6], et de M.J. Dekkers [1].

Cependant, un autre critère est utilisé depuis peu. En effet, P. Rochette a montré qu'une propriété caractéristique de la pyrrhotite pouvait être exploitée avec profit en magnétisme de roches [7].

Il s'agit de la discontinuité très prononcée de la variation avec la température du moment mesuré sur un cristal de pyrrhotite, autour de  $T=31K$ .

Cette discontinuité avait auparavant été détectée par Pauthenet [8], sous la forme d'une variation (estimée d'après trois mesures, faites à 70K, 50K, 20K) assez continue mais non monotone de l'aimantation en fonction de la température. Puis Besnus, sur le même type de mesures, l'a décrite avec plus de précision [9], et l'a reliée à l'anomalie, signalée par Gronvold et col., du comportement de la chaleur spécifique avec la température [10]. Par la suite, elle n'a plus été étudiée.

### REFERENCES

- [1] Dekkers M.J., PhD, Université d'Utrecht, 1988
- [2] Rochette P., Fillion G., Mollard P., Vergne R., C. R. Acad. Sci., 296, 557, 1983
- [3] Rochette P. et Fillion G., Phys. Earth. Plan. Int., 51, 379, 1988
- [4] Schwarz E.J., Geol. Survey Can., paper 74-59, 1975
- [5] Rochette P., Fillion G., Mattei J.L., Dekkers M.J., Earth Plan. Sci. Letters, à paraître
- [6] Clark D., PhD, Université de Sydney, 1983
- [7] Rochette P., Thèse d'état, Université J. Fourier, Grenoble, 1988
- [8] Pauthenet R., C. R. Acad. Sci., 234, 2261, 1952
- [9] Besnus M.J., Thèses, Université de Strasbourg, 1966
- [10] Gronvold F., Westum E.F., Chien Chou, J. Chem. Phys., 30, 528, 1959







**PREMIERE PARTIE**

**RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES  
ET DISCUSSION**

## RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET DISCUSSION

A l'exception de la synthèse faite par Ward [1] en 1970, il n'existe pas de publication donnant l'état des travaux touchant à la pyrrhotite, et les études rappelant les travaux antérieurs sont peu nombreuses.

Ceci nous a amené à constituer une bibliographie regroupant une partie des travaux publiés ces 25 dernières années.

### 1. La structure NiAs :

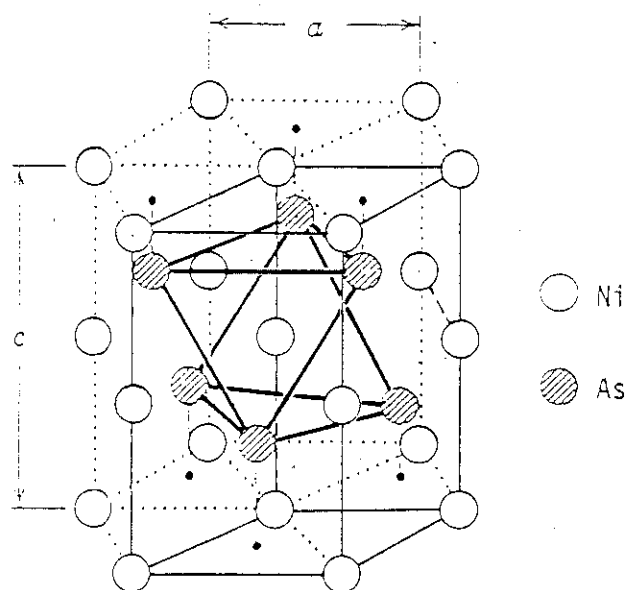
Tous les composés  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , où  $0 \leq x \leq 0,125$ , ont en commun la maille de sous-structure NiAs. Selon le taux de lacunes et la température, différentes surstructures apparaissent; de plus, plusieurs surstructures peuvent être associées à une même composition, ainsi qu'il l'est rappelé dans les paragraphes suivants.

Seuls les composés à base de métaux de transition dont la couche électronique 3d est incomplète présentent la symétrie NiAs. Une liaison entre électrons 3d, se superposant à la liaison cation-anion, en est la cause [1].

La structure NiAs, également appelée B8, consiste en un empilement hexagonal compact des anions, les cations se trouvant en position intersticielle. La maille primitive contient deux formules NiAs (figure I.1).

En ce qui concerne  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , les atomes de Fer occupent une fraction des sites octaédriques. Les sites tétraédriques, plus petits, sont vacants; de sorte que les atomes de Fer et de Soufre forment alternativement des plans perpendiculaires à l'axe sénaire. La coordination octaédrique des atomes de Fer est antiprismatique (distorsion trigonale).

Deux octaèdres, s'ils sont voisins selon l'axe *c*, possèdent une face en commun, et une arête en commun s'ils sont voisins dans un même plan.



**Figure I.1 : Empilement hexagonal compact formant la maille NiAs:**

$$a \sim 3.42 \text{ \AA} ; c \sim 5.67 \text{ \AA}$$

- Positions atomiques dans la maille primitive (dessinée en traits pleins):  
 $\text{As} : (1/3, 2/3, 3/4); (2/3, 1/3, 1/4)$   
 $\text{Ni} : (0, 0, 0); (0, 0, 1/2)$
- Le polyèdre de coordination d'un cation est représenté en gras; il s'agit d'un prisme trigonal.

Le couplage magnétique entre cations, trop éloignés les uns des autres pour permettre une interaction d'échange directe, se fait par l'intermédiaire du superéchange.

Sur toute la gamme de composition ( $0 \leq x \leq 0,125$ ), l'ordre magnétique disparaît au profit du paramagnétisme à une température  $T_N$  comprise entre 573K et 598K [1].

## **2. : Diagramme de phase :**

### **2.1 : Avertissement :**

Parmi les études consacrées au diagramme de phase du système Fe-S, la plupart sont basées sur l'analyse d'échantillons naturels [2], ou fabriqués par synthèse à sec (réf. [3] à [5]).

La méthode de recristallisation hydrothermale utilisée par Kissin et Scott [6] permet de surmonter en partie le problème, rencontré par les auteurs précédemment cités, posé par la lenteur des réactions, à basse température. De plus la méthode de synthèse à sec semble toujours produire de la pyrite en solution solide. La croissance de la pyrite, provoquée par la diffusion des atomes de Soufre dans le réseau, est ensuite très lente, et se présente comme un important facteur de métastabilité de l'échantillon.

Le diagramme auquel il sera fait référence par la suite est celui donné par Kissin et Scott.

### **2.2 : Description :**

Le diagramme représenté figure 1.2 est celui de Kissin et Scott. La nomenclature est celle de Nakazawa et Morimoto [3].

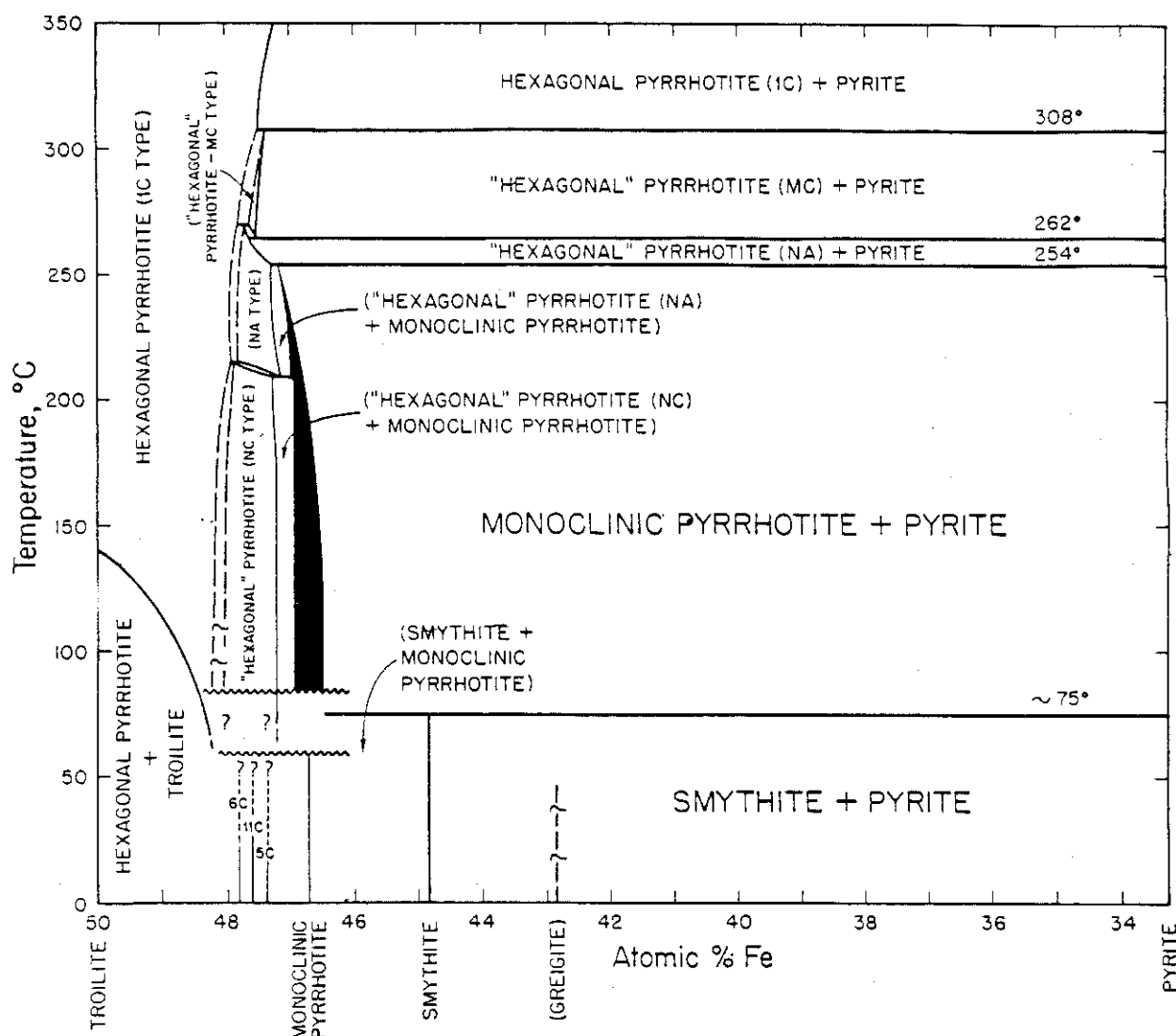
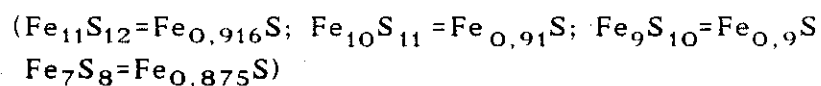


Figure I.2: Diagramme de phase du système Fe-S, d'après Klissin et Scott [6]

La terminologie est celle de Nakazawa et Morimoto [3]

NA et NC indiquent les surstructures incommensurables de la maille  $NiAs$  (de paramètres de maille  $A$  et  $C$ ), ainsi que MC (avec des conditions d'extinction différentes de celles de NC).



- Aux températures supérieures à 308°C, la structure NiAs est commune à toutes les compositions; les lacunes sont uniformément réparties dans la maille (: structure "désordonnée"). Cette phase (1c selon la nomenclature de Morimoto) ne peut être trempée.

- Du côté de FeS, la troïlite apparaît vers 140°C. Elle cristallise dans la maille hexagonale  $a\sqrt{3}.a\sqrt{3}.2c$ , notée  $a\sqrt{3}.2c$  ou encore  $2c$ , où  $a$  et  $c$  sont les paramètres de la maille NiAs.

La transition  $\alpha$ , associée à la formation de la phase (2c), s'étend jusqu'à des compositions proches de  $\text{Fe}_{0.96}\text{S}$ . La température de transition  $T_\alpha$  est fonction du taux de lacunes. Aux températures inférieures à  $T_\alpha$ , la troïlite coexiste avec la phase hexagonale (1c).

- Du côté de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ , et en dessous de 308°C, les lacunes ont la liberté de former un réseau. Cette mise en ordre provoque, pour cette composition, une légère distortion de la maille NiAs, la symétrie de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  devenant monoclinique pour  $T < 254^\circ\text{C}$ . Les paramètres de surstructure sont  $2\sqrt{3}a.2a.4c$ , souvent notés  $2a.2a.4c$ . La phase est désignée par 4c.

De  $\text{Fe}_{0.87}\text{S}$  à  $\text{Fe}_{0.866}\text{S}$ , la phase (4c) est présente avec de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) en dessous de 280°C pour Nakazawa et Morimoto [3], mais existe seule d'après Kissin et Scott, et jusqu'à 254°C. Selon ces derniers, ce désaccord a pour origine la méthode de synthèse employée.

Le domaine d'homogénéité de cette phase (4c) s'étend de  $\text{Fe}_{0.887}\text{S}$  à  $\text{Fe}_{0.866}\text{S}$  à 90°C, et s'amenuise jusqu'à 254°C, où la phase monoclinique n'est plus observée.

La composition  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  a la particularité de pouvoir être présente sous la forme de deux phases: avec la phase (4c) coexiste parfois une phase hexagonale  $2a.3c$  (notée 3c). Alors que la forme monoclinique est la forme stable à basse température, la phase hexagonale 3c peut être stabilisée par trempe à partir de la phase "hexagonale" Na [3].

Ce dimorphisme a été observé sur cristaux naturels [7] et synthétiques [8], [9].

-Entre  $\text{Fe}_{0,96}\text{S}$  et  $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$ , les surstructures présentent une symétrie apparemment hexagonale. Elles sont caractérisées par l'incommensurabilité du réseau, variable avec le taux de lacunes et la température:

de  $\text{Fe}_{0,96}\text{S}$  à  $\text{Fe}_{0,94}\text{S}$ , les deux phases  $a\sqrt{3}.2c$  et  $2a.Nc$  ( $N=6$  à l'ambiante) coexistent.

de  $\text{Fe}_{0,935}\text{S}$  à  $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$ , la phase  $2a.Nc$  existe seule au dessus de  $80^\circ\text{C}$ , avec  $N$  variant de 4,7 à 5,8. En dessous de  $50^\circ\text{C}$ , des structures incommensurables apparaissent simultanément, se substituant à la phase  $2a.Nc$ .

Entre  $50^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$ , du fait de la très lente transformation des phases basse température, les relations de phase dans la gamme de composition  $\text{Fe}_{0,866}\text{S}$ ,  $\text{Fe}_{0,94}\text{S}$  n'ont pas pu être déterminées.

- De  $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$  à  $\text{Fe}_{0,887}\text{S}$ , la phase (4c) coexiste avec, selon la composition et la température, soit une phase apparemment hexagonale  $2a.Nc$ , où  $N \approx 5$ , soit d'autres phases incommensurables selon  $a$  ( $:Na$ ) ou selon  $c$  ( $:Nc$ ) avec, pour ces dernières  $N$  voisin de 3 (les conditions d'extinction sont différentes de celles de  $Nc$  si  $N \approx 5$ ).

Ces travaux prouvent la grande sensibilité de la mise en ordre lacunaire au taux de lacunes et à la température.

Ainsi pour certaines compositions rationnelles apparaissent des structures commensurables,  $2a.2a.Nc$  en ce qui concerne la symétrie hexagonale:

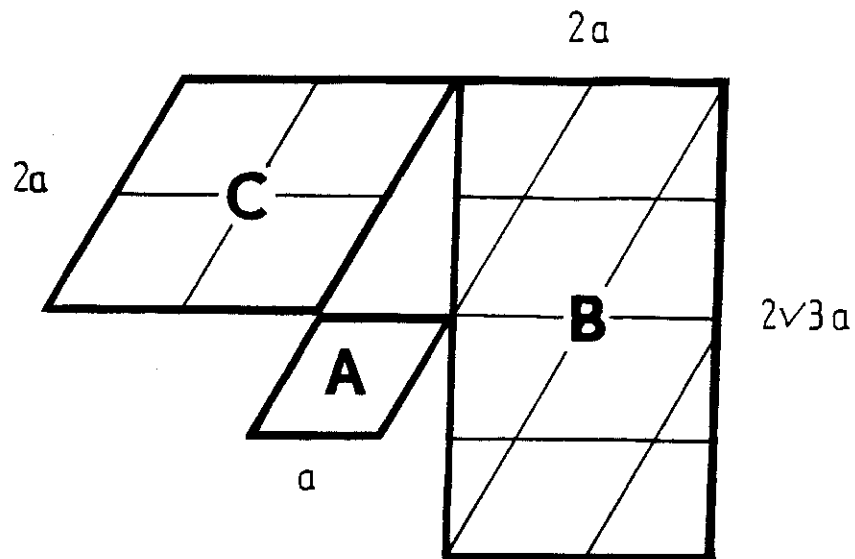
6c pour  $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$  ( $: \text{Fe}_{0,916}\text{S}$ )

11c pour  $\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$  ( $: \text{Fe}_{0,91}\text{S}$ )

5c pour  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  ( $: \text{Fe}_{0,9}\text{S}$ )

et la structure  $2\sqrt{3}a.2a.4c$  associée à la symétrie monoclinique pour  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  ( $: \text{Fe}_{0,875}\text{S}$ ).

Les relations entre la maille  $\text{NiAs}$  et ces surstructures sont schématisées figure I.3.



**Figure I.3:**

*Rapports, dans le plan perpendiculaire à  $[001]$ , de la maille primitive représentée figure [1] (A) avec les surstructures  $2\sqrt{3}a$ ,  $2a$ ,  $4c$  (B) et  $2a$ ,  $5c$  (C);  $2a$ ,  $6c$  (C);  $2a$ ,  $11c$  (C)*

A l'occasion de son étude des phénomènes ordre-désordre dans le système  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , Keller-Besrest a obtenu des résultats reproductibles qui s'opposent à ceux des travaux antérieurs [8]. Des échantillons monocristallins synthétiques préparés par deux voies différentes (transport en phase gazeuse et méthode du fondant) ont été identifiés, par diffraction X, avec les surstructures et les compositions suivantes:

2a.5c pour  $\text{Fe}_{37}\text{S}_{40}$  (:  $\text{Fe}_{0,925}\text{S}$ )

2a.4c pour  $\text{Fe}_{29}\text{S}_{32}$  (:  $\text{Fe}_{0,906}\text{S}$ )

2a.3c pour  $\text{Fe}_{21}\text{S}_{24}$  (:  $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ )

La phase monoclinique 4c n'a pas été obtenue; la phase hexagonale 2a.4c ne porte pas de moment magnétique macroscopique.

A la lumière de ses résultats, Keller-Besrest a suggéré que pour des compositions de la forme  $\text{Fe}_{3-m}\text{S}_m$  apparaissent des surstructures commensurables, correspondant à la mise en ordre de 3 lacunes par maille associée à cette formule ( dans laquelle m représente le nombre d'atomes de Soufre contenus dans la maille de surstructure, et sachant que la maille NiAs contient deux formules).

Toutefois elle n'a pas pu mettre en évidence une phase 2a.6c (:  $\text{Fe}_{15}\text{S}_{48}$ ).

Autour de ces compositions rationnelles, se forment des solutions solides dont la présence s'explique par des fautes d'empilement à l'intérieur de la maille moyenne: elles peuvent être décrites par un ordre à courte distance.

Les structures irrationnelles pourraient être associées à la présence de ces phases.

Le caractère métastable de ces compositions serait à relier à la présence de telles solutions solides.

### 2.3 : Discussion :

L'énergie électrostatique provenant de l'interaction entre lacunes imposant, pour l'essentiel, le type de surstructure d'un composé  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , les grandeurs des interactions d'échange entre ions magnétiques sont une image de l'ordre lacunaire. Par une exploitation prospective des relations entre températures d'ordre et coefficients de champ moléculaire, il est possible de prédire quelle pourra être la surstructure choisie par une composition donnée.

D'après Smart [10], pour un ferrimagnétique uniaxe dont les ions magnétiques sont disposés dans des plans perpendiculaires à l'axe principal, les égalités suivantes sont à peu près vérifiées:

$$\begin{cases} T_N = \mu_0 * C * (n_1 - n_2) \\ \Theta = \mu_0 + C * (n_1 + n_2) \end{cases}$$

$n_2$  et  $n_1$  sont les coefficients de champ moléculaire représentant les interactions entre un atome de Fer et ses  $Z_2$  premiers voisins du même plan et ses  $Z_1$  premiers voisins des deux plans adjacents, respectivement, via le superéchange.

On appelle C la constante de Curie "moyenne" d'un atome de Fer:  $T_N$  est la température de Néel, et  $\Theta$  la température de Curie asymptotique.

Besnus et Meyer donnent  $T_N \sim 600K$  et  $\Theta \sim -1600K$  [11]; à l'aide des deux relations précédentes, on trouve:

$$n_2 / n_1 = 3/7.$$

Donc en première approximation,  $Z_2 / Z_1 = 3/7$ ; le taux de remplissage d'un site octaédrique, à l'intérieur d'un plan lacunaire, est alors de 3/4.

D'autre part, nous avons établi que, pour une composition rationnelle  $Fe_aS_{a+1}$ , la relation suivante est vérifiée:

$$\frac{a+1}{a} = \frac{\alpha * (n_p + n_l)}{\alpha * (n_p + k * n_l)}$$

où  $\alpha$  est le nombre d'atomes de Fer d'un plan plein, et  $n_p$  et  $n_l$  les nombres de plans pleins et lacunaires dans la maille de surstructure associée à ce type de formule (qu'il convient ici de distinguer de celui proposé par Keller-Besrest); enfin, k est le taux de remplissage d'un site de Fer dans un plan lacunaire.

Soit:

$$n_p / n_l = \{ a * (1 - k) \} - k$$

Pour  $k = 3/4$ , cette égalité donne:

$$Fe_aS_{a+1} \quad n_p / n_l$$

|                 |     |
|-----------------|-----|
| $Fe_7S_8$       | 1   |
| $Fe_8S_9$       | 5/4 |
| $Fe_9S_{10}$    | 3/2 |
| $Fe_{10}S_{11}$ | 7/4 |
| $Fe_{11}S_{12}$ | 2   |

La composition  $Fe_8S_9$  n'est jamais observée.

Ces résultats conduisent à des alternances de plans d'atomes de Fer pleins et lacunaires identiques à celles proposées pour les différentes surstructures par Schwarz et Vaughan [12] (figure I.4) lors de l'interprétation de résultats obtenus en spectroscopie Mossbauer.

Pour la composition  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ , la valeur de  $n_p/n_l$  satisfait aux surstructures (3c) et (4c).

### **3. Structures cristallines de la pyrrhotite $\text{Fe}_7\text{S}_8$ :**

Une étude de Bertaut [13] effectuée sur monocristaux a établi que le ferrimagnétisme de la forme (4c) de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  est associée à un système de mise en ordre lacunaire conduisant à une faible déformation monoclinique de la maille hexagonale. Tokonami et col. [14] ont confirmé ce modèle, à l'aide de cristaux naturels également. Par contre, les études sur cristaux synthétiques révèlent toujours la coexistence des phases  $2\sqrt{3}a.2a.4c$  et  $2a.2a.3c$ .

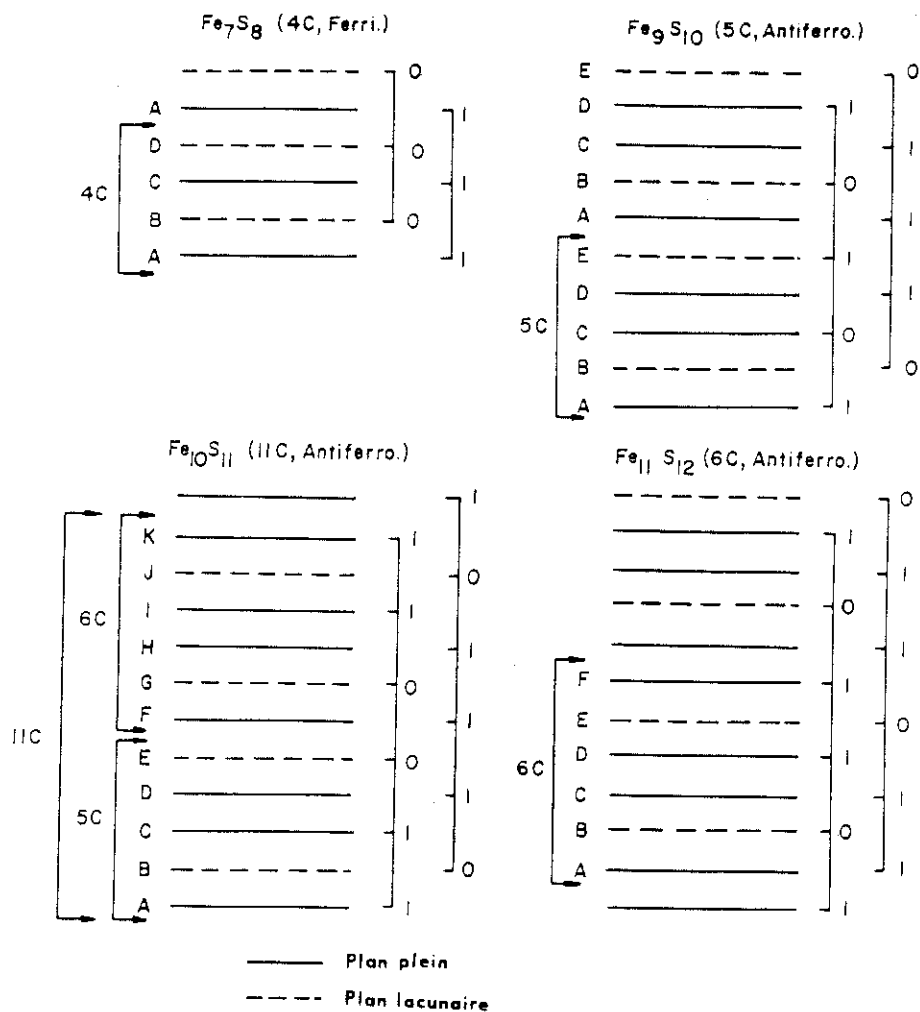
Fleet [15], puis Nakano et col. [16], ont justifié la symétrie hexagonale apparente de la phase (3c) par l'existence d'une micromâcle constituée de 2 types de domaines dans lesquels la mise en ordre des lacunes s'effectue selon une symétrie trigonale.

#### **3.1 : Structure cristalline de la pyrrhotite $\text{Fe}_7\text{S}_8$ monoclinique ( $2\sqrt{3}a.2a.4c$ ) :**

Sur la base de spectres de diffraction, Bertaut a proposé les paramètres de maille suivants:  $A = 2\sqrt{3}a$ ,  $B = 2a$ ,  $C = 4c$ ,  $\beta \sim 90,4^\circ$ . Cette maille monoclinique construite sur une sous-structure hexagonale type NiAs appartient au groupe d'espace  $F2/d$ . Elle contient 8 formules  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (figures I.5a et I.5b).

Il existe une maille primitive monoclinique plus petite ( $A'=2\sqrt{3}a$ ,  $B'=2a$ ,  $C'=2c$ ,  $\beta'=108^\circ$ ), construite sur le réseau de lacunes et appartenant au groupe d'espace  $C2/c$ .

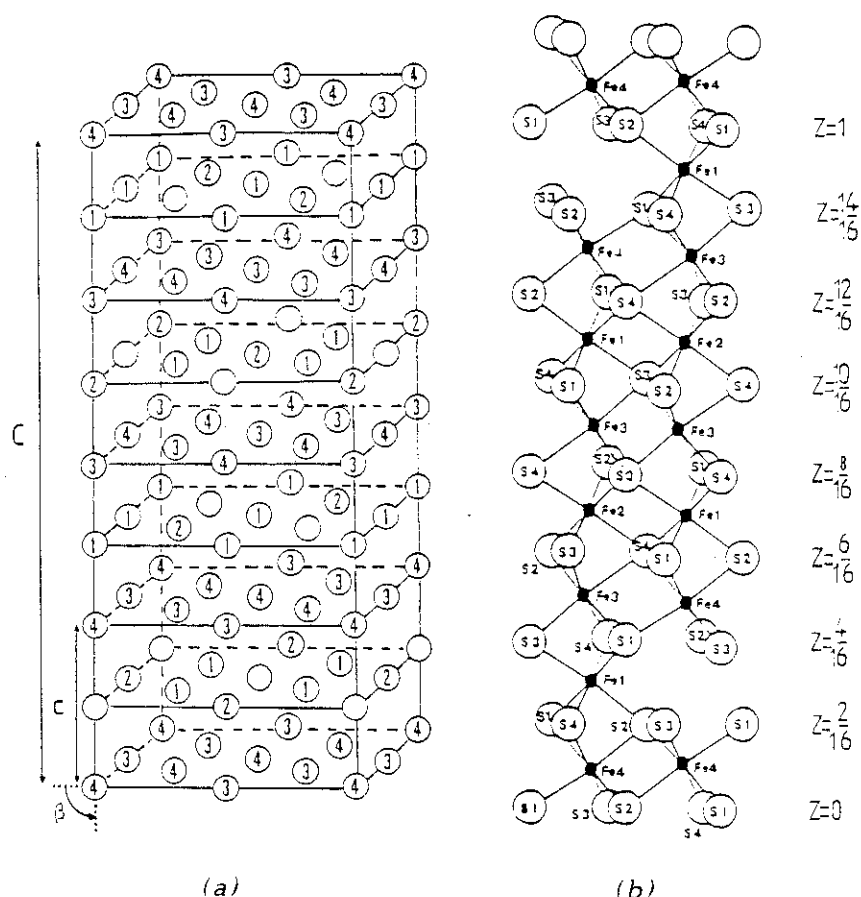
Les lacunes sont confinées dans un plan d'atomes de Fer sur deux, entre lesquels se trouve un plan d'atomes de Soufre. Associées à cette répartition lacunaire, les interactions anti-ferromagnétiques de superéchange intra- et inter-plans conduisent à un moment magnétique net non nul de la maille monoclinique.



**Figure I.4: Représentation schématique des surstructures de quelques compositions rationnelles**  
(tirées de Schwarz et Vaughan [12])

Les alternances des plans pleins et lacunaires correspondent aux valeurs de  $n_p/n_l$  calculées au paragraphe I.2.3.

(Le taux de remplissage des plans lacunaires est supposé être de 3/4.)



**Figure I.5: Maille monoclinique de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$**

(a) Maille monoclinique de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  ( $4c$ ) (d'après Bertaut [13] et Ward [1])

$$A = 2\sqrt{3} a, B = 2a, C = 4c, \beta = 90.4^\circ$$

où  $a \sim 3.42 \text{ \AA}$  et  $b = 5.67 \text{ \AA}$  sont les paramètres de la maille hexagonale NiAs.

La maille monoclinique contient 8 formules  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ .

Les atomes de Fer occupent 4 sites cristallographiquement différents de part leur environnement en lacunes. (Les atomes de Soufre n'ont pas été représentés).

(b) L'environnement octaédrique des cations est représenté sur cette figure, extraite de Tokonami et col. [14].

Les distances interatomiques séparant les 7 atomes de Fer d'une même chaîne d'octaèdres parallèle à  $c$ , ainsi que celle entre les Fe-3 de chaînes adjacentes, sont inférieures à  $3 \text{ \AA}$ .

L'affinement effectué par Tokonami et col. confirme ce modèle; il leur permet de chiffrer les déplacements des ions par rapport aux positions qu'ils occupent dans la structure idéale.

Ils montrent que les atomes de Fer occupent, ainsi que dans une structure NiAs, les sites interstitiels octaédriques de l'empilement des atomes de Soufre. La symétrie du site est antiprismatique. Enfin la coordination d'un atome de Fer est constituée de ces 6 atomes de Soufre, et d'autres atomes de Fer proches voisins.

De façon plus détaillée, les distances Fer-Soufre à l'intérieur d'un octaèdre sont comprises entre 2,444 Å et 2,456 Å. Entre atomes d'un même plan, les distances Fer-Fer sont supérieures à 3,1 Å, à une exception près (celle des distances entre Fe-3) pour laquelle cette valeur est de 2,944 Å; les distances Fer-Fer entre plans adjacents, plus courtes, sont comprises entre 2,868 Å et 2,956 Å; l'alignement des atomes le long de l'axe c s'écarte peu de la linéarité.

Tokonami et col. décrivent la structure de cette phase comme construite de chaînes de 7 octaèdres d'atomes de Soufre (contenant chacun un atome de Fer) parallèles à l'axe c (figure I.5b); les octaèdres mettent une face en commun s'ils appartiennent à la même chaîne, et une arête en commun s'il s'agit de chaînes adjacentes.

Les sites lacunaires sont entourés d'un octaèdre d'atomes de Soufre et de deux atomes de Fer; il semble que la forme de l'octaèdre soit peu sensible à l'occupation du site.

Selon Goodenough [17], les électrons 3d d'un composé à base d'éléments de transitions doivent être traités comme itinérants ou localisés selon que la distance cation-cation est plus petite ou plus grande qu'une certaine valeur critique, estimée peu différente de 3 Å dans le système  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ . Le comportement de  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  est d'ailleurs à mi-chemin entre celui d'un métal et celui d'un semi-conducteur.

On peut ainsi traiter collectivement les sept atomes de Fer de la "chaîne primitive", chacun de ces groupes étant relié à deux autres par l'intermédiaire d'une liaison "courte" entre deux atomes Fe-3 d'un même plan.

Nakano et col. observent que par rapport à la position qu'ils occupent dans la maille idéale, les atomes de Fer se déplacent non seulement pour réduire le volume lacunaire, mais aussi pour favoriser le couplage Fer-Fer en portant la distance cation-cation en dessous de la valeur critique de 3 Å [16].

### 3.2 : Structure cristalline de la pyrrhotite $\text{Fe}_7\text{S}_8$ hexagonale (2a.2a.3c) :

Elle a tout d'abord été décrite par Mukherjee [7], puis étudiée par, successivement, Fleet [15] sur cristaux naturels et Nakano et col. [16] sur cristaux synthétiques. L'affinement de la structure effectué par Keller-Besrest [8] confirme l'existence de la micromâcle. Elle a également mis en évidence la présence d'une faute d'empilement expliquant le mécanisme de la micromâcle.

Les deux constituants de la micromâcle appartiennent aux groupes énantiomorphes  $P3_121$  et  $P3_221$ .

Comme pour la phase monoclinique (4c), en particulier, la concentration des lacunes dans un plan d'atomes de Fer sur deux provoque la déformation de l'arrangement idéal des cations de la maille NiAs.

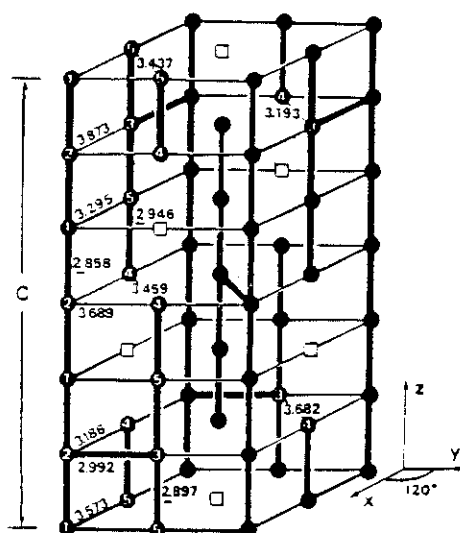
Ainsi dans les plans perpendiculaires à  $[001]$  apparaît une corrélation en losange des cations: les distances entre les quatre atomes de Fer formant un losange sont plus courtes que la distance idéale de  $3.42 \text{ \AA}$  séparant les six voisins équidistants d'un atome de Fer dans la maille NiAs, cet écart étant plus important dans les plans pleins que dans les plans lacunaires.

L'environnement octaédrique d'un atome de Fer est peu déformé par rapport à la structure idéale: les distances Fer-Soufre y restent comprises entre  $2.44 \text{ \AA}$  et  $2.45 \text{ \AA}$  ( $2.44 \text{ \AA}$  dans la maille NiAs).

La présence des lacunes a pour effet de relacher les corrélations Fer-Fer dans le plan, les distances Fer-Fer étant plus grandes dans les plans lacunaires que les plans pleins; par contre l'effet est inverse dans les chaînes d'atomes de Fer parallèles à  $c$  (la valeur est de  $2.85 \text{ \AA}$  dans la maille NiAs). A l'intérieur d'une chaîne non lacunaire, la distance Fer-Fer est de  $2.86 \text{ \AA}$ .

Comme celle de (4c), la structure peut ici être décrite comme un réseau de rangées de sites octaédriques parallèles à l'axe  $c$  [16] (figure I.6). Mais les structures (3c) et (4c) différant par leurs réseaux de lacunes, ceci se répercute sur les caractéristiques des chaînes d'octaèdres, qui sont de deux types: l'une est infinie, l'autre contient cinq sites, les deux étant connectées entre elles par une liaison Fer-Fer courte.

Enfin, il peut être important de noter que cette maille idéale compte cinq atomes de Fer cristallographiquement différents (figure I.6).



**Figure I.6: Structure cristallographique de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (3c)**  
(tirées de Nakano et col. [16])

*Les cinq atomes de Fer cristallographiquement distincts sont repérés par leur numéro. Les distances Fer-Fer sont portées: les traits en gras indiquent les distances Fer-Fer inférieures à 3 Å*

### 3.3 : Aspects de la transition $\lambda$ :

On désigne par le terme transition  $\lambda$  le passage, à une température proche de 450K, de la phase (5c) antiferromagnétique à température ambiante, vers un état où le composé porte une aimantation macroscopique non nulle (figure I.7a).

Le comportement du composé  $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$  autour de  $T_\lambda$  illustre l'influence mutuelle qu'exerce les transformations magnétiques et structurales. C'est pourquoi nous reviendrons, au chapitre suivant, sur les propriétés magnétiques de cette phase, nous attardant dans ce chapitre sur l'aspect structural de cette transition.

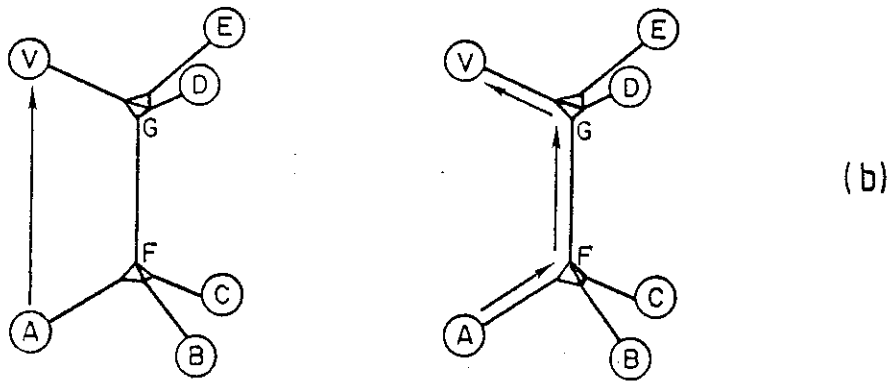
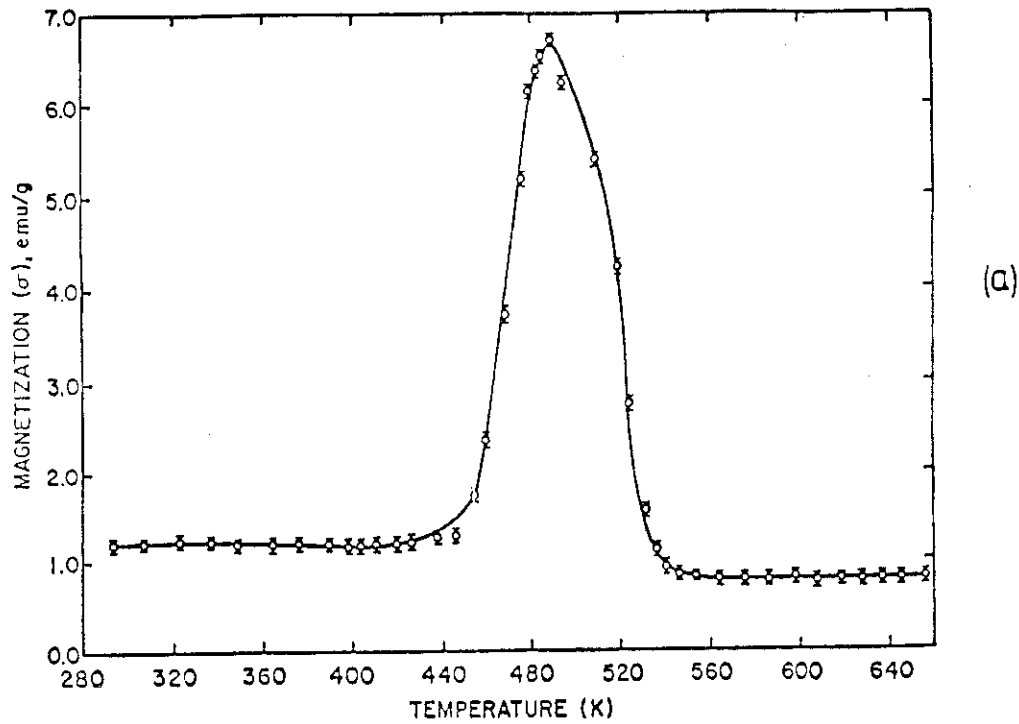
Ce phénomène a été étudié notamment par Lotgering [18], Nakazawa [4], Schwarz [19], Marusak [20], ainsi que par Graham et ses collaborateurs, qui ont produit une série de publications sur lesquelles nous reviendrons.

Lotgering l'interprète ainsi: Au dessus de 600K, spins et lacunes sont dans un état désordonné. Au cours d'un refroidissement progressif, les spins s'ordonnent à 600K; mais les lacunes se trouvant toujours dans un état désordonné, la structure est antiferromagnétique. Autour de 550K, les lacunes s'ordonnent à leur tour, de telle façon que la structure devient ferrimagnétique, pour devenir à nouveau antiferromagnétique à 460K. Cette dernière transformation a été attribuée par Lotgering au retour des lacunes vers un état désordonné, du fait d'un couplage antagoniste entre ordre de spins et ordre de lacunes.

Nakazawa, puis Kissin et Scott, ont identifié la structure adoptée par  $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$  entre 550K et 460K comme étant la phase hexagonale 2a.2a.4c, en accord avec Lotgering.

Par la suite, Marusak a confirmé, sur la base de spectres Mossbauer et de mesures d'aimantation effectuées sur échantillons synthétiques, qu'à 488K la structure de  $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$  est hexagonale (4c). Il a également établi qu'entre 438K et 488K, le composé est diphasé, le volume occupé par la phase hexagonale (4c) croissant aux dépens de celui de la phase (5c). A chaque température comprise entre 460K et 550K correspond un état d'équilibre entre ces deux formes hexagonales.

Mesurant l'évolution de l'aimantation macroscopique en fonction du temps à température constante, il interprète la transition  $\lambda$  en terme de réorganisation de lacunes. Les processus de diffusion proposés sont schématisés figure I.7b.



**Figure I. 7.a: Variation d'aimantation de  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  avec la température, dans un champ de 10 kOe, présentant la transition  $\lambda$  ( $T \sim 450\text{K}$ ).**

*La température de disparition de l'aimantation proche de 540K, est attribuée par Marusak à la formation de la phase (2c) antiferromagnétique.*

*Selon Schwarz [19], ainsi que Bennett et Graham [30], il s'agit d'un point d'ordre magnétique.*

**Figure I. 7.b: .....**

*La transition  $\lambda$  est due, selon la plupart des auteurs, à la formation d'une phase de  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  ferrimagnétique hexagonale (4c); ainsi, Marusak l'interprète à l'aide des deux phénomènes de diffusion possibles schématisés ici, qui permettent le changement de structure: la lettre V désigne une lacune, les lettres A,B,C,D,E les cations; F et G représentent des sites interstitiels.*

Marusak n'a pas fait l'analyse des résultats obtenus au dessus de 488K pour  $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$  : il suggère, à la suite de Lotgering, qu'il pourrait s'agir du point d'ordre des lacunes pour cette composition. Mais sur cette question, les avis sont partagés (voir paragraphe 5.2).

Il faut remarquer que la phase 2a.4c non magnétique observée par Keller-Besrest pour la composition  $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$  ne doit pas être identifiée à celle que nous venons de décrire.

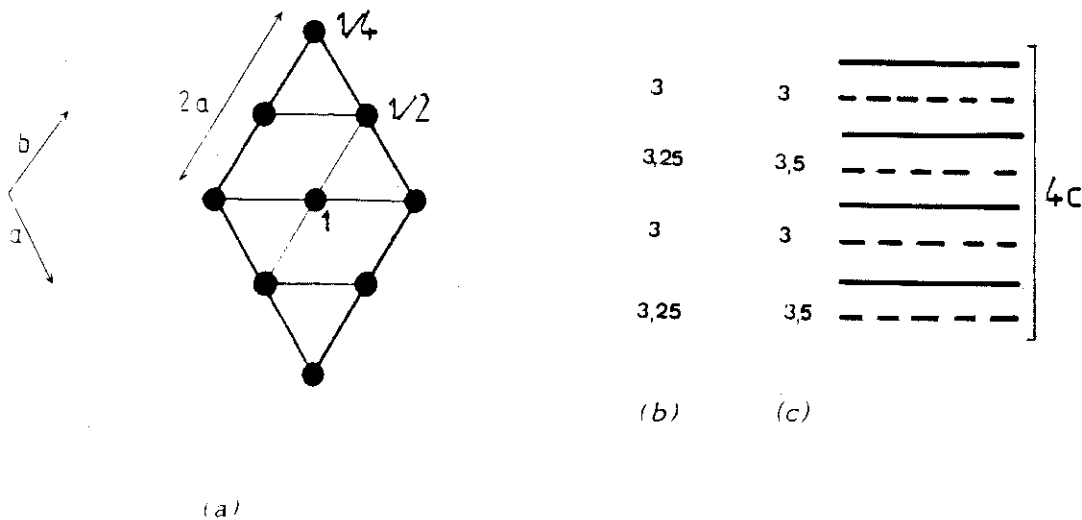
On peut se poser la question de savoir si le composé  $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$  peut effectivement adopter une forme 2a.4c ferrimagnétique à la seule condition que les lacunes diffusent de façon convenable. Si l'on reprend les arguments développés au paragraphe 2.3, une structure idéale ferrimagnétique avec un plan lacunaire d'atomes de Fer sur deux correspond à  $n_p/n_l = 1$ . Pour la formule  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ , cette condition conduit à une valeur de  $k = 4/5$  pour le rapport sites lacunaires/sites pleins dans un plan lacunaire.

Nous présentons dans la quatrième partie des résultats sur  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (4c), obtenus à l'aide de diffraction neutronique: les moments  $M_A$  et  $M_B$  portés par les cations des plans pleins et lacunaires sont proches de  $3\mu_B$  et de  $3.6\mu_B$ , respectivement, dans un modèle à deux sites octaédriques.

Marusak donne la valeur de  $7\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$  pour le moment porté par  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  (4c), soit  $0,17\mu_B$  par maille type  $\text{NiAs}$ . De sorte que  $M_A - k \cdot M_B = 0,17\mu_B$ . En prenant  $M_A = 3\mu_B$  et  $M_B = 3.6\mu_B$ , on trouve  $k \sim 0,78$ , peu différent de  $4/5$ .

Un plan atomique de paramètres 2a.2a est représenté figure 1.8a. Il contient quatre sites atomiques; le taux d'occupation peut varier par pas de 1,  $1/2$ ,  $1/4$ . Il n'est donc pas possibles d'obtenir  $k=4/5$ . Mais cette valeur peut également être interprétée comme une moyenne de taux variables d'un plan lacunaire à l'autre dans la structure (4c). Ainsi, dans les mailles schématisées figures 1.8b et 1.8c,  $13/16$  et  $12.5/16$  des sites octaédriques des plans lacunaires sont occupés, ce qui correspond aux compositions  $\text{Fe}_{8,67}\text{S}_{9,67}$  et  $\text{Fe}_{8,14}\text{S}_{9,14}$  respectivement. La succession plus ou moins régulière de ces deux types d'empilements conduit à la composition moyenne  $\text{Fe}_{8,905}\text{S}_{9,905}$ , assez proche de  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ .

Il semble donc que la phase  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  (2a,2a,4c) ne puisse être décrite correctement par la méthode présentée en 2.3. Mais cette phase pourrait être constituée de deux domaines de compositions légèrement différentes.



**Figure 1.8: Représentation de mailles possibles pour  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  (4c) ferrimagnétique**

(a) : sites octaédriques dans un plan de symétrie hexagonale, perpendiculaire à la direction  $[100]$ , et de paramètres de maille  $(2a, 2a)$ . Le taux d'occupation des sites variant par pas multiples de  $1/4$ , la valeur idéale de  $k=4/5$  ne peut être qu'approchée.

(b) et (c) : empilements de plans pleins (traits pleins; les quatre sites octaédriques sont occupés) et de plans lacunaires (traits discontinus; le nombre de sites occupés, variable, est indiqué), alternés de façon à ce que la maille porte un moment magnétique non nul.

Le taux moyen d'occupation des sites appartenant aux plans lacunaires sont de  $12,5/16$  (b) et de  $13/16$  (c). Une succession alternée de ces deux types de phase, de paramètres  $(2a, 2a, 4c)$ , correspond à la composition  $\text{Fe}_{8,905}\text{S}_{9,905}$ .

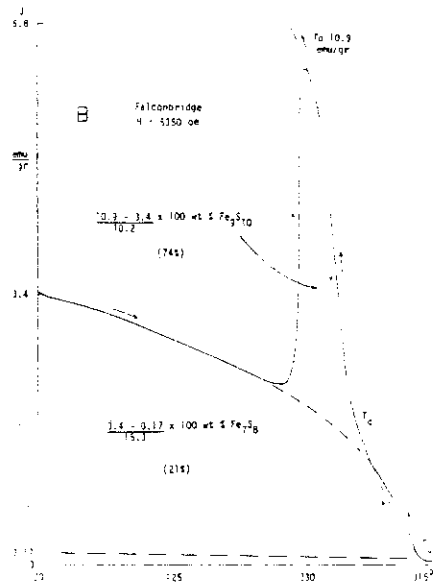


Figure I.9: Courbe thermomagnétique d'un échantillon naturel à pyrrhotites, et estimation des abondances relatives des phases monoclinique (4c) et hexagonale (5c) (figure extraite de Schwarz [19]).

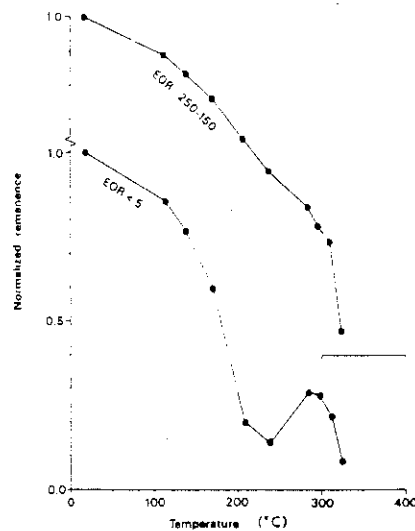


Figure I.10: Comportement de l'aimantation rémanente à saturation de poudres de granulométries différentes d'un échantillon naturel, lors d'une désaimantation thermique, et mettant en évidence la présence de pyrrhotite "anormale" pour les plus petits grains, (figure extraite de Dekkers [24])

#### 4. : Comportement thermomagnétique de quelques phases; distinctions entre elles :

Schwarz [19] a étudié les courbes thermomagnétiques typiques, effectuées au dessus de 273K, d'échantillons naturels à pyrrhotite (figure I.9).

Elles présentent l'intérêt notable de révéler la présence du composé  $\text{Fe}_{0.9}\text{S}$ , ainsi que des différents porteurs de l'aimantation par l'examen des points de Curie.

Outre cette technique, Schwarz en recense quatre, alors communément employées en Géophysique, et susceptibles de permettre une discrimination entre les différentes structures de  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ :

- Examen en microscopie électronique de surfaces polies sur lesquelles est déposé un colloïde, ou bien en lumière polarisée.
- Utilisation d'une microsonde, à la condition de disposer d'un standard adéquat.
- Séparation magnétique après broyage .
- Analyse en diffraction X, qui est la plus largement utilisée. Les calibrations de la position du pic de diffraction " $d_{102}$ " (indiqué traditionnellement par référence aux paramètres de la maille de surstructure) selon le taux de lacunes, effectuée par plusieurs auteurs dont Arnold [21], Toulmain et Barton [22], et plus récemment Keller-Besrest [8], permettent une détermination qualitative des phases coéxistantes si le diffractomètre est calibré de façon convenable.

De plus, la phase monoclinique (4c) donne 2 pics, associés à la superposition des réflexions  $408 + 228$  et  $408 - 228$ , alors qu'une phase hexagonale n'en donne qu'un seul. La difficulté est que les deux pics de la phase monoclinique n'ont pas forcément la même intensité, et que le pic de la phase hexagonale se superpose à celui des pics du doublet monoclinique qui correspond au plus petit angle de réflexion.

A notre connaissance il n'y a pas de travaux publiés sur le comportement magnétique de la phase hexagonale magnétique (3c).

Au trois composés ferrimagnétiques déjà décrits (:  $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$  (3c) et (4c),  $\text{Fe}_{0.9}\text{S}$  (4c) ) il convient d'ajouter une phase habituellement dénommée par l'expression "pyrrhotite anormale" ([2], [6], [23], [24]).

Sa présence, signalée dans des échantillons synthétiques et naturels, est associée à celle de la pyrrhotite monoclinique (4c).

Selon Taylor [25], il s'agit d'une phase formée lors du processus d'oxydation à basse température ( $\sim 250^{\circ}\text{C}$ ) de cette dernière.

Cette phase "anormale" portant un moment macroscopique nul, sa présence dans un échantillon abaisse son aimantation volumique à température ambiante, par rapport à celle attendue pour la phase monoclinique seule.

Dekkers [24] a étudié des échantillons naturels pulvérulents, de différentes granulométries. Il détecte la pyrrhotite "anormale" dans la plus petite fraction de grains ( $\Phi \leq 5\mu$ ), pour laquelle les grains sont très sensibles à l'oxydation, mais pas sur les grains les plus volumineux ( $\Phi = 250-150\mu$ ), pour lesquels le rapport surface/volume est petit et que l'oxydation affecte donc relativement moins.

Sa présence est révélée par la variation thermique de l'aimantation, comme l'indique la figure 1.10, ainsi que par diffraction X. En effet, celui des deux pics de la réflexion " $d_{102}$ " auquel correspond le plus faible angle de diffraction est alors plus intense que l'autre, contrairement à ce qui est observé pour une association des phases (5c) et (4c) monoclinique.

Cette pyrrhotite n'est stable qu'en dessous de  $260^{\circ}\text{C}$ ; à des températures supérieures elle se convertit en une phase hexagonale ferrimagnétique Mc ( $M \sim 3$ ), avec un  $T_N \sim 590-595\text{K}$ .

Un recuit à  $T \sim 250^{\circ}\text{C}$  convertit rapidement la "pyrrhotite anormale" en une phase portant une aimantation typique de (4c) [23] ou de (3c).

La coexistence de trois phases n'est jamais rapportée.

Il semble donc que par le biais d'analyses thermomagnétiques ou en diffraction X, il soit toujours possible d'identifier les différentes phases de pyrrhotite présentes.

Toutefois le caractère métastable de ces composés prédispose peu à des études à haute température ( $\geq 500\text{K}$ ), les allures des courbes obtenues n'étant plus alors caractéristiques de la composition initiale de l'échantillon.

Nous avons ainsi observé de soudaines transformations, dans des intervalles de temps aussi courts que quelques minutes à  $500\text{K}$  (voir 3<sup>e</sup> partie et 6<sup>e</sup> partie).

Une analyse en diffraction X, si elle évite ce type de difficulté, ne permet pas d'estimation quantitative. De plus, nous rappelons qu'elle est basée sur l'hypothèse, qui ne semble pas toujours être vérifiée, que les pics  $408+228$  et  $40\bar{8}+22\bar{8}$  de la pyrrhotite monoclinique (4c) sont de même intensité.

Besnus [26] rapporte l'existence d'une discontinuité très nette, vers 30K, dans la variation de  $M(T)$  à champ constant, mesurée selon les axes faciles et difficiles d'un monocristal naturel de composition très proche de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ .

Ce phénomène, qui n'a attiré l'attention ni des géophysiciens ni des physiciens du solide, est passé inaperçu.

Il a, dans ce sens, été "redécouvert" par P. Rochette [27], qui y a vu une propriété caractéristique de la pyrrhotite profitable au magnétisme de roche. Ce nouvel outil apparaît comme un bon candidat à une analyse quantitative des résultats. Les problèmes posés par d'éventuels changements de phase ne se posent plus.

La méthode d'identification des porteurs de l'aimantation d'un échantillon consistant en l'analyse des transitions à basse température sur l'aimantation rémanente est encore peu utilisée [27].

Le magnétomètre cryogénique SHE à SQUID dont dispose le Laboratoire Louis Néel permet une mise en évidence de telles transitions (de Verwey sur  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de Morin sur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sur des échantillons porteurs de peu d'aimantation, et est donc adapté à l'étude du phénomène visible vers 30K sur  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ .

## **5. : Travaux de Graham et col. :**

La collaboration de Graham avec Bennett, Mc Kenzie, et Van Riessen a abouti à une série de publications ([23] et [28] à [33]) portant notamment sur l'étude thermomagnétique de  $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$  et sur le système Fe-S-O. Leurs interprétations, foncièrement différentes de celles admises par ailleurs, demandent à être rappelées.

### **5.1 : Le système Fe-S-O :**

Le problème soulevé est celui de la coexistence, dans la nature, de la phase hexagonale (Sc) et de la pyrite, qui n'est pas un état stable dans le système Fe-S. Or la présence d'une impureté, telle que l'oxygène, modifierait de façon significative le diagramme de phase [28].

Précisément, ces auteurs ([28] et [29]) observent la présence de très fines lamelles de magnétite en inclusion dans la pyrrhotite monoclinique, mais absente des échantillons synthétiques étudiés, et qui semble affecter la stabilité du sulfure.

Une sonde à deutéron leur a permis, par ailleurs, d'établir l'existence d'une distribution d'oxygène en volume, dans leurs échantillons de pyrrhotites monoclinique (4c) et hexagonale (5c). La diffusion de l'oxygène est très rapide à haute température ( $\geq 450\text{K}$ ). L'énergie d'activation de l'oxygène est donc peu différente de celle des lacunes (la diffusion de celles-ci est notable dès  $400\text{K}$ ).

Dans une atmosphère dépourvue d'oxygène, et dès  $560\text{K}$ , la pyrrhotite monoclinique (4c) se transforme en pyrrhotite hexagonale (5c) et pyrite, ce qui témoigne de sa métastabilité.

La pyrrhotite "anormale" est présentée comme l'association de deux phases. L'une, plus riche en Soufre que la composition moyenne  $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ , serait hexagonale et antiferromagnétique; l'autre, plus pauvre, aurait la symétrie monoclinique (4c).

Enfin, constatant que le graphite est associé à la pyrrhotite hexagonale (5c) dans les sites où il a effectué son échantillonnage, Graham [33] suggère que la coexistence pyrrhotite hexagonale/pyrite résulte de l'influence d'un milieu très réducteur. Si cette observation, faite sur deux sites, est confirmée, il faut impérativement que la phase monoclinique soit placée en présence d'oxygène pour être stabilisée, ce qui implique qu'il ne s'agit pas d'une phase du système Fe-S.

## 5.2 : Comportement avec la température de $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$ :

Les pyrrhotites d'origine naturelle, de compositions proches de  $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$ , étudiées par Bennett et Graham [30], présentent une variation d'aimantation du type de celle reproduit figure I.11.

A la température de  $488\text{K}$  elles acquièrent une aimantation non nulle et disparaissant vers  $528\text{K}$ .

Puis l'échantillon est refroidi jusqu'à l'ambiante. La forme de la courbe est alors fonction de la vitesse de variation de la température (figure I.11).

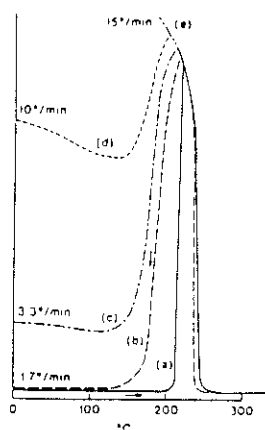


Figure I.11: Courbes thermomagnétiques d'une pyrrhotite hexagonale.

(a) est la première courbe, enregistrée en température croissante. Les suivantes sont obtenues pour différentes vitesses de trempe.

(figure extraite de Bennett et Graham [30])

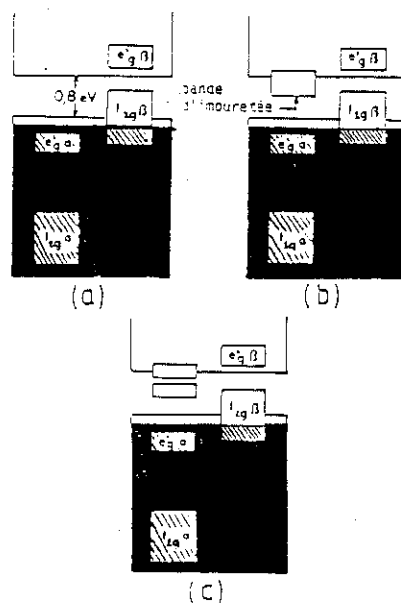


Figure I.12: Diagrammes de bande d'énergie pour  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$

(a)  $x=0$ ;  $T=0\text{K}$ ; en noir, la bande 3p du soufre.

(b)  $x\neq 0$ ;  $T>T_N$ : comportement métallique.

(c)  $x\neq 0$ ;  $T<T_N$ : comportement semiconducteur: la bande d'impuretés est clivée par la symétrie antiferromagnétique. Un gap d'énergie apparaît entre les deux sous-bandes.

(d'après Sakkopoulos [46]).

Partageant l'opinion de Schwarz [19], Bennett et Graham présentent comme une température de Curie la température de 528K, qui est peu sensible à la vitesse de trempe et avec un hystérésis faible.

Ils associent le phénomène à 488K, ainsi que l'a fait Lotgering [18], à une transition ordre/désordre des lacunes.

Après une trempe rapide suivie par une seconde chauffe, l'aimantation spontanée décroît notablement à partir de 393K, et s'annule vers 493K. Ce résultat fournit la valeur par défaut de 393K pour la température à laquelle les lacunes commencent à diffuser.

## **6. Propriétés magnétiques de $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ :**

Les travaux de Néel [34] et de Bertaut [13] leur ont permis de décrire les mailles cristallographique et magnétique de la phase monoclinique (4c).

La maille magnétique associée à la maille cristallographique présentée figure 1.1 est formée de deux plans d'atomes de Fer, l'un plein et l'autre lacunaire à 25%, couplés antiferromagnétiquement. Les spins des atomes d'un même plan sont parallèles entre eux; leur direction est fonction de la température.

Le même type de modèle permet de décrire les propriétés magnétiques des autres phases, ainsi que nous l'avons rappelé au paragraphe 2.3. De façon générale, les compositions correspondant à une absence ou à un désordre des lacunes sont antiferromagnétiques. Si les lacunes sont confinées dans un plan sur deux, il correspondra à cet ordre des propriétés ferrimagnétiques. Lorsque les lacunes sont ordonnées dans deux types de plans, les propriétés sont antiferromagnétiques.

La valeur de la température d'ordre des lacunes  $T_\beta$  est très proche de celle de  $T_N$  [35].

Les propriétés magnétiques des phases autres que la phase monoclinique (4c) ne semblent pas avoir été étudiées. C'est pourquoi les résultats rappelés par la suite concernent essentiellement cette forme de  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ .

## 6.1 : Structure Ferrimagnétique :

Bien que la structure magnétique de  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  soit constituée de deux sous-réseaux couplés antiferromagnétiquement (la valeur du coefficient d'échange est de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-3}$  CGS), les propriétés ferrimagnétiques de la phase monoclinique  $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$  sont souvent interprétées, pour des raisons de commodité, à l'aide d'un modèle ne considérant que la résultante des moments.

Besnus a tenté d'utiliser un modèle tenant compte du caractère ferrimagnétique de cette phase, c'est à dire incluant des coefficients d'anisotropie magnétocristalline et des moments différents pour les deux sous-réseaux [26].

Soumis à un champ extérieur croissant, un tel ferrimagnétique passe, théoriquement, par une succession d'état d'équilibre où, si la direction du champ est parallèle à un axe facile, les sous-réseaux sont antiparallèles, en position oblique, puis parallèles.

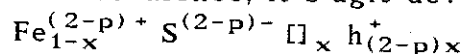
Une estimation effectuée à partir des valeurs du coefficient de champ moléculaire et des constantes d'anisotropie conduit Besnus et col. à prédire la valeur approximative de 15T pour le passage de la configuration antiparallèle à la configuration oblique [36].

## 6.2 : Ionicté et configuration électronique de $\text{Fe}^{2+}$ :

Avant les premiers résultats de spectroscopie Mossbauer obtenus sur  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , la formule ionique  $\text{Fe}_5^{2+} \text{Fe}_3^{3+} \text{S}_8^{2-}$  était admise; la neutralité de la charge électrique totale étant assurée par l'association des  $\text{Fe}^{2+}$  et des  $\text{Fe}^{3+}$ , de même que la valeur du moment magnétique de la maille.

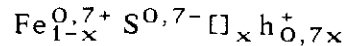
Levinson et Treves [37], à l'aide de spectres Mossbauer, aboutissent à la formule  $\text{Fe}_7^{2,28+} \text{S}_8^{2-}$ , qui permet d'interpréter la valeur du déplacement isomérique des cations.

La formule générale proposée par Ward [1] tient compte d'un certain degré de covalence; il s'agit de:



où  $[\square]$  représente une lacune et  $\text{h}_{(2-p)x}^+$  les  $(2-p)x$  trous d'électrons par formule;  $p$  est une mesure du degré de covalence.

Selon Marusak [20], la similitude des déplacements isomériques obtenus pour plusieurs compositions entre FeS et  $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$  traduit le fait que les trous d'électrons ne sont pas localisés sur les sites de Fer, mais qu'ils doivent plutôt l'être dans la bande 3p du Soufre. Ce même auteur confirme ce résultat par ceux obtenus grâce à l'analyse en fluorescence X des spectres d'émission  $K_\alpha$  et  $K_\beta$  du Soufre; ils conduisent à la formule :



(En réalité, le degré de covalence augmente légèrement lorsque le taux de lacunes augmente).

L'ion  $\text{Fe}^{2+}$  peut adopter deux configurations électroniques selon la valeur du rapport entre l'énergie d'interaction entre électrons et le gap entre le premier niveau d'énergie auquel chaque électron a accès et celui qui est immédiatement au dessus.

Si cette valeur est "faible", l'ion est dans l'état "high spin"; il est dans l'état "low spin" si le rapport est "grand".

Dans le premier cas, et si son moment orbital est bloqué, l'ion porte un moment égal à  $2 \cdot g \cdot \mu_B$ . Alors que dans l'état "low spin" son moment est nul.

Ainsi  $\text{Fe}^{2+}$  est dans un état "low spin" dans la pyrite, à laquelle il confère des propriétés uniquement diamagnétiques.

Dans la pyrrhotite monoclinique  $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ , seule phase avec  $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$  hexagonale à avoir été étudiée par spectroscopie Mossbauer, il n'est présent que dans l'état "high spin".

En effet, un atome porteur d'un moment magnétique nul serait à l'origine d'un doublet quadrupolaire très caractéristique.

### **6.3 : Spectroscopie Mossbauer et variation d'alimentation avec la pression :**

Dans le chapitre consacré à la spectroscopie Mossbauer, nous reviendrons plus longuement sur les résultats obtenus antérieurement par cette technique. Toutefois quelques remarques à ce propos trouvent leur place ici.

Dans la maille idéale de  $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ , portée figure I.5a, on peut compter 4 sites de Fer distincts de part leur environnement lacunaire immédiat [1]. Pourtant, dans une forte proportion des travaux publiés en spectroscopie Mossbauer, il est fait état de la présence d'un cinquième site pour cette composition, et dans lequel les atomes de Fer sont dans un état "low spin" (observations à 300K sur cristaux synthétiques et naturels). Cette "anomalie" est systématiquement rapportée à la présence de pyrite en inclusion dans l'échantillon.

Les spécimens étudiés sont généralement caractérisés par diffraction X, au préalable; de sorte que l'on peut écarter l'hypothèse selon laquelle ils seraient constitués, au moins en partie, de la phase magnétique (3c).

Ce cinquième site n'étant pas systématiquement présent, et quand il est observé c'est dans une proportion inférieure à 10%, on peut être tenté de le relier également à l'existence d'un défaut donnant lieu à un écart entre la maille idéale et la maille réelle.

D'autre part, des expériences réalisées sous pression ([20], [38]) pourraient permettre d'expliquer la présence de ce doublet. En effet Vaughan et Tossel ont étudié l'évolution de spectres Mossbauer à 300K lorsqu'une pression est exercée sur le cristal [38]. S'il n'y a pas de cinquième site à 1 atm, celui-ci apparaît à plus haute pression (: 5000 atm), et croît jusqu'à 16000 atm alors que les autres pics disparaissent progressivement. Cette transformation est réversible. Si la proportion de matériaux magnétiques varie, par contre la composition chimique n'évolue pas. Des résultats analogues sont obtenus pour la chalcopryrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) et la troïlite [39].

Un changement d'état électronique du Fer peut être associé à cette transition, qui ne semble pas être structurale, d'un état ferrimagnétique vers un état paramagnétique. Selon les arguments de Goodenough [17], la distance critique cation-cation en dessous de laquelle les électrons sont délocalisés pourrait être atteinte lorsque la pression est suffisamment élevée, provoquant la disparition du ferrimagnétisme [38].

Marusak [20] observe le même type de comportement sur  $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$  monoclinique: l'aimantation à saturation décroît lorsque la pression augmente.

#### 6.4 : Interaction de superéchange :

Dans une maille type NiAs, les cations sont trop éloignés les uns des autres pour permettre d'expliquer les propriétés magnétiques de  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  grâce à l'interaction d'échange. C'est par l'intermédiaire du superéchange, via les atomes de Soufre, que l'ordre magnétique apparaît.

Une première idée de ce type de phénomène peut être donnée par le comportement de FeS (En effet, selon Lotgering [18], les points d'ordre magnétiques sont assez peu sensibles à la composition entre FeS et  $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ ).

Ainsi, et suivant Clark [35], l'environnement d'un cation à l'intérieur de la maille NiAs (figure I.1) suggère qu'une interaction de superéchange intraplanaire couple un atome de Fer avec ses six premiers voisins dans le plan, l'angle Fe-S-Fe étant de  $90^\circ$ ; une interaction interplanaire de même nature le couple avec les douze cations des plans adjacents pour lesquels l'angle Fe-S-Fe, égal à  $132^\circ$ , est le plus proche de  $180^\circ$  (valeur donnant lieu à l'interaction de superéchange la plus intense [40]); le même atome est encore couplé avec six premiers voisins des deux plans adjacents, pour lesquels l'angle Fe-S-Fe est de  $71^\circ$ .

Les ordres de grandeurs de ces interactions ont été données par Clark [35] et Marusak [20], le premier pour FeS, le second pour  $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ .

A partir des mesures de  $\Theta$  et de  $T_N$ , Clark trouve pour FeS:

$$z_1 J_1 / k \approx -40\text{K} \quad \text{et} \quad z_2 J_2 / k \approx -170\text{K}$$

( $J_1$  et  $J_2$  sont les intégrales d'échange auxquelles sont associés les coefficients de champ moléculaire  $n_1$  et  $n_2$ ).

Marusak a effectué deux calculs indépendants de  $z_2 J_2$ , négligeant  $n_1$  devant  $n_2$ .

Il utilise pour cela les travaux de Scott et Meyer donnant  $g = 1,9 \pm 0,3$  pour la "pyrrhotite" [41].

L'intensité de l'interaction de superéchange affectée à un atome de Fer dépend du site qu'il occupe :

| site | nombre de 1 <sup>er</sup> voisins ( $n_1=0$ ) |
|------|-----------------------------------------------|
| 1    | 18                                            |
| 2    | 18                                            |
| 3    | 14                                            |
| 4    | 13                                            |

Dans ce dénombrement, seuls sont comptés les couplages interplans (les premiers voisins d'un cation n'en sont pas tous à la même distance).

Des spectres obtenus en spectroscopie Mossbauer sont ajustés grâce à un modèle incluant l'interaction d'échange. Les résultats font apparaître que sur les sites 3 et 4, les interactions sont assez différentes selon qu'elles couplent un cation avec ses voisins du même plan ou d'un plan adjacent.

D'autre part, l'étude de la dépendance de l'aimantation à saturation avec la pression conduit à la valeur moyenne de  $Z_2J_2/k \approx -210K$ , en assez bon accord avec la valeur donnée par Clark pour FeS.

Ses mesures en spectroscopie Mossbauer permettent à Marusak d'interpréter la faible valeur de 20 uem/g de l'aimantation à saturation de  $Fe_{0,875}S$ , correspondant à un moment de  $2,1 \mu_B$  par atome assez éloigné des  $g \cdot 2\mu_B$  attendus pour un  $Fe^{2+}$ , en attribuant ce résultat à l'inclinaison du champ hyperfin par rapport à l'axe de symétrie de l'octaèdre dans deux des sites octaédriques, et qui conduirait à une composition "non linéaire" des moments dans une maille [26].

Horwood et coll. [42] ont montré qu'à un accroissement du nombre de lacunes correspond un accroissement de la covalence entre FeS et  $Fe_{0,875}S$ . Les charges nécessaires à la conservation de la neutralité électrique se répartissent sur les atomes de Fer, de sorte que le moment porté par un atome augmente lorsque  $x$  diminue [37].

Selon Ovanesyan et col [43], un accroissement de  $x$  devrait également conduire à une diminution de  $T_N$ , le nombre d'atomes de Fer prenant part à l'échange diminuant. Mais les résultats expérimentaux indiquent le contraire: la température d'ordre des spins reste proche de 590K pour toute composition comprise entre  $Fe_{0,875}S$  ( $:Fe_7S_8$ ) et  $Fe_{0,917}S$  ( $:Fe_{11}S_{12}$ ) [35]. Deux phénomènes antagonistes associés à la variation de  $x$  expliquent ce comportement: si le nombre de moyen de liaisons de superéchange affectées à un atome de Fer diminue lorsque  $x$  augmente, l'augmentation simultanée de la valeur des moments s'oppose à une diminution de  $T_N$  [43].

### 6.5 : Bandes d'énergie dans $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , transition semiconducteur/métal :

Pour un octaèdre  $\text{FeS}_6^{10-}$ , aux niveaux  $t_{2g}$  (trois fois dégénérés) et  $e_g^*$  (deux fois dégénérés) correspondent les énergies les plus élevées, situées immédiatement au dessus des orbitales  $S(3p)$  [44]. Une faible distortion du site doit peu modifier le diagramme des niveaux [45].

L'interaction d'échange intra-atomique entre électrons clive  $t_{2g}$  et  $e_g^*$  chacun en deux niveaux,  $t_{2g\alpha,\beta}$  et  $e_g^{*\alpha,\beta}$ . Les niveaux indicés  $\alpha$  sont occupés par les spins +, les niveaux  $\beta$  par les spins -.

Pour un réseau de tels octaèdres, les niveaux d'énergie individuels se groupent pour former des bandes quasi-continues d'énergies [45].

D'autre part, pour différentes compositions, à la température  $T_\beta$  d'apparition du paramagnétisme, les sulfures de Fer perdent leurs propriétés de semiconducteurs, et adoptent simultanément des propriétés métalliques [46].

Dans un cristal sans défaut, l'antiferromagnétisme, doublant la période du potentiel vu par un électron itinérant et donc diminuant de moitié la première zone de Brillouin, clive la bande des  $t_{2g}$  en deux parties séparées par un gap, d'où des propriétés de semiconducteur.

Mais dans les sulfures, ce clivage est, comme nous l'avons rappelé, le fait de l'interaction intra-atomique entre électrons, de sorte que pour associer à la température  $T_\beta$  la transition semiconducteur/métal, il faut que l'antiferromagnétisme clive des bandes d'énergies d'impuretés, ou associées à des défauts cristallins. Sakkopoulos [46] suggère que les lacunes jouent ce rôle. Cette bande d'impuretés, représentée figure 1.12, est telle que, associée à  $t_{2g\beta}$ , elle confère des propriétés métalliques quand  $T > T_N$  (pas d'antiferromagnétisme). Si  $T < T_N$ , elle est clivée par la symétrie antiferromagnétique, le gap entre les deux demi bandes n'autorisant que des propriétés de semiconducteur.

Ainsi que dans le modèle proposé par Goodenough [17], évoqué au paragraphe 3.2, la conduction est assurée par les électrons  $\beta$ .

### **7. : Défauts cristallins :**

Nous avons souligné le fait que la présence de phases ordonnées à courte distance pouvait expliquer les nombreuses structures incommensurables observées sur échantillons synthétiques et naturels.

La présence de défauts d'empilements peut ainsi être à l'origine d'un ordre à courte distance.

Van Landuyt et Amelinckx [47] ont réalisé une étude de la phase (4c) en microscopie électronique, sur des échantillons prélevés au Mexique. Ils observent des défauts tels que domaines d'antiphase, faute d'empilement, et formation de mâcles, tous associés à des modifications dans la mise en ordre des lacunes lors de la formation du cristal.

### **8. Anisotropie magnétocristalline de $\text{Fe}_7\text{S}_8$ et de $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ :**

Les mailles cristallines adoptées par  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  sont, comme celles de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ , des surstructures de la maille  $\text{NiAs}$ ; elles sont également de deux types: triclinique ( $2\sqrt{3}a$ ,  $2a$ ,  $4c$ ) et hexagonale ( $2a$ ,  $3c$ ) [48].

L'ordre ferrimagnétique des moments portés par les cations dans  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , analogue à celui proposé par Néel [34] et Bertaut [13] pour  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ , a été mis en évidence par Kawaminami et Okazaki à l'aide de résultats obtenus par diffraction de neutrons sur monocristaux [49]. Perpendiculaires à  $[001]$  pour  $T < 455\text{K}$  ( $= T_N$ ), les moments s'alignent selon  $[001]$  à plus basse température: progressivement entre 200K et 20K pour (4c) (transition du second ordre), soudainement à 130K pour (3c) (transition du premier ordre). Ces caractéristiques autorisent une distinction immédiate entre ces structures ferrimagnétiques.

Ce phénomène a également été invoqué par Pauthenet, pour interpréter les courbes d'aimantation enregistrées sur un monocristal de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (4c) [50].

Aucune discontinuité à basse température des paramètres décrivant  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  (4c) n'est signalée par Kawaminami et col. [49].

L'anisotropie magnétocristalline de tels cristaux, dont les mailles cristallines sont des surstructures de celle de NiAs, a été interprétée par Adachi ([51], [52]) et Adachi et Sato [53], en termes de configuration électronique de  $\text{Fe}^{2+}$  placé dans un champ cristallin de basse symétrie.

La première composante du champ cristallin est de symétrie cubique; cette contribution est celle des six ligands. La seconde composante, de symétrie trigonale, vient du reste du cristal; lorsque, comme c'est ici le cas, les sites voisins ne sont pas tous occupés, la symétrie n'est pas parfaitement trigonale. Ainsi la structure lacunaire apporte au champ cristallin une composante orthorhombique. Dans ce modèle, l'expression de l'énergie d'anisotropie est:

$$E_K(\Theta, \Phi) = -C_1 \cdot k_B T \cdot \ln \left\{ \exp \left[ \frac{(\lambda l_z S)^2 \cos^2 \Theta + \Delta^2}{k_B T} \right]^{1/2} \right\} \\ + C_2 K_1 \cdot \cos^2 \Theta + C_2' K_2 \cdot \sin^2 \Theta \cdot \cos 2\Phi + C_4 K_4 \cdot \cos^4 \Theta$$

où  $\lambda$  est la constante de couplage spin-orbite,  $l_z$  la composante selon z du moment orbital dans le doublet orbital (certains atomes étant, dans ce modèle, supposés posséder un doublet électronique fondamental, et d'autres un singulet fondamental, en présence d'un champ trigonal).  $\Delta$  est le clivage des niveaux électroniques par le champ orthorhombique; les  $C_i$  sont des constantes déterminées par les populations des  $\text{Fe}^{2+}$  sur les différents sites cristallins.

Le premier terme est donc dû au niveau fondamental dégénéré en l'absence de la composante orthorhombique du champ cristallin, il tend à aligner les moments selon l'axe  $c$ . Le second terme a pour origine l'existence du singulet formant le fondamental en présence du champ trigonal, et contient aussi la faible contribution dipolaire à l'anisotropie; il oriente les moments perpendiculairement à  $c$ . Le troisième traduit l'anisotropie produite par le champ orthorhombique que crée l'ordre des lacunes. La méthode des perturbations, qui a été poussée à l'ordre 4, donne le dernier terme.

Ainsi la dépendance avec la température, observée expérimentalement, de la direction de l'aimantation spontanée de  $\text{Fe}_7\text{S}_8(4c)$  et de  $\text{Fe}_7\text{Se}_8(4c)$  (: transformation du second ordre), traduirait une compétition de l'énergie de couplage spin-orbite avec l'énergie associée à la composante orthorhombique du champ cristallin [53].

Pour  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  (3c), par contre, la rotation des moments à 130K (: transformation du premier ordre) peut être expliquée, selon [53], si l'énergie de couplage spin-orbite est du même ordre de grandeur que l'énergie associée à la composante trigonale du champ cristallin.

Des mesures ont été réalisées en diffraction neutronique sur  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  (composition non indiquée) au-dessus de 300K [54], et sur lesquelles nous reviendrons dans le chapitre consacré à la diffraction de neutrons sur poudres.

Indiquons qu'à partir de 573K, température à laquelle les pics magnétiques disparaissent, une distorsion des paramètres de réseau est visible: une contraction de  $c$ , associée à une dilatation de  $a$  (direction selon laquelle les moments sont dirigés), conduit à une augmentation de 2% du volume de la maille primitive à 593K par rapport à celui à 300K.

La pyrrhotite monoclinique se présente comme un cristal mâclé, les mâcles (de  $3\mu$  d'épaisseur environ [55]) possédant l'axe  $c$  en commun.

Les directions [001] de deux mâcles adjacentes sont à  $120^\circ$  l'une de l'autre.

Bin et Pauthenet trouvent six directions de faciles aimantation dans le plan (001) d'un gros monocristal, avec  $60^\circ$  d'écart entre chacune d'entre elles, c'est-à-dire deux par mâcle [56], cependant que l'aimantation selon la direction [001] s'effectue beaucoup plus difficilement que dans le plan (001) [57].

Bin et Pauthenet [56] proposent l'expression phénoménologique suivante pour l'énergie d'anisotropie magnétocristalline d'une mâcle unique:

$$E_K(\Theta, \Phi) = K_1 \cdot \sin^2\Theta \cdot \sin^2\Phi + K_2 \cdot \sin^4\Theta \cdot \sin^4\Phi \\ + K_3 \cdot \cos^2\Theta + K_4 \cdot \cos^4\Theta$$

Leurs résultats expérimentaux les conduisent à

$$|K_4| > |K_3| > |K_1| \quad (K_3 < 0 \text{ si } T < 205\text{K})$$

et  $|K_2| \sim 0$

Nous reviendrons plus longuement, au cours de la seconde partie, sur ces formulations de  $E_K(\Theta, \Phi)$ , et sur leurs avantages respectifs.

La largeur de la paroi de séparation entre deux domaines adjacents est gouvernée par la valeur du rapport des énergies caractéristiques de l'échange et de l'anisotropie.

On montre facilement que l'épaisseur de la paroi, définie par  $\delta = n(c/2)$ , est donnée par:

$$\delta = \left( \frac{\pi}{2}, \frac{c}{a} \right) \cdot \left[ \frac{S^2}{\sqrt{3} \cdot c} + \frac{J_e}{(K_1 + 6 \cdot K_2)} \right]^{1/2}$$

où  $S$  est le moment cinétique de spin porté par un ion  $\text{Fe}^{2+}$  choisi égal à 2;  $J_e$  est l'énergie associée au superéchange, d'après les résultats rappelés au paragraphe 6.4. nous avons pris  $J_e/k_B = 20\text{K}$ ;  $K_1(300\text{K}) = 0.35 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$  et  $K_2(300\text{K}) \ll K_1(300\text{K})$  sont les constantes traduisant l'anisotropie dans le plan (001) [56];  $a$  et  $c$  sont les paramètres de maille de la structure  $\text{NiAs}$ .

On obtient alors  $\delta \approx 150 \text{ \AA}$ , ce qui correspond à la distance séparant de vingt à trente plans d'atomes de Fer.

Les énergies d'échange et d'anisotropie définissent l'énergie de paroi par unité de surface  $\gamma$ ; d'après les valeurs précédentes nous trouvons  $\gamma \approx 8 \cdot 10^{-4} \text{ J/m}^2$  (à peu près quatre fois plus faible que pour le Cobalt [36]).

$\gamma$  n'est donc suffisamment grand pour qu'il soit possible d'affirmer que la texture des domaines ne puisse pas être modifiée par des perturbations dues à des tensions internes.

Il est toutefois possible que la structure en domaines de la pyrrhotite  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (4c) soit affectée par la structure en mâcles, qui a pour effet d'abaisser l'énergie magnétostatique [26].

En effet, en utilisant des fluides colloïdaux, Besnus observe que les domaines sont des feuillet plans perpendiculaires à la direction [001] et parallèles à la direction [100]. Les parois sont en petit nombre, et la structure en domaines irrégulière [55].

Cette observation est à rapprocher de celle faite par Halgedahl et Fuller [58] qui constatent l'existence de grains monodomains de grande dimension ( $10\mu$  à  $20\mu$ ).

## **9. Conclusion :**

Nous avons tenté dans cette première partie de discriminer, parmi les caractéristiques de la pyrrhotite, celles qui sont inhérentes aux structures cristallines qu'elle adopte, des singularités assez marquées que présentent un grand nombre d'échantillons (naturels et synthétiques), et qui semblent associées à la coexistence de plusieurs phases et à une instabilité à haute température ( $T \geq 450\text{K}$ ).

D'autre part, à l'aide d'un modèle faisant uniquement appel aux valeurs expérimentales de  $T_N$  et  $\Theta$ , nous retrouvons les alternances de plans pleins et lacunaires des différentes phases.

A l'aide de ce même modèle, nous proposons pour la phase hexagonale ferrimagnétique (4c) de  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  une température de Néel de 530K, proche du point de disparition de l'aimantation (:540K) observé par Marusak.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Ward J.C., Rev. Pure Appl. Chem., 20, 175, 1970
- [2] Clark. A.H., Trans. Inst. Min. Metall., 75, B232-B235, 1966
- [3] Nakazawa H. et Morimoto N., Mat. Res. Bull., 6, 345-58, 1971
- [4] Suzaki A. et Shima H., Tohoku Univ. Sci. Rept., Ser 3, 13, 147, 1977
- [5] Morimoto N., Gyobu A., Muckaiyama H., Izawa E., Econ. Geol., 70, 824, 1975
- [6] Kissin et Scott, Econ. Geology, 77, 1739-54, 1982
- [7] Mukherjee B., Acta Cryst., B25, 673-76, 1969
- [8] Keller-Besrest F., Thèse d'état, Paris 6, 1984
- [9] Corlett M., Z. Kristallogr., 126, 124-134, 1968
- [10] Smart J.S., Magnetism, 3, Edité par Rado et Suhl
- [11] Besnus M.J. et Meyer, Proceedings of the Intern. Conf. of Magnetism, Nottingham, 507, 1964
- [12] Schwarz E.J. et Vaughan D.J., J. Geomagn. Geoelectr., 24, 441-58, 1972
- [13] Bertaut E.F., Acta Cryst., 6, 557-61, 1953
- [14] Tokonami M., Nishigushi K., Morimoto N., Am. Min., 57, 1066-80, 1972
- [15] Fleet M.E., Acta Cryst., B27, 1864-67, 1971
- [16] Nakano A., Tokonami M., Morimoto N., Acta Cryst., B35, 722-24, 1979
- [17] Goodenough J.B., J. A. Phys., 33(suppl), 1197, 1962
- [18] Lotgering F.K., Thèse de l'Université d' Utrecht, 1956
- [19] Schwarz E.J., Geol. Survey Can., paper 74-59, 1975
- [20] Marusak L.A., PhD de l'Université de Pennsylvanie, 1979
- [21] Arnold R.G., Am; Min., 51, 1221, 1966
- [22] Toulmain P. et Barton P.B., Geoch. et Cosmoch., 28, 641, 1964
- [23] Graham J., Bennett C.E.G., Van Riessen A., Am. Min., 77, 599-604, 1987
- [24] Dekkers M.J., Phys. Earth. Plan. Int., 57, 266-283, 1989
- [25] Taylor L.A., Carnegie Inst. Washington Yearb., 70, 287-89, 1971
- [26] Besnus M.J., Thèses, Université de Strasbourg, 1966
- [27] Rochette P., Thèse d'état, Université J. Fourier, 1988
- [28] Bennett C.E.G., Graham J., Thornber M.R., Am. Min., 57, 445-62, 1972

- [29] Bennett C.E.G., Graham J., Parks T.C., Thornber M.R.,  
Am. Min., 57, 1876-80, 1972
- [30] Bennett C.E.G., Graham J., Am. Min., 65, 800-07, 1980
- [31] Bennett C.E.G., Graham J., Am. Min., 66, 1254, 1981
- [32] Graham J. et Mc Kenzie, Am. Min., 72, 605-09, 1987
- [33] Graham J., Am. Min., 72, 610-11, 1987
- [34] Néel L., Rev. Mod. Phys., 25, 58-63, 1953
- [35] Clark D., Thèse de l'Université de Sydney, 1983
- [36] Besnus M.J., Munsch G., Meyer A.J.P., J. Appl. Phys.,  
39, 903, 1968
- [37] Levinson L.M., Treves D., J. Phys. Chem. Solids, 29,  
2227-31, 1968
- [38] Vaughan D.J., Tossel J.A., Science, 179, 375-77, 1973
- [39] Kasper H., Drickamer H.G., Proc. Nat. Acad. Sci. USA,  
60, 773, 1968
- [40] Herpin, Théorie du magnétisme, PUF, 1968
- [41] Scott G.G. et Meyer A.J.P., Phys. Rev., 123, n°4, 1269, 1961
- [42] Horwood, Townsend, Webster, J. Sol. State Chem., 17,  
35-42, 1976
- [43] Ovanesyan N.S., Trukhtanov V.A., Odinetz G.Yu., Novikov  
G.V., Soviet Physics JETP, 33, n°6, 1193-97, 1971
- [44] Tossel J.A., J. Chem. Phys., 66, 5712, 1977
- [45] Sakkopoulos S., Vitoratos E., Argyreas T., J. Phys.  
Chem. Solid, 45, 923-28, 1984
- [46] Sakkopoulos S., J. Appl. Phys., 59, 3540-42, 1986
- [47] Van Landuyt J., Amelinckx S., Mat. Res. Bull., 7, 71-80,  
1972
- [48] Okazaki A., J. Phys. Soc. Jap., 16, 1162, 1961
- [49] Kawaminami M. et Okazaki A., J. Phys. Soc. Jap., 29, 649,  
1970
- [50] Pauthenet R., C. R. Acad. Sci., 234, 2261, 1952
- [51] Adachi K., J. Phys. Soc. Jap., 16, 2187, 1961
- [52] Adachi K., J. de Phys., 24, 725, 1963
- [53] Adachi K. et Sato, J. Appl. Phys., 39, 1343, 1968
- [54] Sidhu S.S., LeRoy Heaton, Mueller M.H., J. Appl. Phys.,  
30, 1323, 1959
- [55] Besnus M.J., C. R. Acad. Sci., 254, 1587, 1962
- [56] Bin M. et Pauthenet R., J. Appl. Phys., 34, 1161, 1963
- [57] Pauthenet R., C. R. Acad. Sci., 234, 2261, 1952
- [58] Halgedahl S. et Fuller M., J. Geophys. Res., 88, 6505,  
1983





**DEUXIEME PARTIE**

**ETUDE MAGNETIQUE DE POUDRES NATURELLES  
ET SYNTHETIQUES**

## ETUDE MAGNETIQUE DE POUDRES NATURELLES ET SYNTHETIQUES

La première partie de ce travail porte sur l'étude du comportement magnétique de pyrrhotites naturelles et synthétiques sous forme de poudres de différentes granulométries, avec une attention particulière autour de  $T = 31\text{K}-33\text{ K}$ .

### 1. Présentation des échantillons, première approche de la transition à $T=33\text{K}$ :

Le but poursuivi dans cette partie est de donner une contribution à la caractérisation de la présence de la pyrrhotite à l'intérieur d'un minerai; il ne s'agit pas de remonter aux propriétés d'un cristal à partir d'une étude sur poudres.

#### **1.1 : Description des échantillons :**

##### 1.1.1 : Pyrrhotites naturelles :

Les échantillons ont été conditionnés par M.J. Dekkers qui en a fait l'étude magnétique à la température ambiante; ce travail constitue une partie de sa thèse [1]. La préparation des échantillons, qui a demandé six mois, jouant un rôle prépondérant dans la validité des résultats, il est important d'en rappeler les différentes étapes.

Le minerai provient des gisements de natures différentes de l'île d'Elbe et de Toscane. Les échantillons préparés sont appelés EOR et TTE respectivement, selon leur origine.

Le triage magnétique des poudres obtenues par broyage des minerais a été effectué sous atmosphère d'argon, l'opération suivante de tamisage sous atmosphère de  $\text{CO}_2$ , afin d'éviter tout problème d'oxydation des poudres. Les fractions granulométriques obtenues sont supposées être constituées de grains de dimensions homogènes. Il est toutefois possible qu'un grain soit parfois constitué de deux ou

trois cristaux.

La procédure utilisée a permis à M.J. Dekkers de parvenir à des concentrations de pyrrhotite 4C supérieures à 95 %, à l'exception des fractions les plus petites. Les compositions chimiques moyennes, déterminées à la microsonde, sont confirmées par la valeur de l'angle de diffraction de la réflexion  $d_{102}$ , comparé à la calibration effectuée par Arnold [2] (tableau II.1.).

Environ 50 mg de poudre de chacune des fractions ont été prélevés, puis dispersés dans une matrice d'époxy (type Araldite). Les échantillons sont obtenus sous forme de cylindres de 7mm de diamètre et de 8 mm de haut.

Les résultats obtenus sur l'aimantation rémanente, comparés à ceux que donnent des échantillons de concentrations différentes en pyrrhotite, permettent de considérer les grains comme étant sans interaction.

#### 1.1.2 : Pyrrhotites synthétiques :

Cherchant à travailler sur la phase 4c, et de façon à nous garantir de l'absence de phases indésirables, nous avons procédé, au Centre de Recherche sur la Synthèse et la Chimie des Minéraux d'Orléans à la synthèse à sec de pyrrhotites, sous la responsabilité de Colette Maurel.

Avec, comme produit de départ, un mélange de fer et de soufre (qualité Prolabo) à 46,5% d'atomes de fer, placé dans un tube en silice scellé ensuite sous vide, une première synthèse a été faite en deux étapes:

1/ à 600°C pendant 2 jours, suivi d'une trempe

2/ recuit à 230°C pendant 10 jours.

Du fait de la violence de la réaction (très exothermique), les cristaux obtenus sont assez petits ( $\Phi < 20\mu$ , observation optique).

| fraction  | TTE |    |      | EOR |    |      |       | TTE    |        |       | EOR    |        |       |
|-----------|-----|----|------|-----|----|------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|
|           | po  | mg | int. | po  | mg | int. |       | aver.  | st. d. | norm. | aver.  | st. d. | norm. |
| 250 - 150 | >99 | bd | bd   | >99 | bd | bd   |       |        |        |       |        |        |       |
| 150 - 100 | >99 | bd | bd   | >99 | bd | bd   | S     | 53.03  | 0.19   | 39.27 | 53.14  | 0.35   | 39.39 |
| 100 - 75  | >99 | bd | bd   | >99 | bd | bd   | Fe    | 46.76  | 0.18   | 60.32 | 46.70  | 0.36   | 60.30 |
| 75 - 55   | >99 | bd | bd   | >99 | bd | bd   | Mn    | 0.02   | 0.03   | 0.02  | 0.01   | 0.02   | 0.01  |
| 55 - 40   | >99 | bd | bd   | >99 | bd | bd   | Ni    | 0.17   | 0.14   | 0.23  | 0.14   | 0.10   | 0.19  |
| 40 - 30   | >99 | bd | bd   | >99 | bd | bd   | Cu    | 0.06   | 0.09   | 0.09  | 0.03   | 0.05   | 0.04  |
| 30 - 25   | >99 | bd | bd   | >99 | bd | bd   | Zn    | 0.04   | 0.08   | 0.06  | 0.04   | 0.08   | 0.06  |
| 25 - 20   | >99 | bd | bd   | >99 | bd | bd   | Total | 100.08 |        | 99.99 | 100.06 |        | 99.99 |
| 20 - 15   | >99 | bd | bd   | 92  | bd | bd   |       |        |        |       |        |        |       |
| 15 - 10   | 95  | bd | bd   | 80  | bd | bd   |       |        |        |       |        |        |       |
| 10 - 5    | 65  | bd | bd   | 70  | bd | bd   |       |        |        |       |        |        |       |
| < 5       | 60  | bd | bd   | 60  | bd | bd   |       |        |        |       |        |        |       |

**Tableau II.1: Caractéristiques des échantillons naturels (d'après Dekkers [1]).**

*A gauche sont indiquées les proportions (en volume) de pyrrhotite (:po), de magnétite (mg) et d'exsolution (:int). (b.d. : below detection)*

*Les valeurs portées à droite sont les compositions moyennes, déterminées à la microsonde, des pyrrhotites.*

*Les pourcentages atomiques d'atomes de Soufre de différentes compositions idéales sont :  $Fe_7S_8$ : 53,33%,  $Fe_8S_9$ : 52,94%,  $Fe_9S_{10}$ : 52,63%,  $Fe_{10}S_{11}$ : 52,38%,  $Fe_{11}S_{12}$ : 52,17%.*

Une analyse en diffraction X de cette première poudre, appelée OR1, a révélé, outre la présence de pyrite en très faible proportion, celle de pyrrhotite monoclinique à 46,35% d'atome de fer, soit approximativement  $\text{Fe}_{0,864}\text{S}$  (d'après les travaux d'Arnold [2] ).

Une seconde poudre, appelée OR2, a été synthétisée en suivant la même procédure que pour la première, le mélange fer/soufre étant cette fois dosé à 46,7% d'atomes de fer.

Les résultats de diffraction X annoncent un pourcentage en atomes de fer de 46,58%, soit approximativement  $\text{Fe}_{0,876}\text{S}$  . La présence d'autres phases que celle-ci n'a pas été constatée par cette méthode.

Les cristaux sont de dimensions semblables à celles des grains de OR1.

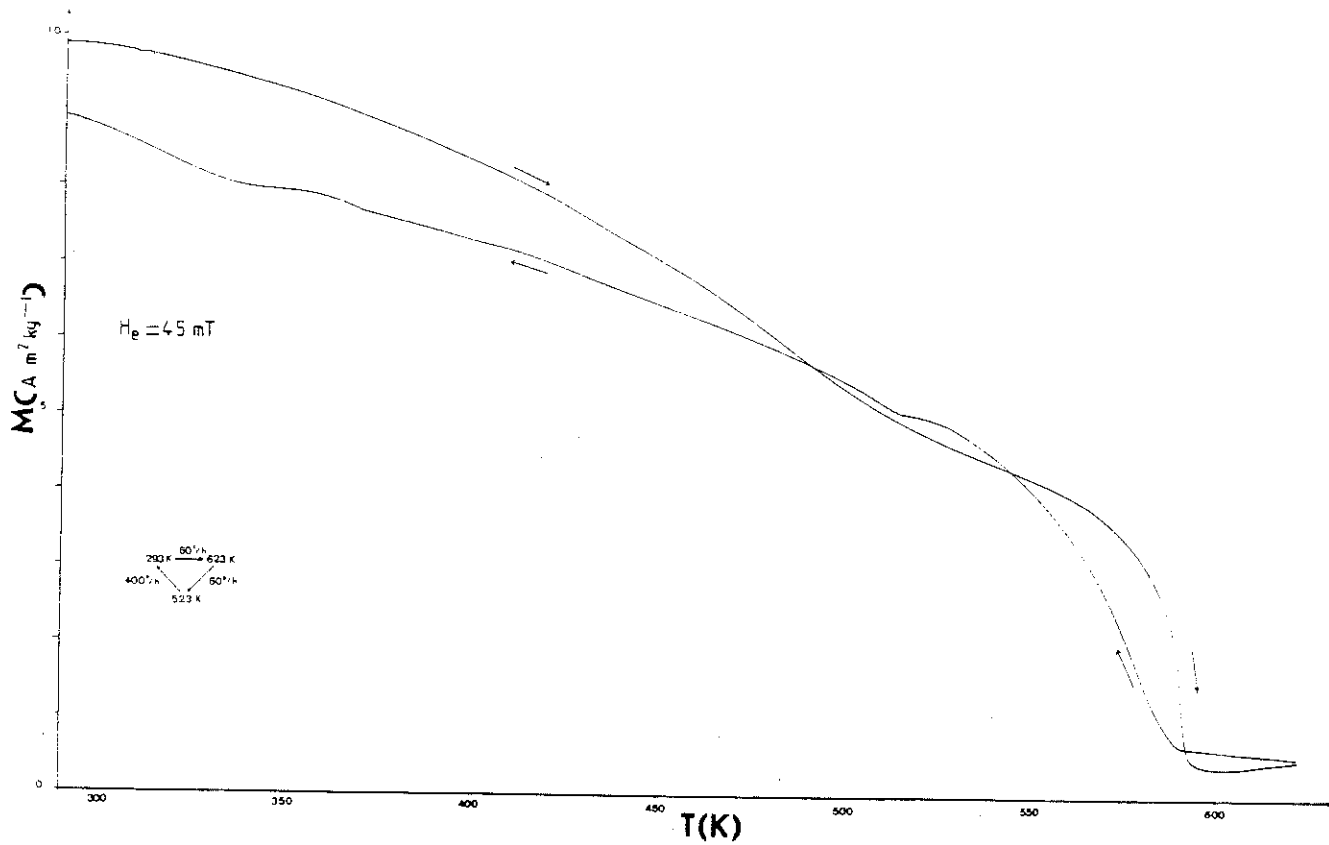
Une fraction de OR1 a été dispersée dans une matrice de silice, avec une concentration de 10% en volume. Cet échantillon porte le nom de OR1-A.

Ce qui restait de poudre a été dispersé dans une matrice de polyéthylène glycol humide; l'échantillon cylindrique obtenu a alors été placé, jusqu'à ce que la matrice durcisse, dans un champ magnétique de 0,12T et de direction parallèle à l'axe du cylindre. Les axes *c* des cristaux de pyrrhotite magnétique de cet échantillon, appelé OR1-C, devant ainsi être, en moyenne, alignés selon une direction perpendiculaire à celle du champ appliqué.

De la même façon, OR2 a été divisé en 2 parties, chacune étant dispersée dans une matrice de silice. Dans l'un des échantillons, baptisé OR2-A , la répartition des grains est aléatoire. Les grains du second échantillon, OR2-C, sont orientés préférentiellement par un traitement identique à celui qui a permis de conditionner OR1-C .

Le point d'ordre des grains de OR1, mesuré à la balance de Curie dans un champ de 45 mT, est compris entre 593K et 596K (figure II.1). Une aimantation non nulle, équivalente à 5% du signal à 300K, persiste au delà de 600K. Elle peut être due à la pyrrhotite elle-même, ou bien révéler l'existence d'un composé magnétique formé soit durant la montée en température, soit durant la synthèse, et en quantité inférieure au seuil de détection des RX.

La variation n'est pas réversible; l'hystérésis sur le point de disparition de l'aimantation est de 3K environ.



**Figure II.1: Courbe thermomagnétique de l'échantillon synthétique OR1.**  
*obtenue dans un champ extérieur de 45mT.*

$T_N = 594.5 \text{ K} \pm 1.5 \text{ K}$ , avec une hystérésis de 3K.

*Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont indiquées sur le diagramme. Une petite fraction de (4c) a pu être convertie en (5c) au cours du cycle.*

La poudre OR2 n'a pas été caractérisée de cette façon.

Des tentatives de synthèses à sec de  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  (5c) et de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (3c) n'ont pas abouti.

## **1.2 : Méthodes et techniques d'étude, réversibilité de l'aimantation rémanente isotherme au cours d'un cycle thermique:**

Une partie des résultats exposés dans ce chapitre sont synthétisés dans une publication de Dekkers et col. [3].

L'évolution avec la température de l'Aimantation Rémanente Isotherme à Saturation acquise à Température Ambiante (ARISTA) paraît être le révélateur le plus sensible de la présence d'une anomalie à 33K: en champ extérieur non nul, le signal d'un échantillon naturel peut provenir essentiellement de minéraux paramagnétiques.

D'autre part, la faible aimantation rémanente portée par les 50 mg de poudre demande, pour être étudiée, l'emploi d'un magnétomètre de sensibilité suffisante.

Nous avons pu utiliser, au laboratoire Louis Néel, un magnétomètre cryogénique SHÉ autorisant des mesures de l'ARISTA entre 300K et 2K, avec une sensibilité de l'ordre de  $4.10^{-6} \text{ Am}^2\text{Kg}^{-1}$ .

Les échantillons sont placés dans un champ de 3T, valeur pour laquelle la saturation est accomplie pour les cristaux dont l'axe *c* est perpendiculaire à ce champ. En ce qui concerne ceux dont l'axe *c* est parallèle au champ appliqué, l'anisotropie est trop prononcée pour permettre à l'aimantation de rester hors du plan (001) lorsque le champ est ramené à zéro [3].

### **1.2.1 : Echantillons naturels:**

L'ARISTA est enregistrée au cours d'un cycle allant de 300K à 5K puis remontant à 300K. Des exemples de ses variations sont reportées figure II.2 .

Le maximum étalé, situé selon la taille des grains entre 260K et 200K, a déjà été observé à 200K sur des courbes d'aimantation selon

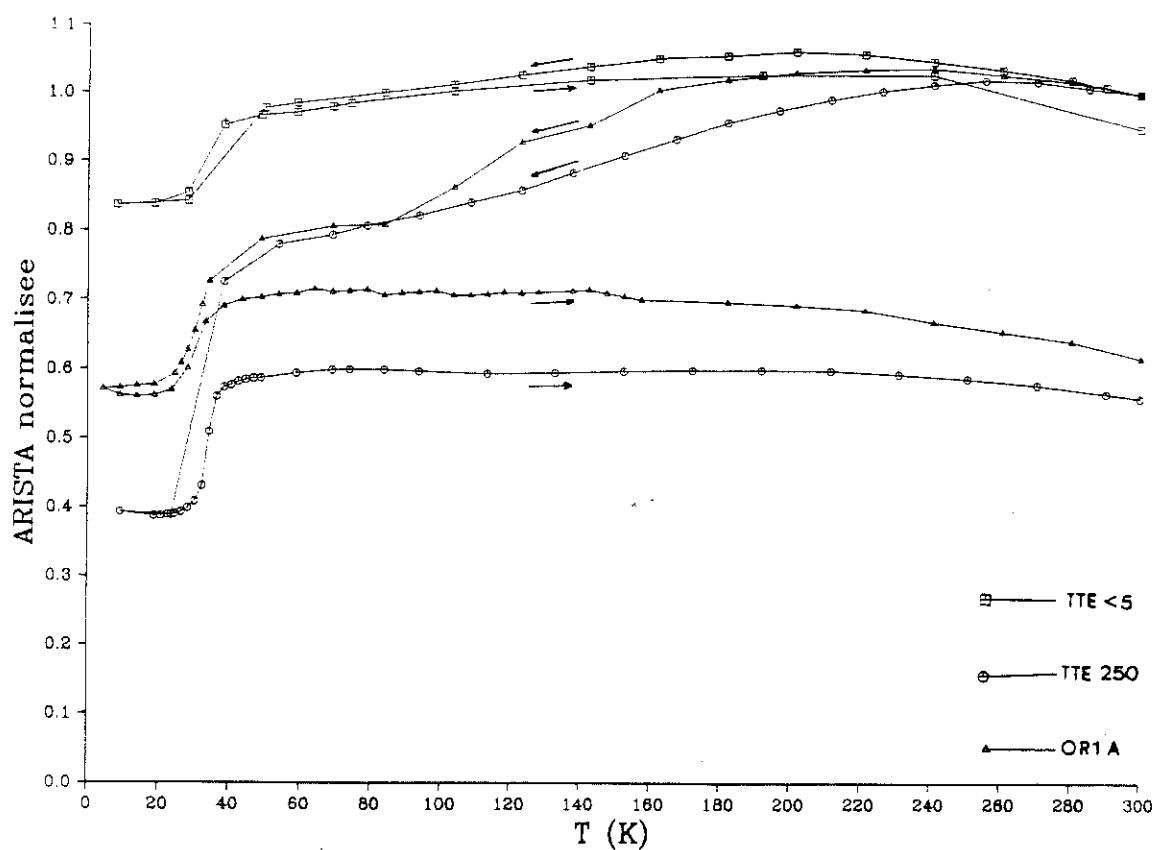


Figure II.2: ARISTA (normalisée à sa valeur à 300K) des échantillons naturels TTE  $< 5\mu$  et TTE 250-150 $\mu$ , et de l'échantillon synthétique OR1-A ( $\Phi < 20\mu$ ).

*La réversibilité d'un cycle est d'autant meilleure que la granulométrie est fine.*

les axes de facile aimantation de monocristaux ([3],[4]). Il est interprété comme étant la résultante de deux effets antagonistes : l'accroissement du module de l'aimantation spontanée  $M_{sp}$  du fait de la diminution de l'agitation thermique des spins d'une part, et la variation thermique de  $\Theta$ , l'angle entre  $M_{sp}$  et l'axe  $c$ , dont l'origine a été brièvement rappelée au paragraphe 8 de la première partie.

Le décalage de ce maximum vers les basses températures est à rapprocher de la structure non maclée des cristaux de diamètre inférieur à  $3\mu$  environ, en remarquant que le signal est la somme de deux types de contributions, puisque les mesures portent à la fois sur des cristaux dont les axes faciles sont parallèles à la direction de mesure, et sur d'autres pour lesquels ces deux directions sont perpendiculaires.

Ainsi, pour une poudre constituée de monocristaux, 1/3 des grains (en moyenne) auront l'axe  $c$  parallèle à la direction de mesure, les 2/3 restant ayant l'axe  $c$  perpendiculaire à cette direction.

Un monocristal d'un diamètre supérieur à  $10\mu$  typiquement, possède six axes de facile aimantation perpendiculaires à  $[001]$ , qui autorisent à considérer (pour cette interprétation) le plan  $(001)$  comme étant isotrope.

Or on vérifie aisément, à l'aide des mesures effectuées par Besnus [3], que la superposition des variations thermiques en champ constant enregistrées selon les axes  $a$  et  $c$  d'un monocristal, pondérées des facteurs 2/3 et 1/3 respectivement, déplace le maximum vers les hautes températures: c'est le résultat qui est obtenu.

Mais pour un cristal monodomaine ( $\Phi \leq 3\mu$ ), le plan  $(001)$  ne contient que deux directions de facile aimantation.

Donc dans une poudre constituée de monodomaines, 1/3 des grains auront leur axe facile dans la direction de mesure, et 2/3 dans la direction perpendiculaire.

Ces poids déplacent le maximum de la résultante des valeurs enregistrées selon  $a$  et  $c$  vers les basses températures.

La fraction TTE  $< 5\mu$  n'étant probablement pas homogène, la position du maximum doit pouvoir être associée à la présence simultanée de cristaux monodomaines et multidomaines.

Une forte décroissance de l'ARISTA est observée entre 40K et 30K, d'autant plus importante que les grains sont gros. En dessous de 30K l'aimantation reste stable.

Lors du réchauffement on enregistre une réversibilité totale du phénomène, ce jusqu'à  $32 \text{ K} \pm 1\text{K}$ . Cette valeur, invariable quelque soit la fraction, sera utilisée comme étant celle de la température  $T_{tr}$  à laquelle la transition basse température signalée au paragraphe 4 de la première partie advient.

A plus haute température, la réversibilité est fonction de la taille des grains.

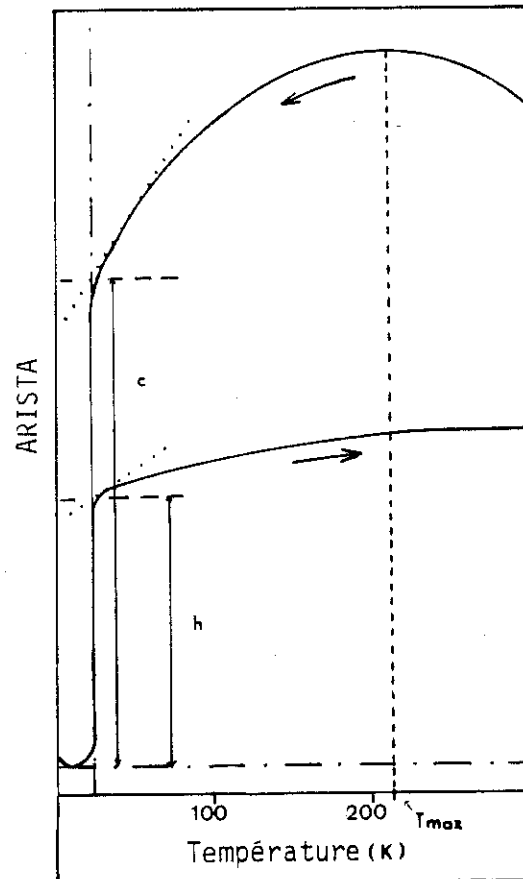
Le taux de réversibilité est caractérisé par le rapport  $h/c$ , où  $h$  et  $c$  sont définis figure II.3, et son évolution est portée figure II.4.

Notons que  $h$  est à peu près le même pour toutes les fractions à l'exception des plus petites (tableau II.2), ce qui traduit une certaine indépendance de la transition vis-à-vis de la taille des grains.

La proportion d'ARISTA subsistant après un cycle en température est également caractéristique de la taille des grains. Mais dans le cas de minerais incluant d'autres matériaux magnétiques (magnétite, hématite) cette grandeur est affectée par les transitions de Verwey et/ou de Morin, et la rémanence recouvrée n'est plus caractéristique de la pyrrhotite. C'est pourquoi il est préférable d'étudier la variation de la réversibilité selon la taille des grains autour de 33 K.

### 1.2.2 : Echantillons synthétiques:

En ce qui concerne ORI-A, seul échantillon synthétique dont nous avons étudié l'ARISTA, l'allure de la courbe portée figure II.2 est identique à celles des échantillons naturels, avec toutefois la présence d'un "coude" à  $T \sim 80\text{K}$  sur la courbe de refroidissement. Il pourrait être attribuable à une transition de Verwey, caractéristique de la magnétite, bien que celle-ci se situe habituellement vers 120K. La présence de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se fait généralement sentir aussi sur l'aimantation à saturation ( $M_{\text{sat}}(\text{Fe}_7\text{S}_8) \sim 25 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ,  $M_{\text{sat}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) \sim 100 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ). La valeur de  $14 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  pour  $M_{\text{sat}}(\text{ORI-A})$  ne trahit pas la présence de magnétite.

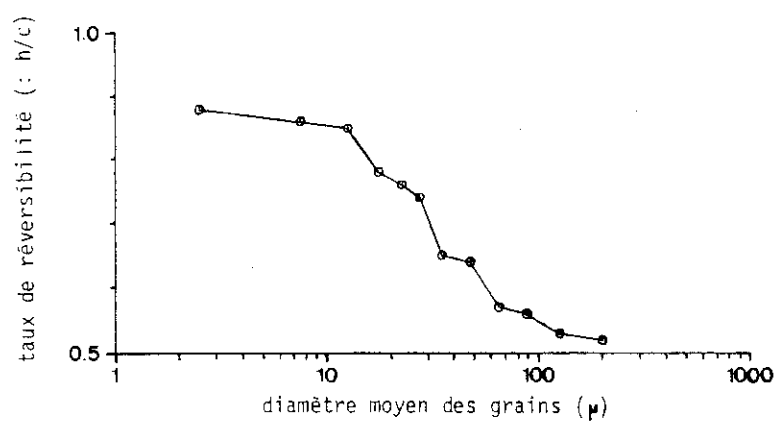


**Figure II.3: Définition de  $h$ ,  $c$  et  $T_{max}$  ; le rapport  $h/c$  décrit le taux de réversibilité de l'ARISTA après un cycle en basse température.**

|        | $T_{\max}$<br>(K) | c    | h    | h/c | $H_{\frac{1}{2}I}(300K)$<br>(kA/m) | c'  | h'  | h'/c' |
|--------|-------------------|------|------|-----|------------------------------------|-----|-----|-------|
| EOR250 | 260               | .355 | .190 | .53 | 9.6                                | .36 | .22 | .61   |
| TTE250 | 260               | .365 | .190 | .52 | 9.2                                |     |     |       |
| TTE150 | 260               | .360 | .195 | .54 | 10.0                               |     |     |       |
| TTE100 | 260               | .345 | .195 | .56 | 11.6                               |     |     |       |
| TTE75  | 260               | .325 | .185 | .57 | 13.6                               |     |     |       |
| TTE55  | 260               | .295 | .190 | .64 | 17.6                               | .24 | .19 | .80   |
| TTE40  | 240               | .275 | .170 | .65 | 21.2                               |     |     |       |
| TTE30  | 250               | .245 | .178 | .74 | 30.8                               |     |     |       |
| TTE25  | 230               | .225 | .175 | .74 | 30.8                               |     |     |       |
| TTE20  | 230               | .205 | .160 | .85 | 42.0                               |     |     |       |
| TTE15  | 220               | .188 | .160 | .85 | 42.0                               |     |     |       |
| TTE10  | 210               | .185 | .160 | .86 | 54.8                               |     |     |       |
| TTE<5  | 200               | .125 | .112 | .88 | 80.8                               |     |     |       |
| OR1A   | 230               | .178 | .120 | .67 |                                    |     |     |       |

**Tableau II.2: Paramètres caractéristiques des variations de l'ARISTA et de sa réversibilité autour de 31K.**

*(Pour toutes les granulométries,  $T_{tr} = 31$  K à 1 K près.)*



**Figure II.4: Réversibilité de la transition à basse température pour les échantillons naturels TTE.  
Les résultats obtenus pour les EOR sont similaires.**

Mais la présence vers 70K d'une anomalie sur certains des résultats de diffraction neutronique et de spectroscopie Mossbauer incitent à attribuer à la pyrrhotite elle-même cet accident (4°, 5° et 6° Parties).

Le rapport  $h/c(T_{tr}) \approx 0.67$  est caractéristique, d'après l'étalonnage effectué sur les échantillons naturels, de taille de grains de l'ordre de 40-25 $\mu$ , en bon accord avec la détermination optique des dimensions des plus gros grains de OR1. (Les valeurs relatives des  $M_{rs}$  de grains de dimensions différentes sont bien plus faibles à 30K qu'à 300K: voir paragraphe 2.2 ).

Le taux d'ARISTA recouvré après un cycle complet, est égal à 0.61 pour OR1-A, et correspond à la valeur obtenue pour TTE 150-100 $\mu$ : ce résultat beaucoup trop faible est peut-être le fait de trainage magnétique, OR1 étant en partie constitué de très petits grains. Une autre interprétation possible vient de ce que l'aimantation rémanente mesurée des grains de diamètre de l'ordre de 20 $\mu$  est, à 300K, jusqu'à 2.5 fois plus forte que celle des grains de diamètre inférieur.

### 1.2.3 : Désaimantation par champ alternatif (T=300K):

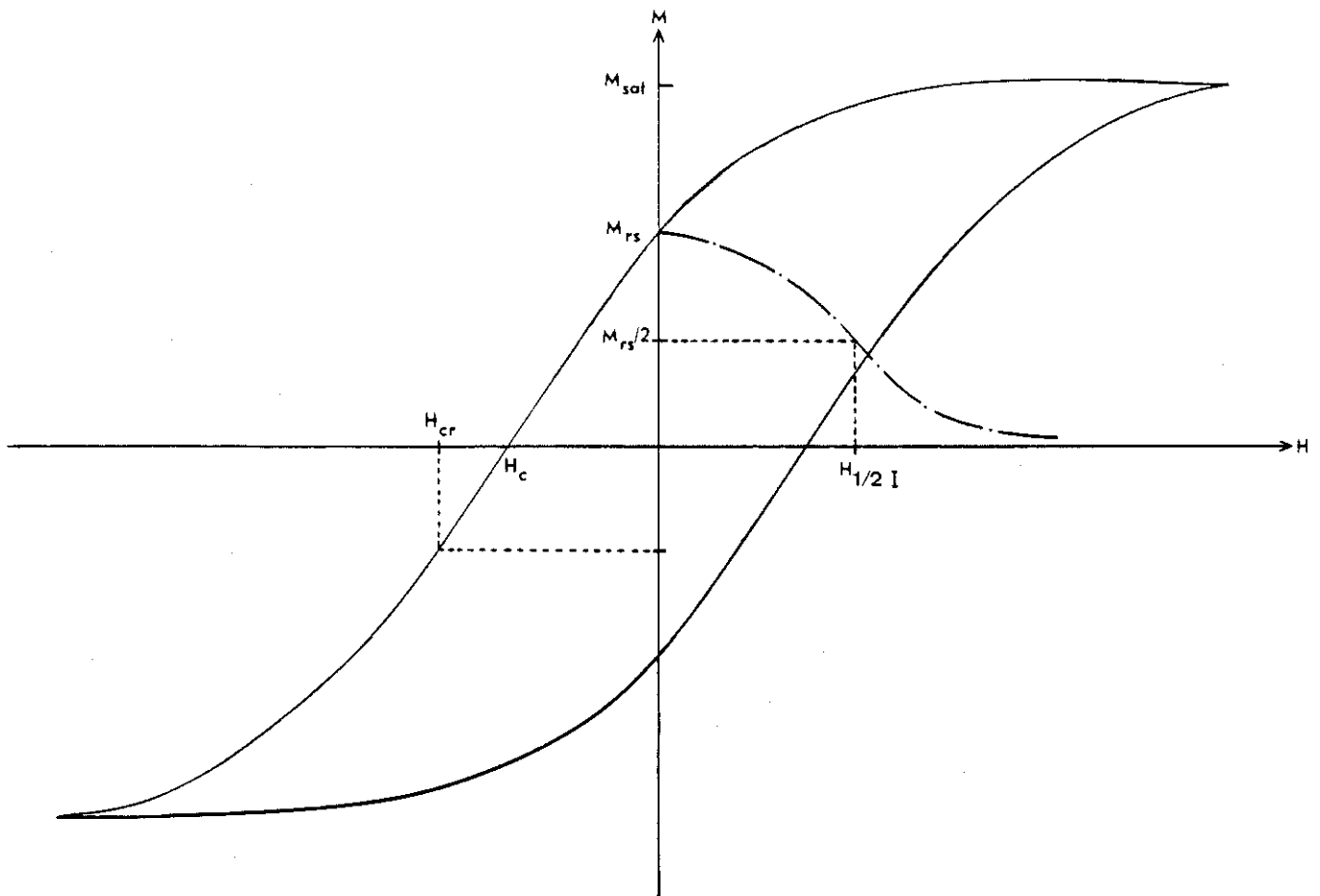
On appelle  $H_{1/2I}$  l'amplitude du champ alternatif à appliquer pour faire disparaître la moitié de l'aimantation rémanente initiale (figure II.5 ).

Les courbes de désaimantation par champ alternatif conduisent aux valeurs de  $H_{1/2I}$  qui sont classées tableau II.2 .

Les intensités de  $H_{1/2I}$  sont sensibles à la taille des grains, mais, que l'on effectue la désaimantation avant ou après le cycle en température, leurs valeurs varient, mais assez peu.

Le fait que  $H_{1/2I}$  soit plus faible avant le cycle à basse température qu'après a été rapporté par différents auteurs à propos de la magnétite ([5] et [6]), et attribué par eux au fait que la rémanence après un cycle en température est magnétiquement plus dure qu'avant le cycle.

Donc il semble qu'un cycle en température agisse sur la composante la plus douce de l'aimantation.



**Figure II.5: Définition de grandeurs déduites d'un cycle d'hystérésis et de la désaimantation par champ alternatif (*trait discontinu*)**

L'intersection entre les  $H_{1/2}$  mesurés avant et après le cycle en température peut donner une estimation empirique de la taille des grains monodomaines. Cette intersection correspondrait à un diamètre de 1 à 2 microns, résultat comparable aux estimations de 3 microns faites par Clark [7] d'après la valeur des constantes d'anisotropie et par Besnus [3] puis par Soffel [8] d'après des observations optiques.

Dekkers [1] a étudié la réversibilité de l'ARISTA portée par certains de ses échantillons sur un cycle effectué entre 300K et 77K (refroidissement suivi de réchauffement).

Il observe sur la variation de  $M_{rs}(T)/M_{sat}(T)$  la présence du maximum étalé entre 200K et 250K, et une réversibilité plus ou moins marquée selon la taille des grains, et totale pour TTE  $\leq 5\mu$ .

Pour les multidomaines cette évolution est attribuée à une variation thermique des constantes d'anisotropie, qui autorise un déplacement des parois conduisant à un état d'énergie plus favorable pour le cristal que celui, toujours moins favorable, acquis en champ fort.

Un second cycle effectué après le premier montre une réversibilité quasi-totale pour tous les échantillons [1].

Il est instructif de comparer ces taux de réversibilité à ceux des mêmes échantillons refroidis jusqu'à 5K. On constate ainsi que l'écart entre ces réversibilités est le fait du passage à la transition. De plus, les grains PSD (Pseudo Single Domain) ou SD (single Domain) des plus petites fractions témoignent que les paramètres affectés par le passage à  $T_c$  le sont de façon réversible, de sorte que l'irréversibilité notée sur les plus grosses fractions peut être mise sur le compte d'un déplacement de parois associé à ce phénomène plus fondamental.

Le fait que la proportion d'aimantation recouvrée entre 33K et 36K soit indépendante du diamètre des grains entre TTE 250-150 et TTE 30-25 va également dans ce sens.

En ce qui concerne les fractions dont les grains sont plus petits que 25 microns, elles contiennent probablement des proportions croissantes de grains au comportement PSD et SD, dont l'anisotropie magnétocristalline est d'un ordre 4 ou 2, ce qui explique les valeurs d'aimantation recouvrées par elles au voisinage de 33K (voir paragraphe 2.2.2 a/).

De façon à contrôler ces hypothèses, les échantillons TTE 250-150 et TTE 40-30 ont été soumis, préalablement à un cycle en température, à une désaimantation partielle par l'application d'un

champ alternatif d'intensité suffisante pour éliminer la même proportion d'aimantation rémanente qu'un cycle en température jusqu'à 5K, préalablement à un cycle en température. Les valeurs de  $h/c$  sont de 10% à 20% plus fortes que celles trouvées auparavant (tableau II.2); cet accroissement est dû pour l'essentiel à une augmentation de  $h$ ,  $c$  conservant la même valeur, confirmant que la variation de la composante secondaire de l'aimantation ne participe pas à la variation de l'ARISTA à  $T_{tr}$ .

## **2. Evolution thermique des courbes d'aimantation :**

### **2.1 : Techniques expérimentales :**

Les portions de cycles d'hystérésis réalisées sur les échantillons cylindriques décrits au paragraphe 1.1 ont été obtenues entre 300K et 2K, dans un champ maximum de 7T. Les expériences ont toujours débuté par un enregistrement en champ maximum, suivi par une décroissance monotone du champ jusqu'à une valeur dépassant celles du champ coercitif.

Si la saturation est accomplie en champ modeste selon les axes de facile aimantation, elle n'est pas atteinte à 7T selon l'axe  $c$  [9]. Selon cette direction, et en champ inférieur à 3T, la loi d'aimantation est linéaire, du type  $M = M_0 + \chi H$  [3], une concavité apparaît en champ plus élevé.

Selon l'axe  $a$  la loi d'approche à saturation est du type  $M = M_{sat} * (1 - b/H^2)$  [3].

J'appellerais par la suite "aimantation à saturation apparente", notée  $m_{sat}$ , la valeur obtenue par l'extrapolation jusqu'en  $H = 0$  de la pente en champ fort.

Il est important de noter qu'en déterminant  $m_{sat}$  de cette manière, la valeur en champ nul de la composante linéaire demeure la seule contribution à  $m_{sat}$  des cristaux dont l'axe  $c$  est peu incliné sur la direction du champ appliqué.

Besnus a montré que cette contribution, fonction de la température et proche de zéro pour  $T < 300K$ , ne dépasse pas 20% de celle de l'aimantation à saturation [3].

Il faut donc s'attendre à ce qu'un phénomène affectant la composante de l'aimantation parallèle à l'axe  $c$  soit environ 3 fois plus contrasté sur les enregistrements en champ nul de cette même grandeur effectués sur un monocristal que sur une poudre dont les grains sont orientés aléatoirement. (En effet, un champ  $H$  faisant un angle  $\theta$  avec l'axe  $c$  crée l'aimantation  $M \cos \theta$ , dont la projection selon  $H$  est  $M \cos^2 \theta$ ).

Pour une poudre  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ .

Par contre si le même phénomène affecte un paramètre caractéristique du plan de facile aimantation, le contraste avec les valeurs de l'enregistrement fait selon un axe de facile aimantation d'un monocristal sera proche de 3/2.

En magnétisme de roche et en paléomagnétisme, le champ coercitif de la rémanence  $H_{cr}$  et l'intensité du champ alternatif  $H_{1/2I}$  sont couramment employés, avec le champ coercitif classique, pour préciser la stabilité des porteurs de l'aimantation rémanente.

$H_{cr}$  est le champ magnétique nécessaire pour obtenir une aimantation de sens opposé à celui de l'aimantation rémanente à saturation, et de module moitié (figure II.5).

Pour un ensemble de grains monodomaines, de symétrie uniaxiale, monodomaines et sans interaction,  $H_{cr}$  et  $H_{1/2I}$  ont la même valeur [10].

Dankers a étudié l'effet de la concentration de grains d'hématite, de magnétite et de titanomagnétites dispersés à l'intérieur de matrices non magnétiques sur  $H_{cr}$  et  $H_{1/2I}$ , ce pour différentes tailles de grains. Il a montré que les interactions devraient se manifester par une faible diminution de  $H_{cr}$  et une décroissance plus marquée de  $H_{1/2I}$  [11].

Les résultats donnés par les poudres d'hématite ne montrent pas de telles variations. Pour chacune des fractions, et quelque soit la concentration,  $H_{cr}$  reste peu différent de  $H_{1/2I}$  [11].

Pour les poudres de magnétites et de titanomagnétites,  $H_{cr}$  est plus grand que  $H_{1/2I}$ , mais leur rapport ne trahit pas les différences de concentrations. Par contre  $H_{1/2I} / H_{cr}$  s'accroît lorsque les grains deviennent plus petits,  $M_{rs}$  augmentant simultanément, variation opposée à celle attendue [11].

Les résultats obtenus par Clark [7], à 300K, sur trois fractions dont les grains ont tous un diamètre de 83 microns, mais dont les concentrations varient montrent que les effets d'interaction sont identiques pour les trois fractions, sans doute sont-ils insensibles.

## 2.2 : Présentation des résultats et discussion des valeurs trouvées à 300K:

Les variations à champ constant, entre 300K et 5K, de quelques uns des échantillons sont représentées sur la figure II.6.

Les valeurs de  $m_{sat}$ ,  $m_{rs}$ ,  $H_c$ ,  $H_{cr}$ ,  $X_f$  (la susceptibilité en champ fort) lues sur les courbes d'aimantation sont répertoriées dans les tableaux II.3 à II.6, et les rapports entre certains de ces paramètres dans le tableau II.7 (ces tableaux sont placés en annexe de ce chapitre).

Quelques-unes des variations de  $m_{rs}(T)/m_{sat}(T)$  et de  $H_c(T)$  sont portées figure II.7.

### 2.2.1 : Observations de Halgedahl et Fuller :

Halgedahl et Fuller [12] ont étudiés les mécanismes qui gouvernent le comportement à 300K de grains de pyrrhotite de différentes tailles. Il apparaît que deux phénomènes gèrent le comportement hystérétique en champ fort:

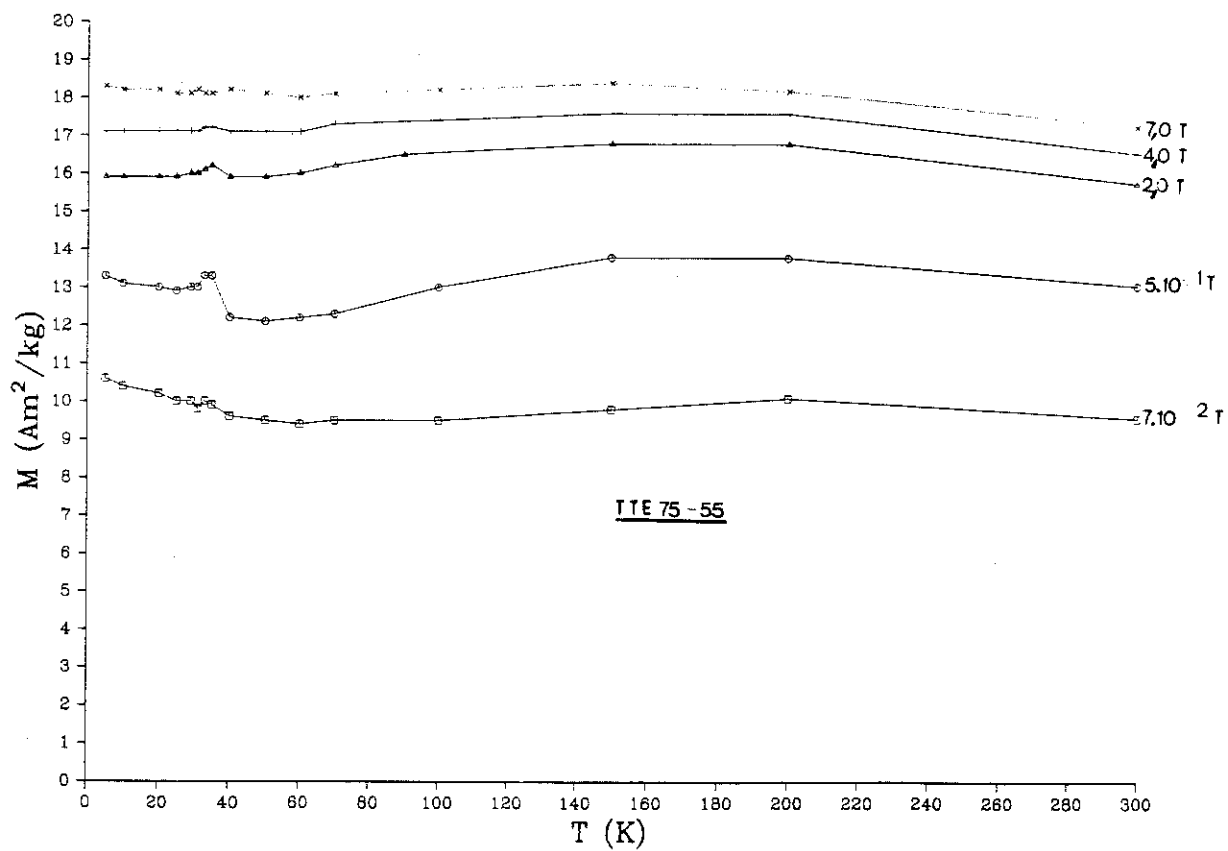
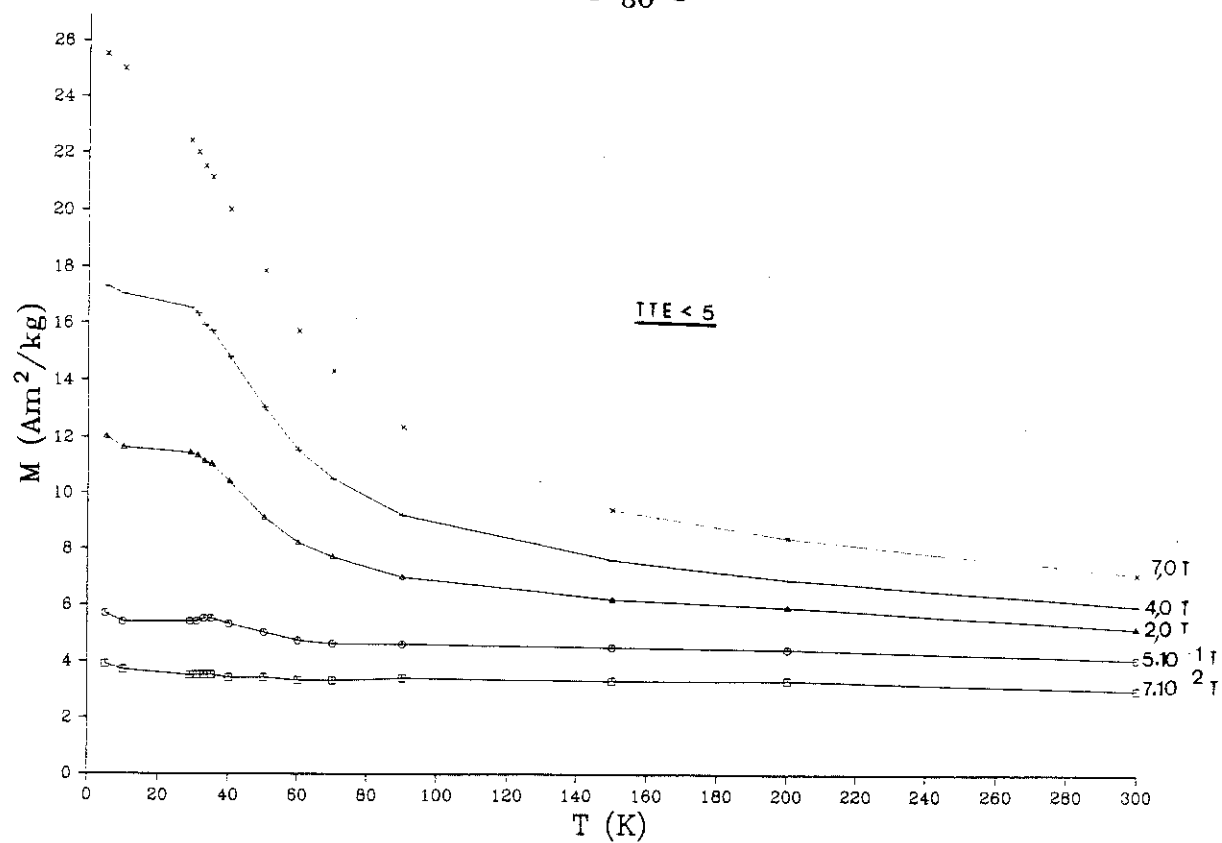
- 1/ blocage de parois dans des creux de potentiel
- 2/ création, nucléation de parois à partir de sites situés à la surface du volume.

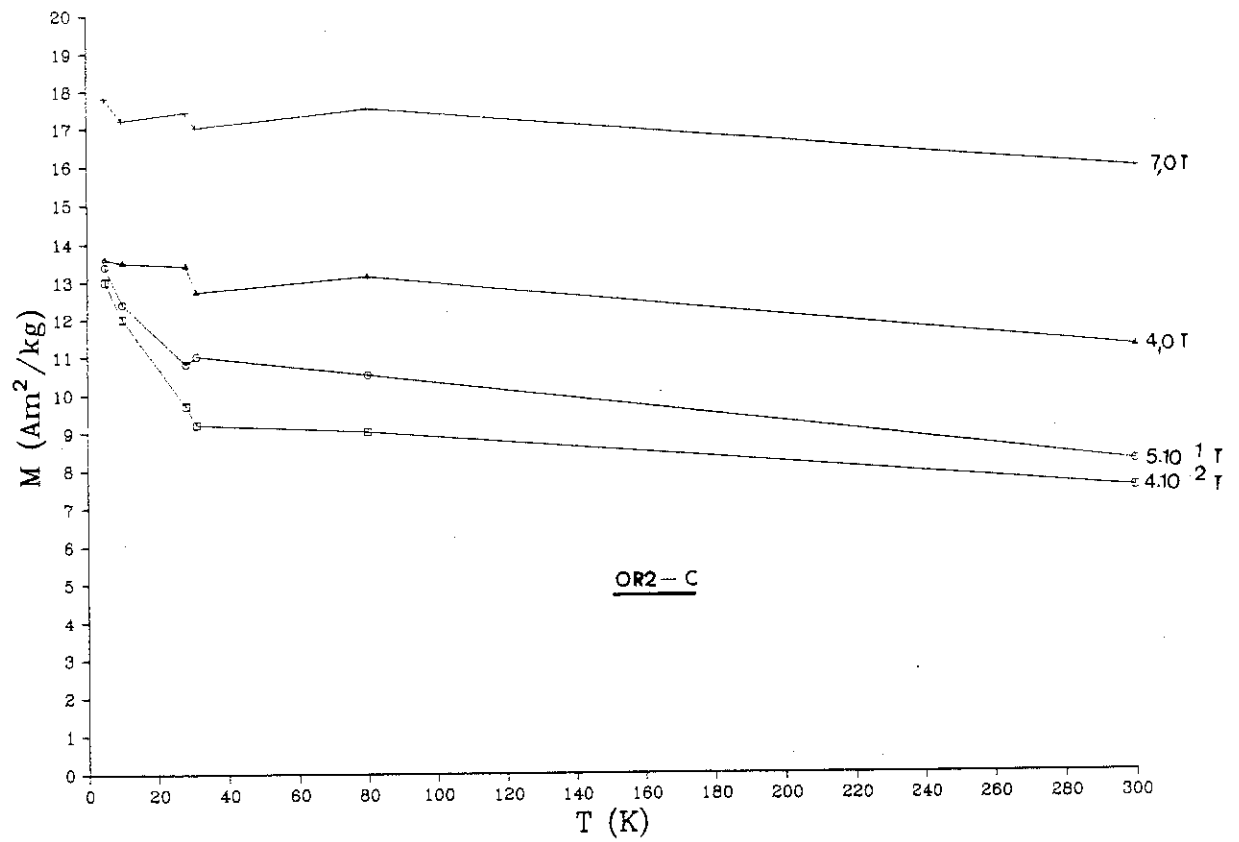
Typiquement, les multidomaines (MD) développent, lorsque le champ extérieur est supprimé, des parois dont la surface est de dimension comparable à la section du grain, comportement correspondant au phénomène 1/. Par contre les grains qui sont essentiellement soumis au phénomène 2/ ne développent pas toujours de structure en domaine à la rémanence.

Deux effets sont à l'origine de la nucléation de parois :

- a/ création de parois sur les défauts de la surface
- b/ déblocage de fragments de parois fixés dans des sites superficiels

Si aucun de ces deux effets ne peut se produire, le grain demeure dans un état métastable à la rémanence, type SD, et l'apparition de parois demande l'application d'un champ inverse. L'observation optique indique que la probabilité pour que la nucléation n'ait pas lieu augmente quand le diamètre du grain diminue. L'expérience conduit à





**Figure II.6: Variation d'aimantation à champ constant d'échantillons naturels et synthétique.**

*La faible amplitude de la transition à  $7.10^{-2} \text{ T}$  pour les deux échantillons naturels est sans doute un effet de champ démagnétisant.*

**Figure II.7: Variations caractéristiques de  $m_{rs}(T)/m_{sat}(T)$   
et de  $H_c(T)$ .**

**(voir pages suivantes)**

*Le champ coercitif est en trait plein.*

**(a) Comportement de TTE 40-30 $\mu$ , typique de celui de toutes  
les fractions constituées de grains multidomaines.**

**(b) Cas particulier de TTE < 5 $\mu$ :**

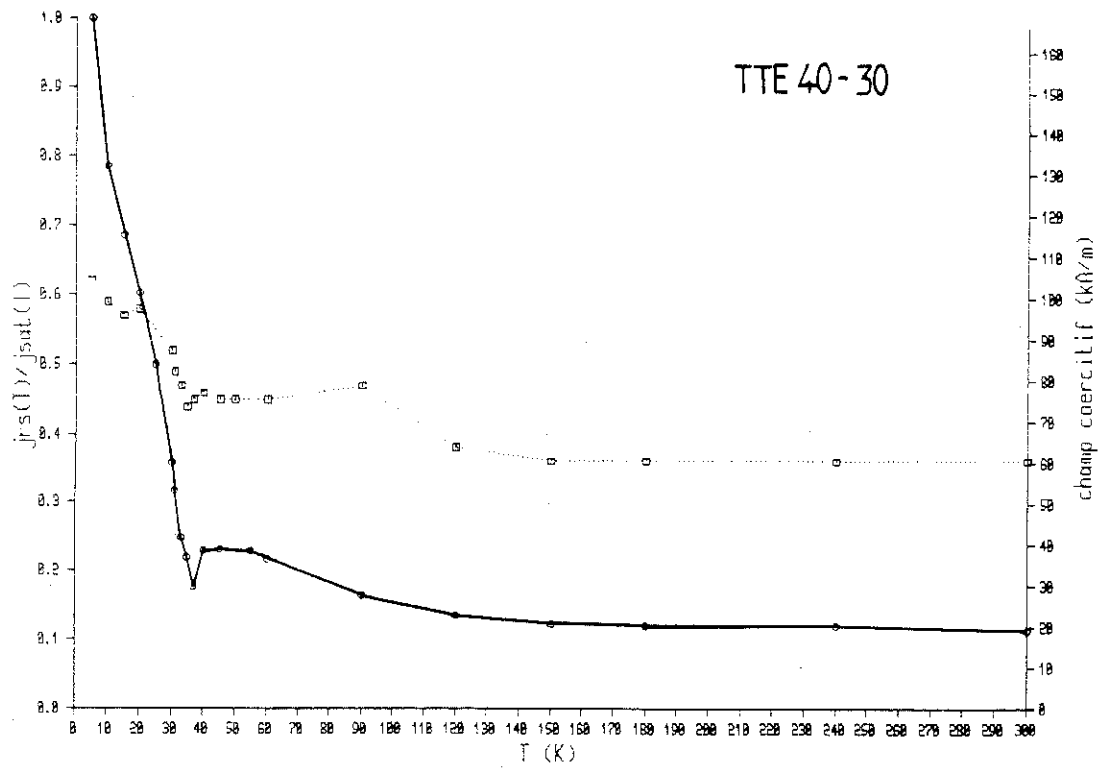
**(c) Echantillon synthétique, grains orientés aléatoirement, et  
de diamètre inférieur à 20 $\mu$ .**

*Les résultats sont analogues à ceux des échantillons naturels  
(hormis TTE < 5 $\mu$ )*

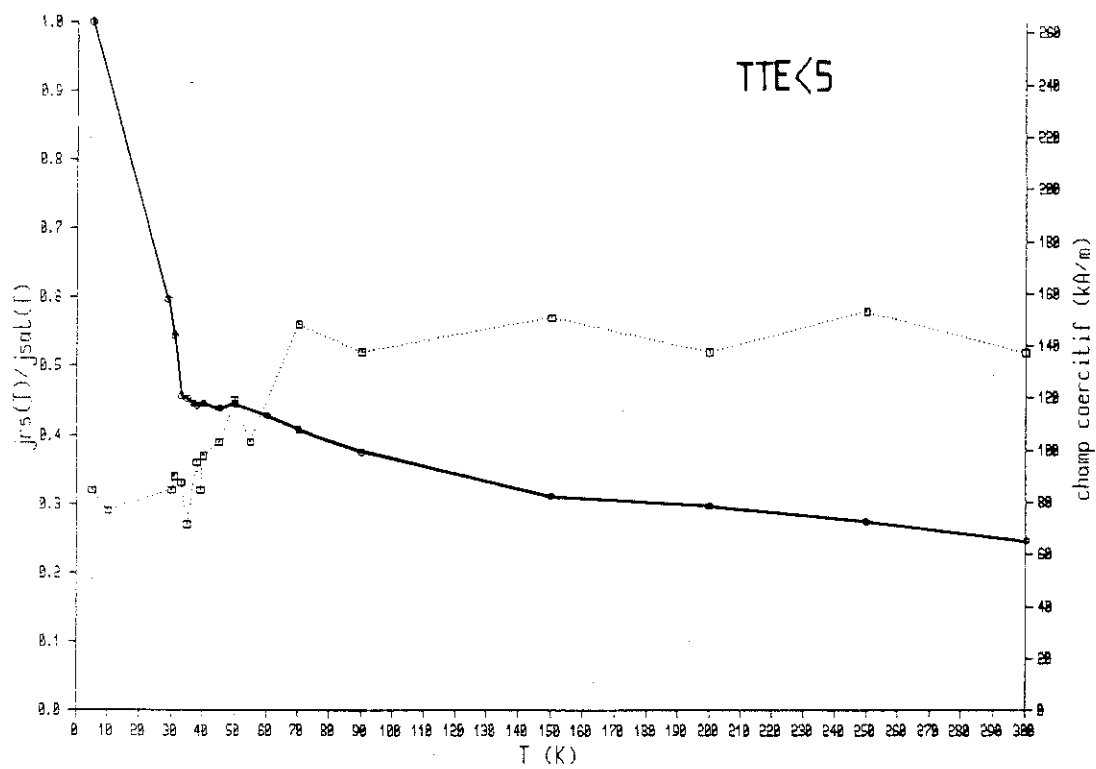
**(d) Echantillon synthétique, grains avec l'axe c  
perpendiculaire à la direction de mesure, et de diamètre  
inférieur à 20 $\mu$ .**

*Curieusement,  $H_c(T)$  est plus fort que pour OR1A.  
 $m_{rs}(2K)/m_{sat}(2K)$  est également plus élevé.*

*Pour (c) et (d),  $H_c(2K)$  correspond aux valeurs maximales par  
défaut.*

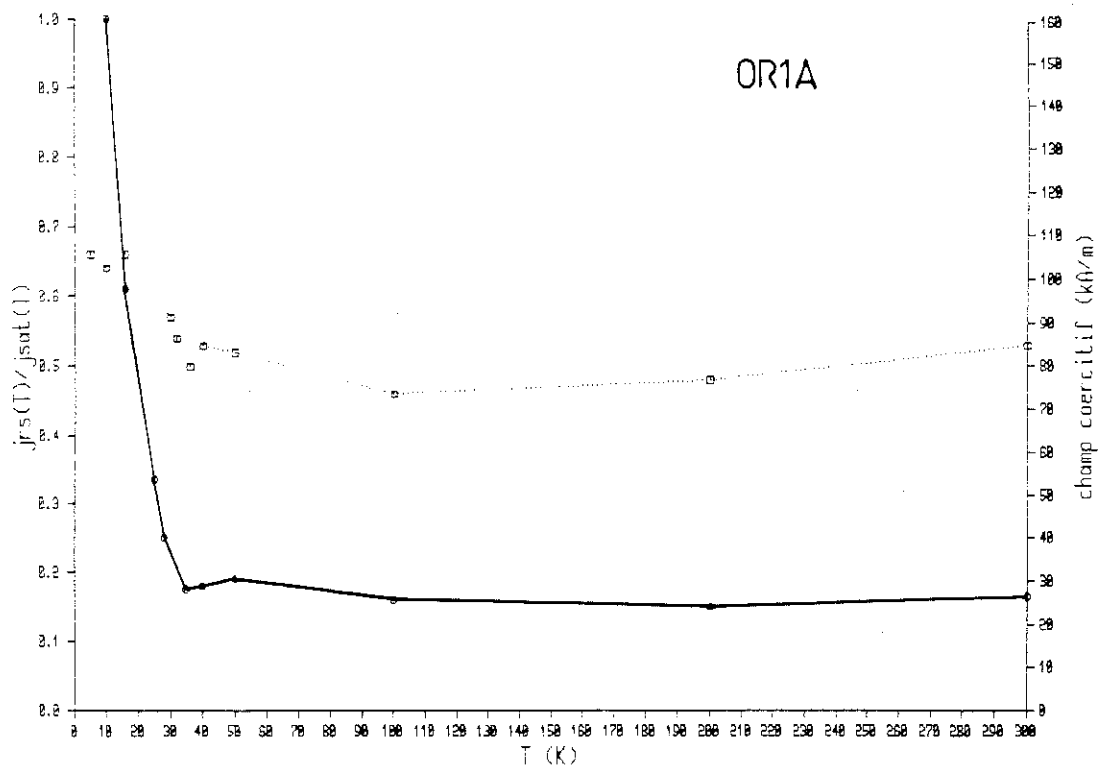


(a)



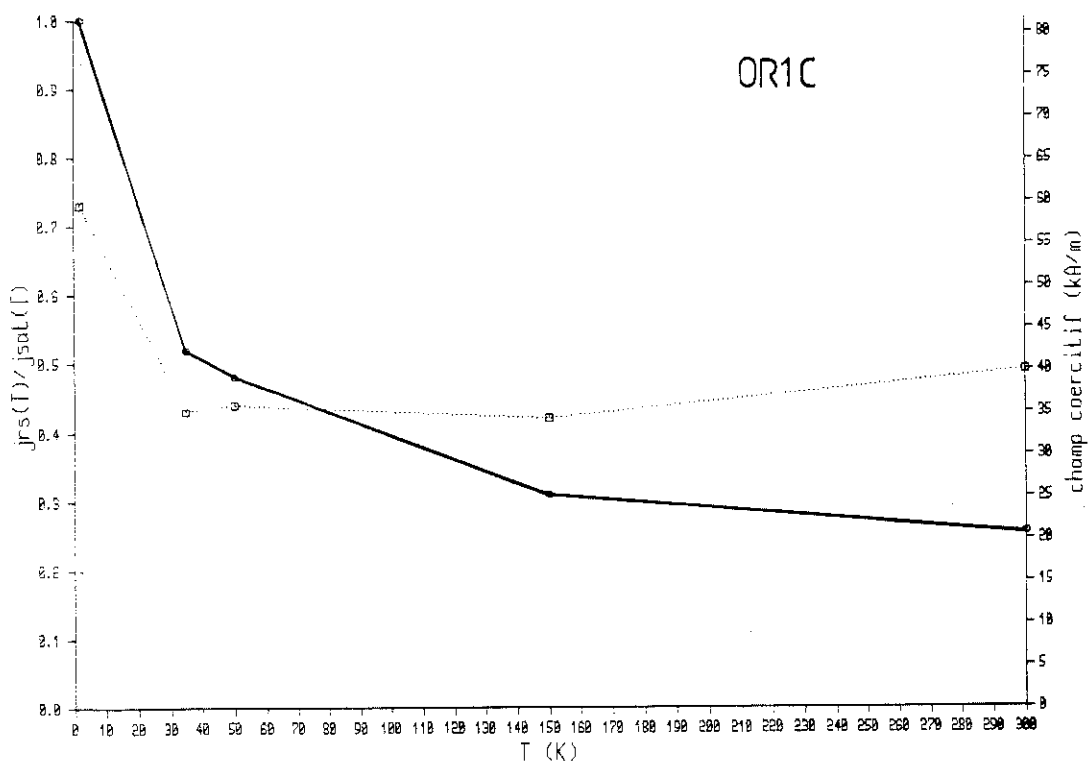
(b)

OR1A



(c)

OR1C



(d)

une loi de Poisson, qui traduit la répartition aléatoire des sites superficiels de nucléation. La fraction représentant la proportion de grains de pyrrhotite se trouvant dans un état type SD pour ne pas avoir nucléé de parois obéit à:

$$f(w=0) = 1.2 \cdot \exp(-0.46/\sqrt{d})$$

où d est le diamètre du grain exprimé en microns .

Cette formule est établie pour des grains dont les axes de facile aimantation appartiennent au même plan.

|        |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| d (μ)  | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 40   | 100  |
| f(w=0) | 0,43 | 0,28 | 0,20 | 0,15 | 0,10 | 0,06 | 0,03 | 0,01 |

De telles particules peuvent contribuer de façon conséquente à la rémanence et à la coercitivité dans le domaine de tailles correspondant aux PSD . Une loi du même type que celle décrite plus haut est prédite par ces auteurs en ce qui concerne la variation de  $(M_{rs}/M_{sat})(d)$ : nous vérifions que les résultats présentés tableau II.7 , complétés par ceux de Dekkers [1], obéissent en effet à

$$m_{rs}/m_{sat} = 0.55 \cdot \exp(-0.34/\sqrt{d})$$

Le champ de nucléation déterminé expérimentalement est donné à 300K par

$$H_n(\infty) = 1200/\sqrt{d}$$

Pour des particules de petites dimensions,  $H_n$  est assez fort pour retourner l'aimantation macroscopique d'un seul bloc, par un saut de Barkhausen d'une paroi piégée en surface.

En résumé, du fait de la répartition aléatoire des sites de nucléation et de piégeage des fragments de parois, les grains ont une tendance d'autant plus forte à demeurer SD à la rémanence qu'ils sont de petite taille. Ceci serait la cause, selon Halgedahl et Fuller, de la dépendance observée de  $m_{rs}/m_{sat}$  avec la taille des grains, ainsi peut-être que de celle de  $H_c$ .

Des observations menées sur des titanomagnétites les conduisent aux mêmes conclusions.

Il faut noter que si les formules donnant  $f(w=0)$  et  $(M_{rs}/M_{sat})(\sqrt{d})$  peuvent être utilisées à 300K, il n'en est plus de même à plus basse température, les axes de facile aimantation des grains n'étant plus alignés. (A 300K ils le sont pour 2/3 des grains, le 1/3 restant ne participant pas aux aimantations calculées  $m_{rs}$  et  $m_{sat}$ ).

### 2.2.2 : Discussion sur les valeurs de $m_{sat}$ , $m_{rs}$ , $X_f$ à $T=300K$ :

#### *2.2.2 a/ Remarques générales :*

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de Dekkers [1] et de Clark [7].

A l'exception de TTE  $< 5\mu$ , et de EOR 250-150 pour lequel le champ maximum appliqué n'était que de 2,5T,  $m_{sat}(300K)$  est toujours peu différente de la valeur moyenne de  $15,4 \text{ Am}^2\text{Kg}^{-1}$ . L'aimantation à saturation apparente à 300K acquiert donc une valeur vérifiant  $m_{sat} (2/3) * 22 \text{ Am}^2\text{Kg}^{-1}$  ( $22 \text{ Am}^2\text{Kg}^{-1}$  est la valeur de la saturation trouvée par Besnus à 300K sur un monocristal [3]), que l'on pouvait espérer pour des grains aléatoirement dispersés.

La susceptibilité en champ fort  $X_f(300K)$  est de l'ordre de  $2.10^{-7}$  à  $5.10^{-7} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  pour toutes les fractions, à l'exception de TTE  $< 5\mu$ , pour laquelle  $X_f(300K) \sim 7.10^{-7} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ , alors que pour les OR1-A et OR2-A la susceptibilité n'était obtenue qu'avec une grande imprécision.

D'après les résultats de Besnus,  $X_f(300K) \sim 1,3.10^{-7} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  si la mesure est faite selon l'axe  $c$  d'un monocristal; pour une poudre dont les grains sont orientés aléatoirement, on doit s'attendre à  $X_f(300K) \sim 4.10^{-8} \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ . L'écart avec les valeurs mesurées peut provenir d'une contribution de minéraux paramagnétiques.

Les valeurs trouvées par Clark [7] pour les paramètres tirés des cycles d'hystérésis effectués à 300K sur différentes fractions de pyrrhotite naturelle, supposée monoclinique, sont généralement comparables à celles données par Dekkers [1].

Une décroissance systématique de plusieurs paramètres est observée en dessous d'une dimension critique ( $\Phi \leq 20\mu$ ). Ce phénomène est attribué par Clark [9] à la présence de grains superparamagnétiques (SPM). Pour ceux-ci,  $m_{rs}$  est nul, ce qui contribue à abaisser la valeur mesurée de la rémanence, ainsi que celle de  $m_{rs}/m_{sat}$ .

La présence éventuelle de tels grains serait également révélée par la valeur de  $H_c$ . En effet, leur susceptibilité est de 20 à 50 fois plus élevée que celle de grains ferrimagnétiques [9]: la présence de grains SPM dans une poudre abaisserait la valeur de  $H_c$  par rapport à celle attendue pour une granulométrie homogène.

Par contre  $H_{cr}$  est insensible à l'existence de grains SPM, puisque leur rémanence est nulle. Le rapport  $H_{cr}/H_c$  serait alors accru par la présence de grains SPM.

Pour la même raison,  $H_{1/2I}$  n'est pas un marqueur des grains SPM. Toutefois, si une contribution de grains SPM n'est pas à écarter pour la fraction la plus fine ( $\Phi \leq 3\mu$ ) étudiée par Clark, elle serait, ainsi que le remarque Dekkers, insuffisante à expliquer la décroissance observée sur certains des paramètres des poudres de grains de diamètre de l'ordre de  $20\mu$ .

Nous proposerons au paragraphe suivant une autre interprétation pour les valeurs que nous obtenons de  $m_{rs}$  et de  $m_{sat}$  des plus petites fractions.

Nous pouvons rappeler ici que le diamètre maximum d'une sphère SPM est donné par l'équation:

$$\tau = 1/2f_0 * \exp(E/kT) \quad [13]$$

où  $\tau$  est le temps de relaxation, typiquement de 1 seconde.

Pour une particule de volume  $v$ ,  $E = (-K_0 + K_3)*v$ . Les valeurs des constantes d'anisotropie  $K_0$  et  $K_3$  déterminées plus loin (3<sup>e</sup> partie, 2.1) conduisent, pour une sphère, à un rayon critique à 300K de  $6*10^{-3}\mu$  et de  $5*10^{-2}\mu$  à 2K (valeurs pour  $f_0=10^{10}\text{Hz}$ ). En pratique, ces valeurs sont plus élevées.

#### *2.2.2 b/ Cas particulier des plus petites fractions granulométriques :*

Ce paragraphe est essentiellement consacré à l'analyse du phénomène d'inversion, pour les plus petites fractions, de la tendance de la variation de  $m_{sat}$  et de  $m_{rs}$  avec la taille des grains. (Ce phénomène ne semble pas avoir été reporté pour d'autres minéraux que la pyrrhotite).

Ces résultats apparemment paradoxaux s'interprètent aisément si l'on se rapporte aux observations de Besnus [3], qui indique que la pyrrhotite est une substance mâclée. Chaque macle est d'une épaisseur moyenne de 3 microns, de symétrie monoclinique ; elle porte une anisotropie magnétocristalline de degré deux.

En admettant que TTE  $< 5\mu$  et TTE 10-5 $\mu$  contiennent la première une forte proportion de cristaux formés d'une seule macle, et la seconde une plus faible proportion, il faut interpréter les résultats s'y rapportant comme ceux concernant une substance uniaxe d'une part, et à forte anisotropie d'autre part (Les axes perpendiculaires à l'axe facile pouvant être considérés comme aussi difficiles que l'est l'axe *c* dans un gros monocristal). On simplifiera le problème en admettant que tous les grains de TTE  $< 5\mu$  portent une anisotropie d'ordre 2. Le cas de TTE 10-5 $\mu$  ne sera pas traité (Le comportement de cette fraction, sans doute composée de grains SD et MD, est plus complexe à interpréter). Selon cette hypothèse, il faut corriger  $m_{rs}$  (TTE  $< 5\mu$ ) d'un facteur 2 de façon à pouvoir la comparer à celles des autres fractions, pour lesquelles 2/3 des grains en moyenne ont un axe facile dans la direction du champ.

Le facteur correctif à appliquer à  $m_{sat}$  est aussi 2 puisque dans l'hypothèse où les axes perpendiculaires à l'axe facile ont un comportement du type "axe *c* de monocristal", ils ne contribuent pas, à 300K, à  $m_{sat}$  estimée par l'extrapolation utilisée.

Cette opération conduit à  $m_{rs} = 7.7 \text{ Am}^2\text{Kg}^{-1}$  et  $m_{sat} = 15 \text{ Am}^2\text{Kg}^{-1}$ . On constate alors que la variation de  $m_{rs}$  avec la taille des grains est monotone sur toute la gamme des fractions naturelles. L'aimantation à saturation apparente  $m_{sat}$  acquiert une valeur très proche de celles des autres fractions.

La valeur du rapport  $m_{rs}/m_{sat}$  ( $\sim 0.5$ ) est une confirmation du comportement uniaxial d'une forte proportion des grains de la fraction TTE  $< 5\mu$  [15].

La susceptibilité en champ fort, égale à  $71.10^{-8} \text{ m}^3\text{Kg}^{-1}$ , est bien trop élevée pour être due à la seule pyrrhotite ferrimagnétique (4c), et témoigne sans doute de la présence de minéraux paramagnétiques, ainsi peut-être que de la phase "anormale" (1<sup>o</sup> Partie, paragraphe 4).

### 2.2.2 c/ Résultats donnés par les échantillons synthétiques:

Il est instructif de comparer les résultats obtenus sur les pyrrhotites synthétiques. La poudre OR1 est moins riche en fer que la poudre OR2, ce qui peut expliquer la différence entre les valeurs de  $m_{sat}$ . La plus faible aimantation à saturation apparente des TTE peut également avoir pour origine la présence de minéraux dia- ou paramagnétiques.

Les  $m_{sat}$  de OR2-A et de OR2-C sont dans un rapport 3/4, alors qu'on pouvait s'attendre à un rapport 2/3 pour une orientation idéale des cristaux de OR2-C.

La valeur de  $m_{rs}$  trouvée pour OR1-A permet de confirmer la présence en forte proportion, dans les poudres synthétiques, de grains d'approximativement 20 $\mu$ , ainsi que l'observation optique l'indiquait.

En ce qui concerne OR2-A, les faibles valeurs des aimantations sont sans doute à relier à une mauvaise détermination de la masse de pyrrhotite puisque, pour cet échantillon,  $m_{rs}/m_{sat}$  (rapport indépendant de la masse) est proche de celui de OR1-A.

### 2.2.3 : Coercitivité :

Les résultats obtenus pour  $H_c$  sont sensiblement identiques à ceux rapportés par Dekkers [1] et Clark [7].

Les valeurs de  $H_{cr}$ , déterminés avec une incertitude de 10% environ, sont plus fortes que celles données par ces deux auteurs. Cet écart se retrouve donc sur le rapport  $H_c/H_{cr}$ ; il est par là difficile de se prononcer quand à un éventuel effet de taille visible sur  $H_c/H_{cr}$ . D'après les résultats de Clark il semble que ce rapport soit effectivement fonction de la taille des grains, mais pas de façon "utilisable"; ceux de Dekkers ne laissent pas apparaître une telle dépendance. Une forte coercitivité est à rapprocher de l'intensité et de la stabilité de l'Aimantation Rémanente Naturelle (ARN) portée par les minerais à pyrrhotite [14].

Le comportement de  $H_c(300K)$  lorsque la taille des grains varie a déjà été rapporté dans les références [1] et [7], celui de  $H_{cr}$  évolue dans le même sens: tous deux obéissent à une loi du type  $H_c \sim d^{-n}$ . Plus précisément,  $H_c = 812 \cdot d^{-0.62}$  (en bon accord avec [1] et [7]) et  $H_{cr} = 601 \cdot d^{-0.815}$  d'après [1];  $H_{cr} = 445 \cdot d^{-0.833}$  d'après [7].

Une variation semblable a été trouvée pour  $H_{1/2I}$  :  $H_{1/2I} = 270 \cdot d^{-0.6}$

Les résultats obtenus par Dekkers lui permettent de vérifier que les grains de la fraction TTE  $< 5\mu$  ne sont pas SD en majorité, puisque  $H_{cr}$  et  $H_c$  continuent de croître entre TTE  $10-5\mu$  et TTE  $< 5\mu$ .

#### 2.2.4 : Valeur du rapport $m_{rs}/m_{sat}$ à $T=300K$ :

Ce rapport est d'autant plus élevé que le diamètre des grains est petit; c'est également la constatation faite par Dekkers [1].

Clark [7] obtient une variation dans le même sens, les résultats étant comparables, à l'exception de sa plus petite fraction ( $\Phi < 3\mu$ ) pour laquelle  $m_{rs}/m_{sat}$  est plus faible que pour les autres. La valeur de  $H_c/H_{cr}$  augmente simultanément, ce qui permet à Clark, afin d'interpréter ses résultats, d'invoquer la présence de grains SPM dans cette fraction.

Pour ce qui est des échantillons synthétiques, les valeurs de  $m_{rs}/m_{sat}$  sont caractéristiques de grains de petites dimensions. Les résultats donnés par OR1-A et OR1-C diffèrent peu; ceci est compréhensible puisque la façon de déterminer  $m_{sat}$  supprime la composante parallèle à l'axe  $c$  de l'aimantation spontanée, et que cette composante est nulle à 300K (voir paragraphe 2.1).

Pour un groupe de grains monodomains ferromagnétiques sans interactions, orientés aléatoirement, et à  $T=0K$ , Dunlop [15] a calculé la valeur de  $M_{rs}/M_{sat}$ , où  $M$  renvoie aux valeurs non tronquées des aimantations (comme celles mesurées sur un échantillon libre de s'orienter dans le champ), l'aimantation spontanée étant perpendiculaire à  $c$ .

C'est ce résultat qui est le plus couramment utilisé lors des discussions sur la valeur du rapport des valeurs expérimentales de  $m_{rs}$  et de  $m_{sat}$ , même lorsqu'elles sont déterminées à 300K.

Pour comparer les résultats expérimentaux obtenus à une température proche de 0K à ceux donnés par le calcul, il convient toutefois de généraliser ces calculs au cas où l'aimantation spontanée est située en position oblique par rapport au plan perpendiculaire à  $c$ : nous trouvons alors que ce même rapport devient (voir annexe ):

$$M_{rs}/M_{sat} = (n/4) \cdot \sin\Theta \cdot \{ \sin(\pi/n) \cdot \cos\Phi + (1 - \cos(\pi/n)) \cdot \sin\Phi \} + 0,5 \cdot \cos\Theta \quad (1)$$

où  $n$  est le nombre d'axes faciles, et  $\Theta$  et  $\Phi$  les angles polaire et azimuthal respectivement, repérant l'aimantation spontanée en champ nul.

On notera  $r_A(T)$  cette expression.

Admettant  $\Theta = \pi/2$  et  $\Phi = 0$  [9], cette formule conduit aux résultats suivant, selon le nombre d'axes faciles:

|           |     |      |      |      |
|-----------|-----|------|------|------|
| $n$       | 2   | 3    | 4    | 6    |
| $r_A(0K)$ | 0,5 | 0,65 | 0,71 | 0,75 |

Compte tenu de l'agitation thermique des moments à 300K, il est normal d'obtenir  $m_{rs}/m_{sat} < M_{rs}/M_{sat}$ ; il est difficile de donner d'autres précisions sur la structure en domaines ou le degré d'anisotropie des cristaux à cette température.

Il en est de même pour l'échantillon OR1-C (orienté); pour des grains monodomaines sans interactions, à  $T=0K$ , l'aimantation spontanée étant en position oblique, on trouve pour ce type d'orientation partielle :

$$M'_{rs} / M'_{sat} = (n/\pi) \cdot \sin\Theta \cdot \{ \sin(\pi/n) \cdot \cos\Phi + (1 - \cos(\pi/n)) \cdot \sin\Phi \} \quad (2)$$

qui donne: (ce rapport est noté  $r_C(T)$ )

|           |      |      |     |      |
|-----------|------|------|-----|------|
| $n$       | 2    | 3    | 4   | 6    |
| $r_C(0K)$ | 0,64 | 0,83 | 0,9 | 0,95 |

### 2.2.5 : Mise en évidence de la transition à $T_{tr} \approx 33K$ sur les échantillons TTE :

Les variations à champ constant des aimantations de différents échantillons pulvérulents étudiés sont représentées figures II.6 . La température  $T_{tr}$  correspondant à l'accident apparent sur toutes les courbes ne semble pas dépendre de l'intensité du champ appliqué, si celui-ci est supérieur au champ démagnétisant.

Ainsi que de précédents auteurs l'ont signalé à propos de monocristaux naturels ([3], [4]), et à l'exception de TTE  $< 5\mu$  et de OR2-C, cet accident s'estompe lorsque le champ appliqué croît. Ceci paraît exclure une modification de l'état électronique des cations à  $T_{tr}$ .

#### 2.2.5 a/ Variations thermiques de $m_{sat}$ , $m_{rs}$ , $H_c$ , $H_{cr}$ :

Sur les variations isochamp de l'aimantation, lorsque  $H$  est inférieur à  $5 \cdot 10^{-2} T$  environ, l'amplitude de l'accident vers  $T_{tr}$  est très faible, ce que l'on peut attribuer à des effets de champ démagnétisant ( $H_d \sim 4 \cdot 10^{-2} T$  pour une shère).

$m_{sat}$  (tableau II.3) ne varie pas sensiblement autour de  $T_{tr}$ , ainsi que l'on pouvait s'y attendre à la vue des courbes d'aimantation en champs forts. La comparaison de  $m_{sat}$  de OR2-A et de OR2-C semble indiquer que la saturation n'est atteinte à aucune température entre 200K et 5K.

Entre 300K et 40K,  $H_c$  croît suivant une pente continue, variable d'un échantillon à l'autre, suivie d'un accident vers 38K.

L'identité des types de variations de la coercitivité ( $H_c$  notamment) à 300K avec la taille des grains d'une part et pour une fraction donnée avec la température entre  $T_{tr}$  et 5K d'autre part (tableau II.5), suggère qu'un grain MD à l'ambiante présente un comportement de SD à 5K; la variation simultanée de  $m_{rs}$  va dans le sens de cette observation.

Les résultats partiels obtenus pour  $H_{cr}$  ne permettent pas de compléter ces remarques.

Nous pouvons indiquer que l'évolution entre 295K et 105K des cycles d'hystérésis d'échantillons à titanomagnétites, étudiés par Hodych ([16] et [17]), n'est pas sans présenter d'analogies avec celle de nos échantillons :

L'action des contraintes internes sur le déplacement des parois gouverne la lente augmentation de  $H_c(T)$  entre 295K et 190K. Une croissance plus forte entre 190K et 120K manifeste l'influence de la constante d'anisotropie  $K_1$  à ces températures. Enfin, entre 120K et 105K,  $H_c(T)$  augmente encore plus rapidement et ne semble plus être gouverné ni par  $K_1$ , ni par  $\lambda$ .

La variation de  $m_{rs}(T)/m_{sat}(T)$  suit celle de  $H_c(T)$ , et ce rapport semble tendre vers la limite théorique prévue pour la titanomagnétite.

Quant à nos échantillons,  $m_{rs}$  suit une variation sans accident entre 300K et  $T_{tr}$ . Le maximum étalé, visible autour de 200K sur d'autres courbes, n'est pas perceptible. A partir de  $T_{tr} \approx 33K$ ,  $m_{rs}$  croît de façon continue jusqu'à 5K.

$m_{rs}(5K)/m_{sat}(5K)$ , à l'exception des valeurs, pour les échantillons partiellement orientés et de celle de TTE  $< 5\mu$ , est toujours peu différent d'une valeur moyenne de 0,64. Cette particularité est discutée au paragraphe suivant.

### 2.2.3 b/ Evolution avec la température de $m_{rs}/m_{sat}$ :

Ainsi qu'il l'a déjà été rappelé,  $m_{rs}/m_{sat}$  est un indicateur de l'état de la structure en domaines d'un échantillon. On constate sur les valeurs présentées tableau II.7 et sur les figures II.7 que ce rapport n'évolue pas de façon marquée entre 300K et  $T_{tr}$ . Une variation de quelques pour cent traduit peut-être une modification de la structure en domaines, associé à la rotation progressive de l'aimantation spontanée hors du plan (001).

Aux températures plus basses, l'accroissement est très net : à l'exception des échantillons TTE  $< 5\mu$  et des échantillons partiellement orientés, tous les résultats obtenus à 5K sont compris entre 0,62 et 0,66.

La fraction TTE  $< 5\mu$  contient 40% de silicates. Ceux-ci donnent une contribution paramagnétique qui augmente lorsque la température diminue. A basse température, l'accroissement de  $m_{sat}$  qui s'ensuit conduit à une diminution du rapport  $m_{rs}/m_{sat}$  [18].

La comparaison avec les valeurs prédites par le calcul (2.2.4), plus propice à 5K qu'à 300K, peut être faite en supposant les grains monodomaines à cette température. La valeur de  $\Theta(5K)$  est déterminée dans la troisième partie, à partir de mesures effectuées sur un monocristal. C'est le grand nombre de solutions possibles, parmi les valeurs de  $\Phi$  satisfaisant à l'équation (1), qui nous a conduit à effectuer le même type de mesures sur des échantillons aux grains partiellement orientés.

Les valeurs expérimentales de  $m_{rs}/m_{sat}$  proches de 0.75 données par ceux-ci est à comparer aux résultats du calcul auquel conduit l'équation (2) (voir annexe de ce chapitre).

Les résultats auxquels conduisent ces deux types de mesures sont les suivants:

orientation aléatoire:

$$n=6 : \Phi \in [-31^\circ, -28^\circ] \text{ ou } [51^\circ, 54^\circ]$$

$$n=4 : \Phi \in [-26^\circ, -23^\circ] \text{ ou } [69^\circ, 72^\circ]$$

$$n=2 : \Phi \in [-3^\circ, 0^\circ]$$

orientation partielle:

$$n=6 : \Phi \in [-25^\circ, -20^\circ] \text{ ou } [55^\circ, 60^\circ]$$

$$n=4 : \Phi \in [-20^\circ, -14^\circ] \text{ ou } [57^\circ, 63^\circ]$$

$$n=2 : \Phi \in [14^\circ, 17^\circ] \text{ ou } [76^\circ, 79^\circ]$$

Compte tenu de l'incertitude avec lesquelles sont données  $m_{rs}/m_{sat}$  et  $\Theta$  à 5K, il semble que l'intersection entre les deux ensembles de solutions possibles soit en

$$n=6, \text{ avec } \Phi = 55^\circ \pm 5^\circ$$

$$\text{ou } n=4, \text{ avec } \Phi = -20^\circ \pm 5^\circ$$

Les plus faibles amplitudes des variations des échantillons synthétiques peut s'expliquer par la non homogénéité des tailles de leurs grains.

Une remarque importante est que les expressions de  $r_A(T)$  et  $r_C(T)$ , qui permettent de donner une interprétation aux résultats obtenus, ont été établies pour des cristaux monodomaines.

Si l'on exclut une concordance fortuite entre ces différentes valeurs calculées et expérimentales, il faut admettre que les grains multidomaines à température ambiante sont monodomaines à très basse température ( $\sim 5K$ ), et que la conversion de structure s'effectue à partir de  $T_{tr} \sim 31K$ .

Il semble donc que l'anisotropie magnétocristalline à  $T=2K$  des cristaux de diamètre supérieur à  $3\mu$  environ soit d'ordre 4 ou 6, alors qu'elle est de 2 à 300K.

### 3. Conclusion :

Ces premiers résultats établissent que la transition à  $T \sim 31$  K. dont les caractéristiques sont sensibles à la dimension des cristaux, n'est pas uniquement associée à un déplacement de parois.

Plusieurs observations convergentes conduisent à suggérer que la structure en domaine d'un cristal de pyrrhotite, tel que ceux que nous avons étudiés, tend à devenir celle d'un monodomaine. L'anisotropie magnétocristalline d'une macle est reconnue de degré 6 ou 4 lorsque la température atteint 5K, les résultats obtenus alors pouvant être considérés comme la continuité ou la conséquence du phénomène observé vers 31K.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Dekkers M.J., PhD. Université d'Utrecht, 1988
- [2] Arnold R.G., Can. Min., **9**, 31, 1967
- [3] Besnus M.J., Thèses, Université de Strasbourg, 1966
- [3'] Dekkers M.J., Mattei J.L., Fillion G., Rochette P., Geol. Res. Letters, **16**, 855, 1989
- [4] Pauthenet R., C. R. Acad. Sci., **234**, 2261, 1952
- [5] Kobayashi K. et Fuller M., Ann. Proc. REP. Rock Magn. Res. Group Japan, **51**, 1965
- [6] Merrill R.T., J. Geophys. Res., **75**, 3343, 1970
- [7] Clark D., Thèse de l'Université de Sydney, 1983
- [8] Soffel H.C., J. Geophys., **42**, 351, 1977
- [9] Hirone T., Sato K., Yamada M., J. Phys. Soc. Japan, **19**, 1592, 1964
- [10] Wohlfarth E.P., J. Appl. Phys., **29**, 595, 1958
- [11] Dankers P., Geophys. J. R. astr. Soc., **64**, 447, 1981
- [12] Halgedahl S. et Fuller M., J. Geophys. Res., **88**, 6505, 1983
- [13] Dunlop D.J., J. Geophys. Res., **81**, 3511, 1976
- [14] Rochette P., Thèse d'état, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1988
- [15] Dunlop D.J., Ann. de Géophys., **27**, 269, 1971
- [16] Hodych J.P., Can. J. Earth Sci., **19**, 144, 1982
- [17] Hodych J.P., Nature, **298**, 542, 1982
- [18] Dekkers M.J., communication personnelle



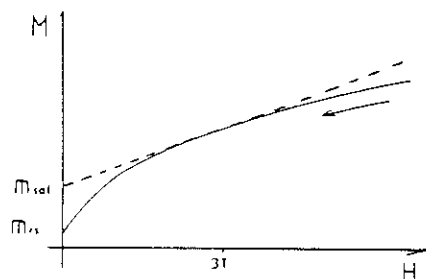


## ANNEXES

\*-\*-\*-\*-\*

Tableau II.3

$m_{sat}$   
(A.m<sup>2</sup>/kg)



| T(K) | EOR<br>250-150 | TTE<br>150-100 | TTE<br>75-55 | TTE<br>40-30 | TTE<br>25-20 | TTE<br><5    |
|------|----------------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 300  | 11.9           | 15.3           | 15.8         | 14.90        | 16.9         | 7.4          |
| 260  | 12.4           |                |              |              |              |              |
| 250  |                | 16.0           |              |              |              | 8.2          |
| 240  | 12.6           |                |              | 15.4         |              |              |
| 220  |                |                |              |              |              |              |
| 200  | 12.8           | 16.3           |              |              |              | 8.3          |
| 180  | 12.8           |                |              | 15.7         |              |              |
| 170  |                |                |              |              |              |              |
| 160  | 12.9           |                |              |              |              |              |
| 150  |                | 16.4           | 16.7         | 15.7         |              | 8.3          |
| 130  |                |                |              |              |              |              |
| 120  | 12.8           |                |              | 15.6         |              |              |
| 100  | 12.7           |                |              |              |              |              |
| 90   |                | 16.3           |              | 15.3         |              | 8.6          |
| 80   | 12.6           |                |              |              |              |              |
| 70   |                | 15.9           | 16.4         |              |              | 9.0          |
| 60   | 12.5           | 16.0           |              | 15.1         |              | 10.1         |
| 55   |                |                |              |              |              |              |
| 50   |                | 15.4           | 16.6         | 15.0         |              | 11.5         |
| 45   |                | 15.8           |              | 15.0         |              | 13.3         |
| 40   | 12.5           | 15.9           | 15.8         | 14.9         |              | 12.1         |
| 39   |                |                |              |              |              |              |
| 38   |                | 15.8           |              |              |              | [14-15.3]    |
| 37   |                | 16.2           | 16.0         | 15.0         |              | 14.5         |
| 36   | 12.6           |                |              |              |              |              |
| 35   | 12.7           | 16.1           | [16.2-17.0]  | 15.0         | 17.1         | 16.7         |
| 34   | 12.7           |                |              |              |              |              |
| 33   | 12.7           | 15.8           | 16.4         | 14.8         |              | 15.5         |
| 32   | 12.7           |                | 16.4         |              |              |              |
| 31   | 12.6           | 15.8           |              | 15.3         |              | [13.3-16.25] |
| 30   | 12.6           |                | 16.4         | 14.9         |              |              |
| 29   |                | 16.3           |              |              |              | 16.7         |
| 28   |                |                |              |              | 17.4         |              |
| 25   | 12.6           |                |              | 14.6         |              |              |
| 24   |                |                |              |              |              |              |
| 20   | 12.6           |                | 16.1         | 14.4         |              |              |
| 16   |                |                |              |              |              |              |
| 15   | 12.7           |                |              | 14.6         |              |              |
| 12   |                |                |              |              |              |              |
| 10   | 12.8           | 16.2           | 15.8         | 14.7         |              | 16.7         |
| 8    |                |                |              |              |              |              |
| 6    |                |                |              |              |              |              |
| 5    | 12.8           | 15.9           | 15.6         | 14.9         |              | 18.3         |
| 4    |                |                |              |              |              |              |
| 2    |                |                |              |              | 17.3         |              |

Tableau II.3 (suite)

| T(K) | OR1-A | OR1-C | OR2-A | OR2-C |
|------|-------|-------|-------|-------|
| 300  | 14.2  | 16.6  | 12.0  | 16.0  |
| 260  |       |       |       |       |
| 250  |       |       |       |       |
| 240  |       |       |       |       |
| 220  |       |       |       |       |
| 200  | 17.7  |       | 12.5  |       |
| 180  |       |       |       |       |
| 170  |       |       |       |       |
| 160  |       |       |       |       |
| 150  |       | 17.9  | 12.4  |       |
| 130  |       |       |       |       |
| 120  |       |       |       |       |
| 100  | 17.5  |       |       |       |
| 90   |       |       |       |       |
| 80   |       |       |       | 17.3  |
| 70   |       |       |       |       |
| 60   |       |       |       |       |
| 55   |       |       |       | 17.2  |
| 50   | 16.5  | 17.8  |       |       |
| 45   |       |       |       |       |
| 40   | 15.7  |       | 11.4  | 17.2  |
| 39   |       |       |       |       |
| 38   |       |       |       | 17.2  |
| 37   |       |       |       | 17.3  |
| 36   |       |       |       |       |
| 35   | 16.4  | 17.0  |       | 17.4  |
| 34   |       |       |       |       |
| 33   |       |       | 11.1  |       |
| 32   | 16.6  |       |       |       |
| 31   |       |       |       | 16.7  |
| 30   | 16.7  |       | 10.9  |       |
| 29   |       |       |       |       |
| 28   | 16.7  |       | 10.9  | 17.4  |
| 25   |       |       |       |       |
| 24   | 16.7  |       |       |       |
| 20   |       |       |       |       |
| 16   | 15.8  |       |       |       |
| 15   |       |       |       |       |
| 12   |       |       |       |       |
| 10   | 16.8  |       |       | 16.8  |
| 8    |       |       |       |       |
| 6    |       |       | 12.6  |       |
| 5    | 17.2  |       |       | 17.2  |
| 4    |       |       |       |       |
| 2    |       | 17.1  | 14.0  |       |

Msat  
(A.m<sup>2</sup> /kg)

Tableau II.4

Mrs  
(A.m<sup>2</sup>/kg)

| T(K) | EOR<br>250-150 | TTE<br>150-100 | TTE<br>75-55 | TTE<br>40-30 | TTE<br>25-20 | TTE<br><5 |
|------|----------------|----------------|--------------|--------------|--------------|-----------|
| 300  | 2.1            | 3.6            | 3.6          | 5.3          | 6.74         | 3.8       |
| 260  | 2.0            |                |              |              |              |           |
| 250  |                | 3.7            |              |              |              | 4.8       |
| 240  | 2.1            |                |              | 5.6          |              |           |
| 220  |                |                |              |              |              |           |
| 200  | 2.1            | 3.8            |              |              |              | 4.3       |
| 180  | 2.1            |                |              | 5.6          |              |           |
| 170  |                |                |              |              |              |           |
| 160  | 2.2            |                |              |              |              |           |
| 150  |                | 3.6            | 4.0          | 5.6          |              | 4.7       |
| 130  |                |                |              |              |              |           |
| 120  | 2.3            |                |              | 5.9          |              |           |
| 100  | 2.4            |                |              |              |              |           |
| 90   |                | 3.4            |              | 7.2          |              | 4.5       |
| 80   | 2.7            |                |              |              |              |           |
| 70   |                | 3.8            | 5.0          |              |              | 5.0       |
| 60   | 2.8            | 4.0            |              | 6.8          |              |           |
| 55   |                |                |              |              |              |           |
| 50   |                | 4.2            | 5.4          | 6.8          |              | 5.2       |
| 45   |                | 4.1            |              | 6.8          |              | 4.5       |
| 40   | 3.0            | 4.5            | 5.3          | 6.8          |              | 5.2       |
| 39   |                |                |              |              |              |           |
| 38   |                | 4.6            |              |              |              | 4.5       |
| 37   |                | 4.3            | 4.0          | 6.8          |              | 5.2       |
| 36   | 3.2            |                |              |              |              |           |
| 35   | 3.2            | 5.0            | 4.9          | 6.6          | 7.8          | 4.5       |
| 34   | 3.4            |                |              |              |              |           |
| 33   | 3.9            | 4.0            |              | 6.9          |              | 5.2       |
| 32   | 4.3            |                | 6.7          |              |              |           |
| 31   | 4.6            | 6.3            |              | 7.5          |              | 4.5       |
| 30   | 5.0            |                | 7.3          | 7.7          |              |           |
| 29   |                | 5.5            |              |              |              | 5.3       |
| 28   |                |                |              |              | 8.8          |           |
| 25   | 5.9            |                |              | 8.0          |              |           |
| 24   |                |                |              |              |              |           |
| 20   | 6.5            |                | 8.4          | 8.3          |              |           |
| 16   |                |                |              |              |              |           |
| 15   | 6.9            |                | 8.4          | 8.3          |              |           |
| 12   |                |                |              |              |              |           |
| 10   | 7.3            | 9.0            | 8.8          | 8.6          |              | 4.8       |
| 8    |                |                |              |              |              |           |
| 6    |                |                |              |              |              |           |
| 5    | 7.9            | [9.5-11.0]     | 10.4         | 9.3          |              | 5.9       |
| 4    |                |                |              |              |              |           |
| 2    |                |                |              |              | 10.7         |           |

les valeurs présentées pour TTE<5μ ont été corrigées de façon à tenir compte des 40% de silicates que contient cette fraction.

Tableau II.4 (suite)

| T(K) | OR1-A | OR1-C | OR2-A | OR2-C |
|------|-------|-------|-------|-------|
| 300  | 7.6   | 9.1   | 5.6   | 7.2   |
| 260  |       |       |       |       |
| 250  |       |       |       |       |
| 240  |       |       |       |       |
| 220  |       |       |       |       |
| 200  | 8.5   |       | 5.5   |       |
| 180  |       |       |       |       |
| 170  |       |       |       |       |
| 160  |       |       |       |       |
| 150  |       | 7.5   |       |       |
| 130  |       |       |       |       |
| 120  |       |       |       |       |
| 100  | 8.0   |       | 5.5   |       |
| 90   |       |       |       |       |
| 80   |       |       |       | 9.0   |
| 70   |       |       |       |       |
| 60   |       |       |       |       |
| 55   |       |       |       | 9.3   |
| 50   | 8.6   | 7.6   |       |       |
| 45   |       |       |       |       |
| 40   | 8.4   |       | 5.7   | 9.3   |
| 39   |       |       |       |       |
| 38   |       |       |       | 9.3   |
| 37   |       |       |       | 9.0   |
| 36   |       |       |       |       |
| 35   | 8.3   | 7.4   |       | 9.2   |
| 34   |       |       |       |       |
| 33   |       |       | 5.7   |       |
| 32   | 9.0   |       |       |       |
| 31   |       |       |       | 9.5   |
| 30   | 9.6   |       | 6.0   |       |
| 29   |       |       |       |       |
| 28   |       |       | 6.3   | 9.9   |
| 25   |       |       |       |       |
| 24   |       |       |       |       |
| 20   |       |       |       |       |
| 16   | 10.4  |       |       |       |
| 15   |       |       |       |       |
| 12   |       |       |       |       |
| 10   | 10.8  |       |       | 12.2  |
| 8    |       |       |       |       |
| 6    |       |       | 8.3   |       |
| 5    | 11.3  |       |       | 13.1  |
| 4    |       |       |       |       |
| 2    |       | 12.5  | 9.2   |       |

Mrs  
(A.m<sup>2</sup>/kg)

Tableau II.5

H<sub>c</sub>  
(kA/m)

| T(K) | EOR<br>250-150 | TTE<br>150-100 | TTE<br>75-55 | TTE<br>40-30 | TTE<br>25-20 | TTE<br><5 |
|------|----------------|----------------|--------------|--------------|--------------|-----------|
| 300  | 6.48           | 13.60          | 11.20        | 19.20        | 27.20        | 65.40     |
| 260  | 6.80           |                |              |              |              |           |
| 250  |                | 13.60          |              |              |              | 72.40     |
| 240  | 6.80           |                |              | 20.40        |              |           |
| 220  |                |                |              |              |              |           |
| 200  | 6.96           | 13.60          |              |              |              | 78.40     |
| 180  | 6.90           |                |              | 20.40        |              |           |
| 170  |                |                |              |              |              |           |
| 160  | 7.04           |                |              |              |              |           |
| 150  |                | 13.60          | 12.00        | 20.80        |              | 82.00     |
| 130  |                |                |              |              |              |           |
| 120  | 7.52           |                |              | 22.80        |              |           |
| 100  | 7.76           |                |              |              |              |           |
| 90   |                | 13.60          |              | 27.60        |              | 98.8      |
| 80   | 8.96           |                |              |              |              |           |
| 70   |                | 12.80          | 17.60        |              |              | 107.60    |
| 60   | 10.00          | 14.00          |              | 36.40        |              | 113.00    |
| 55   |                |                |              |              |              |           |
| 50   |                | 13.20          | 20.00        | 38.40        |              | 117.60    |
| 45   |                | 13.60          |              | 38.80        |              | 115.80    |
| 40   | 10.88          | 13.60          | 20.00        | 38.40        |              | 117.60    |
| 39   |                |                |              |              |              |           |
| 38   |                | 13.60          |              |              |              | 116.80    |
| 37   |                | 13.80          | 18.40        | 29.60        |              | 117.60    |
| 36   | 11.52          |                |              |              |              |           |
| 35   | 12.88          | 14.4           | 22.40        | 36.80        | 48.0         | 119.60    |
| 34   | 15.12          |                |              |              |              |           |
| 33   | 18.08          | 21.6           | 29.60        | 41.60        |              | 120.60    |
| 32   | 20.88          |                | 33.20        |              |              |           |
| 31   | 23.68          | 30.8           |              | 53.20        |              | 143.70    |
| 30   | 26.64          |                |              | 60.00        |              |           |
| 29   |                | 34.4           |              |              |              | 157.60    |
| 28   |                |                |              |              | 96.0         |           |
| 25   | 36.96          |                |              | 84.20        |              |           |
| 24   |                |                |              |              |              |           |
| 20   | 47.28          |                | 67.20        | 101.20       |              |           |
| 16   |                |                |              |              |              |           |
| 15   | 57.60          |                |              | 115.20       |              |           |
| 12   |                |                |              |              |              |           |
| 10   | 72.00          | 76.00          | 91.20        | 132.00       |              |           |
| 8    |                |                |              |              |              |           |
| 6    |                |                |              |              |              |           |
| 5    | 88.00          | 97.60          | 120.00       | 168.00       |              | 264.00    |
| 4    |                |                |              |              |              |           |
| 2    |                |                |              |              | 246.4        |           |

Tableau II.5 (suite)

| T(K) | OR1-A | OR1-C  | OR2-A    | OR2-C |
|------|-------|--------|----------|-------|
| 300  | 26.4  | 20.8   |          |       |
| 260  |       |        |          |       |
| 250  |       |        |          |       |
| 240  |       |        |          |       |
| 220  |       |        |          |       |
| 200  | 24.0  |        |          | 28.8  |
| 180  |       |        |          |       |
| 170  |       |        |          |       |
| 160  |       |        |          |       |
| 150  |       | 25.2   |          |       |
| 130  |       |        |          |       |
| 120  |       |        |          |       |
| 100  | 25.6  |        |          | 32.0  |
| 90   |       |        |          |       |
| 80   |       |        |          |       |
| 70   |       |        |          |       |
| 60   |       |        |          |       |
| 55   |       |        |          |       |
| 50   | 30.4  | 39.2   |          |       |
| 45   |       |        |          |       |
| 40   | 28.8  |        | 36.8     | 42.4  |
| 39   |       |        |          |       |
| 38   |       |        |          |       |
| 37   |       |        |          |       |
| 36   |       |        |          |       |
| 35   | 28.0  | 42.4   |          |       |
| 34   |       |        |          |       |
| 33   |       |        | 40.8     | 44.0  |
| 32   |       |        |          |       |
| 31   |       |        | [40-160] |       |
| 30   |       |        |          | 52.8  |
| 29   |       |        |          |       |
| 28   | 40.0  |        |          | 66.4  |
| 25   |       |        |          |       |
| 24   | 53.6  |        | [40-160] |       |
| 20   |       |        |          |       |
| 16   | 97.6  |        |          |       |
| 15   |       |        |          |       |
| 12   | > 160 |        |          |       |
| 10   | > 160 |        | > 160    |       |
| 8    | > 160 |        |          |       |
| 6    | > 160 |        |          | > 240 |
| 5    | > 160 |        |          |       |
| 4    | > 160 |        |          |       |
| 2    | > 160 | > 81.6 |          | > 240 |

H<sub>c</sub>  
(kA/m)

Tableau II.6

$H_{cr}$   
(kA/m)

| T(K) | TTE<br>150-100 | TTE<br>75-55 | TTE<br>40-30 | TTE<br><5 | OR1-C | OR2-A |
|------|----------------|--------------|--------------|-----------|-------|-------|
| 300  |                |              | 28.0         | 80.0      | 34.4  |       |
| 260  |                |              |              |           |       |       |
| 250  |                |              |              |           |       |       |
| 240  |                |              | 29.6         |           |       |       |
| 220  |                |              |              |           |       |       |
| 200  | 12.0           |              |              |           |       | 40.0  |
| 180  |                |              | 28.0         |           |       |       |
| 170  |                |              |              |           |       |       |
| 160  |                |              |              |           |       |       |
| 150  | 12.0           | 17.6         |              | 120.0     | 33.6  |       |
| 130  |                |              |              |           |       |       |
| 120  |                |              | 36.0         |           |       |       |
| 100  |                |              |              |           |       | 48.0  |
| 90   |                |              | 44.8         |           |       |       |
| 80   |                |              |              |           |       |       |
| 70   |                |              |              |           |       |       |
| 60   | 18.4           |              |              |           |       |       |
| 55   |                |              |              |           |       |       |
| 50   | 18.4           |              | 60.8         |           | 56.0  |       |
| 45   | 19.2           |              | 62.4         |           |       |       |
| 40   |                | 29.6         | 61.6         | 168.0     |       | 60.8  |
| 39   |                |              |              |           |       |       |
| 38   |                |              |              |           |       |       |
| 37   |                |              | 62.4         |           |       |       |
| 36   |                |              |              |           |       |       |
| 35   | 25.6           | 32.0         | 56.8         |           | 60.0  |       |
| 34   |                |              |              |           |       |       |
| 33   | 30.4           |              | 65.6         |           |       | 64.0  |
| 32   |                | 51.2         |              |           |       |       |
| 31   | 41.6           |              | 83.2         |           |       |       |
| 30   |                | 60.0         | 96.0         |           |       | 76.0  |
| 29   | 46.4           |              |              | 240.0     |       |       |
| 28   |                |              |              |           |       | 89.8  |
| 25   |                |              | 128.0        |           |       |       |
| 24   |                |              |              |           |       |       |
| 20   |                | 104.0        | 153.6        |           |       |       |
| 16   |                |              |              |           |       |       |
| 15   |                | 104.0        | 168.0        |           |       |       |
| 12   |                |              |              |           |       |       |
| 10   | 112            |              | 192.0        |           |       |       |
| 8    |                |              |              |           |       |       |
| 6    |                |              |              |           |       |       |
| 5    |                |              | 224.0        |           |       |       |
| 4    |                |              |              |           |       |       |
| 2    |                |              |              |           |       |       |

Tableau II.7

mrs / msat

| T(K) | EOR<br>250-150 | TTE<br>150-100 | TTE<br>75-55 | TTE<br>40-30 | TTE<br>25-20 | TTE<br><5   |
|------|----------------|----------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| 300  | 0.18           | 0.24           | 0.23         | 0.36         | 0.40         | 0.52        |
| 260  | 0.16           |                |              |              |              |             |
| 250  |                | 0.23           |              |              |              | 0.58        |
| 240  | 0.17           |                |              | 0.36         |              |             |
| 220  |                |                |              |              |              |             |
| 200  | 0.16           | 0.23           |              |              |              | 0.52        |
| 180  | 0.16           |                |              | 0.36         |              |             |
| 170  |                |                |              |              |              |             |
| 160  | 0.17           |                |              |              |              |             |
| 150  |                | 0.22           | 0.24         | 0.36         |              | 0.57        |
| 130  |                |                |              |              |              |             |
| 120  | 0.18           |                |              | 0.38         |              |             |
| 100  | 0.19           |                |              |              |              |             |
| 90   |                | 0.21           |              | 0.47         |              | 0.52        |
| 80   | 0.21           |                |              |              |              |             |
| 70   |                | 0.24           | 0.30         |              |              | 0.55        |
| 60   | 0.22           | 0.25           |              | 0.45         |              |             |
| 55   |                |                |              |              |              | 0.39        |
| 50   |                | 0.27           | 0.33         | 0.45         |              | 0.45        |
| 45   |                | 0.26           |              | 0.45         |              | 0.39        |
| 40   | 0.24           | 0.28           | 0.34         | 0.46         |              | 0.37        |
| 39   |                |                |              |              |              |             |
| 38   |                | 0.29           |              |              |              | [0.32-0.29] |
| 37   |                | 0.27           |              | 0.45         |              | 0.36        |
| 36   | 0.25           |                |              |              |              |             |
| 35   | 0.25           | 0.31           | 0.30         | 0.44         | 0.46         | 0.27        |
| 34   | 0.27           |                |              |              |              |             |
| 33   | 0.31           | 0.25           |              | 0.47         |              | 0.33        |
| 32   | 0.36           |                | 0.41         |              |              |             |
| 31   | 0.38           | 0.40           |              | 0.49         |              | [0.34-0.28] |
| 30   | 0.40           |                | 0.44         | 0.52         |              |             |
| 29   |                | 0.34           |              |              |              | 0.32        |
| 28   |                |                |              |              | 0.5          |             |
| 25   | 0.47           |                |              | 0.55         |              |             |
| 24   |                |                |              |              |              |             |
| 20   | 0.52           |                | 0.52         | 0.58         |              |             |
| 16   |                |                |              |              |              |             |
| 15   | 0.54           |                |              | 0.57         |              |             |
| 12   |                |                |              |              |              |             |
| 10   | 0.57           | 0.56           | 0.56         | 0.59         |              | 0.29        |
| 8    |                |                |              |              |              |             |
| 6    |                |                |              |              |              |             |
| 5    | 0.62           | 0.64           | 0.64         | 0.62         |              | 0.32        |
| 4    |                |                |              |              |              |             |
| 2    |                |                |              |              | 0.62         |             |

Tableau II.7 (suite)

mrs/msat

| T(K) | OR1-A | OR1-C | OR2-A | OR2-C |
|------|-------|-------|-------|-------|
| 300  | 0.52  | 0.49  | 0.47  | 0.45  |
| 260  |       |       |       |       |
| 250  |       |       |       |       |
| 240  |       |       |       |       |
| 220  |       |       |       |       |
| 200  | 0.48  |       | 0.44  |       |
| 180  |       |       |       |       |
| 170  |       |       |       |       |
| 160  |       |       |       |       |
| 150  |       | 0.42  |       |       |
| 130  |       |       |       |       |
| 120  |       |       |       |       |
| 100  | 0.46  |       | 0.46  |       |
| 90   |       |       |       |       |
| 80   |       |       |       | 0.52  |
| 70   |       |       |       |       |
| 60   |       |       |       |       |
| 55   |       |       |       | 0.54  |
| 50   | 0.52  | 0.44  |       |       |
| 45   |       |       |       |       |
| 40   | 0.53  |       | 0.50  | 0.54  |
| 39   |       |       |       |       |
| 38   |       |       |       | 0.54  |
| 37   |       |       |       | 0.52  |
| 36   |       |       |       |       |
| 35   | 0.50  | 0.43  |       | 0.53  |
| 34   |       |       |       |       |
| 33   |       |       | 0.51  | 0.54  |
| 32   | 0.54  |       |       |       |
| 31   |       |       |       | 0.57  |
| 30   | 0.57  |       | 0.54  |       |
| 29   |       |       |       |       |
| 28   |       |       | 0.58  | 0.57  |
| 25   |       |       |       |       |
| 24   |       |       |       |       |
| 20   |       |       |       |       |
| 16   |       |       |       |       |
| 15   | 0.66  |       |       |       |
| 12   |       |       |       |       |
| 10   | 0.64  |       |       | 0.73  |
| 8    |       |       |       |       |
| 6    |       |       | 0.66  |       |
| 5    | 0.66  |       |       | 0.76  |
| 4    |       |       |       |       |
| 2    |       | 0.73  | 0.66  |       |

### Calculs de $M_{rs}(0K)/M_{sat}(0K)$

Ces calculs suivent dans les grandes lignes ceux effectués par Dunlop [13].

Nous supposons de plus que les axes de facile aimantation ont une orientation quelconque dans la maille cristalline.

Nous considérons un ensemble de cristaux ferromagnétiques, monodomaine, et sans interaction. L'agitation thermique des spins n'est pas prise en compte.

Selon la direction du champ appliqué, on mesure l'aimantation à saturation  $M_{sat} = M/\rho v$ , où  $\rho$  et  $v$  représentent la densité et le volume d'un grain.

Nous supposons que lorsque le champ est ramené à zéro, les moments s'alignent selon la direction de facile aimantation la plus proche.

L'expression de l'aimantation rémanente à saturation peut être obtenue en effectuant la somme des projections de  $\mathbf{M}$  (:moment porté par un grain) sur toutes les directions possibles de  $\mathbf{H}_0$  (figure II.8).

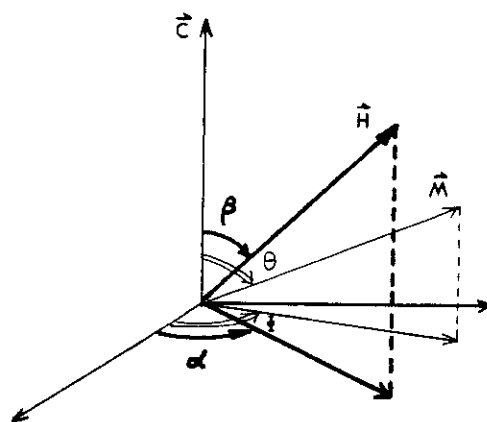


Figure II.8: Définition de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\theta$ ,  $\phi$ , utilisés dans les calculs de  $M_{rs}(0K)/M_{sat}(0K)$

### 1/ Grains orientés aléatoirement:

On traduit la répartition aléatoire des grains en effectuant cette somme sur la moitié supérieure de la sphère de rayon unité.

Si le cristal possède  $2n$  axes de facile aimantation équivalents, l'expression de  $M_{rs}$  est:

$$M_{rs} = \frac{M}{\rho v} * \frac{1}{2\pi} * 2n * \left\{ \int_{\alpha=0}^{\pi/n} \int_{\beta=0}^{\pi/2} [ \sin\Theta * (\cos\alpha.\sin\beta.\cos\Phi \right. \\ \left. + \sin\alpha.\sin\beta.\sin\Phi) + \cos\Theta*\cos\beta ] \sin\beta d\alpha d\beta \right\}$$

Soit, puisque  $M_{sat}=M/\rho v$ :

$$\frac{M_{rs}}{M_{sat}} = \frac{n}{4} * \sin\Theta * \left\{ \sin\frac{\pi}{n}.\cos\Phi + (1-\cos\frac{\pi}{n})*\sin\Phi \right\} + \frac{1}{2} * \cos\Theta$$

Les valeurs de ce rapport, selon celles de  $\Theta$  et  $\Phi$ , sont représentées pour  $n=2$  et  $n=4$  sur les figures II.9. a/ et c/.

### 2/ Grains à orientation "partielle":

Ce cas correspond à  $H_0$  perpendiculaire à  $c$ , soit  $\beta=0$ .

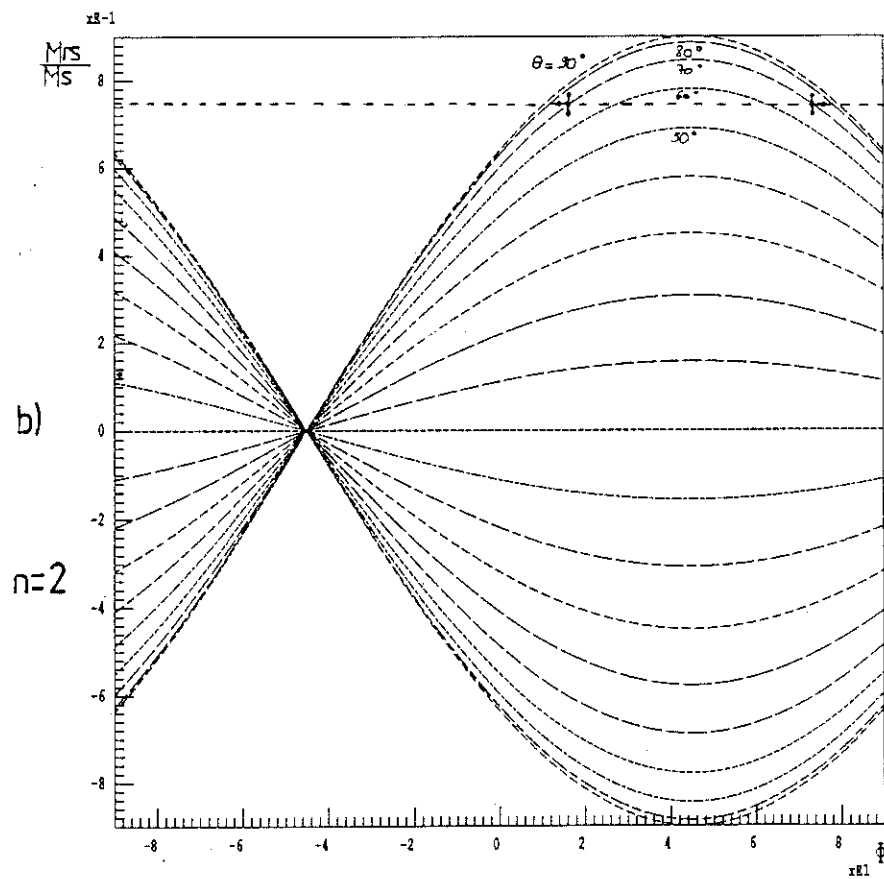
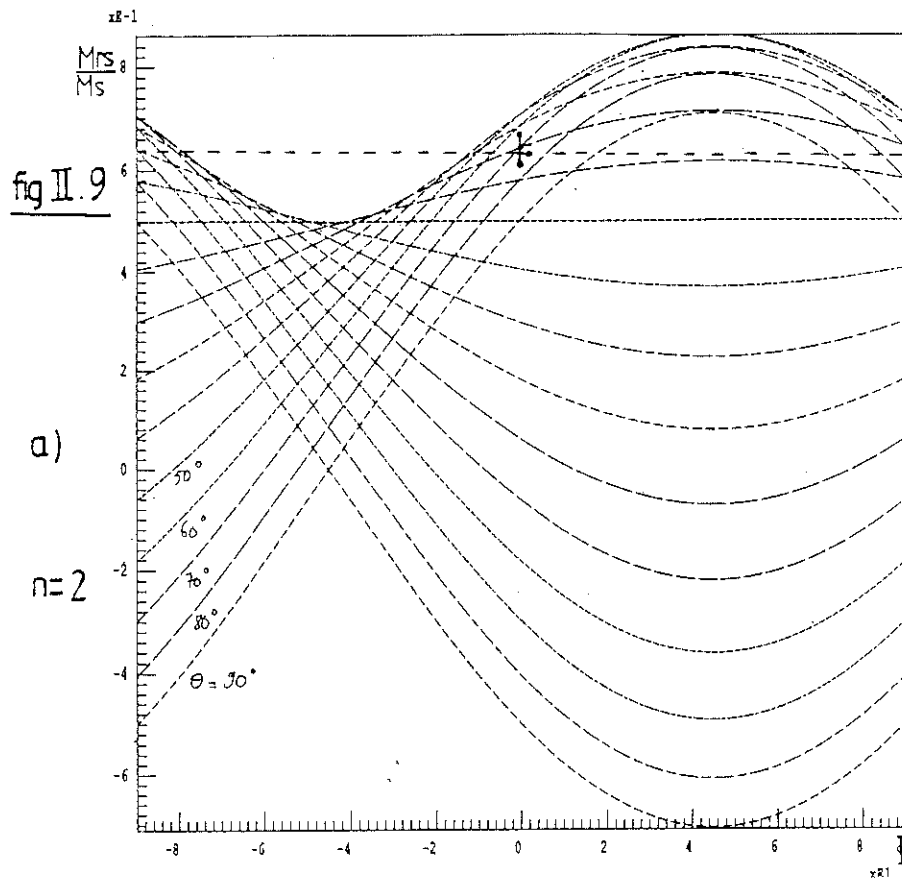
On traduit donc cette orientation partielle en n'intégrant que sur  $\alpha$ .

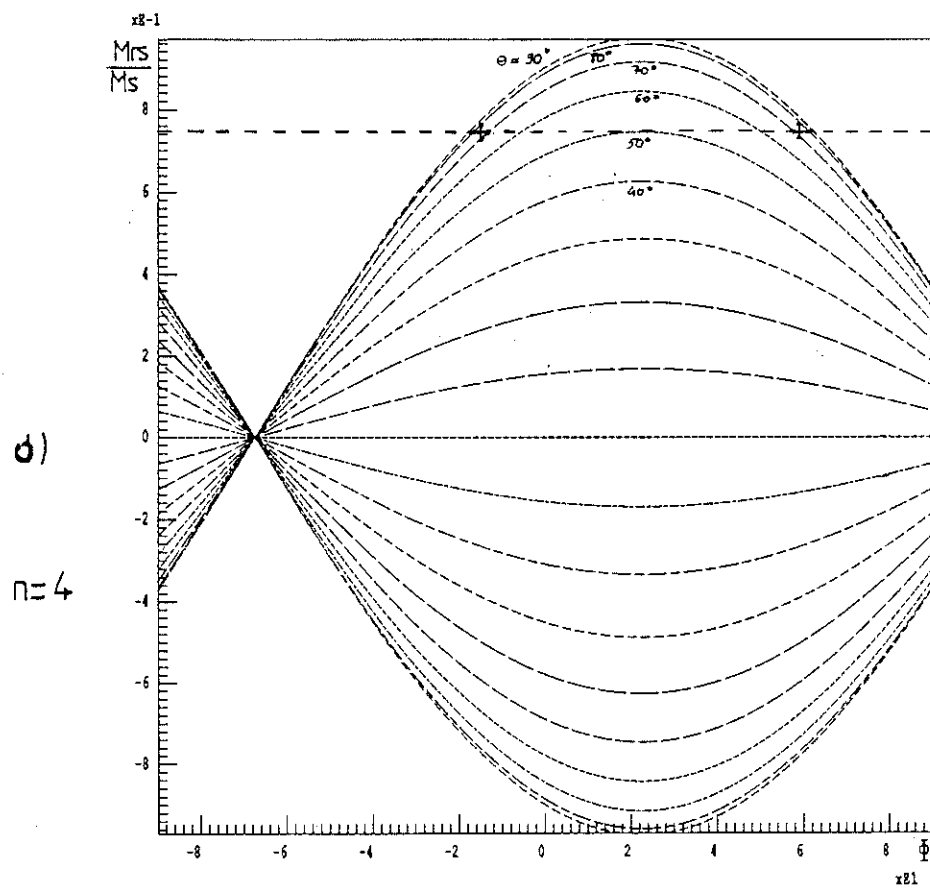
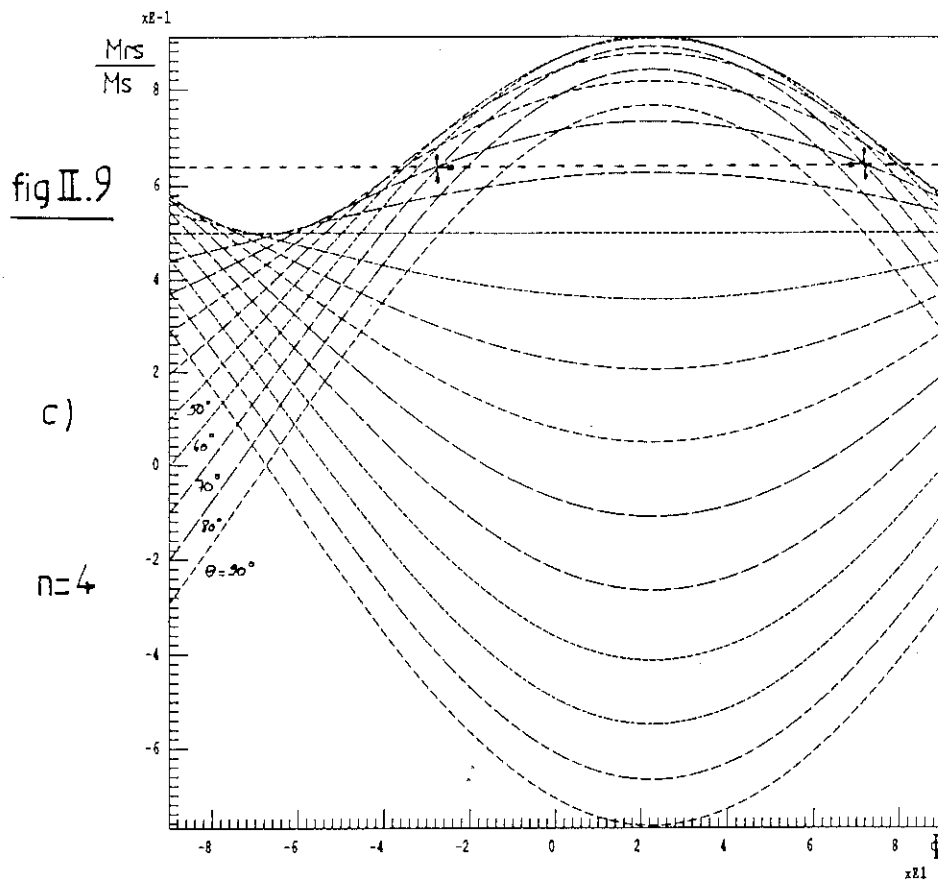
$$M'_{rs} = \frac{M}{\rho v} * \frac{1}{2\pi} * 2n * \sin\Theta * \int_{\alpha=0}^{\pi/n} (\cos\alpha.\cos\Phi + \sin\alpha.\sin\Phi) d\alpha$$

soit:

$$\frac{M'_{rs}}{M_{sat}} = \frac{n}{\pi} * \sin\Theta * \left[ \cos\Phi.\sin\frac{\pi}{n} + \sin\Phi.(1-\cos\frac{\pi}{n}) \right]$$

Les résultats pour  $n=2$  et  $n=4$  sont portés figures II.9 b/ et d/.









**TROISIEME PARTIE**

**ETUDE MAGNETIQUE D'UN MONOCRISTAL NATUREL**

## ETUDE MAGNETIQUE D'UN MONOCRISTAL NATUREL

Une analyse plus poussée du phénomène observé à  $T \sim 31K$  lui-même passait par l'étude d'un monocristal. Celui sur lequel Pauthenet a travaillé se trouvant toujours au laboratoire, nous en avons repris l'investigation. Il s'agit d'un échantillon naturel provenant de l'île d'Elbe, qui avait été taillé sous la forme d'une sphère de diamètre d'environ 3mm.

Au début de cette étude, nous considérerons le cristal homogène quant à sa composition ( $Fe_7S_8$ ) et sa phase (: monoclinique (4c)).

### 1. : Variations thermiques de $M_a(H)$ et de $M_c(H)$ :

Des exemples des variations thermiques de l'aimantation mesurée selon un des axes de facile aimantation à 300K, de direction  $a_0$ , et celles selon l'axe  $c$  cristallographique sont présentées figure III.1 a. A chaque température une partie de la courbe d'aimantation en champ fort est suivie jusqu'à 7T, puis le champ est ramené à une valeur inférieure à celle du champ coercitif.

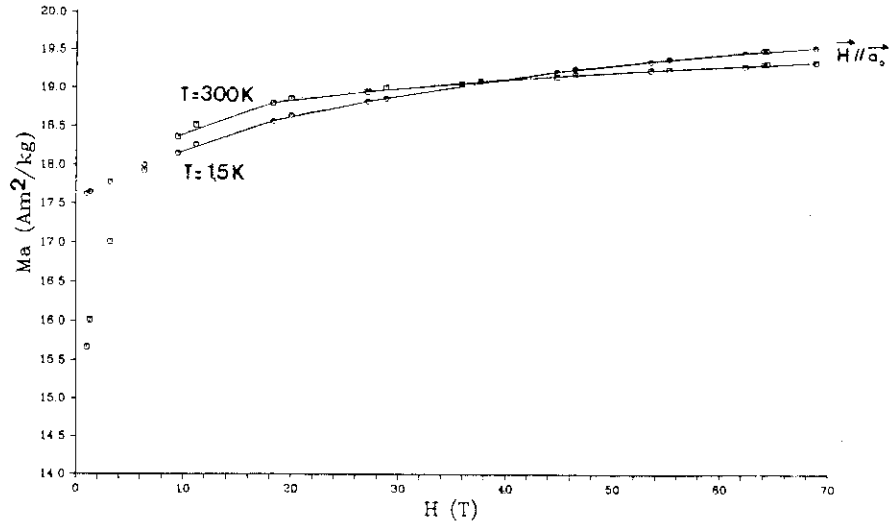
Après l'obtention de ces premiers résultats, et afin d'en déterminer la température d'ordre, le monocristal a été porté à 600K, température de quelques degrés supérieure au point de disparition de l'aimantation spontanée ( $T_N = 590K \pm 1.5K$ ) (figure III.2).

Durant ces mesures, effectuées selon l'axe  $c$ , l'échantillon a été soumis pendant 6 heures à une température comprise entre 500K et 600K. Une altération de la sphère a été constaté à l'issue de ce traitement, une couche friable d'aspect noirâtre s'étant formée à la surface.

Afin de tenter de mettre en évidence d'éventuelles conséquences de cette altération, de nouvelles courbes d'aimantation ont été enregistrées: elles sont portées figure III.1b.

Enfin, à la suite de ces expériences, nous avons pu effectuer au Service National des Champs Intenses (SNCI) des mesures d'aimantation dans un champ maximum de 17T.

1a



1b

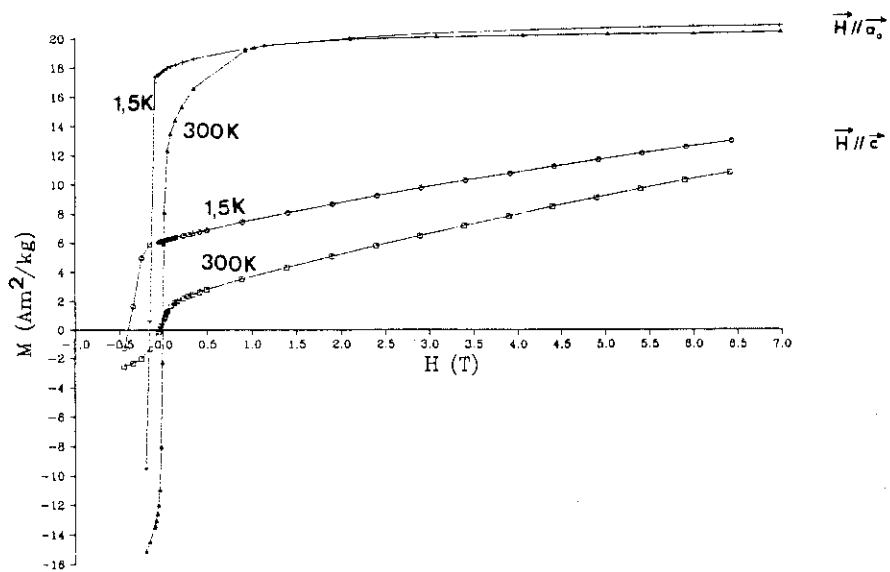
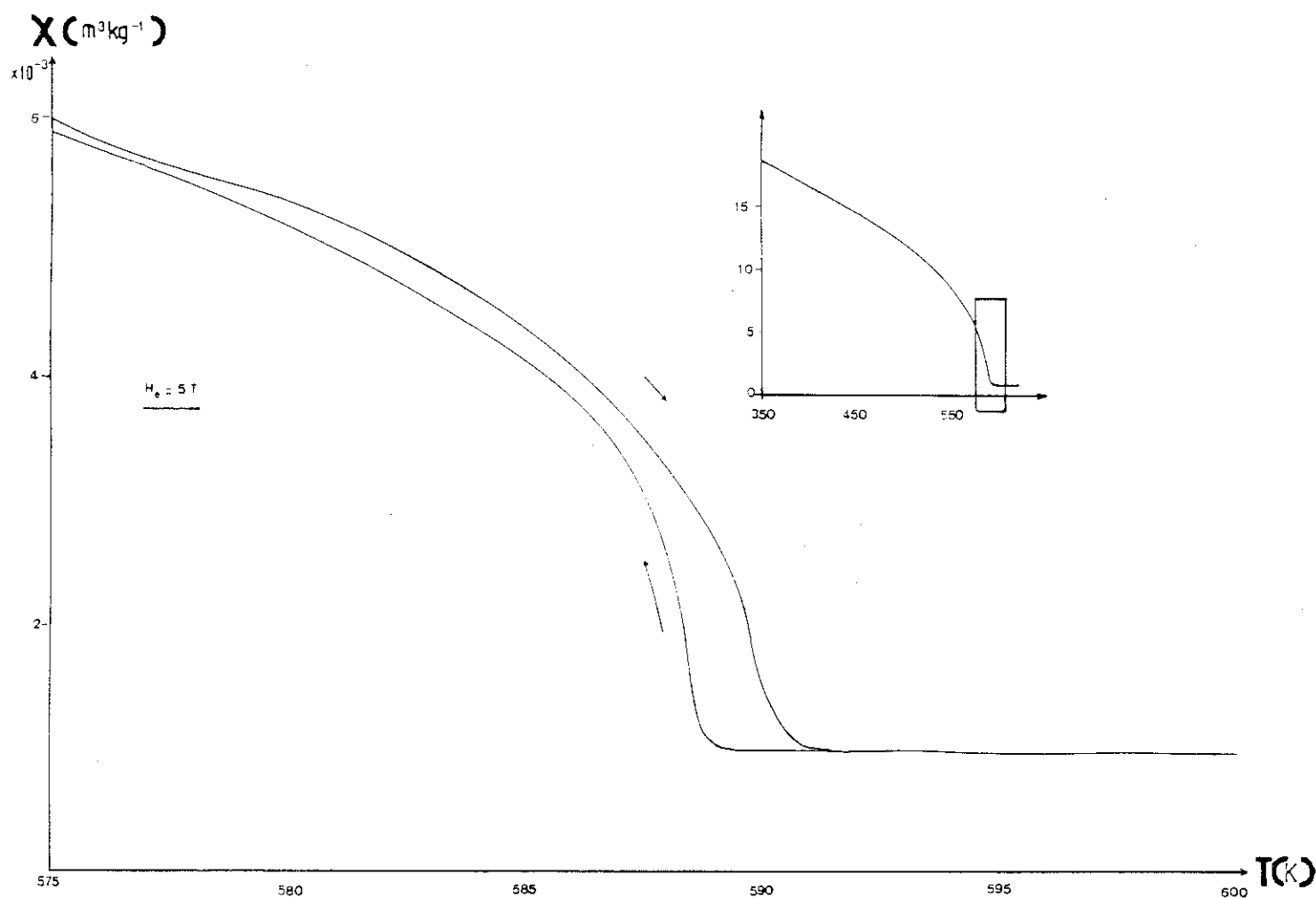


Figure III.1: Variations d'aimantation à température constante, mesurées dans les directions  $\vec{a}_0$  et  $\vec{c}$ , avant (figure III.1a, les traits pleins correspondent aux champs croissants) et après (figure III.1b) le passage à haute température.



**Figure III.2: Susceptibilité du monocristal laissé "libre" de s'orienter dans un champ d 5T.**

*Le point de disparition de l'aimantation, à  $T=590\text{K} \pm 1,5\text{K}$ , est attribué, selon les auteurs, à la disparition de l'ordre des spins (état paramagnétique) ou des lacunes (état antiferromagnétique).*

### 1.1 : Présentation de deux méthodes d'exploitation des résultats :

La première question qui se pose lorsqu'il s'agit d'ajuster les courbes  $M_a(H)$  et  $M_c(H)$  concerne le choix du modèle d'énergie magnétocristalline.

#### 1.1.1 : Modèle phénoménologique d'anisotropie magnéto-cristalline :

Bin et Pauthenet [1] , ainsi que Besnus [2], ont tenté d'interpréter le comportement en fonction du champ de leurs échantillons de pyrrhotite grâce à un modèle de rotations faisant intervenir uniquement l'énergie d'anisotropie magnétocristalline  $E_K$ . Pour une substance ferromagnétique, et dans le cas de la symétrie orthorhombique, l'expression phénoménologique de  $E_K$  conduit à:

$$E_K = K_1 \sin^2 \Theta \sin^2 \Phi + K_2 \sin^4 \Theta \sin^4 \Phi \\ + K_3 \cos^2 \Theta + K_4 \cos^4 \Theta + \dots$$

Par raison de symétrie, les angles  $\Theta$  et  $\Phi$  sont les mêmes dans les trois groupes de mâcles.

Dans ce modèle, les variations de  $M_c(H)$  sont dues aux rotations des moments vers l'axe  $c$ , l'angle  $\Phi$  restant constant ( Besnus a choisi  $\Phi = 0$  ). Ceci privilégie l'étude de  $M_c$  plutôt que celle de  $M_a$ .

La position d'équilibre stable  $\Theta_0$  de l'aimantation spontanée  $J_{sp}$  en l'absence de champ, définie par  $\partial E_K / \partial \Theta = 0$  et  $\partial^2 E_K / \partial \Theta^2 > 0$ , est donnée par:

$$\cos \Theta_0 = \sqrt{-K_3 / 2K_4} \quad \text{si } K_3 < 0 \text{ et } K_3 + 2K_4 > 0$$

$$\Theta_0 = \pi/2 \quad \text{si } K_3 > 0$$

La discussion sur la position d'équilibre stable de  $J_{sp}$  en présence de champ conduit à l'expression du champ coercitif:

$$H_c = \pm (4K_4 / 3J_{sp}) * \sqrt{-K_3 / 6K_4} \quad \text{si } \Theta \neq \pi/2;$$

alors que si  $\Theta = \pi/2$ , la position est stable pour  $|H| < (2K_3 + 4K_4) / J_{sp}$

Enfin, explicitant  $\cos\Theta$  dans l'expression de la dérivée de l'énergie libre on obtient la relation de Sucksmith et Thompson [3]:

$$H_i/J_c = 2K_3/J_{sp}^2 + (4K_4/J_{sp}^4) * J_c^2, \text{ où } H_i \text{ inclut le champ démagnétisant,}$$

qui théoriquement permet le calcul de  $K_3$  et de  $K_4$  par le tracé de la droite  $H_i/J_c$  en fonction de  $J_c^2$ .

Les points expérimentaux obtenus par Besnus, à partir de mesures faites dans un champ maximum de 2,7T, ne lui permettent pas de déterminer ainsi  $K_3$  et  $K_4$  [2].

Par cette même méthode, et utilisant un champ maximum de 2T, Bin et Pauthenet [1] obtiennent les résultats représentés figure III.3. Un soudain changement de position des axes de facile aimantation s'explique alors par le changement de signe de  $K_3$ .

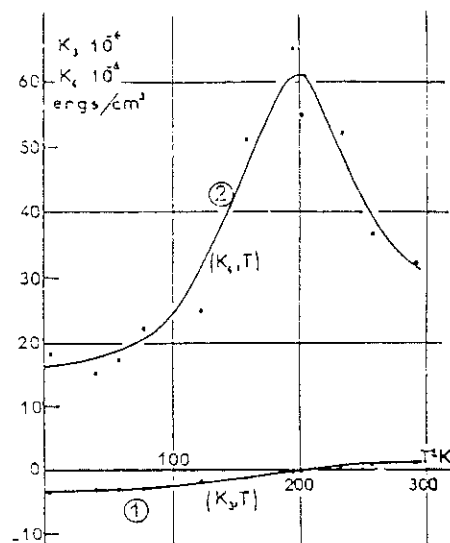
Les valeurs que nous avons obtenues ne conduisent pas à une variation linéaire de  $H_i/J_c$  en fonction de  $J_c^2$  dans les gammes de champ et de température employés. C'est pourquoi une autre expression de l'énergie d'anisotropie a été utilisée.

### 1.1.2 : Modèle d'anisotropie proposé par Adachi :

Pour interpréter leurs mesures, effectuées sur un monocristal, Hirone, Sato et Yamada [4] ont utilisés un modèle de rotations avec une énergie d'anisotropie de la forme:

$$E_K = -K_0 |\cos\Theta| + K_1 \sin^2 \Theta \cdot \sin^2 \Phi + K_3 \cos^2 \Theta + K_4 \cos^4 \Theta + \dots \quad (1)$$

Cette formule est déduite de celle proposée par Adachi ([5], [6], [7]), qui a été présentée au paragraphe 8 de la première partie. Rappelons qu'elle est basée sur la discussion des niveaux d'énergie accessibles aux électrons 3d, dans un modèle ionique de la pyrrhotite monoclinique, en présence d'un champ cristallin de composantes cubique, trigonale, et orthorhombique (par intensité décroissante), l'échange et le couplage spin-orbite pouvant être du même ordre de grandeur que la composante trigonale et que la composante orthorhombique respectivement.



**Figure III.3: Variation thermique des constantes d'anisotropie  $K_3$  et  $K_4$  déterminée par Bin et Pauthenet [1], à l'aide de l'expression phénoménologique de l'énergie d'anisotropie ( $K_1 \sim 0$  et  $K_2 \sim 0,35 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ).**

Le premier terme de cette expression, obtenu par un développement (valable pour  $T=0K$ ) de la formule rappelée dans la première partie, justifie le comportement à basse température de  $E_K$ . Il traduit l'existence d'une interaction spin-orbite due à un moment cinétique non nul de certains des ions  $Fe^{2+}$  du réseau. Le second terme, qui comprend la contribution azimutale à  $E_K$ , vient du champ de symétrie orthorhombique créée par l'ordre des lacunes.

Selon les auteurs, les constantes  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  sont attribuées à différents degrés de l'anisotropie. Nous utiliserons les mêmes que [4], en indiquant les correspondances suivantes :

|                     |            |
|---------------------|------------|
| Hirone et col.      | Adachi     |
| et Bin et Pauthenet |            |
| $K_1$               | $C'_2 K_2$ |
| $K_3$               | $C_2 K_1$  |
| $K_4$               | $C_4 K_4$  |

Cette expression a permis à Hirone et col. d'ajuster les courbes d'aimantation d'un monocristal naturel. Il faut tout d'abord rappeler que les trop faibles aimantations qu'ils mesurent ne sont pas, comme ils le font remarquer, caractéristiques de la pyrrhotite monoclinique. Ils attribuent cette "anomalie" à la présence d'impuretés non magnétiques dans l'échantillon, ou à des parties de son volume moins riches en Fer.

Aux deux températures (201K et 1,5K) auxquelles sont faites les mesures, l'utilisation du terme en  $K_4$  leur permet de rendre compte de la courbure de la courbe d'aimantation en champ supérieur à 3T, selon l'axe  $c$ .

Ce modèle permet, comme le précédent, d'interpréter la position oblique d'équilibre stable en champ nul; elle est donnée par la discussion de  $\partial E_K / \partial \theta = 0$  et de  $\partial^2 E_K / \partial \theta^2 > 0$

$$4K_4 \cos^3 \theta + (2K_3 - 2K_1 \sin^2 \theta) \cos \theta - K_0 = 0 \quad (2)$$

$$\text{ou } \sin \theta = 0 \quad (2')$$

Si l'on introduit dans l'équation (2) le terme  $3K_\alpha \cos^2 \Theta$ , qui sera justifié plus loin, la solution réelle est:

$$\cos \Theta_0 = \left\{ R + \sqrt{Q^3 + R^2} \right\}^{1/3} - \left\{ -R + \sqrt{Q^3 + R^2} \right\}^{1/3} - K_\alpha / 4K_4 \quad (3)$$

$$\text{avec} \\ Q = \frac{K_3 - K_1 \sin^2 \Phi}{36K_4} - \frac{K_\alpha^2}{144K_4^2}$$

$$R = - \frac{K_\alpha^3}{1728K_4^3} + \frac{(K_\alpha K_3 - 2K_\alpha K_1 \sin^2 \Phi)}{96K_4^2} + \frac{K_0}{8K_4}$$

Les équations (4) à (9) seront obtenues en prenant  $K_\alpha = 0$  et  $K_4 = 0$  dans (2).

On obtient ainsi, à partir de (2):

$$\cos \Theta_0 = K_0 / (2K_3 - 2K_1 \sin^2 \Phi) \quad (4)$$

$$\text{stable si } K_0^2 < (2K_3 - 2K_1 \sin^2 \Phi)^2 \quad (5)$$

L'égalité (4), qui met en évidence la distribution conique des axes de facile aimantation autour de l'axe c, traduit aussi que cette position d'équilibre stable varie continuellement avec la température tant que (4) est vérifiée. Or nous verrons plus loin (2.1) qu'en champ nul c'est toujours le cas.

Ainsi, contrairement au modèle présenté en 1.1.1, la position d'équilibre stable ne varie pas soudainement à une température donnée. Ceci constitue une différence essentielle entre les deux modèles.

Remarque: Lors de la publication des premiers résultats expérimentaux, obtenus par Pauthenet [8], sur les propriétés magnétiques de ce monocristal, Néel remarquait que la variation avec la température de la position des axes de facile aimantation est un phénomène courant. Toutefois, ce changement d'orientation se produit, en général, de façon soudaine et totale, à une température précise.

Comme il semble que pour l'échantillon en question (qui est aussi celui que nous étudions) cette variation se produise sur une large gamme de températures, Néel émettait une réserve quant au caractère intrinsèque de la "transition" à 170K, et donc sur l'homogénéité du monocristal [3].

Il semble que Néel n'ait pas retenu, à cette occasion, l'hypothèse d'un comportement ferrimagnétique de type P, selon sa nomenclature, pour interpréter le maximum à 170K.

Ce second modèle d'énergie d'anisotropie conduit encore aux résultats suivants:

la position d'équilibre en fonction du champ et l'expression du champ coercitif sont donnés par  $\partial F / \partial \Theta = 0$  et  $\partial^2 F / \partial \Theta^2 > 0$ , où l'énergie libre F est:

$$F = E_K - \mu_0 \mathbf{H}_O \cdot \mathbf{J}_{sp} + \mu_0 n \cdot \mathbf{J} \cdot \mathbf{J}_{sp}$$

Pour  $\mathbf{H}_O$  parallèle à  $\mathbf{c}$ , on trouve:

$$\cos \Theta = (K_O + H_i \cdot J_{sp}) / (-2K_1 \cdot \sin^2 \Phi + 2K_3) \quad (6)$$

stable jusqu'à:

$$H_c = [ -(-2K_1 \cdot \sin^2 \Phi + 2K_3) + K_O ] / J_{sp} \quad (7)$$

La loi d'aimantation selon  $\mathbf{c}$  est alors linéaire en  $H_i$ :

$$J_c = K_O J_{sp} / (-2K_1 \sin^2 \Phi + 2K_3) + [J_{sp}^2 / (-2K_1 \sin^2 \Phi + 2K_3)] \cdot H_i \quad (8)$$

d'où:

$$J_{rs} = K_O J_{sp} / (-2K_1 \sin^2 \Phi + 2K_3) \quad (9)$$

Afin de faciliter la présentation des principaux résultats auxquels conduit l'utilisation de (1), nous avons posé  $K_4 = 0$  pour obtenir les égalités (4) à (9), ce qui ne modifie que légèrement les valeurs numériques.

Mais dans l'utilisation qui est faite, par la suite, de l'expression (1), toutes les constantes d'anisotropie sont prises en compte.

## 1.2 : Résultats obtenus grâce au modèle d'Adachi :

Hirone et col [4] ainsi que Bin et Pauthenet [1] ont montré que les mâcles ne sont pas présentes en proportions égales dans la pyrrhotite monoclinique, mais, pour leur échantillon, dans un rapport proche de  $1/2:1/3:1/6$ , un des axes de facile aimantation étant dominant par rapport aux deux autres.

En dessous de  $T \sim 200\text{K}$ ,  $\Theta$  et  $\Phi$  varient simultanément ([1],[2]), ce qui limite à cette température les ajustements des courbes d'aimantation enregistrées selon l'axe  $\mathbf{a}_0$ . C'est la raison pour laquelle, n'ayant pas enregistré les variations selon les deux autres axes de facile aimantation, nous n'avons pas tenté d'ajuster les variations de  $M_a(H)$ .

De plus, nous avons supposé les constantes d'anisotropie indépendantes du champ appliqué.

Les valeurs de  $J_{sp}(T)$  demandent à être connues a priori. La question est alors de savoir si l'aimantation portée par  $\mathbf{a}_0$  en champ fort (7T) est vraiment l'aimantation spontanée, ou sa projection. La présence d'un maximum très étalé autour de 160K pour cette valeur de champ montre qu'il faut adopter la seconde solution.

C'est pourquoi nous avons enregistré les variations d'aimantation de la sphère lorsque, simplement limitée dans ses mouvements par de la laine de quartz placée dans le porte échantillon, elle est laissée "libre" de s'orienter dans un champ de 7T. Les variations thermiques du moment sont identiques à celles enregistrées selon  $\mathbf{a}_0$  (avec un maximum étalé vers 170K et un maximum aigu à 31K), l'intensité étant plus forte de 4% environ, montrant que même ainsi la bille n'est pas totalement libre de s'orienter.

Nous avons donc adopté pour  $J_{sp}(T)$  les valeurs trouvées en champ fort, selon  $\mathbf{a}_0$ . Les différences sont très faibles entre ces valeurs et celles données par Bin et Pauthenet pour le même monocristal [1].

Optant pour l'expression (1) de l'énergie d'anisotropie, nous avons ajusté les courbes  $H_0(M_c)$  à partir des mesures effectuées avant le passage à haute température, entre 7T et 0,5T et à toute température entre 300K et 1,5K ( Nous avons pris  $H_i = H_0$ ,  $H_0$  étant suffisamment fort devant le champ démagnétisant ( $\approx 4.10^{-2}\text{T}$ ) pour justifier cette approximation).

La relation utilisée, déduite des équations d'équilibre, est:

$$H_0 = -\frac{K_0}{J_{sp}} + \frac{2K_3 - 2K_1 \sin^2 \Phi}{J_{sp}^2} \cdot J_c + \frac{3K_\alpha}{J_{sp}^3} \cdot J_c^2 + \frac{K_4}{J_{sp}^4} \cdot J_c^3$$

Les valeurs des constantes d'anisotropie ainsi déterminées sont présentées dans le tableau III.1.  $K_0$  est comparable à celui mesuré à 201K et 1,2K par Hirone et col. La valeur de  $K_4$  que trouvent ces derniers est plus petite que celle que nous obtenons, mais nous avons introduit la constante  $K_\alpha$  qui est négative.

En effet, afin d'ajuster aux mieux les courbes calculées et expérimentales, il est nécessaire d'introduire dans l'expression de  $E_K$  le terme  $K_\alpha \cos^3 \Theta$ . L'absence de termes impairs dans le développement phénoménologique de l'énergie d'anisotropie répond au fait qu'il est basée sur des considérations de symétrie [10], de sorte que la présence de  $K_\alpha$  peut être justifiée en remarquant que les axes de facile aimantation ne coïncident plus avec les axes de symétrie du cristal lorsque  $T \leq 300K$ . De plus, l'expression de  $E_K$ , paire en  $\Theta$  en champ nul, pourrait inclure un terme impair traduisant la dissymétrie apparaissant, en champ non nul, autour du creux de potentiel.

L'influence de  $K_\alpha$  est sensible à partir de  $T \sim 150K$ , mais entre 100K et 70K, il atteint assez vite une valeur notable.

Les influences de  $K_\alpha$  et de  $K_4$  sont visibles sur la figure III.4.

Le net décrochement de toutes les constantes d'anisotropie entre 33K et 29K (tableau III.1), de 50% pour  $K_0$  et  $K_4$  et de 25% pour  $K_\alpha$  et  $K_\Phi$ , coïncide avec le phénomène observé sur les courbes de variation de l'aimantation avec la température.

L'angle polaire  $\Theta$ , donné par l'équation (2) et peu sensible à  $K_\alpha$  et  $K_4$ , passe par un minimum à 32K (figure III.5). L'amplitude de cette variation permet d'interpréter celles de  $M_c(T)$  dans la gamme des champs auxquels les ajustements ont été réalisés (figure III.6).

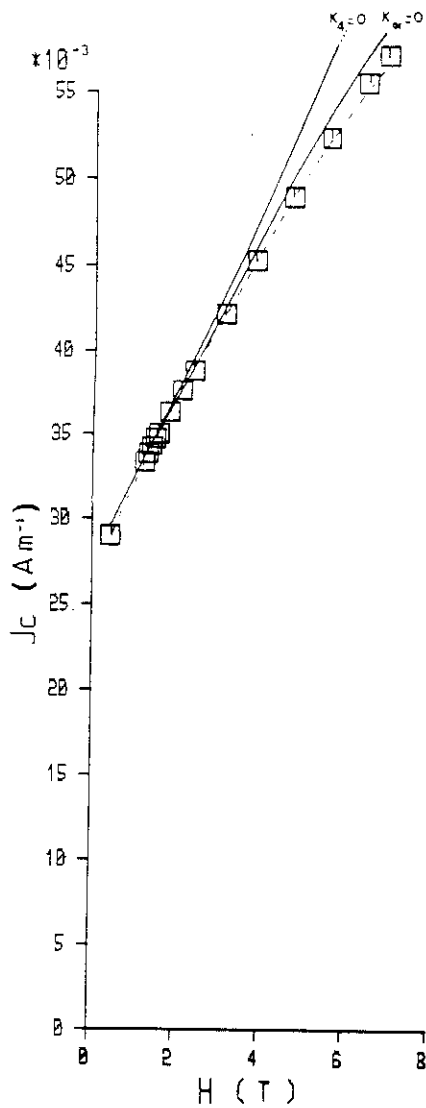
Il n'a pas été possible de distinguer les comportements individuels de  $K_1 \sin^2 \Phi$  et de  $K_3$ ,  $M_c(H)$  ne donnant accès qu'à leur différence.

Bin et Pauthenet indiquent que les directions de facile aimantation pourraient être modifiées par l'application d'un champ [1].

| T(K) | $K_0$<br>( $10^5 \text{J/m}^3$ ) | $2K_3 \sin^2 \varphi$<br>( $10^5 \text{J/m}^3$ ) | $K_1 \alpha$<br>( $10^5 \text{J/m}^3$ ) | $K_4$<br>( $10^5 \text{J/m}^3$ ) | $\theta$ (d°) |
|------|----------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|---------------|
| 300  | 0.55                             | 15.0                                             | 0.0                                     | 0.0                              | 88.0          |
| 250  | 0.60                             | 15.9                                             | 0.0                                     | 0.0                              | 87.8          |
| 200  | 0.80                             | 14.8                                             | 0.0                                     | 1.50                             | 86.9          |
| 150  | 2.13                             | 17.5                                             | 0.0                                     | 0.98                             | 83.0          |
| 100  | 3.78                             | 18.7                                             | 0.0                                     | 1.15                             | 78.4          |
| 70   | 5.18                             | 21.1                                             | -0.98                                   | 2.46                             | 75.8          |
| 50   | 6.25                             | 21.9                                             | -1.87                                   | 3.84                             | 73.5          |
| 45   | 6.55                             | 23.6                                             | -1.88                                   | 3.82                             | 73.9          |
| 40   | 6.54                             | 23.0                                             | -1.80                                   | 4.00                             | 73.6          |
| 37   | 6.31                             | 21.3                                             | -1.00                                   | 3.90                             | 73.3          |
| 35   | 6.40                             | 21.3                                             | -1.00                                   | 4.00                             | 73.0          |
| 33   | 6.91                             | 24.0                                             | -2.51                                   | 4.50                             | 73.3          |
| 32   | 6.90                             | 23.5                                             | -2.62                                   | 5.10                             | 73.0          |
| 31   | 6.20                             | 21.4                                             | -2.40                                   | 5.40                             | 73.3          |
| 30   | 5.00                             | 18.0                                             | -1.80                                   | 5.87                             | 73.9          |
| 29   | 3.96                             | 16.1                                             | -3.30                                   | 7.62                             | 75.9          |
| 28   | 3.70                             | 16.1                                             | -3.35                                   | 7.45                             | 76.7          |
| 27   | 3.75                             | 16.4                                             | -3.40                                   | 7.55                             | 76.8          |
| 26   | 3.70                             | 16.6                                             | -3.50                                   | 7.50                             | 77.2          |
| 25   | 3.86                             | 16.8                                             | -4.20                                   | 8.20                             | 76.7          |
| 23   | 4.00                             | 17.4                                             | -2.85                                   | 6.40                             | 77.0          |
| 20   | 4.25                             | 18.4                                             | -2.85                                   | 6.15                             | 76.7          |
| 15   | 4.54                             | 19.3                                             | -3.13                                   | 6.30                             | 76.4          |
| 10   | 4.80                             | 20.0                                             | -3.40                                   | 6.60                             | 76.1          |
| 8    | 5.10                             | 20.3                                             | -2.72                                   | 5.60                             | 75.8          |
| 6    | 5.10                             | 20.7                                             | -2.80                                   | 5.55                             | 75.7          |
| 4.5  | 5.20                             | 20.8                                             | -2.80                                   | 5.55                             | 75.7          |
| 1.5  | 5.62                             | 22.3                                             | -2.85                                   | 5.10                             | 75.5          |

**Tableau III.1: Constantes d'anisotropie et direction de l'aimantation spontanée déterminées par les ajustements des variations de  $H_0(M_c)$**

*Le facteur de confiance sur les constantes d'anisotropie est de l'ordre de 5 % à toute température, à l'exception de celles comprises entre 33K et 27K et de celles inférieures à 10K, pour lesquelles il est inférieur à 5%.*

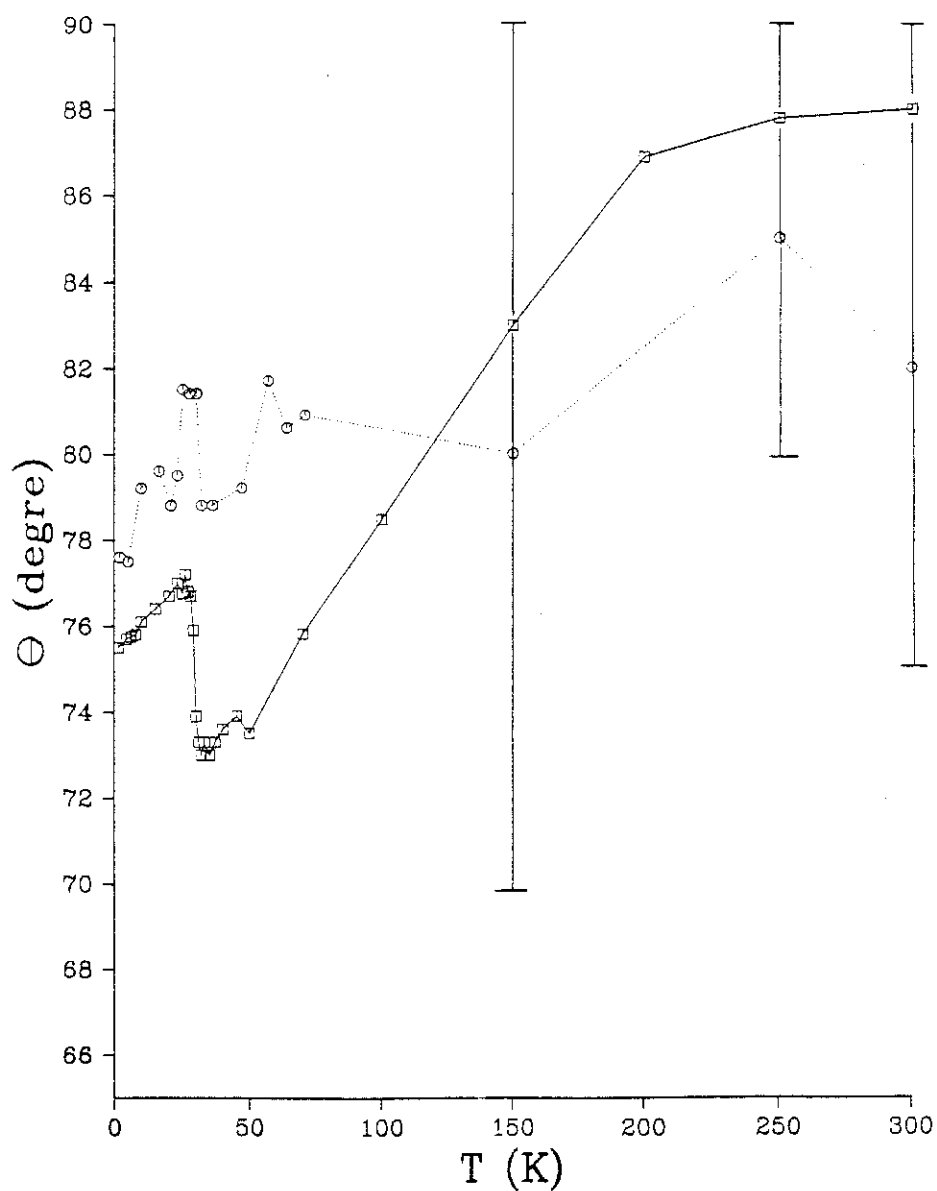


**Figure III.4: Ajustement de  $J_c(H)$  à  $T=1.5\text{K}$ ,**

*Les mesures expérimentales, effectuées avant le traitement thermique, sont représentées par des carrés.*

*L'ajustement correspondant aux valeurs données dans le tableau III.1 est en traits pointillés.*

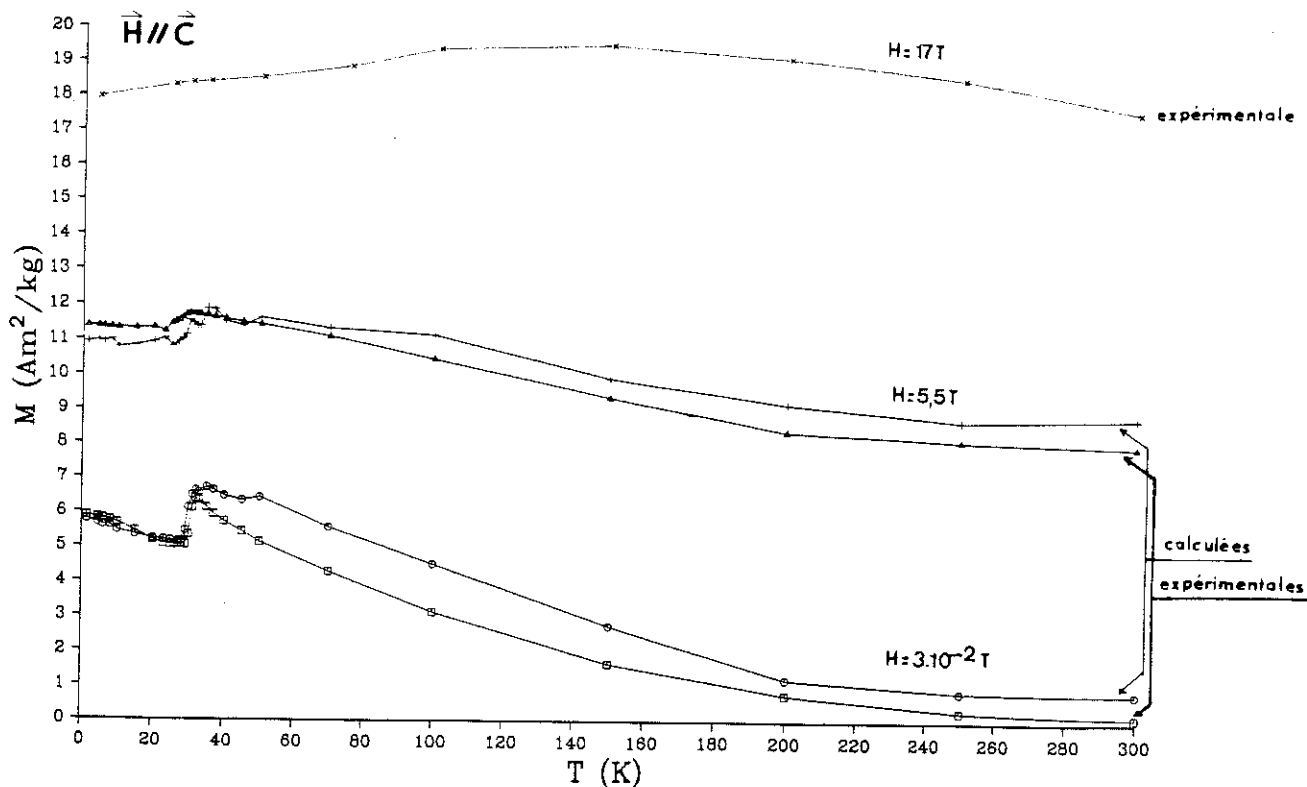
*Les traits pleins correspondent aux meilleurs ajustements effectués avec  $K_\alpha=0$  ou  $K_\beta=0$ .*



**Figure III.5: Variations de l'angle polaire  $\Theta$  déterminées par les ajustements:**

*-des courbes d'aimantation selon l'axe  $c$  du monocristal (Traits pleins)*

*-des mesures en diffraction neutronique faites sur poudres (sur lesquelles portent les barres d'erreur) (voir quatrième partie).*



**Figure III.6: Variations de  $M_c(T)$  calculées et expérimentales.**

Les variations  $M_c(T)$  sont calculées à partir des valeurs de  $\vartheta$  données tableau III.1. (L'incertitude sur  $\vartheta$  est de 5% environ).

Les valeurs des constantes d'anisotropie, déterminées entre  $H=0.5\text{T}$  et  $H=7\text{T}$ , ne permettent pas de reproduire les variations enregistrées à  $17\text{T}$  (non représenté).

En ce qui concerne les courbes d'aimantation selon  $c$  après le passage à haute température, c'est-à-dire celles enregistrées jusqu'à un champ de 17T, elles ne conduisent pas à des valeurs de constantes d'anisotropie notablement différentes de celles du tableau III.1. Aux températures auxquelles les mesures ont été faites, les courbes d'aimantation ont des formes voisines. L'application d'un champ extérieur de 17T n'est donc pas suffisante pour casser cette structure ferrimagnétique colinéaire. Rappelons que les calculs menés par Besnus et col. [11] prédisent que la rotation des moments portés par les sous-réseaux, conduisant à une configuration non parallèle des moments, doit débiter dans un champ approximativement de cette amplitude (A condition toutefois que les constantes d'anisotropie des deux sous-réseaux soient de même signe; de signe différents, elles conduiraient à une structure non colinéaire en champ nul).

En effectuant, entre 0,5T et 7T uniquement, un ajustement de ces courbes obtenues après traitement thermique (donc dans un champ maximum de 17T) nous avons obtenu des constantes d'anisotropie (hormis  $K_0$ ) des valeurs très proches de celles données dans le tableau III.1. L'effet du passage à haute température ne se manifeste que sur la valeur de  $K_0$ , faiblement pour  $T > 100K$  ( $K_0$  compris  $2.10^5$  et  $3.10^5 \text{ J.m}^{-3}$ ), et assez fortement à basse température (+5% à +10%).

Mais lorsque on ajuste l'intégralité des mesures effectuées entre 0,5T et 17T, la concavité en champ supérieur à 8T se traduit par une valeur assez élevée de  $K_4$  pour  $T > 100K$  ( $K_4 \sim 3.10^5 \text{ J.m}^{-3}$ ), alors que pour  $T < 100K$ , les valeurs des constantes d'anisotropie trouvées avant le passage à haute température permettent un ajustement satisfaisants des courbes.

Cet écart entre les résultats des ajustements effectués jusqu'à 7T et jusqu'à 17T, peut s'interpréter par une dépendance des constantes d'anisotropie avec la valeur du champ appliqué.

L'accroissement de  $K_0$  entre 300K et 100K tendrait à orienter plus fortement selon  $c$  les axes de facile aimantation, cependant que l'augmentation de  $K_4$  dans la même gamme de température, mais estimée à l'aide de mesures en champs plus élevés, produirait l'effet inverse.

## **2. : Discussion sur $M_{rs}(T)$ , $M_{sat}(T)$ , $H_c(T)$ , $\chi_f(T)$ :**

### **2.1 : Mesures réalisées selon $a_0$ :**

La direction  $a_0$ , celle de l'axe de facile aimantation dominant à 300K, est située à  $\pm 2\pi/3$  des axes faciles des 2 autres groupes de mâcles.

Une pente en champ fort différente de zéro, et présentant une concavité tournée vers le haut (figure III.1a) , qui n'a pas été rapportée par d'autres auteurs ([1], [2] ), peut être attribuée à une désorientation de  $1^\circ$  à  $2^\circ$  de l'axe  $a_0$  par rapport à la direction de mesure, ce qui est la précision du montage.

A l'aide des mesures effectuées selon l'axe  $c$  (2.2), une correction a été apportée sur  $M_a(H)$  .

Les valeurs obtenues sont données dans le tableau III.2.

Sur les figures III.7a et III.7b sont portées les courbes à champ constant des variations de l'aimantation en fonction de la température, avant et après que le cristal ait été soumis à de hautes températures.

Comme l'a constaté Besnus [2], nous montrons qu'elles passent par un maximum étalé situé entre 150K et 200K, et par un second maximum situé à 31K en champ faible, et à 30K en champ fort. Ce maximum très anguleux ne peut être causé que par une unique phase chimique. Il s'agit sans doute, étant donnée son amplitude, de la phase monoclinique (4c), dont le cristal est formé pour sa majeure partie.

Ne pouvant être attribuée à la variation de  $\Theta$ , l'existence de ce maximum, dont l'amplitude diminue en champ croissant, suggère une variation simultanée de  $\Phi$ .

Les courbes de variation isotherme  $M_a(H_0)$  montrent que la direction  $a_0$  devient de plus difficile aimantation lorsque la température descend jusqu'à 31K. Avant le passage à haute température, il est de plus facile aimantation entre 31K et 6K, et surtout entre 31K et 20K. Puis il redevient plus difficile en dessous de 6K.

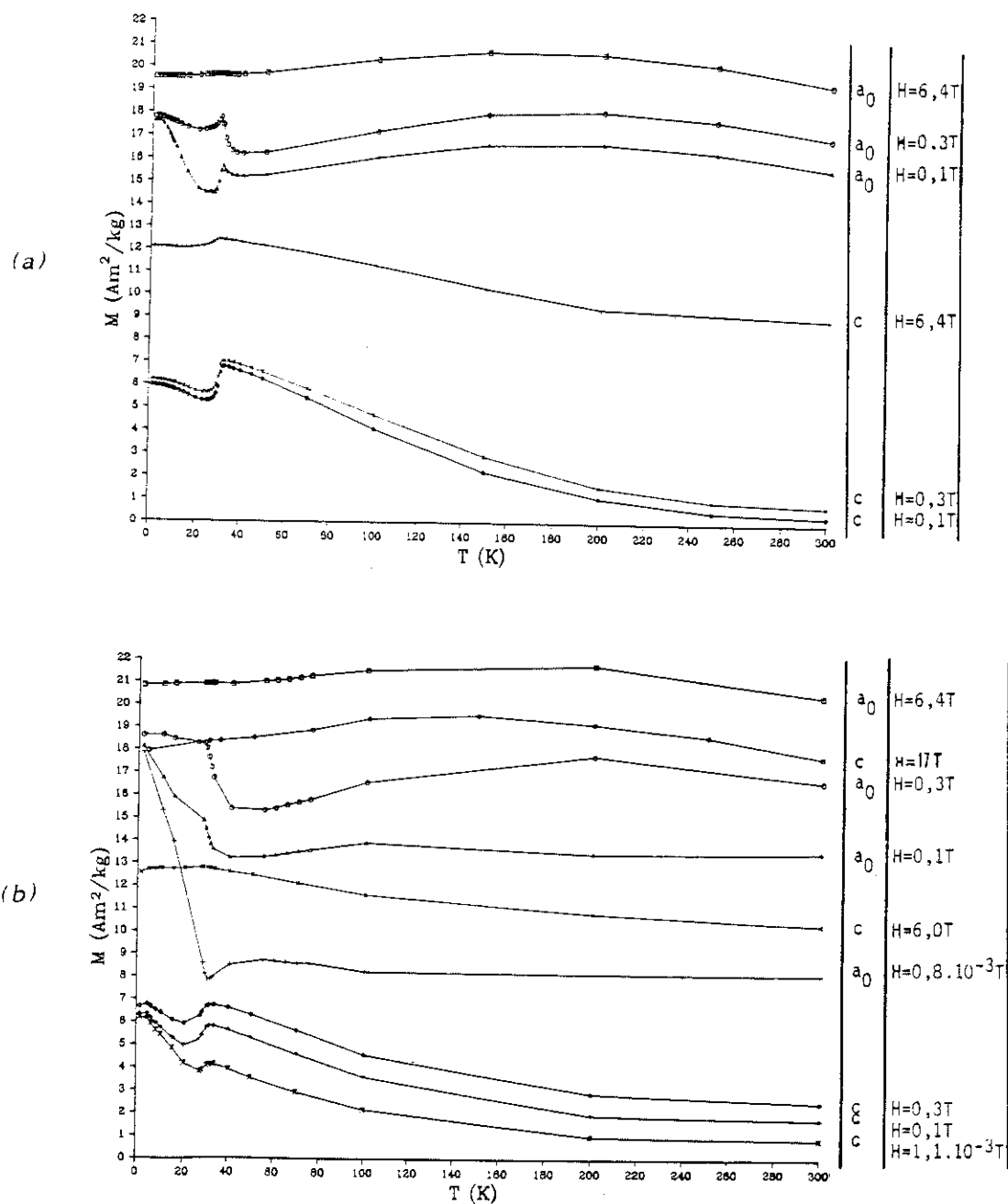
| T(K) | Msat<br>(Am <sup>2</sup> /kg)<br>(*) | Msat<br>(Am <sup>2</sup> /kg)<br>(**) | Mrs<br>(Am <sup>2</sup> /kg)<br>(**) | Hc<br>(kA/m)<br>(**) | $\chi_f \times 10^9$<br>(m <sup>3</sup> /kg)<br>(*) | $\chi_f \times 10^9$<br>(m <sup>3</sup> /kg)<br>(**) |
|------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 300  | 19.62                                | 19.81                                 | 5.25                                 | 8.48                 | 9.3                                                 | 9.0                                                  |
| 250  | 19.70                                |                                       |                                      |                      |                                                     |                                                      |
| 200  | 20.23                                | 21.45                                 | 5.35                                 | 8.40                 | 6.1                                                 | 3.8                                                  |
| 150  | 20.23                                |                                       |                                      |                      |                                                     |                                                      |
| 100  | 19.92                                | 21.28                                 | 5.41                                 | 8.64                 | 6.4                                                 | 3.2                                                  |
| 75   |                                      | 21.0                                  | 5.71                                 | 9.44                 |                                                     | 3.4                                                  |
| 70   |                                      | 20.9                                  | 5.71                                 | 9.36                 |                                                     | 3.4                                                  |
| 65   |                                      | 20.9                                  | 5.83                                 | 9.52                 |                                                     | 4.1                                                  |
| 60   |                                      | 21.0                                  | 5.83                                 | 9.60                 |                                                     | 4.0                                                  |
| 55   |                                      | 20.6                                  | 5.90                                 | 9.92                 |                                                     | 6.0                                                  |
| 50   | 19.16                                |                                       |                                      |                      |                                                     |                                                      |
| 40   | 19.00                                | 20.51                                 | 6.10                                 | 9.60                 | 10.0                                                | 6.1                                                  |
| 37   | 19.00                                |                                       |                                      |                      | 8.8                                                 |                                                      |
| 35   | 19.05                                |                                       |                                      |                      | 8.4                                                 |                                                      |
| 33   | 19.05                                |                                       |                                      |                      | 8.2                                                 |                                                      |
| 32   | 19.05                                | 20.60                                 | 5.41                                 | 9.60                 | 8.4                                                 | 4.7                                                  |
| 31   | 19.01                                | 20.64                                 | 5.34                                 | 9.68                 | 8.4                                                 | 4.0                                                  |
| 30   | 19.05                                | 20.64                                 | 5.44                                 | 10.00                | 8.6                                                 | 4.4                                                  |
| 29   | 19.10                                | 20.56                                 | 5.56                                 | 10.40                | 8.5                                                 | 5.3                                                  |
| 28   | 19.05                                | 20.57                                 | 5.90                                 | 10.80                | 8.8                                                 | 5.4                                                  |
| 27   | 18.90                                |                                       |                                      |                      | 10.0                                                |                                                      |
| 25   | 18.90                                |                                       |                                      |                      | 10.0                                                |                                                      |
| 23   | 18.80                                |                                       |                                      |                      | 12.0                                                |                                                      |
| 20   | 18.73                                |                                       |                                      |                      | 13.0                                                |                                                      |
| 15   | 18.62                                | 20.41                                 | 13.5                                 | 48.24                | 13.8                                                | 7.4                                                  |
| 10   | 18.57                                | 20.27                                 | 14.9                                 | 88.00                | 14.6                                                | 9.3                                                  |
| 8    | 18.60                                |                                       |                                      |                      | 14.8                                                |                                                      |
| 6    | 18.60                                |                                       |                                      |                      | 15.0                                                |                                                      |
| 4.5  | 18.54                                |                                       |                                      |                      | 15.1                                                |                                                      |
| 2    |                                      | 20.15                                 | 17.80                                | 123.20               |                                                     | 10.6                                                 |
| 1.5  | 18.54                                |                                       |                                      |                      | 15.3                                                |                                                      |

**Tableau III. 2 : Paramètres tirés des variations thermiques de M(H) enregistrées selon l'axe a<sub>0</sub>**

(\*) : avant traitement thermique

(\*\*) : après traitement thermique

Les valeurs de  $M_{rs}$  et de  $H_c$  n'ont pas été déterminées avant le traitement thermique.



**Figures III.7a et III.7b: Variations à champ constant des moments mesurés selon les directions  $a_0$  et  $c$ , avant (a) et après (b) le passage à haute température.**

*Le traitement thermique a accru de 3% à 7% environ la valeur de l'aimantation spontanée; la direction  $a_0$  semble plus facile pour  $T < 31\text{K}$ .*

L'aimantation à saturation, notée  $M_{sat}$ , a été déterminée à chaque température, en utilisant la loi d'approche  $M = M_{sat}(1 - b/H_0^2)$  à l'aide du tracé de  $M(1/H_0^2)$ . Il semble toutefois que la saturation ne soit pas atteinte à 7T, comme l'indique la présence d'un maximum étalé autour de  $T \sim 150K$ .

Les valeurs présentées tableau III.2 sont plus faibles que celles données par Besnus, ce qui pourrait être le fait d'une différence de teneur en Fer entre les deux échantillons, ou de l'influence d'un traitement thermique.

On retrouve le maximum étalé entre 150K et 200K, déjà observé par, entre autres, Ziegler [12] et Pauthenet [8] sur des échantillons naturels, et par Perthel [13] sur des échantillons synthétiques.

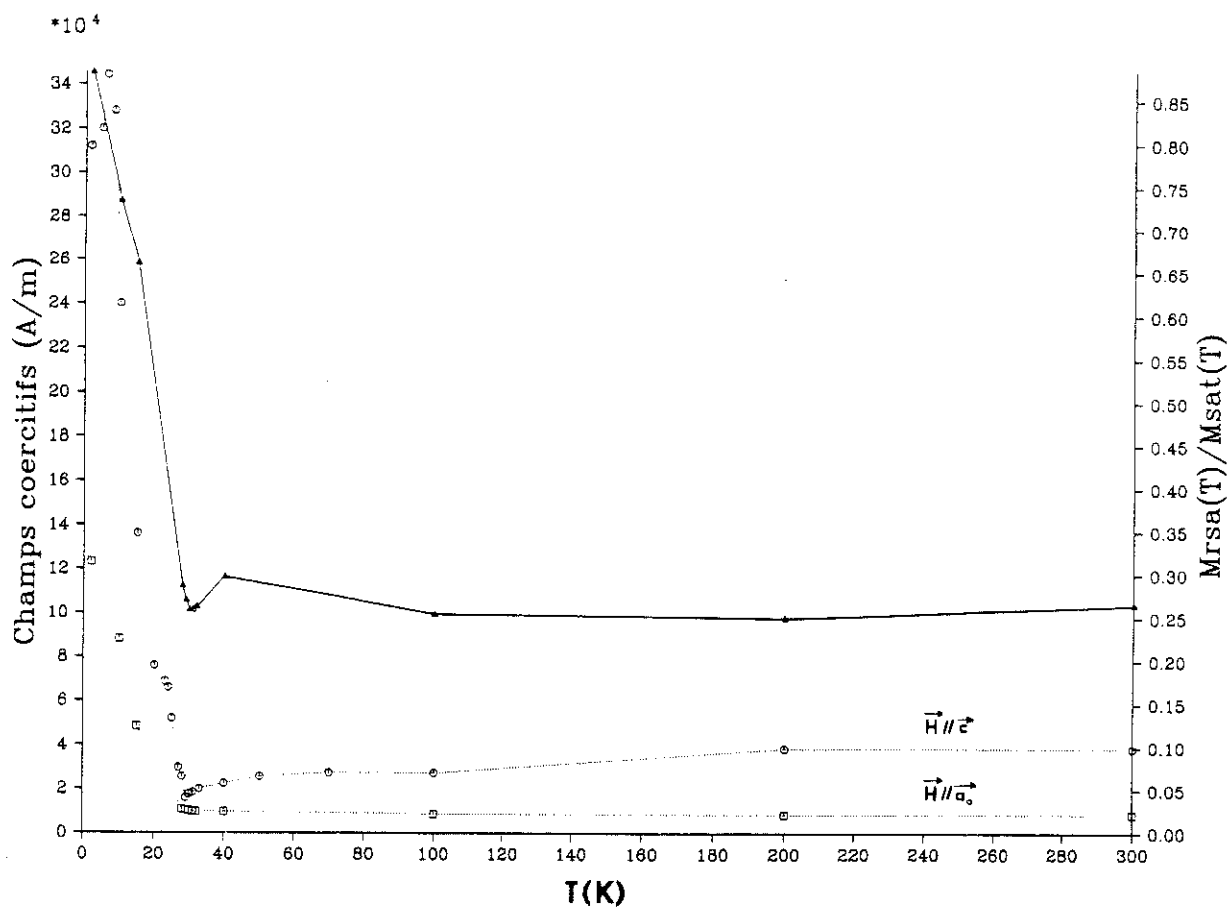
Avec l'apparition du second maximum de ces courbes débute une forte croissance du champ coercitif, qui atteint son maximum entre 10K et 2K, et de l'aimantation rémanente mesurée selon  $a_0$   $M_{rsa}$ . En particulier, le rapport  $M_{rsa}(2K)/M_{sat}(2K) \sim 0,88$  est à rapprocher de la forte valeur de  $H_c(2K)$  (figure III.8).

Lors du passage à haute température effectué ensuite, (durant lequel l'échantillon a été soumis pendant 6h à une température comprise entre 500K et 600K) la variation irréversible et assez soudaine de  $M_a(H)$  à 500K se traduit par une modification du moment porté par l'axe  $a_0$ , comme le confirme la différence visible entre les courbes à 400K enregistrées avant et après ce "traitement haute température" : l'approche à saturation est devenue plus facile pour  $T < 31K$ , et la valeur de l'aimantation spontanée a augmenté de 4% à 7% selon la température.

La comparaison de 2 courbes à 500K montrent que le phénomène s'est produit en totalité lors du premier passage à cette température (figure III.9).

Besnus note que l'influence du chauffage à 560K se traduit, sur ses échantillons, par une augmentation irréversible de l'aimantation spontanée de 5% à 7% selon la température; la valeur du point de disparition de l'aimantation n'est pas affectée [2].

Selon Besnus cette augmentation pourrait s'interpréter par un changement de composition, causé par de faibles pertes en Soufre lors des montées en température (effectuées sous vide ou sous Argon). Un réarrangement des cations est également envisageable [2].



**Figure III.8: Champ coercitif et rapport de l'aimantation rémanente par l'aimantation à saturation, mesurés selon la direction  $a_0$  ; champ coercitif mesuré selon l'axe  $c$ .**

*(Les champs coercitifs sont en traits pointillés, le rapport  $m_{rsa}/m_{sat}$  est en trait plein).*

Rappelons (voir première partie), que la température de 500K correspond à l'énergie d'activation des lacunes, mais également à celle des impuretés d'oxygène en position interstitielle dans le cristal.

Outre le module de l'aimantation, la forme de  $M_a(H)$  pour  $T < 31K$  est affectée par le passage à haute température, la direction  $a_0$  devenant plus facile qu'elle ne l'était.

Ce comportement se traduit sur les variations à champ constant de  $M_a(T)$ , visible surtout en champ faible (figure III.7b), la projection du moment selon  $a_0$  augmentant fortement pour  $T < 31K$ .

## 2.2 : Mesures réalisées selon c :

Les résultats sont présentés tableau III.3.

Dans ce cas le monocristal s'aimante plus difficilement. Les courbes d'aimantation à champ constant sont portées sur les figures III.7a et III.7b. Elles passent par un maximum aigu 32-31K, température identique à celle à laquelle apparaît celui des courbes  $M_a(T)$ . L'amplitude du maximum de  $M_c(T)$  semble légèrement moins sensible à l'intensité du champ appliqué que celui de  $M_a(T)$  à la même température.

En ce qui concerne les courbes de variation d'aimantation isothermes, effectuées en champ décroissant, on constate une variation linéaire réversible de  $M_c(T)$  entre 3T et 1T. Cette gamme de champ s'étend progressivement vers 0T en dessous de 30K.

En utilisant donc la loi  $M_c = M_0 + X_f H$  dans cette zone, on trouve  $M_0$  par extrapolation. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de Besnus d'une part, et avec ceux donnés par la relation (8) d'autre part.  $M_0$  augmente continuellement entre 300K et 32-31K, pour ensuite diminuer jusqu'à 15K, température à laquelle la tendance s'inverse à nouveau.

La variation de  $X_f$  est décroissante monotone jusqu'à 31K, température à partir de laquelle elle remonte, pour diminuer à nouveau à partir de 15K. Les valeurs, semblables à celles trouvées par Besnus [2], sont très proches de celles auxquelles conduit la formule (7), à l'aide des valeurs du tableau III.1.

L'apparition, à partir de 3T, d'une concavité tournée vers le haut ne permet pas à  $M_c$  d'atteindre la saturation à 7T.

| T(K) | Mo<br>(Am <sup>2</sup> /kg)<br>(*) | Mo<br>(Am <sup>2</sup> /kg)<br>(**) | H <sub>c</sub><br>(kA/m)<br>(**) | χ <sub>f</sub> ×10 <sup>7</sup><br>(m <sup>3</sup> /kg)<br>(*) | χ <sub>f</sub> ×10 <sup>7</sup><br>(m <sup>3</sup> /kg)<br>(**) |
|------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 300  | 0.67                               | 2.21                                | 38.40                            | 1.40                                                           | 1.50                                                            |
| 250  | 1.00                               |                                     |                                  | 1.40                                                           |                                                                 |
| 200  | 1.60                               | 2.66                                | 38.40                            | 1.36                                                           | 1.50                                                            |
| 150  | 3.00                               |                                     |                                  | 1.30                                                           |                                                                 |
| 100  | 4.00                               | 4.38                                | 27.20                            | 1.20                                                           | 1.34                                                            |
| 70   | 6.30                               | 5.30                                | 27.20                            | 1.10                                                           | 1.25                                                            |
| 50   | 7.00                               | 6.15                                | 25.60                            | 1.00                                                           | 1.16                                                            |
| 45   | 7.31                               |                                     |                                  | 1.00                                                           |                                                                 |
| 40   | 7.40                               | 6.40                                | 22.40                            | 0.98                                                           | 1.12                                                            |
| 37   | 7.56                               |                                     |                                  | 0.94                                                           |                                                                 |
| 35   | 7.56                               |                                     |                                  | 0.95                                                           |                                                                 |
| 33   | 7.65                               | 6.50                                | 20.00                            | 0.94                                                           | 1.11                                                            |
| 32   | 7.70                               |                                     |                                  | 0.94                                                           |                                                                 |
| 31   | 7.70                               | 6.60                                | 18.40                            | 0.94                                                           | 1.12                                                            |
| 30   | 7.61                               | 6.60                                | 17.60                            | 0.98                                                           | 1.15                                                            |
| 29   | 7.23                               | 6.60                                | 16.00                            | 1.05                                                           | 1.20                                                            |
| 28   | 6.93                               | 6.60                                | 25.60                            | 1.10                                                           | 1.24                                                            |
| 27   | 6.70                               | 6.60                                | 29.60                            | 1.11                                                           | 1.28                                                            |
| 25   | 6.55                               | 6.24                                | 52.00                            | 1.11                                                           | 1.34                                                            |
| 24   | 6.50                               | 6.20                                | 66.00                            | 1.11                                                           | 1.35                                                            |
| 23   | 6.47                               | 6.10                                | 68.80                            | 1.11                                                           | 1.35                                                            |
| 20   | 6.47                               | 5.90                                | 76.00                            | 1.11                                                           | 1.35                                                            |
| 15   | 6.55                               | 5.70                                | 136.00                           | 1.10                                                           | 1.35                                                            |
| 10   | 6.70                               | 6.20                                | 240.00                           | 1.06                                                           | 1.32                                                            |
| 8    | 6.80                               | 6.40                                | 328.00                           | 1.05                                                           | 1.32                                                            |
| 6    | 6.80                               | 6.60                                | 344.00                           | 1.01                                                           | 1.28                                                            |
| 4.5  | 6.80                               | 6.50                                | 320.00                           | 1.05                                                           | 1.20                                                            |
| 1.5  | 6.97                               | 6.30                                | 312.00                           | 1.00                                                           | 1.20                                                            |

**Tableau III.3: Paramètres tirés des variations thermiques de M(H) enregistrées selon l'axe c.**

*χ<sub>f</sub> est calculée entre 2,5T et 4,5T*

*(\*) : avant traitement thermique*

*(\*\*) : après traitement thermique*

Ainsi qu'il l'a été constaté lorsque les cycles sont enregistrés selon l'axe  $a_0$ , le champ coercitif  $H_c$  croît fortement à partir de  $T \sim 30K$ , et atteint un maximum entre 6K et 8K, à peu près 3 fois plus fort que celui mesuré selon  $a_0$ . Il n'y a pas sur  $H_c$  d'effet sensible provenant de la désorientation.

L'expression (6) donnant  $H_c$ , basée sur le modèle de rotations, ne permet pas de décrire cette évolution.

C'est la complémentarité des résultats obtenus selon les axes  $a$  et  $c$  qui ont amené Bin et Pauthenet [1] et Hirone et col [4] à les interpréter en supposant qu'à basse température l'aimantation spontanée est en position oblique par rapport au plan (001). Ainsi que l'a remarqué Besnus, cette hypothèse permet d'expliquer notamment la plus difficile aimantation selon l'axe  $a$  lorsque la température diminue ; ainsi que le comportement des champs coercitifs entre 300K et 30K [2]. En dessous de 30K, une variation de l'angle  $\Phi$  pourrait, de façon analogue, rendre compte de leurs valeurs.

Besnus rapporte un comportement de l'aimantation au voisinage de 560K, température assez proche du point de disparition de l'aimantation, qui impliquerait une anisotropie trop élevée pour être d'origine magnétocristalline. Nous observons également, figure III.9, une approche à saturation encore assez difficile à 500K, selon l'axe  $a_0$ .

Le changement de la forme de  $M_c(T)$  pour  $T < 31K$ , dû au passage à haute température et qui répond à celui observé sur  $M_a(T)$ , est beaucoup moins sensible que ce dernier, même en champ faible (L'amplitude de la transition à 31K est dans ce cas un peu plus faible).

On pourrait donc associer à une rotation des axes faciles dans le plan (001), ou à une variation de  $K_1$ , le comportement observé selon  $a_0$  après le passage à  $T = 600K$ .

En champ suffisamment fort, le moment mesuré est proche de la saturation à toute température inférieure à 300K (figure III.7b).

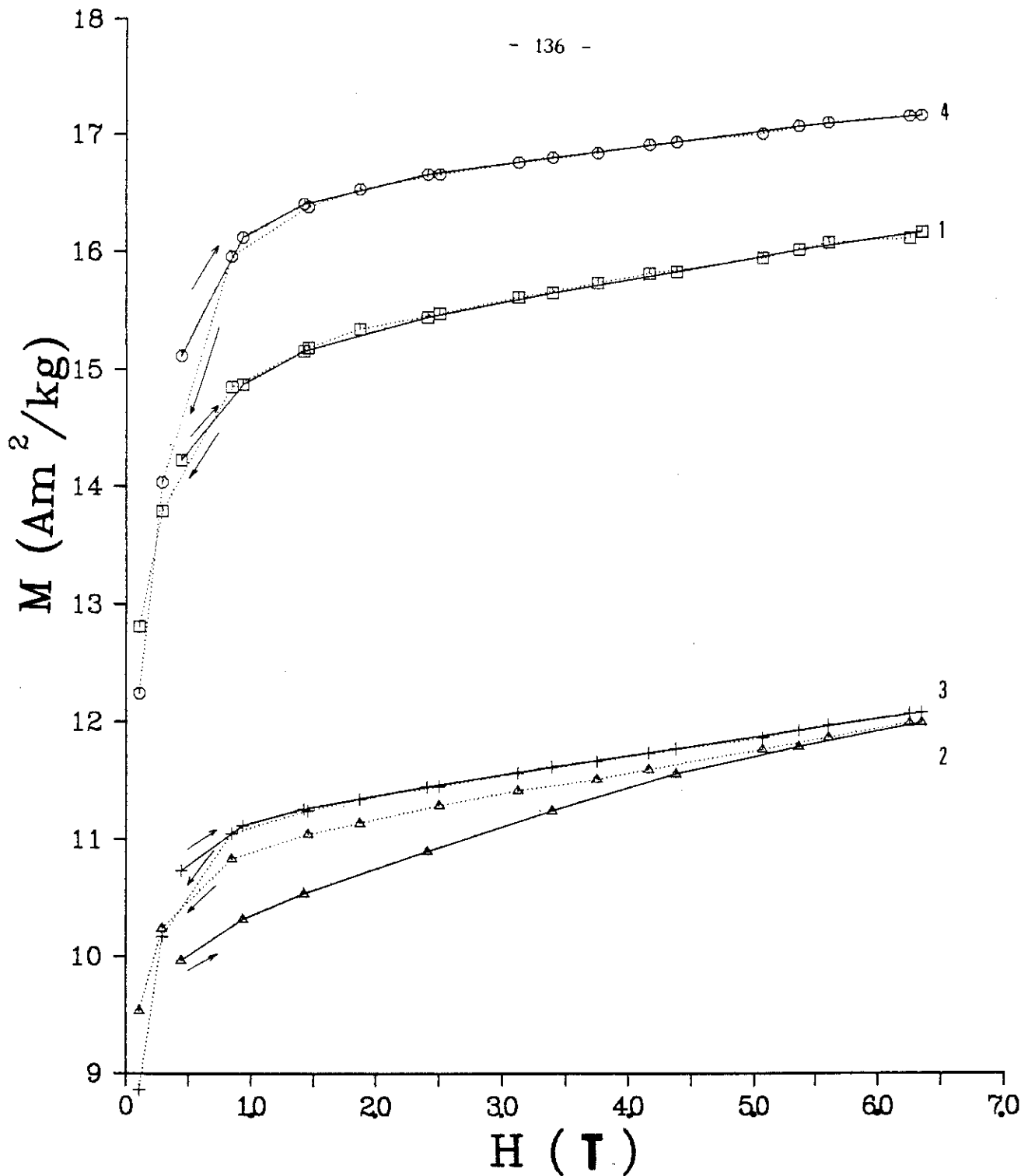


Figure III.9: Effet du traitement thermique observé selon la direction  $a_0$

Courbes d'aimantation enregistrées :

- 1)  $T=400\text{K}$ , avant traitement thermique.
- 2) Premier passage à  $T=500\text{K}$ .
- 3) Second passage à  $T=500\text{K}$ ; entre 2) et 3), le cristal a été soumis durant 6 heures à une température supérieure à  $500\text{K}$ .
- 4)  $T=400\text{K}$ , après traitement thermique.

### 2.3 : Raccord avec les paramètres trouvés sur les poudres :

Les résultats donnés par ce monocristal peuvent être rapprochés de ceux trouvés sur les échantillons pulvérulents, et en particulier le rapport entre aimantation rémanente et aimantation à saturation, qui présente l'avantage d'être indépendants des teneurs en fer.

$M_{rsa}$  et  $M_{rsc}$  ne sont connus que d'après les courbes effectuées après le passage à haute température. A  $T = 2K$ :  $M_{rsa}/M_{sat} \approx 0.88$  et  $M_{rsc}/M_{sat} \approx 0.27$ .

Pour une poudre de grains, dispersés aléatoirement et sans interactions, et dont les propriétés sont les mêmes que celles du monocristal étudié ici, on obtient, pour  $T = 2K$ :

$$M_{rs}/M_{sat} = 2/3 M_{rsa}/M_{sat} + 1/3 M_{rsc}/M_{sat} \sim 0.69$$

valeur proche de celles des poudres naturelles et des OR1-A et OR2-A, comprises entre 0.62 et 0.66 à  $T = 5K$ .

Par contre l'écart est plus important entre 0.88 et les valeurs de 0.76 et de 0.71 trouvées pour OR1-C et OR2-C.

### 3. Conclusion :

- Dans un modèle de rotation de la résultante des moments portés par les deux sous réseaux, la variation thermique de l'angle polaire  $\Theta$  permet de justifier l'amplitude de la transition à  $T_{tr} \sim 31K$  lorsqu'elle est observée selon l'axe  $\mathbf{c}$ . Une variation simultanée de l'angle  $\Phi$  pourrait expliquer la transition observée selon la direction  $\mathbf{a}_0$ .

Les constantes d'anisotropie semblent assez sensibles à l'intensité du champ.

- L'expression de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline utilisée, si elle permet d'interpréter ainsi les valeurs de  $M_{rsa}(T)$  et de  $X_f(T)$ , et d'y relier les valeurs de différentes grandeurs mesurées sur les échantillons pulvérulents, ne conduit toutefois pas aux valeurs expérimentales du champ coercitif.

- L'intensité du moment mesuré selon **c** et dans un champ de 17T. proche de 80% de la valeur de la saturation, n'indique pas un découplage des sous réseaux.

- L'action d'un traitement thermique paraît avoir deux effets sensibles:

a/ L'augmentation de 4% à 7% de la valeur de l'aimantation spontanée;

b/ Une modification probable, très sensible pour  $T < 31K$ , des constantes gérant l'anisotropie magnétocristalline dans le plan (001), la direction **a<sub>0</sub>** devenant simultanément plus facile.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bin M. et Pauthenet R., J. Appl. Phys., 34, 1161, 1963
- [2] Besnus M.J., Thèses, Université de Strasbourg, 1966
- [3] Sucksmith W. et Thompson J.E., Proc. Roy. Soc., 225A, 362, 1954
- [4] Hirone T., Sato K., Yamada M., J. Phys. Soc. Jap., 16, 1592, 1964
- [5] Adachi K., J. Phys. Soc. Jap., 16, 2187, 1961
- [6] Adachi K., J. de Phys., 24, 725, 1963
- [7] Adachi K. et Sato K., J. Appl. Phys., 39, 1343, 1968
- [8] Pauthenet R., C. R. Acad. Sci., 234, 2261, 1952
- [9] Néel L., Rev. Mod. Phys., 25, 58, 1953
- [10] Herpin A., "Théorie du magnétisme", PUF, 1968
- [11] Besnus M.J., Munsch G., Meyer A.J.P., J. Appl. Phys., 9, 903, 1968
- [12] Ziegler M., Thèse, Université de Zurich, 1915 (cité par [2])
- [13] Perthel R., Ann. der Phys., 5, 18, 1960 (cité par [2])







**QUATRIEME PARTIE**  
**DIFFRACTION NEUTRONIQUE SUR POUDRES**

## DIFFRACTION NEUTRONIQUE SUR POUDRES

Le but de cette étude préliminaire sur échantillons pulvérulents est, essentiellement, d'établir le caractère intrinsèque à la pyrrhotite du phénomène remarqué à  $T = T_{tr}$  sur les courbes d'aimantation.

La diffraction neutronique est un outil favorable à la recherche d'un éventuel changement des moments portés par les atomes de Fer, et pour tester la validité de divers types de structures magnétiques.

### 1. : Rappels des principes de la diffraction neutronique sur poudres:

Porteur d'un moment magnétique ( $\sigma = 1/2$ ), le neutron interfère avec les moments magnétiques atomiques (localisés) via l'interaction magnétique dipolaire. Si sa longueur d'onde le permet, il est également diffusé par les noyaux atomiques (par l'intermédiaire de l'interaction nucléaire forte).

Lorsque le flux incident de neutrons n'est pas polarisé (situation pour laquelle ont été établies les relations qui sont rappelées ici), l'intensité intégrée diffractée par un groupe de plans hkl (à laquelle l'expérience donne accès) est directement proportionnelle à la somme des contributions nucléaires et magnétiques, soit pour un ensemble de grains aléatoirement dispersés et placés dans un porte-échantillon cylindrique :

$$I_{hkl}(\mathbf{u}) = (I_{hkl}^{(m)}(\mathbf{u}) + I_{hkl}^{(n)}(\mathbf{u})) * \frac{m_{hkl}}{\sin\theta_{hkl} \cdot \sin 2\theta_{hkl}} * e^{-2w} * A(\theta_{hkl}) * G$$

où  $I_{hkl}^{(m)}(\mathbf{u})$  et  $I_{hkl}^{(n)}(\mathbf{u})$  sont les composantes magnétique et nucléaire respectivement de l'intensité totale diffractée dans la direction  $\mathbf{u}$ ;  $m_{hkl}$  est la multiplicité de la réflexion et  $\theta_{hkl}$  son angle de Bragg;  $A(\theta_{hkl})$  est le coefficient d'absorption de l'échantillon pour la direction  $\theta_{hkl}$ ;  $w$  est le facteur de Debye-Waller, qui permet de traduire l'agitation thermique des atomes; et  $G$  une constante de l'expérience.

Le facteur  $\sin\theta_{hkl} \cdot \sin 2\theta_{hkl}$  est connu sous le nom de facteur de Lorentz; le  $\sin 2\theta$  est relié au temps mis par un point du réseau réciproque pour traverser la sphère d'Ewald (c'est-à-dire à la durée du phénomène de diffraction dans cette direction), le  $\sin\theta$  exprime le fait que la mesure porte sur la diffusion de plusieurs grains dans un angle solide centré autour d'une direction principale (: direction  $\mathbf{K}$ ).

Le calcul établit que les intensités sont égales aux carrés des modules des facteurs de structure:

$$I_{hkl}^{(m)}(\mathbf{u}) = \left| \sum_j \mathbf{F}_j(\mathbf{K})^{(m)} * e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j)} \right|^2$$

$$I_{hkl}^{(n)}(\mathbf{u}) = \left| \sum_j \mathbf{F}_j(\mathbf{K})^{(n)} * e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j)} \right|^2$$

où les sommations portent sur les atomes de la maille primitive du cristal.

$\mathbf{K}$  est le vecteur de diffusion, défini par l'égalité:

$$\mathbf{K} = (2\pi/\lambda) * (\mathbf{u} - \mathbf{u}_0)$$

où  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{u}_0$  sont les directions de propagation des faisceaux diffusé et incident (figure IV.1).

$\mathbf{F}_j(\mathbf{K})^{(m)}$  et  $\mathbf{F}_j(\mathbf{K})^{(n)}$  sont, dans cet ordre, les amplitudes de diffusion magnétique et nucléaire de l'atome repéré par  $\mathbf{R}_j$  dans la maille.

L'incohérence de la distribution des spins nucléaires donne au spectre un fond continu; et parce que la dimension du noyau est faible par rapport à la longueur d'onde du faisceau, la contribution nucléaire est isotrope:

$$\mathbf{F}_j(\mathbf{K})^{(n)} = f_j^{(n)} \text{ (appelé facteur de forme nucléaire de l'atome } j)$$

Et on montre que :

$$\mathbf{F}_j(\mathbf{K})^{(m)} = (e^2 \cdot \gamma_N / 2 \cdot m_e \cdot c^2) * f_j(\mathbf{K})^{(m)} * \mathbf{M}_j^\perp$$

$$\text{où } \mathbf{M}_j^\perp = \frac{(\mathbf{K} \cdot \mathbf{M}_j) * \mathbf{K}}{K^2} - \mathbf{M}_j ; \quad \mathbf{M}_j^\perp \text{ appartient donc au plan}$$

formé par  $\mathbf{M}_j$  et  $\mathbf{K}$ , et est perpendiculaire à  $\mathbf{K}$ .

( $\gamma_N = -1,89$  est le rapport gyromagnétique du neutron;  $e^2/m_e c^2 = r_0$  est le rayon classique de l'électron :  $\gamma_N * r_0 = 0,54 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ ;  $f_j(\mathbf{K})^{(m)}$  est le facteur de forme magnétique de l'atome  $j$ ).

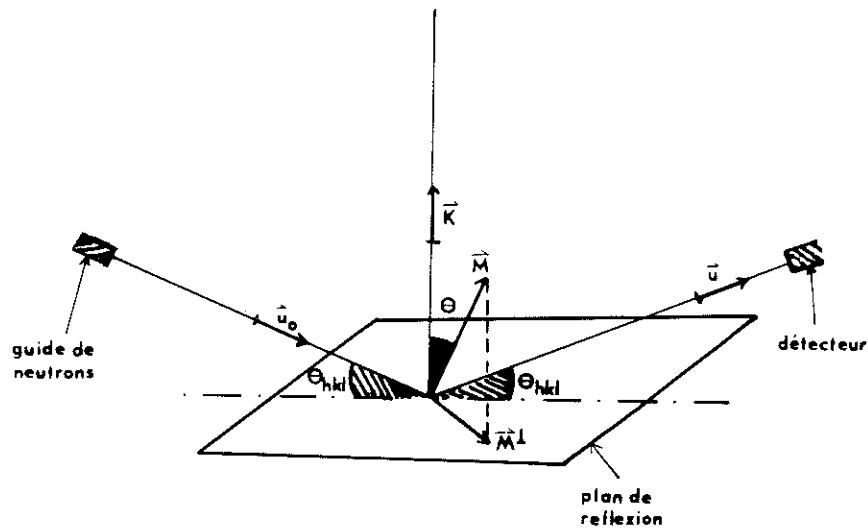


Figure IV.1 : Définition des vecteurs  $u_0$ ,  $u$ ,  $K$ , et  $M^\perp$

Condition de diffraction dans le cas de diffusion élastique ( $|u| = |u_0|$ ):  $K = G$ , où  $G$  est un vecteur du réseau réciproque.

$K = \frac{2\pi}{\lambda} |u - u_0|$  est le vecteur de diffusion.

$u_0$  et  $u$  définissent les directions des faisceaux incident et diffusé.

L'intensité mesurée selon  $u$  est une fonction de  $K$

On obtient alors la contribution apportée par une structure magnétique colinéaire par la formule suivante :

$$I_{hkl}^{(m)}(\mathbf{K}) = \left( \frac{\gamma_N \cdot r_0}{2} \right) * \sin^2 \Theta * \left| \sum \varepsilon_j \cdot f_j(\mathbf{K})^{(m)} \cdot M_j \cdot e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j)} \right|^2$$

où  $\varepsilon_j = \pm 1$  selon le sens de  $\mathbf{M}_j$  par rapport à  $\mathbf{u}$ .  $M_j$  doit être exprimée en unité de magnéton de Bohr.

Cette égalité montre que l'intensité observée n'est pas affectée par d'éventuelles variations de l'angle polaire défini dans le plan perpendiculaire à la direction de diffraction.

Nous supposerons l'aimantation due aux seuls moments électroniques.

On peut encore faire figurer la population statistique d'un site en multipliant les expressions des amplitudes de diffusion par le facteur  $pp_j$ ;  $pp_j$  peut être une fonction de la température.

Donc pour un flux de neutrons incidents non polarisé, les intensités nucléaires et magnétiques sont indépendantes, et peuvent être calculées à l'aide du facteur de forme nucléaire, et de la valeur convenable pour le  $\Theta$  concerné du facteur de forme magnétique, ainsi qu'avec la valeur appropriée de  $M_j^\perp$ .

## 2. Dispositif expérimental :

Nous avons effectué nos expériences à l'Institut Laue Langevin sur le diffractomètre D1B, sous la responsabilité de J-L Soubeyroux; le faisceau diffracté aboutit à un multidétecteur mobile constitué de 400 cellules  $^3\text{He}/\text{Xe}$ , occupant un secteur angulaire de  $80^\circ$  en  $2\Theta$ .

La longueur d'onde du faisceau incident est de  $2,5251 \text{ \AA}$ .

Les poudres sont placées dans un porte-échantillon cylindrique de Vanadium (matériau absorbant peu le flux de neutrons), qui est ensuite introduit dans un cryostat, également en Vanadium.

Les spectres de poudres d'origine naturelle (: TTE250) et synthétique (: OR2) ont été obtenus en température décroissante, entre 300K et 2K pour la première, et entre 150K et 2K pour la seconde.

De façon à éviter les effets de texture dus aux interactions magnétiques entre grains, les échantillons ont préalablement été soumis à une soigneuse désaimantation par champ alternatif.

### **3. Bibliographie :**

L'unique publication portant sur la diffusion élastique de neutrons sur  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , et portée à notre connaissance, est celle de Sidhu et col. [1], qui retrace l'évolution des diagrammes obtenus sur une poudre de composition non indiquée, entre 300K et 575K.

En plus des réflexions visibles en diffraction X, ils y constatent la présence des réflexions (001) et (003) (d'origine purement magnétique), qui témoignent de l'existence d'un ordre magnétique, dont la période est deux fois celle de la maille cristalline.

Ils ont vérifié que leurs intensités décroissent lorsque la température augmente, pour disparaître à 573K.

Les réflexions (101) et (103), plus intenses que lorsqu'elles sont obtenues par diffraction X, comportent également une contribution magnétique.

Rappelons enfin le travail de Kawaminami et Okazaki [2] sur  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , déjà signalé dans la première partie, d'où il ressort qu'il n'y a pas de modification brutale de structure à basse température.

### **4. Présentation des résultats :**

Nous avons réalisé l'ajustement des diagrammes à l'ILL ainsi qu'au Laboratoire de Cristallographie du CNRS (Grenoble), grâce au programme ABFFIT.

L'utilisation du programme MXD, mis au point par P. Wolfers, nous a permis d'obtenir les résultats présentés.

#### 4.1 Diagrammes obtenus :

Les diagrammes de TTE250 et de OR2 sont de nature très similaire: l'échantillon synthétique est moins pollué que l'échantillon naturel.

Deux d'entre eux, obtenus à 150K et à 2K, sont portés sur la figure IV.2 : ils présentent, en plus des pics caractéristiques de la maille nucléaire, des pics reflétant l'ordre antiferromagnétique de la structure: l'intensité relative de la raie (101) est plus grande que sur les diagrammes de diffraction X, alors que la raie (001) est absente de ces derniers.

Les raies (003) et (103) sont peu intenses. Leur superposition à d'autres raies ont entaché d'une forte erreur les premières tentatives d'ajustement.

C'est pourquoi, par la suite, nous n'utiliserons des contributions de la maille magnétique au diagramme que celles des raies (001) et (101).

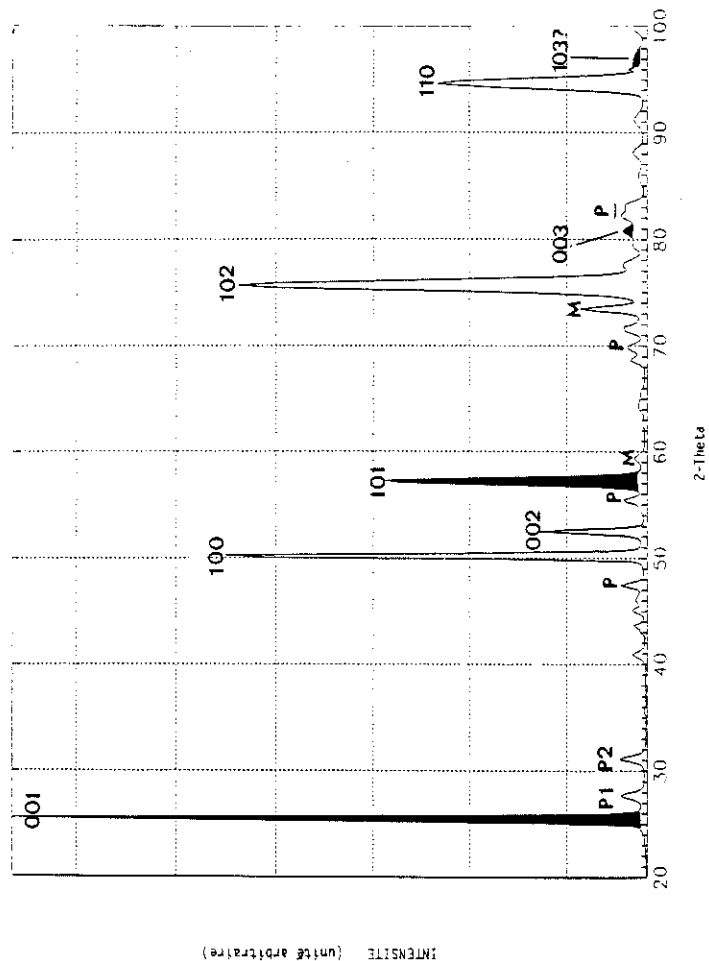
Ceci nous contraint à ne tester que des modèles de structure magnétique définis par un nombre limité de paramètres.

Les diagrammes des deux groupes révèlent également la présence de pyrite et de magnétite, mais en moindre quantité dans l'échantillon synthétique que dans l'échantillon naturel, ainsi que des réflexions non identifiées, n'appartenant pas à la pyrrhotite monoclinique (4c).

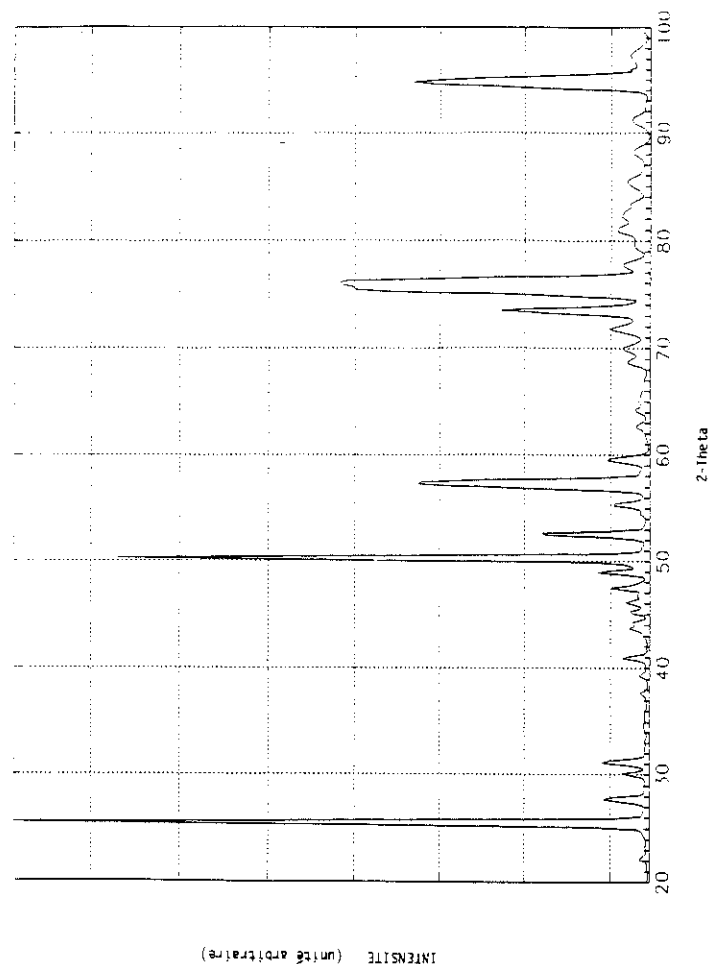
Il faut encore signaler, autour de  $2\theta = 30^\circ$ , l'existence d'un doublet non identifié (et qui n'est pas signalé par [1]), mais dont l'évolution avec la température montre l'appartenance, sinon à  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (4c), du moins à une phase magnétiquement ordonnée d'un des composés  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ .

De telles variations n'ont pas été observées sur les autres pics non indexés du diagramme, dans la mesure où ces raies ont pu être isolées.

OR2; T=150K



TTE250 ; T=2K



**Figure IV.2: Spectres de diffraction neutronique des échantillons OR2 (T=150 K) et TTE250 (T=2K)**

Les pics de la pyrrhotite monoclinique (4c) sont indexés dans la maille hexagonale.

Les réflexions (001), (101, (003) et (103) possèdent une composante magnétique non négligeable. Les réflexions (100), (002), (110), (110) sont purement nucléaires.

Les pics P1 et P2 n'ont pas été identifiés. Les caractéristiques du premier varient vers 30K (figures IV. 5.a et IV. 5.b).

La lettre P désigne les pics de réflexion de la pyrite, la lettre M ceux de la magnétite.

#### 4.2 Evolution thermique des diagrammes :

Les incertitudes sur les mesures sont plus fortes pour OR2 que pour TTE250, et pour cela nous ne présenterons que les plus significatifs des résultats obtenus sur le premier de ces échantillons. Du reste, et pour autant que les variations des différents paramètres soient déterminées, il n'apparaît pas de différence de comportement entre ces deux poudres.

Les figures IV.3a à IV.4b présentent les variations thermiques de quelques-uns des paramètres décrivant les trois réflexions (001), (100) et (101):

Le phénomène le plus marqué, sans équivalent sur les courbes d'aimantation, est la décroissance des intensités intégrées de la réflexion (001) des deux échantillons: -5% entre 77K et 71K pour TTE 250 et -3% pour OR2, à une température inférieure à 75K également.

Simultanément, on constate une augmentation moins marquée (~1%) des intensités intégrées des pics (100) (: nucléaire) et (101) (: partiellement magnétique).

Une discontinuité de la variation des intensités intégrées, moins nette mais indubitablement présente, est également visible, à une température proche de 30K, sur les pics à composante magnétique des deux échantillons.

Il semble que l'intensité intégrée de la raie nucléaire (100) présente une faible anomalie à cette température.

Mais c'est sur la largeur à mi-hauteur de la raie (101) que cette variation est la plus forte (: +10%). Il faut associer à celle-ci une faible (: +2%) augmentation du maximum du pic (non représenté).

Les figures IV.5a et IV.5b portent l'évolution des caractéristiques des pics P1 et P2. Elles montrent, entre 34K et 24K, une assez brutale variation des paramètres décrivant P1.

Les variations thermiques des paramètres a et c de la maille hexagonale utilisée par la suite sont représentées sur les figures IV.6a et IV.6b .

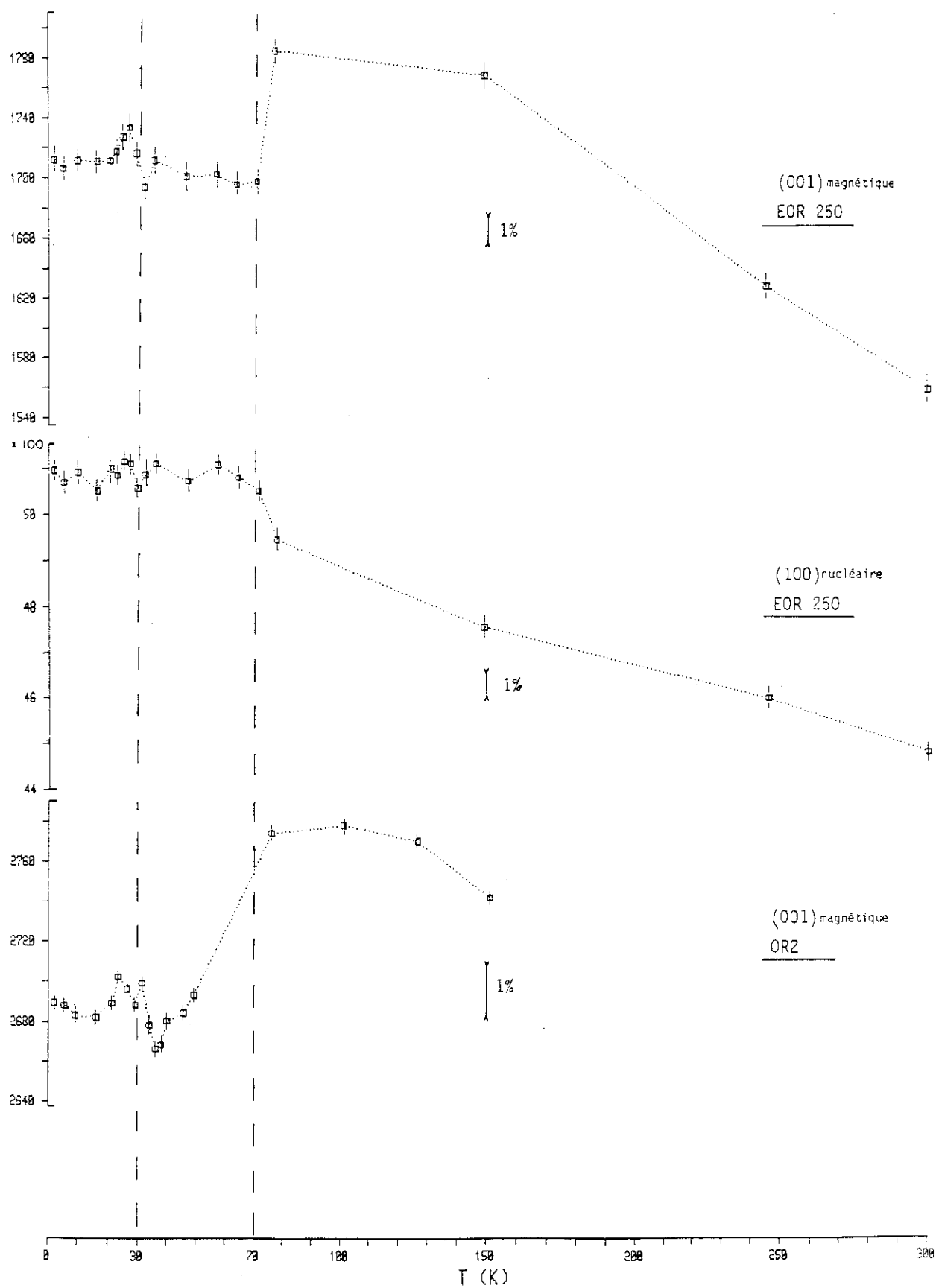


Figure IV.3 : Variations thermiques des intensités intégrées de quelques pics de réflexion de TTE250 et de OR2.

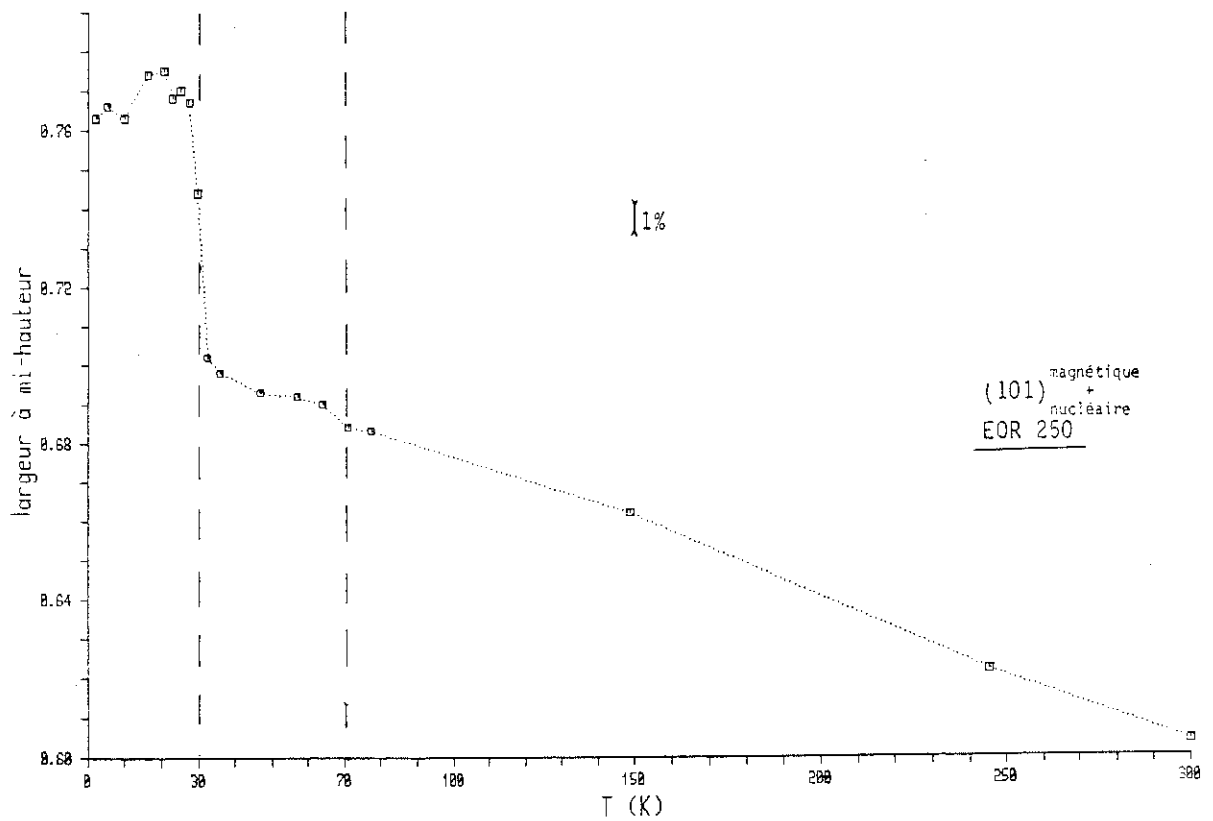
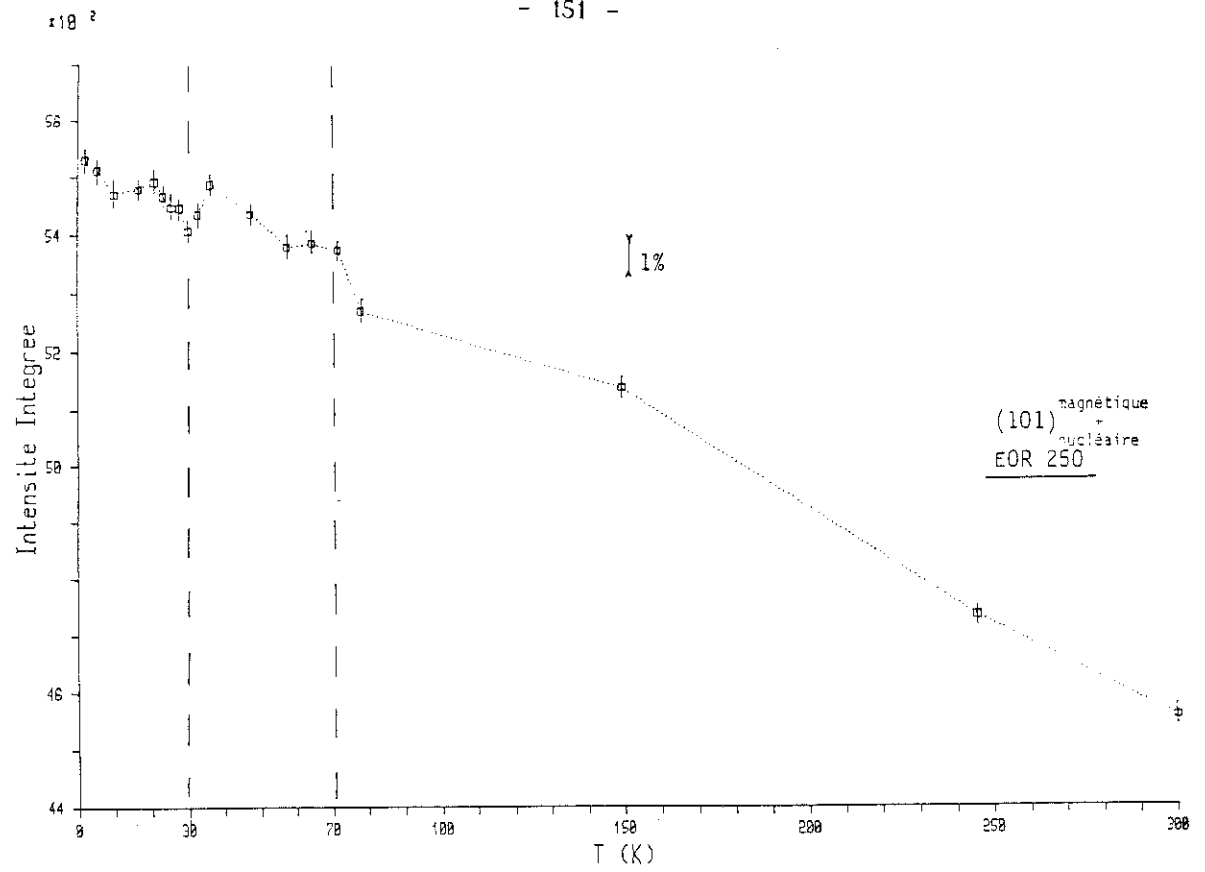


Figure IV.4: Variations thermiques des caractéristiques de la réflexion (101), observées sur TTE250.

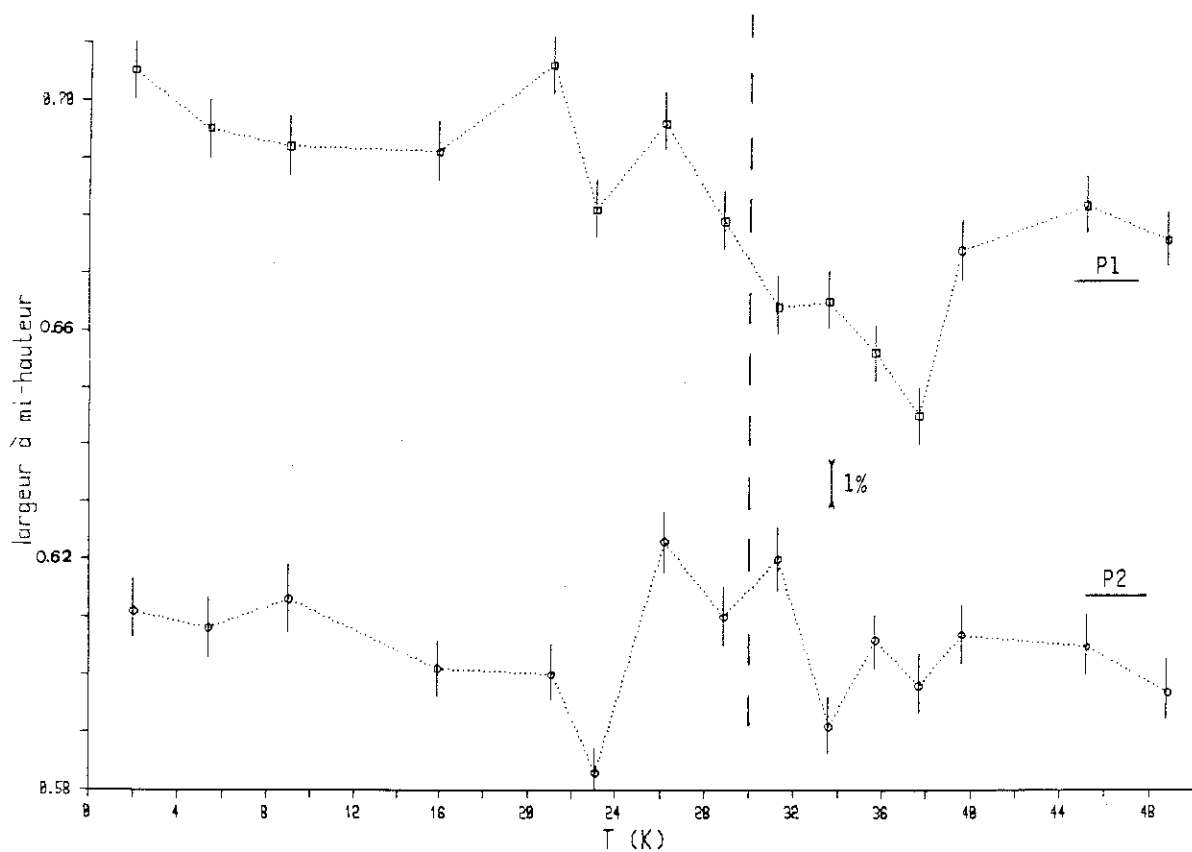
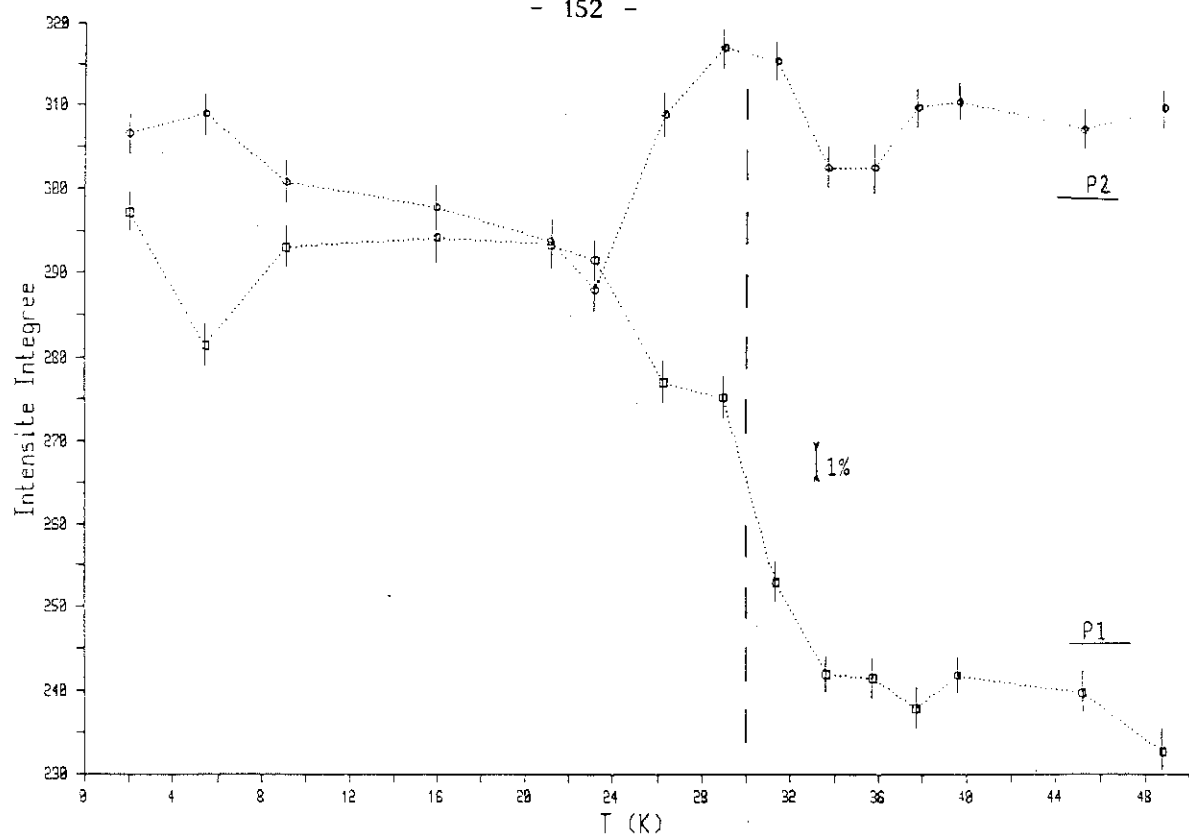
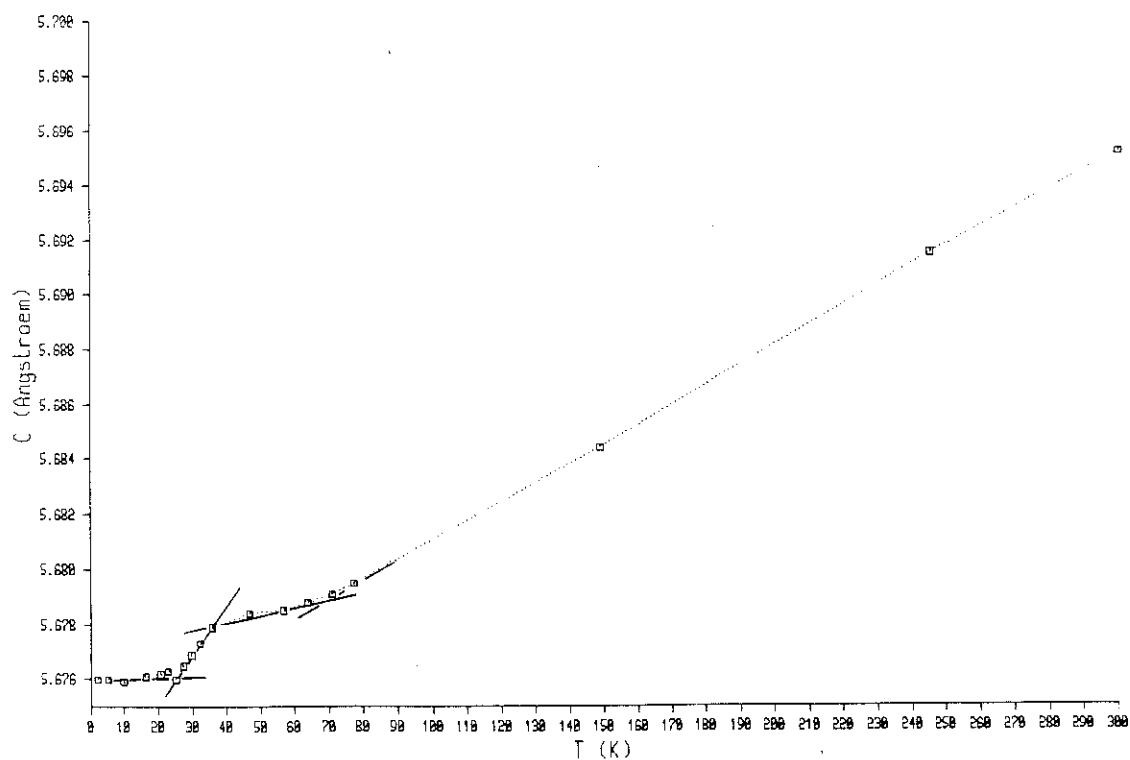
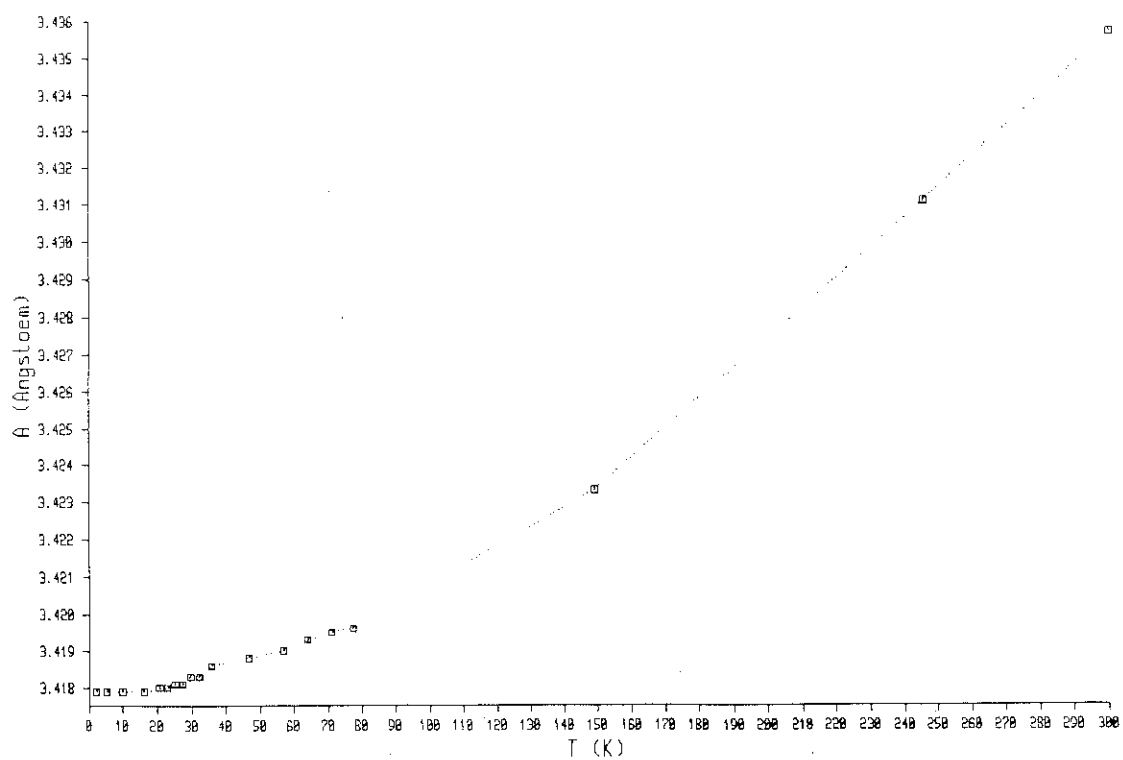


Figure IV.5: Variations thermiques des caractéristiques des réflexions P1 et P2 observées sur OR2.



**Figure IV.6: Variations thermiques des paramètres de la maille hexagonale déterminées d'après les spectres obtenus**

### 4.3 Interprétation des résultats :

Pour interpréter ces résultats, nous avons adopté le modèle proposé par Néel [3] et Bertaut [4], mais avec une maille primitive hexagonale à deux sites de Fer; l'un d'entre eux est affecté d'un poids différent de un qui permet de tenir compte de la présence de lacunes sur certains des quatre sites d'un plan lacunaire (dans la structure idéale, un site sur quatre est lacunaire dans un plan sur deux, les autres sites sont occupés par un atome de Fer; ceci correspond, dans la description "réduite" qui est utilisée ici, à des poids de 1 et 3/4).

A chacun des deux atomes de Fer sont associés sa position dans la maille et un facteur d'agitation thermique, le moment qu'il porte et l'orientation de ce moment, ainsi que le facteur d'occupation statistique des sites octaédriques du plan auquel l'atome de Fer appartient.

La maille est donc décrite ainsi:

$$\begin{aligned} \text{Fe}_A &: (0,0,0); u_A(T); M_A(T); \Theta_A(T); \Phi_A(T); pp_A(T) \\ \text{Fe}_B &: (0,0,1/2); u_B(T); M_B(T); \Theta_B(T); \Phi_B(T); pp_B(T) \\ &\text{avec } pp_A(T) + pp_B(T) = 7/4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_A &: (2/3, 1/3, 1/4); v_A(T) \\ S_B &: (1/3, 2/3, 3/4); v_B(T) \end{aligned}$$

Ce modèle à moments localisés est complété par la relation:

$$pp_A(T) * M_A(T) - pp_B(T) * M_B(T) = M_{\text{sat}}(T),$$

$M_{\text{sat}}(T)$  étant déduite des variations d'aimantation enregistrées sur le monocristal (3<sup>e</sup> partie).

Afin de pouvoir exploiter nos résultats, nous avons dû restreindre le nombre de paramètres à déterminer, quitte à tester par la suite les effets des contraintes imposées.

Ainsi,  $\Phi_A(T)$  et  $\Phi_B(T)$  sont pris égaux à zéro, de même que les paramètres d'agitation thermique, ce qui constitue sans doute une approximation correcte pour  $T < 50\text{K}$ . Dans un premier temps, nous avons pris  $pp_A(T)=1$  et  $pp_B(T)=3/4$ . Enfin, on impose à la structure magnétique d'être colinéaire en faisant  $\Theta_B(T) = \Theta_A(T) + \pi = \Theta(T)$ .

Les résultats sont présentés tableaux IV.1 et IV.2 . Leur méthode d'obtention appelle les remarques suivantes:

- Si on tient fixées les valeurs de  $M_A(T)$ ,  $M_B(T)$ ,  $\Theta(T)$  obtenues de la façon indiquée plus haut, et que les paramètres d'agitation thermique sont laissés libres au cours d'une nouvelle tentative d'ajustement, le facteur de confiance devient moins bon, et les valeurs prises sont peu réalistes.

- De la même façon, lorsque l'on cherche  $pp_B(T)$  en fixant  $\Theta(T)$  à la valeur qu'il a adopté quand  $pp_B(T)=3/4$ , les valeurs respectives de  $M_A(T)$  et de  $M_B(T)$  n'évoluent que très peu,  $pp_B(T)$  restant très proche de  $3/4$  à toute température.

- $M_{sat}(T)$  est difficile à connaître avec précision, car son évolution est estimée plutôt que déterminée. C'est pourquoi nous avons testé l'importance de la répercussion de cette incertitude sur  $M_A(T)$ ,  $M_B(T)$ ,  $\Theta(T)$ :

Les résultats que nous présentons sont ceux trouvés pour  $M_{sat} = 0,4\mu_B$ ; un écart de 25% à cette valeur conduit à une variation de 6% à 8% sur celles de  $M_A$  et  $M_B$ .

- Il n'est pas possible de faire la distinction entre une structure magnétique colinéaire et une structure non colinéaire apparentée telle qu'elle est décrite figure IV.7 , puisque l'intensité n'est sensible qu'au carré du sinus de l'angle. (Dans cette structure non colinéaire, le signe de  $\sin\Theta$  alterne dans un plan sur deux ).

- les tentatives pour imposer un modèle non colinéaire n'ont donné aucun résultat satisfaisant.

## **5. Discussion et conclusion :**

De 300K à 2K, la variation des paramètres de maille ne traduit que la contraction thermique, bien qu'une très faible anomalie soit visible autour de 30K.

Aucune transformation structurale marquée n'apparaît dans cette gamme de températures.

$\Theta(T)$  prend à peu près les mêmes valeurs que celles trouvées dans la deuxième partie, à partir des ajustements des courbes  $M_c(H,T)$  enregistrées sur le monocristal.

La variation de 23% de  $\cos\Theta$  entre 32K et 29K (figure III.5) justifie à elle seule celle de 20% de  $M_c(T)$  en champ extérieur nul, autour de  $T_{tr}$ .

**Tableau IV.1: Intensités observées et calculées  
des raies obtenues sur TTE250**

| (hkl) | T (K) | $I_{hkl}^{(n)}$ | $I_{hkl}^{(m)}$ | $I_{hkl}^{(n)} + I_{hkl}^{(m)}$ | Intensité<br>calculée | Intensité<br>observée |
|-------|-------|-----------------|-----------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| (001) | 2     | 0.06            | 1.84            | 1.90                            | 233                   | 237                   |
|       | 50    | 0.06            | 1.94            | 1.99                            | 238±5                 | 240                   |
|       | 150   | 0.06            | 2.01            | 2.07                            | 240±4                 | 248                   |
|       | 250   | 0.06            | 1.79            | 1.85                            | 225                   | 230                   |
|       | 300   | 0.06            | 1.71            | 1.77                            | 205±3                 | 214                   |
| (100) | 2     | 1.92            | 0.0             | 1.92                            | 707                   | 719                   |
|       | 50    | 1.92            | 0.0             | 1.92                            | 666                   | 714                   |
|       | 150   | 1.92            | 0.0             | 1.92                            | 672                   | 692                   |
|       | 250   | 1.92            | 0.0             | 1.92                            | 702                   | 708                   |
|       | 300   | 1.92            | 0.0             | 1.92                            | 665                   | 698                   |
| (101) | 2     | 0.53            | 0.29            | 0.82                            | 149                   | 180.8                 |
|       | 50    | 0.54            | 0.29            | 0.83                            | 140                   | 180                   |
|       | 150   | 0.53            | 0.30            | 0.83                            | 142                   | 152                   |
|       | 250   | 0.54            | 0.34            | 0.88                            | 148                   | 170                   |
|       | 300   | 0.54            | 0.29            | 0.83                            | 140                   | 167                   |

$$\text{Facteur de confiance : } R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}|}{\sum |I_{\text{obs}}|}$$

$$R \leq 2 \%$$

**TTE250**

|                                   |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |                |                |                |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------------|----------------|----------------|
| T(K)                              | 2,0    | 5,2    | 9,8    | 16,3   | 20,7   | 23,0   | 25,0   | 27,5   | 30,0   | 32,0   | 36,0   | 47,0   | 57,0   | 64,0   | 71,0   | 150,0          | 200,0          | 300,0          |
| $M_A$ (°)                         | 3,05   | 3,05   | 3,03   | 3,04   | 3,03   | 3,02   | 3,02   | 3,02   | 3,02   | 3,02   | 3,03   | 3,03   | 3,00   | 3,00   | 3,10   | 3,36<br>± 0,20 | 2,92<br>± 0,03 | 2,90<br>± 0,04 |
| $M_B$ (°)                         | 3,53   | 3,53   | 3,51   | 3,51   | 3,51   | 3,50   | 3,49   | 3,50   | 3,50   | 3,49   | 3,50   | 3,50   | 3,46   | 3,48   | 3,49   | 3,53<br>± 0,09 | 3,40<br>± 0,05 | 3,37<br>± 0,03 |
| $\theta_A$ (d°)                   | 77,6   | 77,5   | 79,2   | 79,6   | 78,8   | 79,5   | 81,5   | 81,4   | 81,4   | 78,8   | 78,8   | 79,2   | 81,7   | 80,6   | 80,9   | 80,0 ;<br>90,0 | 80,0 ;<br>90,0 | 75,0 ;<br>90,0 |
| $\theta_B = \theta_A + 110^\circ$ | 3,4179 | 3,4179 | 3,4179 | 3,4179 | 3,4180 | 3,4180 | 3,4181 | 3,4181 | 3,4183 | 3,4183 | 3,4186 | 3,4188 | 3,4190 | 3,4193 | 3,4195 | 3,4235         | 3,4315         | 3,4362         |
| $a$ (Å)                           | 5,6760 | 5,6760 | 5,6759 | 5,6760 | 5,6762 | 5,6763 | 5,6760 | 5,6765 | 5,6769 | 5,6773 | 5,6769 | 5,6784 | 5,6785 | 5,6788 | 5,6791 | 5,6874         | 5,6946         | 5,6987         |
| $c$ (Å)                           |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |                |                |                |

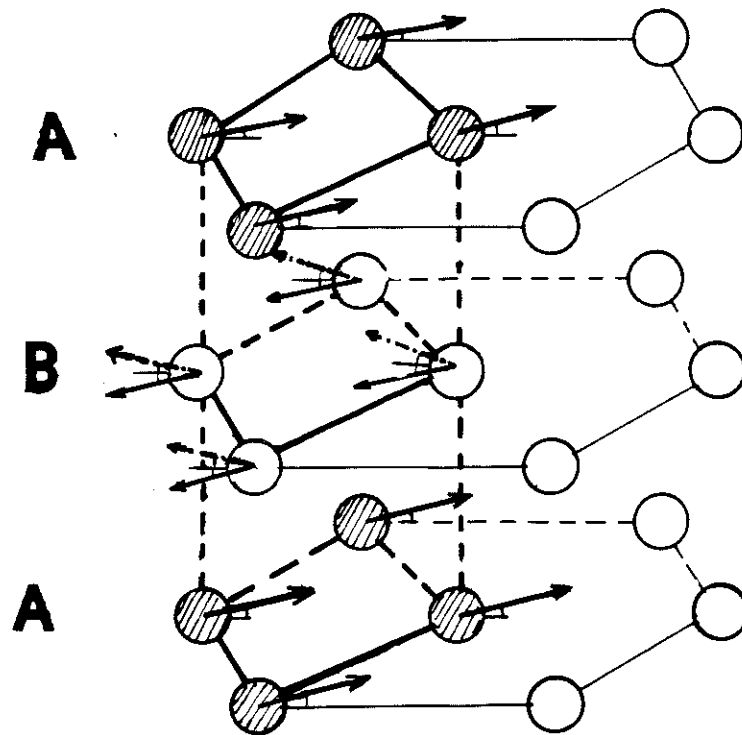
**OR2**

|                                   |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| T(K)                              | 2,0            | 5,4            | 9,0            | 15,9           | 21,1           | 23,1           | 26,2           | 28,9           | 31,3           | 33,6           | 35,7           | 37,7           | 39,6           | 45,2           | 48,8           | 75,0           | 100,0          | 125,0          | 150,0          |
| $M_A$ (°)                         | 3,20<br>± 0,20 | 3,11<br>± 0,13 | 3,10<br>± 0,13 | 3,11<br>± 0,12 | 3,12<br>± 0,12 | 3,11<br>± 0,11 | 3,12<br>± 0,13 | 3,15<br>± 0,18 | 3,11<br>± 0,16 | 3,11<br>± 0,14 | 3,11<br>± 0,14 | 3,11<br>± 0,13 | 3,11<br>± 0,14 | 3,12<br>± 0,14 | 3,06<br>± 0,10 | 3,14<br>± 0,03 | 3,18<br>± 0,03 | 3,13<br>± 0,03 | 3,18<br>± 0,04 |
| $M_B$ (°)                         | 3,70<br>± 0,3  | 3,62<br>± 0,18 | 3,62<br>± 0,18 | 3,62<br>± 0,18 | 3,61<br>± 0,18 | 3,61<br>± 0,18 | 3,61<br>± 0,18 | 3,67<br>± 0,24 | 3,64<br>± 0,21 | 3,62<br>± 0,19 | 3,61<br>± 0,18 | 3,62<br>± 0,18 | 3,62<br>± 0,18 | 3,63<br>± 0,18 | 3,55<br>± 0,13 | 3,66<br>± 0,04 | 3,71<br>± 0,02 | 3,65<br>± 0,02 | 3,70<br>± 0,04 |
| $\theta_A$ (d°)                   | 80,0 ;<br>90,0 | 80,0 ;<br>90,0 | 80,0 ;<br>90,0 | 80,0 ;<br>90,0 | 80,0 ;<br>90,0 | 80,0 ;<br>90,0 | 80,0 ;<br>90,0 | 80,0 ;<br>90,0 | 80,0 ;<br>90,0 | 80,0 ;<br>90,0 | 80,0 ;<br>90,0 | 80,0 ;<br>90,0 | 80,0 ;<br>90,0 | 80,0 ;<br>90,0 | 80,0 ;<br>90,0 | 75,0 ;<br>90,0 | 80,0 ;<br>90,0 | 80,0 ;<br>90,0 | 75,0 ;<br>90,0 |
| $\theta_B = \theta_A + 110^\circ$ | 3,4218         | 3,4218         | 3,4218         | 3,4218         | 3,4218         | 3,4218         | 3,4218         | 3,4219         | 3,4219         | 3,4220         | 3,4221         | 3,4221         | 3,4220         | 3,4223         | 3,4224         | 3,4365         | 3,4396         | 3,4411         | 3,4426         |
| $a$ (Å)                           | 5,6807         | 5,6807         | 5,6805         | 5,6807         | 5,6807         | 5,6808         | 5,6808         | 5,6807         | 5,6807         | 5,6807         | 5,6807         | 5,6809         | 5,6809         | 5,6811         | 5,6812         | 5,7451         | 5,7207         | 5,7230         | 5,7249         |
| $c$ (Å)                           |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |

**Tableau IV.2: Résultats obtenus par diffraction neutronique sur des poudres naturelle (TTE250) et synthétique (OR2)**

Les valeurs des paramètres ont été obtenues pour une maille hexagonale de paramètres  $a$  et  $c$ , pour deux sous-réseaux colinéaires couplés antiferromagnétiquement.

$M_A$  et  $M_B$  sont les moments portés par les cations des sous-réseaux pleins et lacunaires,  $\theta_A$  et  $\theta_B$  les angles qu'ils font avec l'axe  $c$ .



**Figure IV.7: Mailles magnétiques à sous-réseaux colinéaires et non colinéaires**

*La maille utilisée pour les ajustements des spectres est représentée en traits gras. Les sites hachurés ont un taux d'occupation égal à 1, celui des sites laissés en blanc est de 3/4.*

*Les deux types de sous-réseaux (colinéaire et non colinéaire, différenciés par le signe de  $\sin\theta$ , positif pour les sites des plans A et alterné pour ceux des plan B) sont indiscernables par diffraction neutronique (qui donne accès à  $\sin^2\theta$ ).*

Pour du  $\text{Fe}^{2+}$ , les valeurs des moments portés par les atomes de Fer des plans pleins et lacunaires sont faibles. Le fort degré de covalence des liaisons Fer-Soufre, mis en évidence par spectroscopie Mossbauer [5], ne peut qu'abaisser les valeurs des moments par rapport à ce qu'elles seraient dans un modèle ionique, n'incluant que du  $\text{Fe}^{2+}$ .

Les axes de facile aimantation ne coïncident pas, à basse température, avec les axes de symétrie du cristal: la structure magnétique n'est pour cela probablement pas colinéaire. Mais la description d'une structure non colinéaire dépasse les limites descriptives du modèle que nous avons choisi. L'existence d'une solution possible à moments colinéaires indique que l'écart à la colinéarité pourrait être faible.

Une analyse plus fine demanderait une étude sur monocristaux, de façon à disposer de diagrammes comportant les pics de diffraction distincts les uns des autres (: multiplicités égales à un).

## Références bibliographiques

- [1] Sidhu S.S., LeRoy Heaton, Mueller M.H., J.Appl.Phys., 30, 1323, 1959
- [2] Kawaminami M. et Okazaki A., J. Phys. Soc. Jap., 29, 649, 1970
- [3] Néel L., Rev. Mod. Phys., 25, 58, 1953
- [4] Bertaut E.F., Acta Cryst., 6, 557, 1953
- [5] Ward J.C., Rev. Pure and Appl. Chem., 20, 175, 1970





**5° PARTIE**

**SPECTROSCOPIE MOSSBAUER**

## SPECTROSCOPIE MOSSBAUER

### 1. : Rappel des principes de l'effet Mossbauer :

#### 1.1 : Généralités:

Le phénomène d'émission-absorption résonante du rayonnement  $\gamma$ , au cours de transitions nucléaires, est connu sous le nom d'effet Mossbauer: à la suite d'une décroissance radioactive, le noyau émetteur se trouve dans un état d'énergie excité  $E_e$ , le rayonnement  $\gamma$  émis lors de la désexcitation vers le fondamental, d'énergie  $E_f$ , peut, dans certains cas, induire la transition opposée ( $E_f \rightarrow E_e$ ) dans un noyau absorbant du même isotope (figure V.1 ).

En effet, lors de l'émission, ou de l'absorption par un noyau émetteur ou absorbeur isolé, une énergie de recul est communiquée au noyau émetteur (ou absorbeur); celle-ci conduit à un déficit énergétique entre les raies d'émission et d'absorption.

Mais, dans les solides, l'énergie de recul est transmise au cristal tout entier, et doit être comparée à l'écart entre les états quantifiés de vibration du corps. Mossbauer a montré que, dans le cas où l'énergie de recul est suffisamment faible, il existe une probabilité non nulle pour que le phénomène se passe sans qu'il y ait modification du nombre de phonons, c'est à dire sans transmission d'énergie au solide.

Pour la fraction  $f$  de noyaux concernés, les raies d'émission et d'absorption se recouvrent autour de la valeur  $E_0 = E_e - E_f$  (à la largeur naturelle près).

Le noyau sonde est soumis à des interactions électriques et magnétiques avec son environnement électronique; il en résulte un clivage de ses niveaux d'énergie (fondamental et excité), qui conditionne le nombre de transitions de ces niveaux, ainsi que les énergies du rayonnement  $\gamma$  associées à ces transitions.

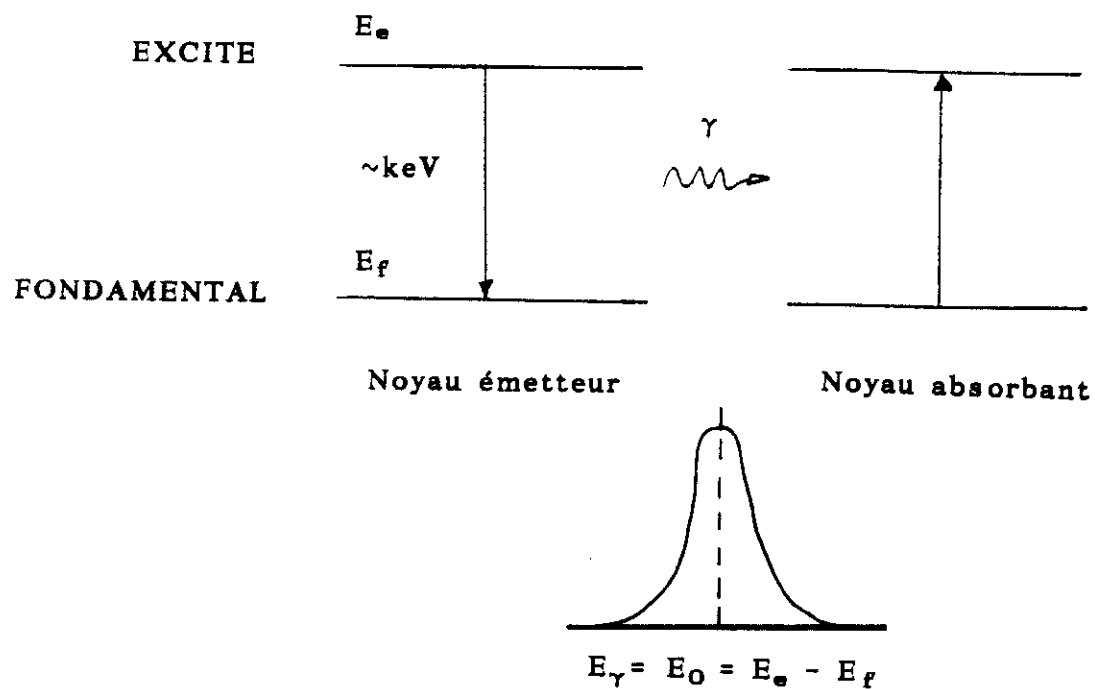


Figure V.1 Absorption résonante nucléaire du rayonnement  $\gamma$  (schématique).

Ces interactions, qualifiées d'hyperfines en raison des ordres de grandeurs mis en jeu ( $10^{-7}$  à  $10^{-9}$  ev ) sont classées en trois catégories:

- Le déplacement isomérique (DI), dont l'origine est dans la probabilité non nulle qu'ont les électrons "s" de se trouver à l'intérieur du noyau.

- L'interaction magnétique Zeeman: le couplage du moment magnétique nucléaire  $\mu$  avec le champ magnétique vu par le noyau entraîne une levée complète de la dégénérescence des niveaux nucléaires ( $2I+1$  niveaux pour un niveau de spin nucléaire  $I$ ).

- L'interaction quadrupolaire électrique. Lorsque le spin nucléaire  $I$  est supérieur à  $1/2$ , le noyau possède un moment quadrupolaire  $Q$ . Lorsque le gradient de champ électrique créé par les charges extérieures à la sonde (ou par la sonde elle même) n'a pas la symétrie sphérique ( cas de  $\text{Fe}^{2+}$  ), il interagit avec le moment quadrupolaire. Cette interaction entraîne une levée partielle de la dégénérescence des niveaux nucléaires.

Nous reviendrons plus complètement sur ces interactions au paragraphe 1.2.

Du point de vue expérimental, l'émission du rayonnement  $\gamma$  nécessite l'emploi de sources radioactives. Le parent radioactif favorable à l'étude du Fer est le  $^{57}\text{Co}$ . La transition utilisée est alors celle de 14,4keV (figure V.2).

L'absorbant contient les noyaux dont on étudie les séparations hyperfines. Dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$ , il faut environ  $10^{17}$  noyaux de  $\text{Fe}/\text{cm}^2$  pour obtenir une absorption satisfaisante, le fer naturel contenant 2,2% de  $^{57}\text{Fe}$ .

La source utilisée doit donner lieu à un rayonnement monochromatique; à cette fin, les atomes émetteurs sont dispersés dans une matrice amagnétique. Puisqu'on désire explorer les transitions Mossbauer réalisées dans un absorbant où les interactions hyperfines ont clivé les niveaux nucléaires du  $^{57}\text{Fe}$ , on module l'énergie de la transition d'émission en utilisant l'effet Doppler: la source se déplace par rapport à l'absorbant. Si cette vitesse de déplacement est  $v$ , la modulation des  $\gamma$  émis est alors  $\Delta E = E_0 \cdot (v/c)$ .

C'est pourquoi les données en spectroscopie Mossbauer sont exprimées en mm/s.

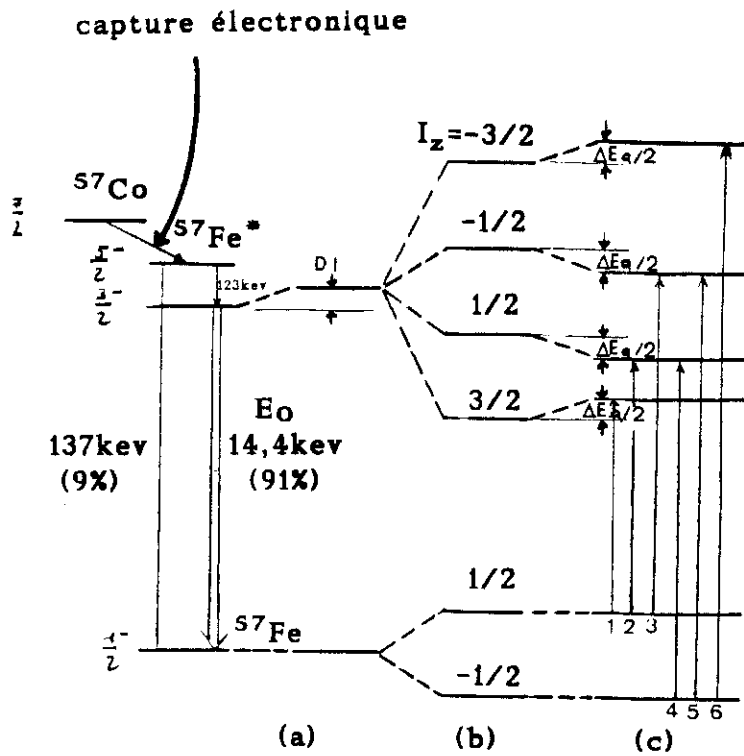


Figure V.2: Transition nucléaire  $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$  et interactions hyperfines pour le  $^{57}\text{Fe}$  :

- (a) déplacement isomérique
- (b) interaction magnétique Zeeman
- (c) couplage quadrupolaire

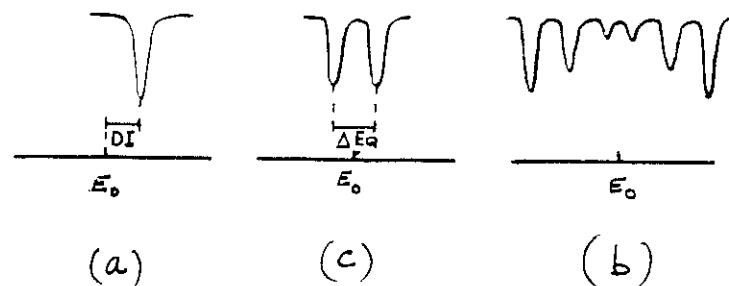


Figure V.3: Contribution au spectre Mossbauer:

- (a) du déplacement isomérique
- (b) de l'interaction magnétique Zeeman
- (c) du couplage quadrupolaire

## 1.2 : Interactions du noyau sonde avec son environnement :

Nous allons examiner plus en détail la nature de chacune des trois interactions présentées au paragraphe 1.1, et leur effet sur le spectre Mossbauer. En effet, les paramètres qui les caractérisent pourront être ajustés à partir des spectres, et servent généralement à leur interprétation.

### 1.2.1 : Le déplacement isomérique DI :

On appelle ainsi le décalage des raies Mossbauer par rapport à une vitesse de référence (il s'agit ici de la vitesse associée au centre de gravité du spectre magnétique du Fer métal à 300K) : figure V.3a. L'origine de ce terme réside dans l'interaction Coulombienne entre la charge du noyau et les charges environnantes, dans le modèle d'une répartition sphérique des charges nucléaires.

Le DI est le produit de deux facteurs:

$$DI = (2\pi Ze^2/3) * ( \langle R_e^2 \rangle - \langle R_f^2 \rangle ) * ( |\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2 )$$

où  $\langle R^2 \rangle$  est le rayon quadratique moyen des charges nucléaires de l'ion sonde dans l'état fondamental (f) et dans l'état excité (e), et  $|\psi(0)|^2$  la densité d'électrons s au niveau des noyaux absorbant (A) et source (S).

Le premier terme ( $\langle R^2 \rangle$ ) est constant pour un noyau donné.

Le second terme est affecté par l'état électronique de l'isotope, le type de liaisons présentes, la contribution d'électrons de conduction.

En réalité, s'ajoute à cette expression du DI un terme d'origine relativiste ("effet Doppler de second ordre"), qui provient du fait que la vitesse quadratique moyenne des atomes est différente de zéro. Il se traduit par un déplacement de la raie Mossbauer avec la température.

De façon générale, DI fournit des informations sur la valence et la liaison chimique de l'élément.

### 1.2.2 : L'interaction quadrupolaire électrique :

Si la symétrie du noyau n'est pas sphérique, il s'ensuit l'existence d'un moment quadrupolaire  $Q$ , mesurant cet écart à la sphéricité:

$Q = (1/2e) * \int (3z^2 - r^2) \rho(r) d^3r$  où  $\rho(r)$  est la densité des charges nucléaires.  $Q$  est positif pour  $^{57}\text{Fe}$  ( $0,28.10^{-28}\text{m}^2$ ).

La distribution de charges s'écarte de la symétrie sphérique lorsque le spin nucléaire  $I$  est plus grand que  $1/2$ . Pour le  $^{57}\text{Fe}$ , les spins nucléaires dans les états fondamental et excité sont  $I_f=1/2$  et  $I_e=3/2$ . Le couplage de  $Q$  avec le Gradient de Champ Electrique (GCE) au noyau entraîne une levée de dégénérescence des  $2I_e+1$  niveaux: ils sont clivés en deux sous-niveaux  $m_I=\pm 3/2$  et  $m_I=\pm 1/2$  (figure V.2). Ceci donne lieu à l'apparition de deux raies Mossbauer d'égales intensités (figure V.3b ), et espacées de  $SQ$ .

Le GCE dérivant du potentiel  $V(x,y,z)$  se met sous la forme d'un tenseur diagonal dans sa représentation dans le système des axes principaux:

$$\begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix}$$

où  $V_{ii} = \partial^2 V / \partial i^2$ . (On choisit  $x,y,z$  tels que  $|V_{xx}| < |V_{yy}| < |V_{zz}|$ )

Puisque  $\nabla^2 V = 0$ , il reste deux paramètres représentant le tenseur :  $V_{zz}$  et  $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$ .

La séparation des niveaux s'écrit alors:

$$\Delta E_Q = (e * V_{zz} * Q / 2) * \sqrt{1 + \eta^2 / 3}.$$

Lorsque le site a la symétrie cubique,  $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$ . Si la symétrie est axiale,  $\eta = 0$ ; pour une symétrie plus basse, il n'y a pas de simplification.

Le GCE est la somme de deux contributions:

- la première, appelée terme de réseau, est due aux charges extérieures à l'ion sonde. Elle est égale à  $(1 - \gamma_\infty) V_{ij}^{\text{rés}}$ .  $V_{ij}^{\text{rés}}$  est le GCE dû aux ligands; il est compris entre 0 et 0,5 mm/s pour le  $\text{Fe}^{2+}$ .

- la seconde est le terme de valence. Elle provient de la déformation, due aux ligands, de la distribution sphérique des charges électronique des couches incomplètes de l'ion sonde. Cette contribution vaut  $(1 - R) V_{ij}^{\text{val}}$ ,  $V_{ij}^{\text{val}} \approx 3$  mm/s pour  $\text{Fe}^{2+}$  (Pour  $\langle L_z \rangle = 0$ ).

$\gamma_{\infty}$  et R, coefficients d'antiécran et d'écran, traduisent les rôles joués par les couches pleines;  $(1-\gamma_{\infty})$  est voisin de 10,  $(1-R)$  est compris entre 0,4 et 0,7.

Pour le  $\text{Fe}^{2+}$ , l'important effet quadrupolaire généralement observé est dû au terme de valence du GCE créé par la couche 3d incomplète [1]. Toutefois, les termes de valence et de réseau sont, dans l'expression du GCE, de signes contraires, et peuvent conduire à des séparations quadrupolaires faibles.

### 1.2.3 : Les interactions magnétiques Zeeman :

Le moment magnétique nucléaire  $\mu_n$  se couple avec le champ magnétique effectif  $H_{\text{eff}}$  vu par le noyau:

$$H_m = -\mu_n \cdot H_{\text{eff}}$$

$= -g_N \cdot \mu_N \cdot I \cdot H_{\text{eff}}$ , où  $g_N$  et  $\mu_N$  sont le rapport gyromagnétique nucléaire et le magnéton de Bohr nucléaire respectivement. La dégénérescence est totalement levée: chaque état de spin I est clivé en 2I+1 sous niveaux d'énergie:

$$E_m = -g_N \mu_N m_Z H_{\text{eff}}, \quad m_Z \in [-I, +I] \quad (\text{fig}[2])$$

Le nombre de transitions permises, égal au nombre de raies Mossbauer observées, est donné par les règles de sélection  $\Delta m = -1, 0, 1$ . Dans le  $^{57}\text{Fe}$ , il y a six transitions permises (figure V.3c).

Si l'échantillon est une poudre, on montre que, en l'absence de champ extérieur, leurs intensités sont dans les rapports 3:2:1:1:2:3.

Le champ magnétique effectif est la somme de plusieurs termes (la somme des trois premiers forme le champ hyperfin  $H_{\text{hf}}$ ):

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{cp}} + H_{\text{orb}} + H_{\text{dip}} + H_{\text{cond}} + H_{\text{ext}}$$

-  $H_{\text{cp}}$  est causé par la différence de densité des spins + et - des électrons au niveau du noyau. Appelé champ de polarisation, il s'écrit:

$$H_{\text{cp}} = -(16\pi\mu_B/3) * \left[ \sum_s (|\psi_{s+}(0)|^2 - |\psi_{s-}(0)|^2) \right]$$

Il constitue la plus importante contribution à  $H_{\text{eff}}$  dans les métaux; il est antiparallèle à l'aimantation portée par l'ion sonde.

- Créé par le mouvement orbital des électrons,  $H_{orb}$  est de la forme:

$$H_{orb} = -2\mu_B \langle r^{-3} \rangle \langle L \rangle, \text{ où } r \text{ est le rayon vecteur entre}$$

le noyau et l'électron. Il est parallèle à l'aimantation. (Ce terme est dominant pour les terres rares; pour les éléments de transition on a en général, au premier ordre,  $\langle L_z \rangle = 0$ ).

- Toujours faible,  $H_{dip}$  est le champ dipolaire dû aux moments magnétiques électroniques de spin entourant le noyau:

$$H_{dip} = -2\mu_B \langle [3\mathbf{r}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})/r^5] - \mathbf{S}/r^3 \rangle$$

-  $H_{cond}$  est produit par les électrons de conduction via l'interaction d'échange.

## **2. : Conditions expérimentales :**

Nous avons enregistré, entre 300K et 4,2K, les spectres Mossbauer de deux échantillons dont les variations d'aimantation avec la température sont connues: la poudre d'origine naturelle TTE 250 et la poudre synthétique OR2.

Les grains de la première sont broyés jusqu'à une dimension de 30 $\mu$  environ. Ceux de la seconde, naturellement plus petits, n'ont été soumis qu'à un léger broyage, surtout destiné à briser les joints de grains qui maintiennent ceux-ci accolés.

50 mg de poudre sont dispersés dans 100 mg de "transoptic" (: transparent au rayonnement  $\gamma$ ) ; le tout est porté à 50°C, et refroidi sous une pression de 300 atmosphères, de manière à obtenir un disque de 1cm de diamètre et de 0,3mm d'épaisseur, utilisé comme absorbant. Le nombre d'atomes de fer naturel est d'environ  $2.10^{19}$  atomes/cm<sup>2</sup>.

Les données sont collectées et stockées par un analyseur 512 canaux.

Les expériences ont été effectuées en faisant varier linéairement la vitesse de la source de -9,06mm/s à 9,06mm/s.

La source est constituée de <sup>57</sup>Co dispersé dans une matrice de rhodium; les DI mesurés seront donc corrigés pour être donnés par rapport au fer métal.

Une statistique satisfaisante demande une pose de trois jours.

Les enregistrements et les ajustements des spectres ont été effectués par C. Jeandey et J.-L. Oddou, au Laboratoire d'Interactions Hyperfines du CENG. Les ajustements ont été réalisés grâce au programme VARFIT, conçu par le laboratoire Mossbauer de l'Université du Maine, au Mans.

### **3. Présentation de quelques résultats antérieurs :**

Construite en partie d'après Ward [2], la figure I.5b permet d'indiquer l'existence de quatre sites octaédriques. Les quatre types d'atomes de Fer situés sur ces sites diffèrent par leur voisinage immédiat en lacunes (voir 2<sup>e</sup> partie). S'il porte un moment magnétique, chacun de ces quatre types d'atomes de Fer donne lieu à un spectre à six pics d'absorption.

Dans cette maille primitive, on dénombre 8 atomes de Fer occupant un site 2 (:Fe-2); les sites 1,3,4 sont occupés chacun par 16 atomes de Fer (: Fe -1,3,4).

Les aires relatives des spectres provenant de chacun des types de fer sont proportionnelles à l'occupation de chaque site et à la fraction Mossbauer  $f$  du type d'atome; il faut donc s'attendre, si ces fractions sont égales pour chacun des types, à avoir les intensités dans les rapports 2:1:2:2 .

C'est cette interprétation de leurs résultats que donnent Vaughan et Ridout (poudres naturelles) [3], Schwarz et Vaughan (poudres synthétiques) [4], Ovanessyan et col. (poudres naturelles) [5], Gosselin et col. (monocristaux synthétiques) [6], Gupta et col. (poudres naturelles) [7], Marusak (poudres synthétiques) [8].

Certains de ces auteurs présentent des résultats obtenus entre 4,2K et 300K [3] ou entre 77K et 600K [8].

Dans les références [6] et [8] sont présentés des enregistrements effectués dans un champ extérieur variable (voir 4.1.2).

Pour Vaughan et Ridout [3], qui ont travaillé à 300K, 77K et 4,2K , les spectres à ces deux dernières températures seraient exactement superposables et ne dévoileraient aucune évolution des paramètres; c'est pourquoi ils ne présentent que les spectres à 300K et 77K, et les paramètres hyperfins à 77K.

L'étude de Marusak donne accès aux paramètres hyperfins  $e^2qQ$ ,  $\eta$ ,  $H_{hf}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sont les angles repérant la direction de  $H_{hf}$  par rapport à la direction principale du GCE); il utilise pour cela la théorie du champ cristallin, et fait intervenir une interaction d'échange entre les atomes de fer.

Les axes de quantification, c'est à dire l'axe de la direction principale du GCE, sont : - l'axe  $[111]$  de l'octaèdre pour les sites 3 et 4 (axe 3),

- l'axe  $[001]$  de l'octaèdre pour les sites 1 et 2 (axe 4).

Si la structure magnétique est colinéaire, on note que:

pour les sites 3 et 4,  $V_{zz}$  est parallèle à l'axe  $[111]$  de l'octaèdre, qui est aussi l'axe  $c$  cristallographique;

pour les sites 1 et 2,  $V_{zz}$  devrait faire un angle proche de  $54^\circ$  avec l'axe  $[001]$  de l'octaèdre. Toutefois Marusak trouve la valeur de  $36^\circ$  pour l'angle entre  $V_{zz}$  et l'axe  $c$  cristallographique. Il attribue cet écart à la contribution de  $V_{zz}^{rés}$ .

Marusak obtient la variation de  $\gamma$  avec la température, ce qui doit permettre, en supposant que le champ hyperfin et le moment atomique sont colinéaires, de reproduire grossièrement l'évolution de l'aimantation macroscopique  $M_c$  avec la température.

Les autres résultats obtenus par ces auteurs, auxquels nous comparerons les nôtres, seront rappelés dans le paragraphe 4.

#### **4. : Résultats expérimentaux :**

Notre travail, après avoir repris brièvement les résultats antérieurs entre 300K et 77K, s'est surtout attaché à l'étude des spectres entre 77K et 4,2K. Contrairement à ce qui a été mentionné jusqu'à présent, nous avons en effet trouvé que les spectres à 4,2K sont très différents de ceux à 77K; une variation importante des paramètres hyperfins intervient vers 30K, et ceci autant dans TTE 250 que dans OR2.

#### 4.1 : Présentation des spectres :

Les spectres obtenus pour les deux échantillons à 300K, 77K, 4,2K sont portés sur les figures V.4 et V.5 . Les valeurs des paramètres sont classées dans les tableaux V.1 et V.2.

Le fait le plus notable de l'évolution des spectres avec la température est qu'entre 36K et 29K, la variation de la plupart des paramètres n'est pas continue.

Le modèle (à quatre sites d'atomes de Fer) choisi pour les ajustement des spectres donne d'assez bons résultats à 300K; mais leur qualité se dégrade progressivement aux températures inférieures.

Pour  $T < 100K$ , les valeurs des paramètres sont plus incertaines (notamment pour l'échantillon synthétique) ; elles n'autorisent pas d'exploitation quantitative de leurs variations thermiques observées au voisinage de  $T=30K$ .

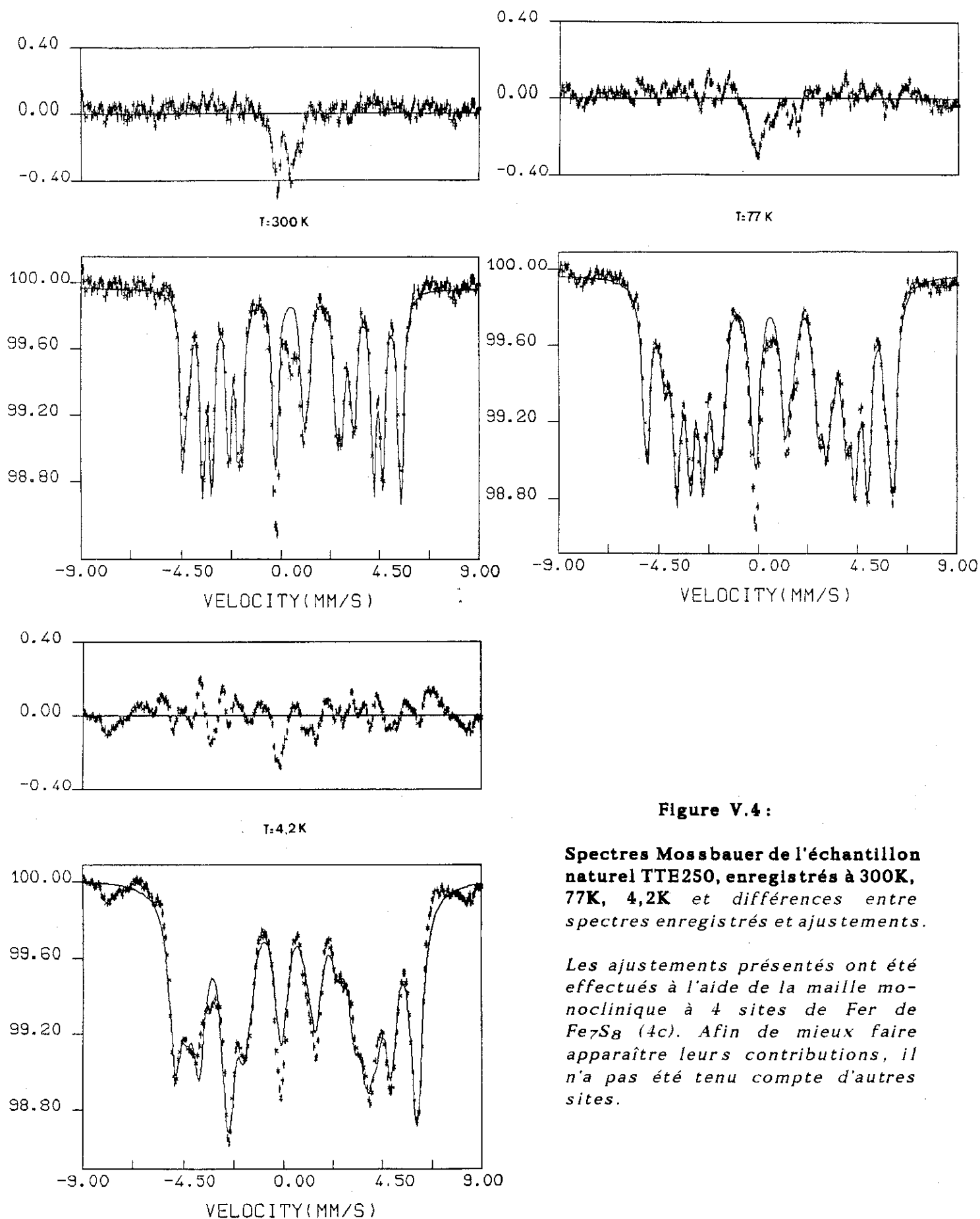
##### 4.1.1 : Variations des déplacements isomériques :

En bon accord avec les études précédentes, nous trouvons que les DI ont pour les quatre sites, à 300K, des valeurs proches de celle de  $Fe^{2+}$  dans  $FeS$  (0,72 mm/s à 300K [6]), ce qui confirme que le trou d'électron dans  $Fe_7S_8$  ne se trouve pas sur un site particulier, mais qu'il est délocalisé, probablement dans la bande 3p du Soufre ([2],[6],[8]).

Pour Gosselin et col. et Marusak, la dépendance du DI avec la température est linéaire, la même pour les quatre sites, et se traduit sur les courbes par une pente de  $-0,8.10^{-3} \text{ mm/s/K}$  entre 77K et 300K.

Les résultats, identiques entre eux, donnés par TTE 250 et OR2 présentent une variation avec la température du même type au dessus de 77K.

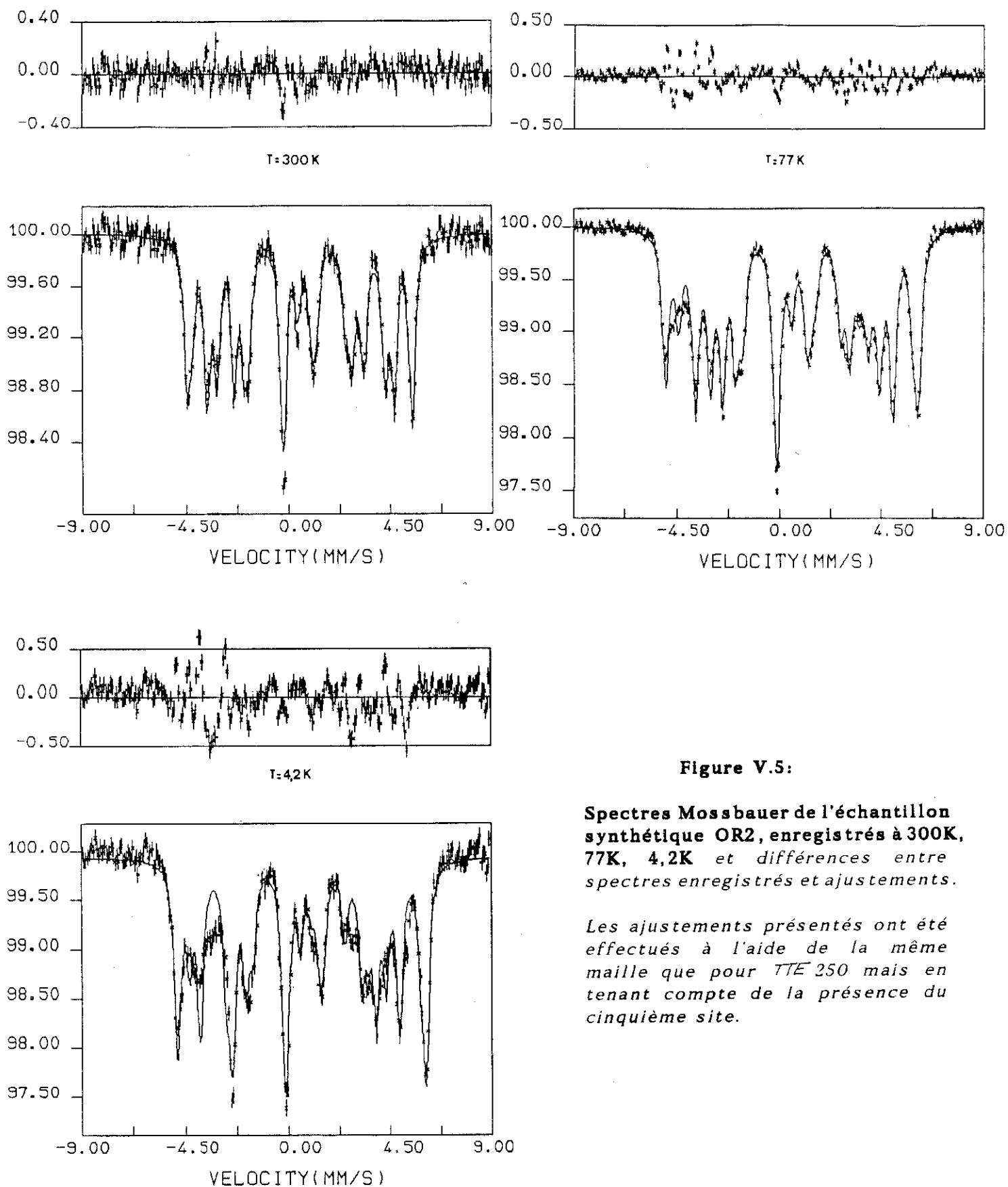
La variation assez continue du DI ne montre pas de changement significatif de densité électronique au niveau du noyau de Fer.



**Figure V.4 :**

**Spectres Mossbauer de l'échantillon naturel TTE250, enregistrés à 300K, 77K, 4,2K et différences entre spectres enregistrés et ajustements.**

*Les ajustements présentés ont été effectués à l'aide de la maille monoclinique à 4 sites de Fer de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (4c). Afin de mieux faire apparaître leurs contributions, il n'a pas été tenu compte d'autres sites.*



**Figure V.5:**

**Spectres Mossbauer de l'échantillon synthétique OR2, enregistrés à 300K, 77K, 4,2K et différences entre spectres enregistrés et ajustements.**

*Les ajustements présentés ont été effectués à l'aide de la même maille que pour TTE 250 mais en tenant compte de la présence du cinquième site.*

| Site 1 |              |              |             |      | Site 2 |              |              |             |      |                   |
|--------|--------------|--------------|-------------|------|--------|--------------|--------------|-------------|------|-------------------|
| T(K)   | DI<br>(mm/s) | SQ<br>(mm/s) | CH<br>(kOe) | %    | T(K)   | DI<br>(mm/s) | SQ<br>(mm/s) | CH<br>(kOe) | %    | Largeur<br>(mm/s) |
| 4      | .831         | -.098        | 357.2       | 34.9 | 4      | .930         | .233         | 321.8       | 14.4 | .329              |
| 25     | .832         | -.066        | 336.0       | 37.7 | 25     | .927         | .257         | 319.7       | 12.1 | .313              |
| 29     | .848         | -.099        | 338.1       | 36.2 | 29     | .885         | .306         | 316.9       | 14.5 | .283              |
| 32.5   | .834         | -.109        | 341.6       | 31.1 | 32.5   | .893         | .162         | 314.3       | 16.4 | .375              |
| 36     | .833         | -.244        | 349.8       | 28.9 | 36     | .839         | .335         | 310.8       | 13.7 | .228              |
| 40     | .813         | -.227        | 349.3       | 30.1 | 40     | .891         | .387         | 307.2       | 13.5 | .355              |
| 44     | .822         | -.225        | 350.1       | 29.8 | 44     | .850         | .327         | 311.1       | 12.8 | .263              |
| 48     | .828         | -.225        | 349.6       | 29.8 | 48     | .853         | .364         | 309.9       | 12.8 | .230              |
| 58     | .828         | -.210        | 348.3       | 29.1 | 58     | .842         | .363         | 310.8       | 12.8 | .226              |
| 77     | .801         | -.171        | 345.0       | 29.0 | 77     | .813         | .346         | 311.0       | 12.8 | .211              |
| 150    | .779         | -.085        | 337.4       | 28.4 | 150    | .806         | .260         | 311.7       | 13.0 | .191              |
| 230    | .749         | -.066        | 329.4       | 26.4 | 230    | .790         | .248         | 312.9       | 13.0 | .208              |
| Amb    | .693         | .038         | 306.4       | 27.5 | Amb    | .704         | .164         | 294.3       | 12.1 | .134              |

| Site 3 |              |              |             |      | Site 4 |              |              |             |      |                   |
|--------|--------------|--------------|-------------|------|--------|--------------|--------------|-------------|------|-------------------|
| T(K)   | DI<br>(mm/s) | SQ<br>(mm/s) | CH<br>(kOe) | %    | T(K)   | DI<br>(mm/s) | SQ<br>(mm/s) | CH<br>(kOe) | %    | Largeur<br>(mm/s) |
| 4      | .807         | -.162        | 268.9       | 33.2 | 4      | .838         | .320         | 211.7       | 17.5 | .329              |
| 25     | .795         | -.128        | 268.4       | 32.5 | 25     | .838         | .318         | 213.1       | 17.6 | .313              |
| 29     | .806         | -.116        | 269.2       | 31.2 | 29     | .790         | .182         | 222.6       | 17.8 | .283              |
| 32.5   | .780         | -.037        | 267.3       | 31.1 | 32.5   | .822         | .147         | 224.2       | 21.3 | .375              |
| 36     | .808         | -.039        | 266.6       | 30.3 | 36     | .804         | .100         | 226.4       | 27.0 | .228              |
| 40     | .788         | .061         | 264.1       | 29.5 | 40     | .823         | .102         | 227.1       | 26.8 | .355              |
| 44     | .802         | .058         | 266.8       | 30.1 | 44     | .805         | .109         | 226.5       | 27.7 | .263              |
| 48     | .805         | .050         | 266.4       | 29.6 | 48     | .811         | .108         | 227.2       | 27.8 | .230              |
| 58     | .804         | .050         | 266.7       | 30.8 | 58     | .803         | .103         | 228.1       | 27.4 | .226              |
| 77     | .782         | .059         | 266.5       | 30.9 | 77     | .775         | .101         | 229.4       | 27.3 | .211              |
| 150    | .762         | .106         | 266.6       | 30.8 | 150    | .752         | .125         | 233.5       | 27.9 | .191              |
| 230    | .742         | .144         | 264.5       | 29.4 | 230    | .736         | .164         | 235.7       | 31.2 | .208              |
| Amb    | .671         | .116         | 252.4       | 30.2 | Amb    | .658         | .139         | 227.5       | 30.2 | .134              |

**Tableau V.1: Echantillon  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  naturel (TTE250)**

(Les paramètres hyperfins décrivant le doublet quadrupolaire (voir paragraphe V.4.1.5) n'ont pas pu être déterminés avec suffisamment de précision.

A l'exception de la population de ce site, les valeurs des paramètres sont proches de celles observées sur OR2, ainsi que leur variation thermique. Pour  $T \leq 77\text{K}$  apparaît un site supplémentaire à  $\text{CH} \sim 500\text{kOe}$ , la population du cinquième site diminue simultanément.)

| Site 1 |              |              |             |      | Site 2 |              |              |             |      |                   |
|--------|--------------|--------------|-------------|------|--------|--------------|--------------|-------------|------|-------------------|
| T(K)   | DI<br>(mm/s) | SQ<br>(mm/s) | CH<br>(kOe) | %    | T(K)   | DI<br>(mm/s) | SQ<br>(mm/s) | CH<br>(kOe) | %    | Largeur<br>(mm/s) |
| 4      | .847         | -.080        | 336.6       | 35.2 | 4      | .927         | .299         | 319.4       | 11.0 | .212              |
| 26     | .839         | -.060        | 338.2       | 32.5 | 26     | .824         | .178         | 318.3       | 14.1 | .193              |
| 29     | .837         | -.055        | 339.0       | 29.5 | 29     | .802         | .191         | 317.9       | 15.7 | .164              |
| 32     | .852         | -.109        | 341.3       | 26.6 | 32     | .818         | .172         | 318.8       | 16.9 | .177              |
| 35     | .843         | -.179        | 346.2       | 24.0 | 35     | .829         | .150         | 321.7       | 16.6 | .156              |
| 38     | .834         | -.179        | 346.3       | 26.3 | 38     | .850         | .263         | 314.7       | 15.1 | .143              |
| 53     | .828         | -.164        | 343.2       | 25.4 | 53     | .799         | .156         | 318.6       | 15.0 | .153              |
| 77     | .823         | -.125        | 343.2       | 25.1 | 77     | .816         | .181         | 319.2       | 14.9 | .173              |
| 150    | .782         | -.065        | 333.6       | 25.9 | 150    | .787         | .165         | 314.8       | 13.7 | .16               |
| Amb    | .687         | .040         | 307.0       | 24.3 | Amb    | .691         | .147         | 296.8       | 14.4 | .153              |

| Site 3 |              |              |             |      | Site 4 |              |              |             |       |                   |
|--------|--------------|--------------|-------------|------|--------|--------------|--------------|-------------|-------|-------------------|
| T(K)   | DI<br>(mm/s) | SQ<br>(mm/s) | CH<br>(kOe) | %    | T(K)   | DI<br>(mm/s) | SQ<br>(mm/s) | CH<br>(kOe) | %     | Largeur<br>(mm/s) |
| 4      | .812         | -.145        | 270.7       | 29.7 | 4      | .848         | .371         | 213.9       | 17.76 | .212              |
| 26     | .794         | -.129        | 272.0       | 27.7 | 26     | .763         | .076         | 230.0       | 19.3  | .193              |
| 29     | .780         | -.111        | 272.7       | 26.8 | 29     | .711         | -.090        | 234.0       | 21.7  | .164              |
| 32     | .815         | -.020        | 268.2       | 28.7 | 32     | .789         | .087         | 228.1       | 21.5  | .177              |
| 35     | .819         | -.019        | 268.3       | 30.0 | 35     | .805         | .116         | 226.9       | 23.1  | .156              |
| 38     | .815         | .029         | 267.9       | 28.4 | 38     | .815         | .160         | 227.2       | 23.9  | .143              |
| 53     | .807         | .042         | 266.4       | 28.8 | 53     | .802         | .127         | 227.1       | 24.5  | .153              |
| 77     | .802         | .065         | 268.1       | 29.4 | 77     | .794         | .141         | 229.9       | 24.3  | .173              |
| 150    | .776         | .083         | 266.7       | 29.2 | 150    | .766         | .143         | 232.5       | 24.9  | .159              |
| Amb    | .673         | .093         | 254.0       | 29.0 | Amb    | .668         | .148         | 227.9       | 25.9  | .153              |

| Site 5 |              |              |             |     |                   |
|--------|--------------|--------------|-------------|-----|-------------------|
| T(K)   | DI<br>(mm/s) | SQ<br>(mm/s) | CH<br>(kOe) | %   | Largeur<br>(mm/s) |
| 4      | .407         | .666         | 0           | 6.3 | .212              |
| 26     | .399         | .643         | 0           | 6.3 | .193              |
| 29     | .399         | .618         | 0           | 6.3 | .164              |
| 32     | .391         | .638         | 0           | 6.3 | .177              |
| 35     | .383         | .639         | 0           | 6.3 | .156              |
| 38     | .382         | .634         | 0           | 6.3 | .143              |
| 53     | .401         | .648         | 0           | 6.3 | .153              |
| 77     | .405         | .631         | 0           | 6.3 | .173              |
| 150    | .366         | .634         | 0           | 6.3 | .159              |
| Amb    | .295         | .611         | 0           | 6.3 | .153              |

Tableau V.2:

**Fe7S8 synthétique (OR2):  
paramètres hyperfins décrivant les 5 sites observés  
sur OR2**

*La population du cinquième site a été imposée.*

Au dessous de 60K, le DI n'augmente plus continuellement quand la température diminue, mais fluctue autour d'une valeur moyenne ( $\sim 0,83, 0,86, 0,80, 0,80$ ) pour les sites (1, 2, 3, 4) de l'échantillon naturel, et ( $\sim 0,84, 0,82, 0,81, 0,80$ ) pour ceux de l'échantillon synthétique.

#### 4.1.2 : Variations des champs hyperfins :

A 300K, quatre sites avec un champ hyperfin (CH) non nul sont présents, avec des intensités qui indiquent que les populations sont à quelques pourcents près dans le rapport 2:1:2:2, et ce pour les deux échantillons; toutefois l'écart à ce rapport idéal est plus marqué pour OR2. Ce résultat permet de distinguer celui qui, parmi les quatre groupes de six pics présents, doit être attribué au site 2, le site le moins peuplé.

Ainsi que Gosselin et col. [6] l'ont indiqué, les valeurs des CH permettent d'identifier les pics et les sites qui leur correspondent.

En effet, aux atomes placés dans un site 1 ou un site 2 aboutissent dix-huit liaisons de superéchange: ils possèdent les plus forts CH.

Il est plus difficile de faire la distinction entre les sites 3 et sites 4: on compte sur la figure I.5b, pour le Fe-3 huit liaisons de superéchange avec un angle Fe-S-Fe de  $132^\circ$  (échange fort) et six avec un angle de  $71^\circ$  (échange plus faible), pour le Fe-4 10 liaisons à  $132^\circ$  et 3 à  $71^\circ$ .

On peut remarquer que les valeurs expérimentales des CH des sites 1, 2, 3 et 4 sont, à 300K, dans un rapport proche de 18:18:14:13, qui est aussi le rapport entre les nombres de "bras d'échange" aboutissant à chacun des types d'atome.

L'application d'un champ extérieur, abaissant ou augmentant le champ effectif selon que le site appartienne à un plan lacunaire ou plein, confirme ces résultats: les Fe-3 et Fe-4 occupent les plans pleins, alors que les Fe-1 et Fe-2 se trouvent dans les plans lacunaires [6].

Les valeurs prises par le CH entre 300K et 77K sont semblables à celles rapportées par Gosselin[6] et Marusak [8]. Ainsi que nous l'avons rappelé, elles sont le reflet des importances relatives des interactions d'échange entre atomes de Fer. Le signe négatif des CH montre que la contribution essentielle vient du champ de polarisation, comme c'est aussi le cas pour le Fer métallique.

En dessous de 77K, et jusqu'à 36K, les variations des CH sont continues.

A partir de 32K, elles évoluent différemment selon les sites: pour les deux échantillons, CH(1) et CH(4) diminuent de 5% à 10%, alors que CH(3) varie très peu; CH(2) augmente de 3% pour l'échantillon naturel, et a tendance à rester constant pour le synthétique.

Ceci est à rapprocher du fait que les sites 1 et 4 sont également ceux dont les variations de population sont les plus importantes, ainsi nous l'indiquons dans le paragraphe suivant.

#### 4.1.3 : Variations des populations :

Entre 300K et 36K, les populations des quatre sites principaux restent sensiblement dans les mêmes proportions (rappelées au paragraphe 3) , pour les deux poudres.

Entre 36K et 29K, les variations des populations des quatre sites principaux sont analogues pour les deux échantillons :

- . site 1 : de +25% à +31%
- . site 4 : de -28% à -35%
- . site 3 : de +5% à +10%
- . site 2 :  $\leq 5\%$

A 4,2K, les valeurs sont assez semblables à celles à 29K.

#### 4.1.4 : Variations des séparations quadrupolaires :

A haute température, les résultats obtenus pour SQ sont comparables à ceux donnés par Gosselin et col [6], Marusak [8], Vaughan et Ridout [3], ces paramètres étant les plus difficiles à déterminer de façon précise.

Nos valeurs sont celles de

$$SQ = \frac{e^2qQ}{2} * \frac{3\cos^2\Theta - 1}{2} * \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \text{, où } \Theta \text{ est l'angle}$$

entre le champ hyperfin et  $V_{zz}$  ( $eq = V_{zz}$ ).

Aux températures inférieures à 40K pour l'échantillon naturel et à 35K pour le synthétique, les variations de SQ(3) et SQ(4) sont brutales, symétriques et très marquées:

SQ(1) diminue de 0,14mm/s pour OR2 et de 0,17mm/s pour le naturel. SQ(2) semble varier faiblement, mais la précision des résultats pour ce site -qui est celui dont la contribution au spectre total est la plus faible- est mauvaise. SQ(3) diminue de 0,2mm/s en changeant de signe entre 40K et 36K, et SQ(4) augmente de la même valeur.

(Rappelons que Fe-3 et Fe-4 forment les plans pleins de la maille monoclinique).

#### 4.1.5 : Présence d'un cinquième site :

Un doublet quadrupolaire, correspondant à un fer avec un champ hyperfin nul (c'est à dire qui porte un moment magnétique nul), est également visible à 300K, et ceci sur les deux poudres. Des observations de ce type ont déjà été faites sur échantillons naturels ([3] et [7]) et synthétiques [4], et toujours attribuées à la présence de pyrite ( $FeS_2$ ) dans une proportion de 5% à 10% en volume.

Gupta [7] le signale sur six des sept échantillons qu'il étudie; les caractéristiques à 300K en sont les suivantes: DI compris entre 0,21 et 0,32; SQ compris entre 0,5 et 0,72; intensités entre 2% et 8%. Nos résultats sont analogues à ceux-ci. L'évolution avec la température de l'allure de ce doublet n'est pas décrite dans les références citées.

Mais une différence notable entre nos deux échantillons se manifeste à la comparaison des spectres obtenus à 150K et à 77K: pour l'échantillon naturel, l'intensité du doublet quadrupolaire a fortement diminué à 77K, tandis qu'aux extrémités du spectre apparaissent deux raies qui, si elles correspondent aux raies extrêmes d'un sextuplet, conduisent à un site dont le champ hyperfin est élevé ( $\sim 500\text{k}\text{\AA}$ ); alors que pour l'échantillon synthétique ce doublet reste présent (avec une évolution du DI et de SQ qui semble être assez continue) jusqu'à 4,2K, et qu'aucune évolution des extrémités du spectre n'est enregistrée.

### **5. : Discussion sur l'origine du cinquième site :**

Il serait intéressant de pouvoir certifier que le cinquième site est apparenté à la maille de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (4c), en y observant une variation analogue à celle des sites 1, 3, 4 à  $T \sim 36\text{K}$ . Malheureusement, si celle-ci existe, elle est noyée dans l'incertitude avec laquelle sont donnés nos résultats.

#### **5.1 : Cas de l'échantillon synthétique :**

Le tableau ci-dessous permet de resituer les environnements des différents sites octaédriques:

|      | <u>5Fe</u> |     |     | <u>6Fe</u> |
|------|------------|-----|-----|------------|
|      | S-1        | S-2 | S-3 | S-4        |
| Fe-1 | 2          | 1   | 1   | 2          |
| Fe-2 | 0          | 2   | 2   | 2          |
| Fe-3 | 1          | 1   | 2   | 2          |
| Fe-4 | 2          | 2   | 1   | 1          |
| L    | 2          | 2   | 2   | 0          |

On remarque ainsi qu'une lacune occupe un site octaédrique différent des quatre autres. Un cristal où certains atomes de Fer occuperaient ce site laissé vacant dans la maille idéale de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (4c) présenterait un spectre à cinq sites. Toutefois l'évolution thermique des caractéristiques du doublet ne favorise pas cette interprétation.

Les spectres de Diffraction Neutronique révèlent la présence de  $\text{FeS}_2$  dans les deux poudres, et celle de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en plus grande quantité dans TTE 250.

Il faut donc s'attendre à retrouver la trace de ces deux minéraux sur les spectres Mossbauer.

Leur paramètres hyperfins à 300K sont les suivants:

|                         | DI     | SQ     | CH   |
|-------------------------|--------|--------|------|
|                         | (mm/s) | (mm/s) | (kœ) |
| $\text{FeS}_2$          | ~0,3   | 0,60   | 0    |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | 0,63   | 0      | ~500 |

(DI donné par rapport au Fer métal).

$\text{FeS}_2$  reste dans un état "low spin" pour  $T < 300\text{K}$ .

Les valeurs des paramètres hyperfins du doublet quadrupolaire observé sur les spectres de OR2 désigne la pyrite comme étant à l'origine du 5° site pour l'échantillon synthétique.

## 5.2 : Cas de l'échantillon naturel :

### 5.2.1 : Présence de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :

En ce qui concerne l'échantillon naturel, la variation, à partir de 77K environ, de l'intensité du doublet quadrupolaire exclut une contribution de la pyrite seule. Toutefois, celle-ci est bien présente, ainsi que l'indique le doublet quadrupolaire visible à 4,2K.

L'apparition du site à CH ~ 500kœ pourrait être la manifestation de la présence de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Celle-ci serait donc dans un état superparamagnétique pour  $T > 77\text{K}$ .

Cette observation est à relier à la présence d'une oxydation de surface des grains de pyrrhotite naturelle, conservés sans précaution particulière. Le broyage auquel ils ont été soumis pourrait avoir arraché à la surface oxydée des grains de très fines particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (La largeur des raies semble indiquer qu'il ne s'agit pas de magnétite pure).

Lorsque la magnétite se trouve dans un état superparamagnétique, sa contribution au spectre n'est que d'un seul pic ( $CH=0$ ,  $SQ=0$ ).

(Sur les ajustement présentés ici, nous n'avons pas tenu compte de la présence, pour  $T > 77K$ , d'un site à CH et à SQ nul).

Cependant, la présence de  $Fe_3O_4$ , qui confirme les observations faites en Diffraction Neutronique, ne permet pas d'expliquer la variation du doublet quadrupolaire, dont il semble qu'il soit la superposition de deux contributions:

- l'une, présente sur toute la gamme de températures, due à  $FeS_2$ .

- la seconde, évoluant avec la température, dont nous allons rechercher l'origine.

#### 5.2.2 : Evolution thermique du cinquième site ( $T < 77K$ ) :

Dans la troisième partie, nous avons estimé le rayon critique d'une particule superparamagnétique de  $Fe_7S_8$  (4c) à  $6.10^{-3}\mu$  à 300K et à  $5.10^{-2}\mu$  à 2K.

La présence de telles particules, si elle pourrait expliquer la présence d'un site à CH nul au dessus d'une certaine température, et évoluant pour donner au spectre Mossbauer une contribution identique à celle du reste de l'échantillon, ne s'accorde cependant pas avec les observations faites en Diffraction Neutronique.

En effet, rappelons que les résultats de Diffraction Neutronique montrent une évolution de l'intensité de la réflexion [001] (sans composante nucléaire), qui doit être rapprochée de celle qui est décrite ici: une brutale diminution (-5%) de son intensité est visible à 75K environ. (L'existence de la réflexion [001] traduit la périodicité magnétique selon l'axe  $c$  de  $Fe_7S_8$ ).

La comparaison des résultats obtenus en Diffraction Neutronique et Spectroscopie Mossbauer nous conduit donc à supposer l'existence de certains sites où les atomes de Fer ne sont pas magnétiques pour  $T > 77K$ . (L'utilisation des résultats de la Spectroscopie Mossbauer seuls ne permet pas de se prononcer entre ces deux hypothèses: grains portant un moment moyen nul, ou cation de la maille magnétique portant un moment nul).

Dans  $\text{FeS}_2$ , les cations sont dans un état "low spin". Un écart à la maille idéale de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (4c) pourrait conduire un  $\text{Fe}^{2+}$  à être entouré de plus de lacunes qu'il ne l'est dans la maille idéale, et à se retrouver ainsi dans une situation proche de celle de  $\text{Fe}^{2+}$  dans la pyrite, favorable à l'existence d'un état "low spin". Dans le même ordre d'idée, rappelons (voir Première partie) que l'établissement d'une pression produit une diminution des distances moyennes Fe-S, qui a pour effet de faire passer progressivement les  $\text{Fe}^{2+}$  dans un état "low spin". Mais certains atomes de Fer peuvent être déjà dans un site plus contraint, situé en surface ou dans un joint de grains, dans une situation équivalente.

Mais l'effet sur la covalence de ces deux phénomènes se répercuterait de façon significative sur la valeur du DI de ce cation, or nous n'observons pas une telle variation.

Les spectres Mossbauer de certains bronzes, étudiés par M. Leblanc et col. [9], présentent des analogies avec ceux de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ . La structure de ces bronzes comporte un groupe de trois octaèdres, l'un contenant un  $\text{Fe}^{2+}$ , les deux autres un  $\text{Fe}^{3+}$ . Les interactions antiferromagnétiques existant entre eux ne peuvent être toutes satisfaites (le couplage entre  $\text{Fe}^{3+}$  étant le plus grand). Dans  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ , la frustration est minimisée par le  $\text{Fe}^{2+}$ , maintenu dans un état paramagnétique pour  $35\text{K} < T < 157\text{K}$ ; pour  $T < 35\text{K}$ , les spins de  $\text{Fe}^{2+}$  s'ordonnent.

La contribution du  $\text{Fe}^{2+}$  aux spectres Mossbauer consiste donc en un couplet quadrupolaire pour  $35\text{K} < T < 157\text{K}$ , et en un sextet pour  $T < 35\text{K}$ , température d'ordre des  $\text{Fe}^{2+}$ .

Dans  $\text{MnFeF}_8(\text{H}_2\text{O})_2$ , le même type de comportement est soupçonné.

Ce moment porté par certains  $\text{Fe}^{2+}$ , pour lesquels le champ moléculaire est donc nul en dessous de la température d'ordre, est qualifié de "spin fou" ("Idle spin").

Une interprétation en ces termes convient aux comportements de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (4c) observés en Spectroscopie Mossbauer et en Diffraction Neutronique, en permettant de justifier à la fois l'évolution de l'intensité du doublet quadrupolaire de TTE 250 pour  $T < 77\text{K}$ , et la variation simultanée du pic de réflexion [001].

## 6. Discussion sur les variations des paramètres et leur discontinuité à $T \sim 36K$ :

Les variations des paramètres décrivant les sites 1, 3, 4 établissent que le phénomène apparent sur les différentes courbes d'aimantation est indubitablement apparenté à la pyrrhotine  $Fe_7S_8$  (4c). Cette conclusion n'exclut pas la possibilité d'un comportement identique d'autres compositions du système  $Fe_{1-x}S$ .

Du paragraphe 4 ressortent globalement deux faits concernant les résultats dans cette gamme de températures:

- la constance des paramètres hyperfins qui décrivent Fe-2.

- d'une façon générale, ceux décrivant Fe-4 et Fe-1 varient de façon "complémentaire"; le Fe-3 est quelquefois associé à ces variations (Pour SQ notamment).

Si l'on recherche dans la structure cristalline, telle qu'elle est décrite par le tableau figurant au paragraphe 5.1 de ce chapitre et par les figures 1.5a et 1.5b des arguments en faveur de ces coïncidences, plusieurs observations peuvent être faites:

- 1/ Le Fe-2, dont les paramètres hyperfins varient peu vers  $T \sim 30K$ , est le seul des cations à ne pas avoir de S-1 dans son octaèdre de coordination.

- 2/ Le S-4 n'appartenant pas à l'octaèdre de coordination d'une lacune, les trous d'électrons (dont les DI des Fer indiquent qu'ils doivent appartenir à la bande 3p du Soufre) vont se répartir sans doute sur les S-1, 2, 3, comme c'est le cas pour  $FeS_2$  où l'on trouve  $(S_2)^{2-}$ , ou bien sur un seul d'entre eux.

Une transformation structurale résulterait de la localisation d'un trou d'électron sur un des soufres.

La variation du DI en dessous de 38K peut a priori résulter d'un changement direct du nombre d'électrons s ou d'une action indirecte sur les fonctions d'onde s (modification du nombre d'électrons 3d entraînant une évolution dans le rôle d'écran joué par eux).

Les faibles amplitudes de variation des DI incitent à rechercher une explication tout d'abord dans une modification structurale, plutôt que dans la charge électronique des atomes de Fer.

Les moments magnétiques  $M_A$  et  $M_B$  déterminés par Diffraction Neutronique (4<sup>e</sup> partie) sont une moyenne des moments portés par les Fe-3 + Fe-4 et Fe1 + Fe-2 respectivement. Nous constatons que les valeurs moyennes des couples de champ hyperfin (CH-3,CH-4) et (CH-1,CH-2) restent dans un rapport proche de celui de  $M_B$  par  $M_A$ . Ceci doit s'expliquer par l'approximative relation de proportionnalité qui existe entre CH et moment magnétique. Le nombre important de phénomènes pouvant influencer sur la valeur de CH ne permet pas de tirer d'information précise de sa variation.

Les spectres Mossbauer de monocristaux de compositions très proches de FeS (: Fe<sub>0,996</sub>S) et de Fe<sub>0,93</sub>S ont été enregistrés et interprétés par Gosselin et col. [10]. Un fait remarquable est le changement de signe de la SQ à une température pour laquelle les spins changent d'orientation, allant d'une direction parallèle à **c** vers une direction perpendiculaire à **c**. Le changement de signe du facteur  $3\cos^2\Theta - 1$  provoque celui de SQ.

Une analogie entre ce phénomène et la variation de SQ-3 pour T~35K suggère une rotation rapide du spin du Fe-3 entre 60K et 26K.

La variation thermique de SQ-4, symétrique à celle SQ-3, semble également être due à une variation de  $\Theta$ , aux mêmes températures. Le même phénomène peut expliquer la variation de SQ-1 vers 40K.

## 7. Conclusion:

Le phénomène le plus marqué dans la variation des paramètres hyperfins autour de T~30K est la discontinuité de SQ-3 et de SQ-4, qui suggère une variation des angles entre moment atomique et axe principal du GCE pour chaque site. ( $V_{zz}$ , pour les sites 3 et 4, est orienté selon l'axe [111] de l'octaèdre, qui est aussi l'axe **c** cristallographique).

La variation de SQ-1 peut être expliquée de façon similaire.

Une modification dans la répartition des trous d'électrons au niveau des soufres pourrait être à l'origine d'une transformation structurale autour de T~35K; nous n'observons pas de modification significative de l'état électronique des cations.

L'évolution thermique des spectres Mossbauer autour de 70K est à relier à la discontinuité de certaines courbes tirées des spectres obtenus en diffraction neutronique.

L'association de ces deux techniques permet d'attribuer ce comportement à des spins appartenant à la maille cristalline de  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  monoclinique, et dont la température d'ordre est proche de 70K.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Hartmann-Boutron F. et Imbert P., J. Appl. Phys., 30, N°2, 775, 1968
- [2] Ward J.C., Rev. Pure and Appl. Chem., 20, 175, 1970
- [3] Vaughan D.J. et Ridout M.S., Sol. State Com., 8, 2165, 1970
- [4] Schwarz E.J. et Vaughan D.J., J. Geomagn. Geoelectr., 24, 441, 1972
- [5] Ovanesyan N.S., Trukhtanov V.A., Odinets G.Yu., Novikov G.V., Soviet Physics JETP, 33, N°6, 1193, 1971
- [6] Gosselin J.R., Townsend M.G., Tremblay R.J., Webster A.H., Mat. Res. Bull., 10, 41, 1975
- [7] Gupta V.P., Singh A.K., Chandra K., Jaireth S.K., Phys. Sol. State (a), 81, 281, 1984
- [8] Marusak L.A., PhD de l'Université de Pennsylvanie, 1979
- [9] Leblanc M., Ferey G., Calage Y., De Pape R., J. Solid State Chem., 53, 360, 1984
- [10] Gosselin J.R., Townsend M.G., Tremblay R.J., Webster A.H., J. Sol. State Chem., 17, 43, 1976







**SIXIEME PARTIE**

**ETUDES COMPLEMENTAIRES**

## ETUDES COMPLEMENTAIRES

Une importante partie des résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus sur un monocristal dont les propriétés sont plus complexes, et pour certaines plus contrastées, que celles des cristaux étudiés dans les parties qui précèdent.

Dans le dernier paragraphe de ce chapitre nous discutons de l'anisotropie magnétocristalline du plan (001), à partir de mesures de couples que nous avons effectuées entre 300K et 4K.

### 1. : Introduction :

Pour que la transition à 31K puisse faire l'objet d'une application systématique en géophysique, elle doit répondre à certains critères traduisant sa stabilité face aux événements géologiques.

Ses comportements lorsqu'une forte pression est exercée, et à l'occasion d'un traitement thermique, paraissent définir les plus importants de ces critères.

La première de ces influences n'est pas étudiée dans ce travail. Rappelons que des mesures réalisées en Spectrométrie Mossbauer, et sous pression, établissent que le champ hyperfin s'exerçant sur les cations s'annule sous une pression de 16kBar environ [1], valeur qui est atteinte sur le lieu d'un plissement.

Les implications de ce résultat sont d'une certaine importance en paléomagnétisme.

L'effet d'un "recuit" va être examiné avec plus de détails.

## **2. : Effets d'un traitement thermique:**

Au paragraphe 4 de la première partie, nous avons rappelé l'existence d'une pyrrhotite "anormale", très sensible à l'action de la température.

Dans la troisième partie, nous avons constaté qu'un cristal chauffé à 500K environ voyait son aimantation spontanée s'accroître de 3% à 7%, selon la température.

Projetant d'effectuer des mesures de couples à basse température, qui n'étaient pas réalisables sur le gros monocristal de l'Ile d'Elbe (baptisé monocristal E) étudié dans la troisième partie, nous avons été amenés à étudier un monocristal (provenant du Mexique) que nous a fait parvenir le Museum d'Histoire Naturelle de Paris.

Un diagramme de diffraction X révèle que ce cristal est constitué de deux phases au moins, dont l'une est monoclinique.

Nous en avons prélevé un morceau, que nous avons taillé sous forme de sphère ( $\Phi=1,4\text{mm}$ ;  $m\sim 0,05\text{g}$ ; baptisée monocristal M), et dont l'étude thermomagnétique décrite ci-après a montré l'instabilité.

Les cycles d'hystérésis enregistrés, entre 300K et 2K, dans une direction parallèle à une des six directions de facile aimantation à 300K, conduisent aux résultats portés figures VI.1 et VI.2.

Les variations de  $M_{rsa}(T)/M_{sat}(T)$  et de  $H_c(T)$  sont semblables à celles du monocristal E, ainsi que leur valeurs numériques.

Cependant, l'aimantation spécifique est de deux à trois fois plus faible que celle que donne le monocristal E. La valeur de  $M_{rsa}(300\text{K})$ , comparée à celle trouvée dans la troisième partie, fixe à 40% le volume occupé dans le monocristal M par la phase monoclinique (4c).

Compte tenu de cette proportion, l'amplitude de la transition à 31K est identique (à champ constant) à celle du monocristal E.

Remarquons que les valeurs des constantes d'anisotropie déterminées par Hirone et col. [2] ont été obtenues par l'étude d'un monocristal portant lui-aussi une aimantation à saturation de  $8\text{ Am}^2/\text{kg}$ ; ils justifient l'écart à la valeur de  $15\text{ Am}^2/\text{kg}$  par la présence de phases non magnétiques.

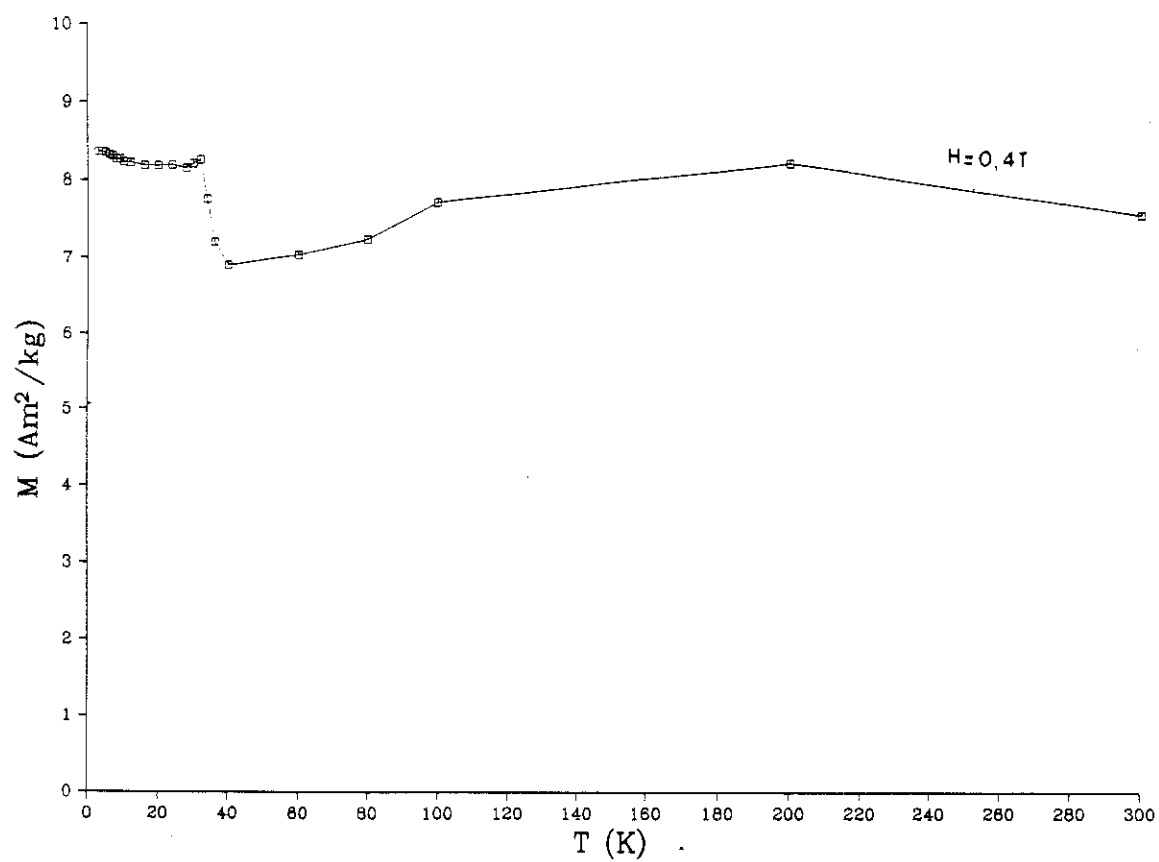


Figure VI.1: Variations isochamp mesurées selon la direction  $a_0$  du monocrystal M, avant traitement thermique.

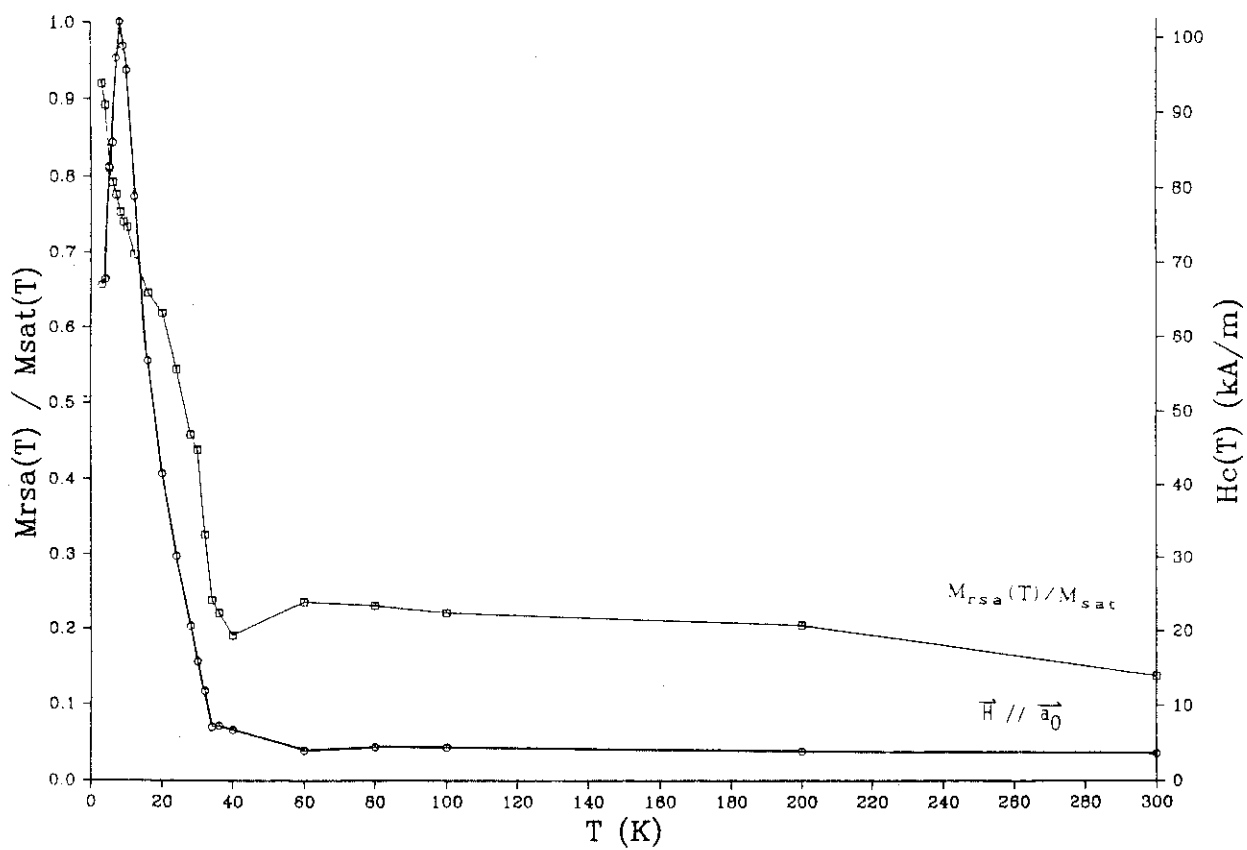


Figure VI.2: Variations de  $M_{rsa}(T)/M_{sat}(T)$  et de  $H_c(T)$  (traits pleins) enregistrées avant traitement thermique (monocristal M)

Afin de tester l'effet d'un traitement thermique, nous avons enregistré l'évolution de l'aimantation, mesurée selon l'axe  $c$ , du monocristal M. Les valeurs de l'aimantation, et leurs éventuelles variations à température et champ constants, sont obtenues entre 350K et 750K, dans un champ variant entre 0T et 0,4T, en effectuant des mesures en continu durant 2 mn 30 s à chaque valeur de champ.

Les résultats obtenus entre 350K et 510K sont portés sur la figure VI.3:

Uniquement sensible au champ appliqué lorsque T est inférieure à 500K, le moment mesuré commence à croître (le champ restant constant) moins de 4 minutes après que cette température ait été atteinte.

Ce phénomène se poursuit pendant 15 minutes au moins, à cette même température.

Pour  $T \geq 510K$ , la transformation est achevée, comme l'indique la stabilité du moment à champ constant à ces températures.

Le point de disparition de l'aimantation est compris entre 575K et 600K.

Selon Marusak, un tel comportement de l'aimantation avec la température est caractéristique d'un phénomène de diffusion [3].

La courbe de retour à 350K, reproduite sur la figure VI.4, ne montre pas la présence de la phase ( $5c$ ); le moment de  $15 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  à 350K ( $H_0=0,4T$ ) est comparable à celui mesuré au même champ sur le monocristal E.

Des courbes d'aimantation obtenues après ce "recuit" permettent d'estimer l'effet de ce dernier sur la transition à 31K: les résultats qui en sont tirés, portés figures VI.5 et VI.6, montrent qu'elle est maintenant plus difficilement détectable; elle est donc affectée par le traitement thermique.

Mesurée selon l'axe  $c$ , à l'aide du SQUID, la variation de l'ARISTA portée figure VI.7 montre la réversibilité partielle de la transition, ainsi qu'un (faible) changement de régime à 70K, sur la courbe de retour à 300K.

Il semble que le traitement thermique affecte, par la diffusion des lacunes qu'il provoque, les différentes phases dont le cristal est initialement formé.

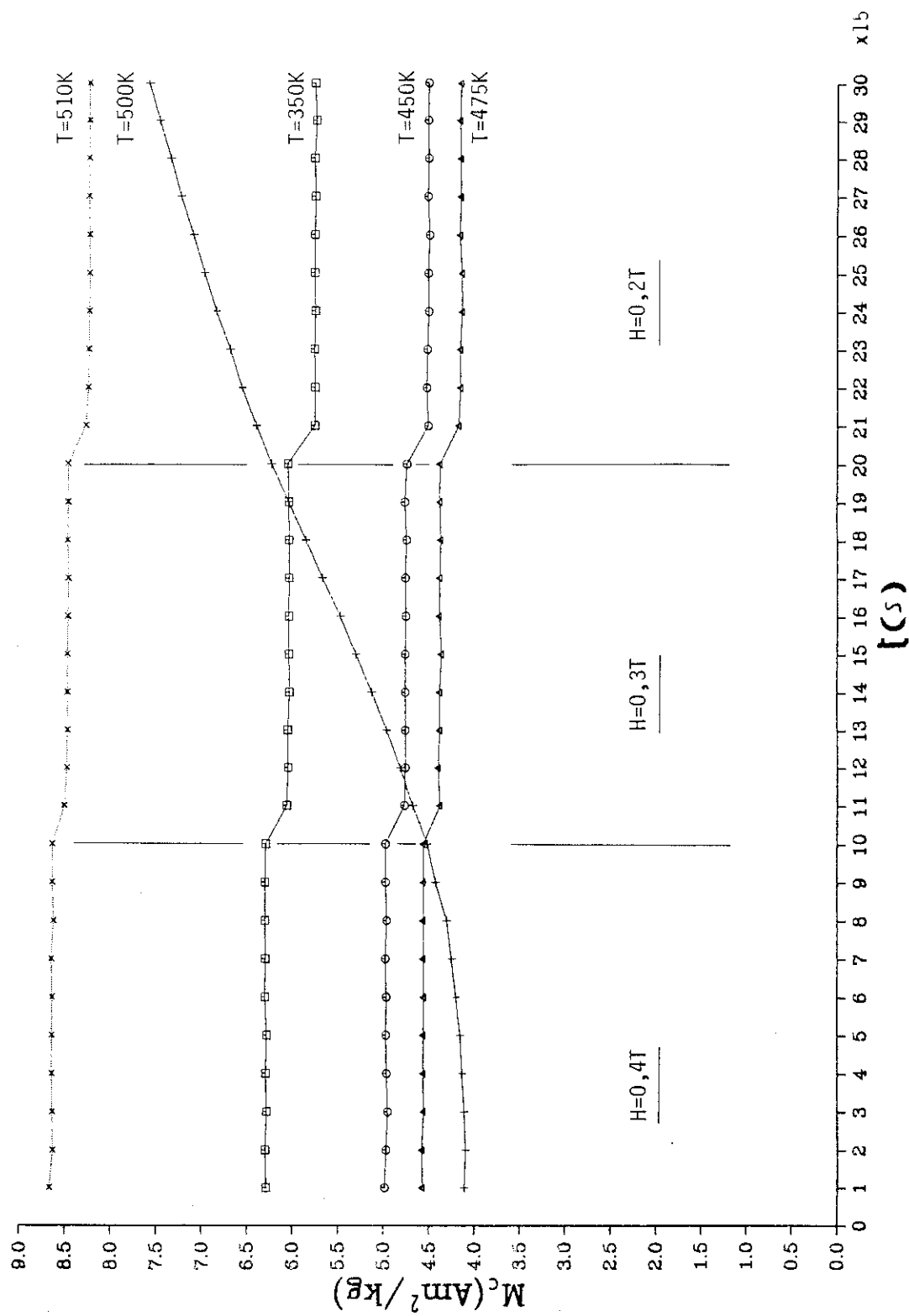
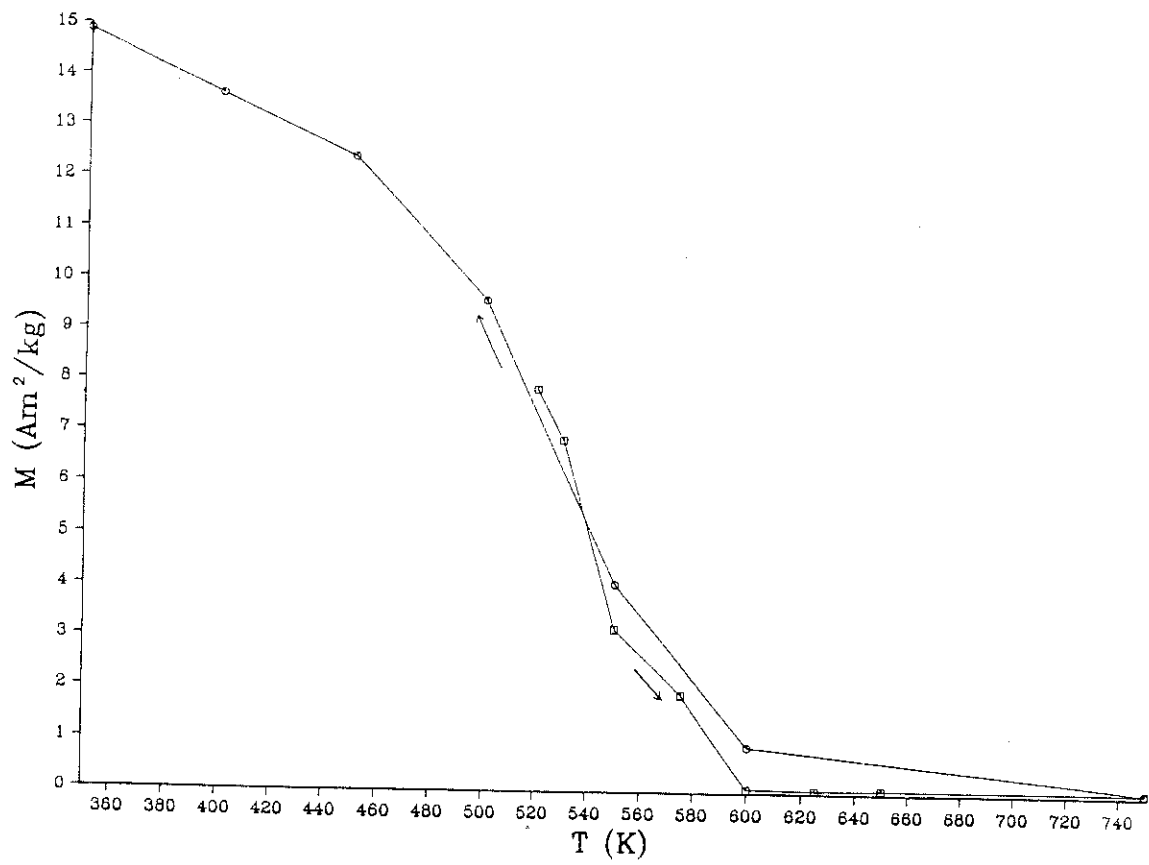


Figure VI.3: Effet d'un traitement thermique sur le monocrystal M enregistré selon l'axe c.



**Figure VI.4: Variations thermiques du moment porté par le monocrystal M, entre 750K et 350K ( $H_0=0,4\text{T}$ )**

*La phase (5c) n'est pas présente.*

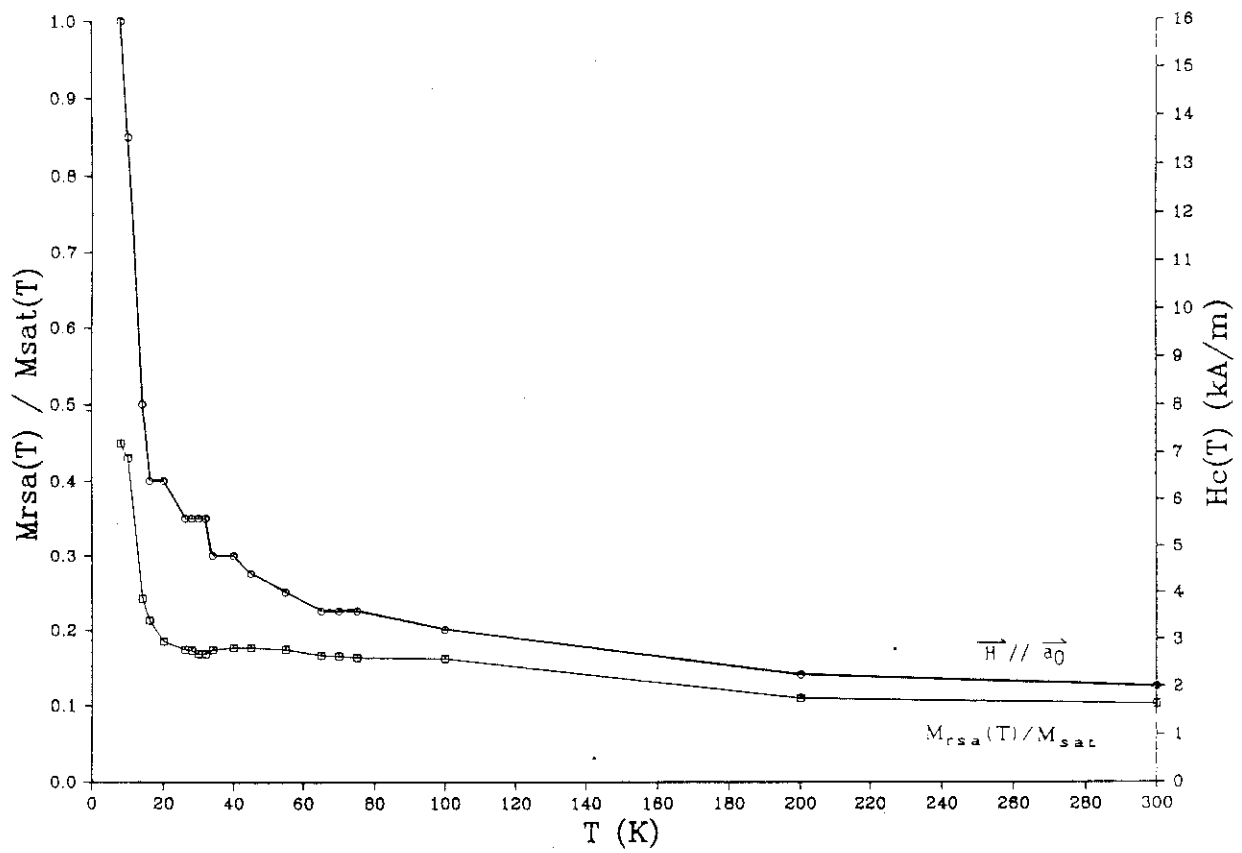


Figure VI.5: Variations de  $M_{rsa}(T)/M_{sat}(T)$  et de  $H_c(T)$  (traits pleins) enregistrées après traitement thermique (monocristal M)

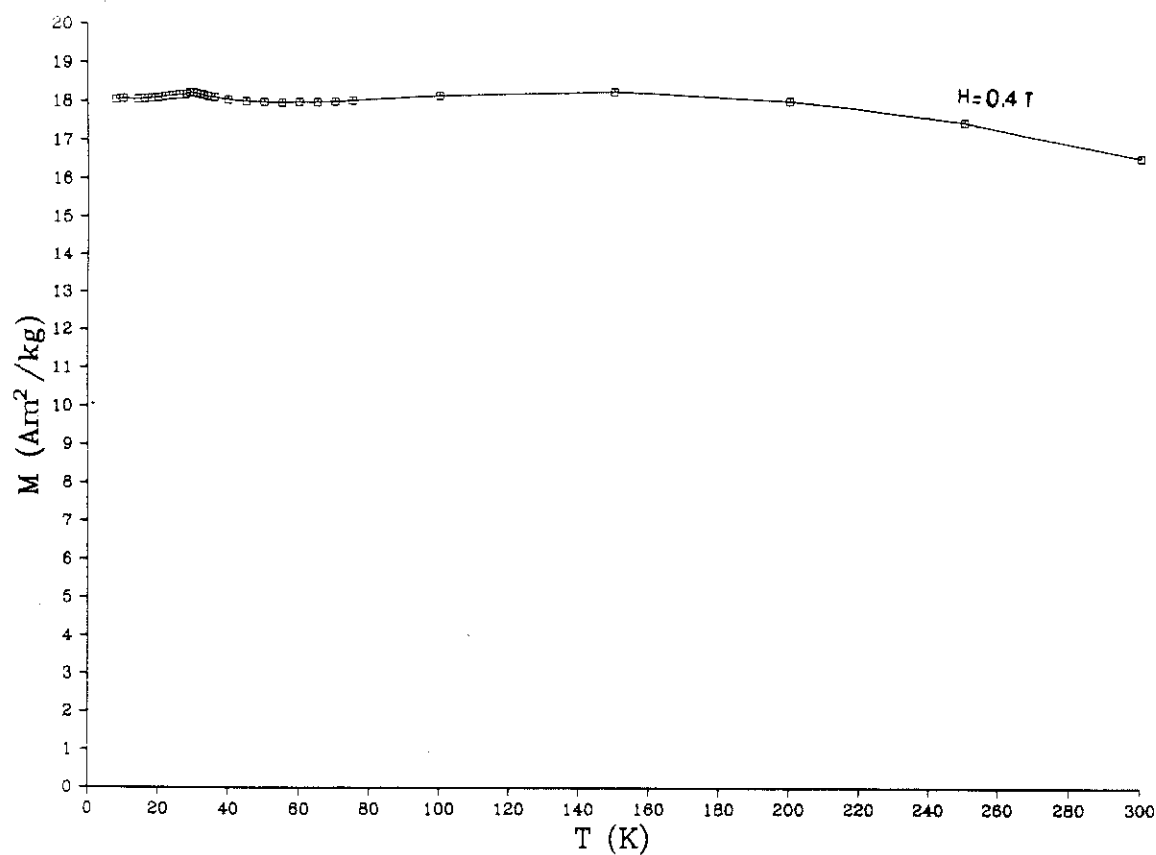


Figure VI.6: Variations isochamp mesurées selon la direction  $a_0$  du monocrystal M, après traitement thermique.

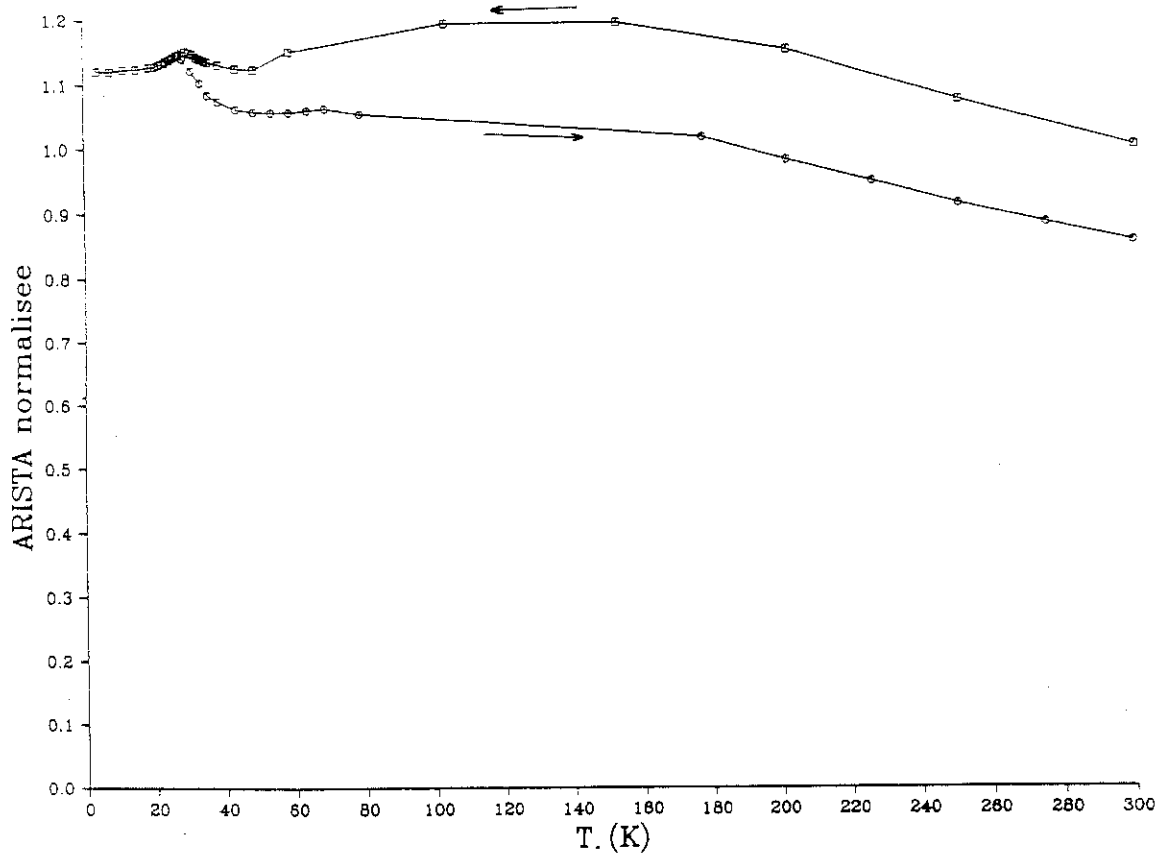


Figure VI.7: ARISTA mesurée sur le monocristal M, selon la direction  $a_0$ , après traitement thermique.

Dans cet ordre d'idée, il est possible que les lacunes de la phase (4c) ne soient disposées que selon un ordre statistique avant le recuit. Activées par une température de 500K ( voir première partie), elles pourraient alors adopter une configuration plus favorable (plus proche de celle de la maille idéale).

Le recuit favorise donc, sans doute, une augmentation du moment porté par les plans "pleins", et une diminution de celui porté par les plans lacunaires.

Une diminution de l'amplitude de la transition peut être rapprochée de cet accession à un état "plus idéal".

La (ou les) phase(s) non ferrimagnétique(s) avant traitement thermique, deviennent ferrimagnétiques par l'action de ce recuit à 500K. Ce comportement est semblable à celui de la phase "anormale", décrit au paragraphe 4 de la première partie.

### **3 : Etude d'un échantillon naturel :**

Il est important de connaître le comportement à basse température de la phase hexagonale (4c) ferrimagnétique de  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ . Nous avons donc entrepris l'étude d'un échantillon naturel (appelé échantillon D), initialement composé, en très grande partie, de la phase hexagonale (5c), présente sous la forme de grains de petite dimension inclus dans une gangue non magnétique.

L'aimantation rémanente  $M_{rs}(300\text{K})$  mesuré après passage dans un champ de 3T, est de  $0,038 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ .

L'enregistrement de l' ARISTA permet de détecter une transition entre 55K et 15K (figure VI.8).

L'étude thermomagnétique à la balance de Curie, dans un champ de 0,51T, révèle la présence de la phase hexagonale (5c) de  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  ainsi que celle de la phase monoclinique (4c) ( figure VI.9).

La valeur de  $M_{rs}(300\text{K})$ , que nous attribuons donc à la phase monoclinique, est portée par 1% au plus de la masse totale de l'échantillon.

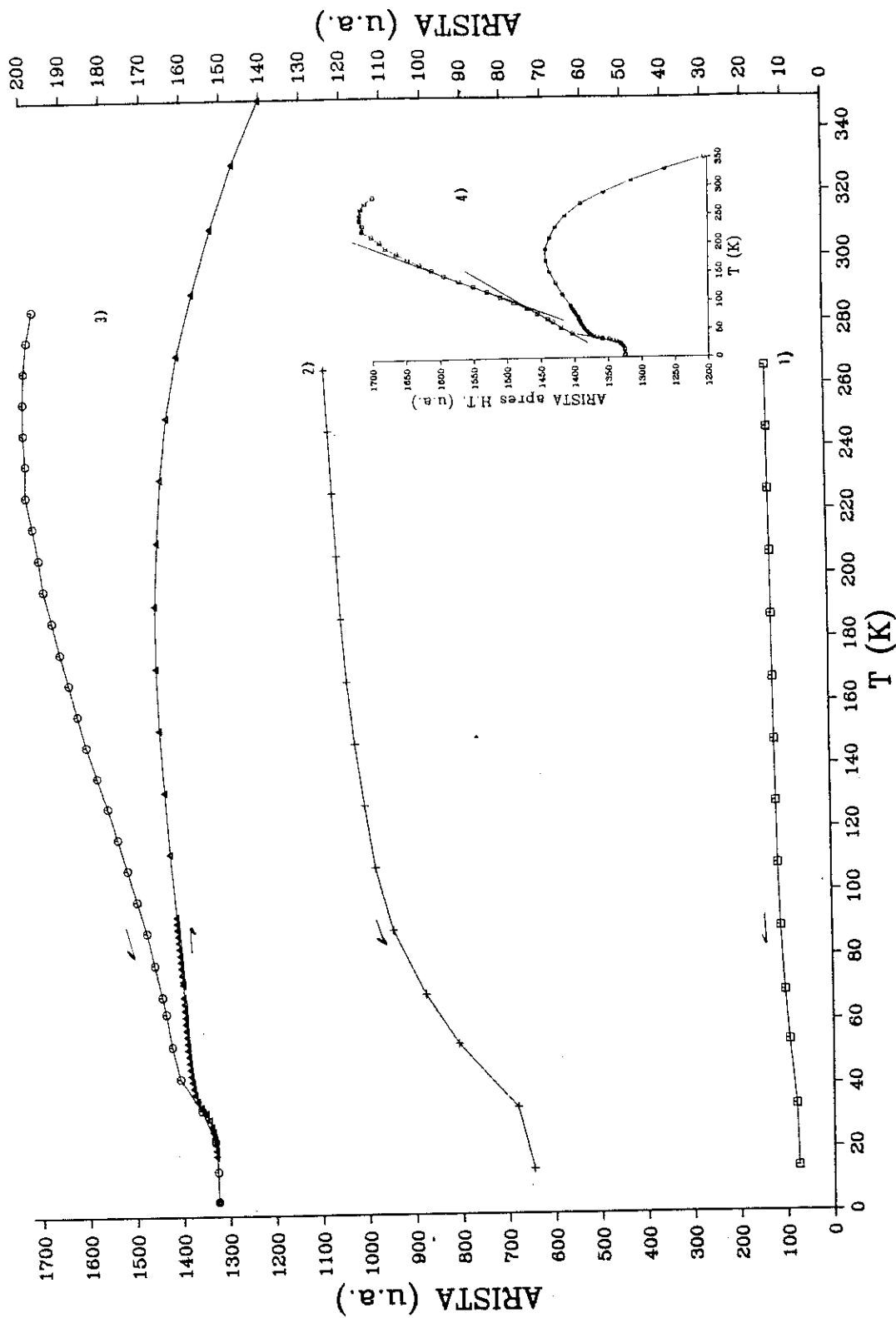


Figure VI.8: ARISTA de l'échantillon naturel D, avant et après traitement thermique.

- 1) ARISTA avant traitement thermique (échelle de gauche), également représentée sur la courbe 2) avec une échelle plus dilatée (échelle de droite).
- 3) ARISTA après traitement thermique (échelle de gauche). Son changement de pente autour de 70K est net sur la courbe 4).

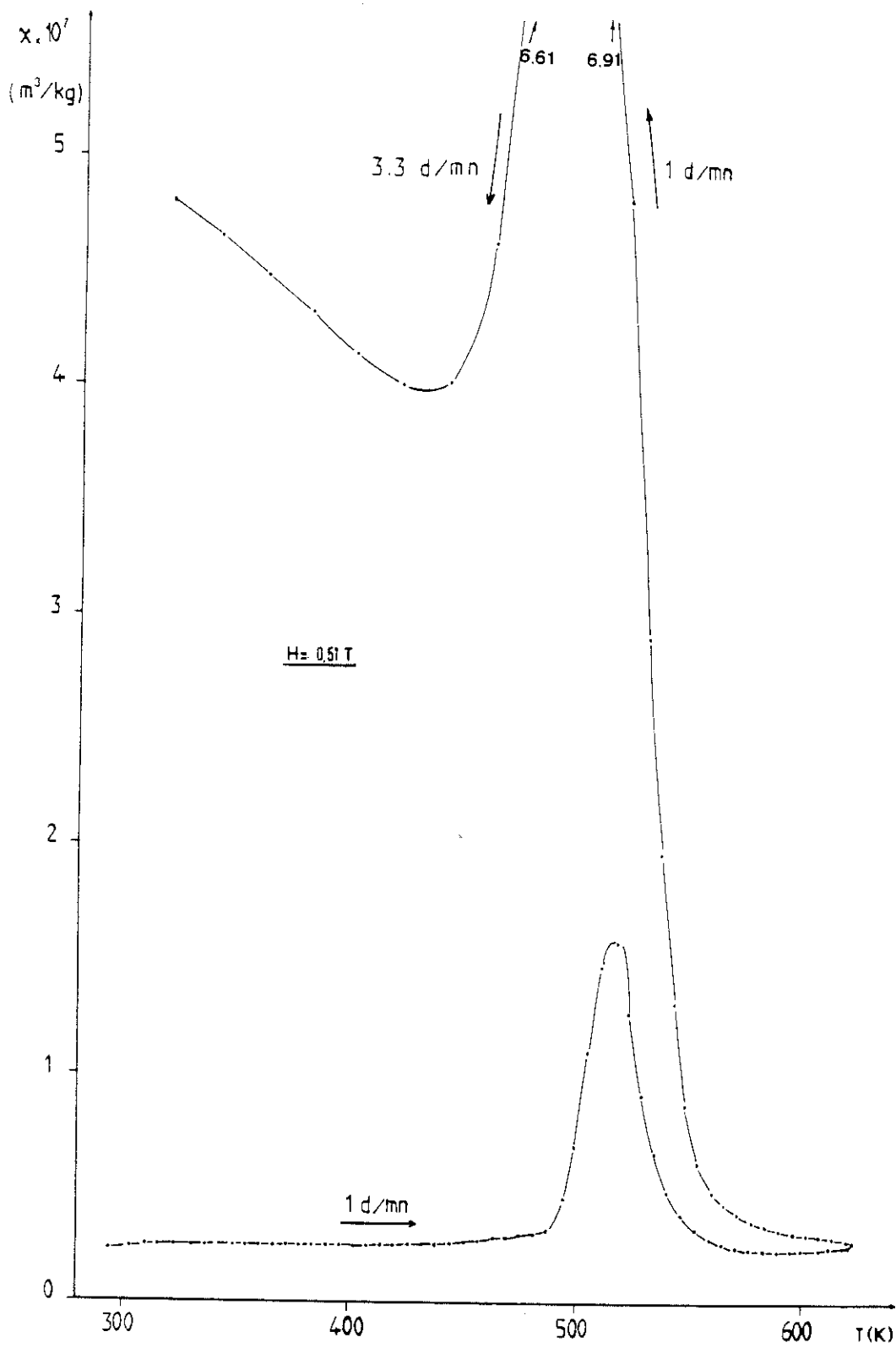


Figure VI.9: Courbe thermomagnétique de l'échantillon naturel D, enregistrée à la balance de Curie.

Lors du retour à 300K, la vitesse de refroidissement est de 3.3K/mn pour  $T < 500K$ .

L'augmentation du moment mesuré à 300K est à mettre sur le compte de la présence, à cette température, de la phase hexagonale (4c) de  $Fe_9S_{10}$  dont la structure a été "figée" par la trempe dès 500K (voir première partie).

Après passage dans un champ de 3T, on mesure  $M_{rs}(300K) = 0,5 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ .

Un second enregistrement de l'ARISTA, porté figure VI.8, montre que l'amplitude de la transition (mesurée entre 50K et 15K) est passée de 18,4 u.a. avant la passage à la balance de Curie, à 95 u.a. .

Si l'on exclut que cette évolution soit le fait du traitement thermique sur la phase monoclinique, il faut admettre que la phase hexagonale (4c) de  $Fe_9S_{10}$  est elle aussi le siège d'une transition entre 30K et 35K.

Enfin, remarquons un changement de pente de la seconde courbe de refroidissement, à nouveau entre 40K et 80K.

#### **4. : Approche de l'anomalie à $T \sim 70K$ :**

##### **4.1: Résultats concernant l'anomalie à $T \sim 70K$ :**

Le changement d'allure des courbes de variation de l'ARISTA, signalé sur l'échantillon D étudié au paragraphe précédent, également observé sur le monocristal M (figure VI.7), est aussi perceptible sur la variation de l'ARISTA du monocristal E (figure VI.10) obtenue par Rochette [4].

Une anomalie est présente vers 70K sur les variations des raies de réflexion [001], [101], et [100] de EOR250 et OR2, obtenues en diffraction neutronique (figures IV.3 et IV.4), ainsi que sur les variations des paramètres de maille déterminés dans la quatrième partie (figure IV.6).

Rappelons également que nous avons constaté, sur les spectres obtenus en Spectroscopie Mossbauer (EOR250), la nette décroissance, à partir de 77K, de l'aire d'une raie à champ hyperfin nul.

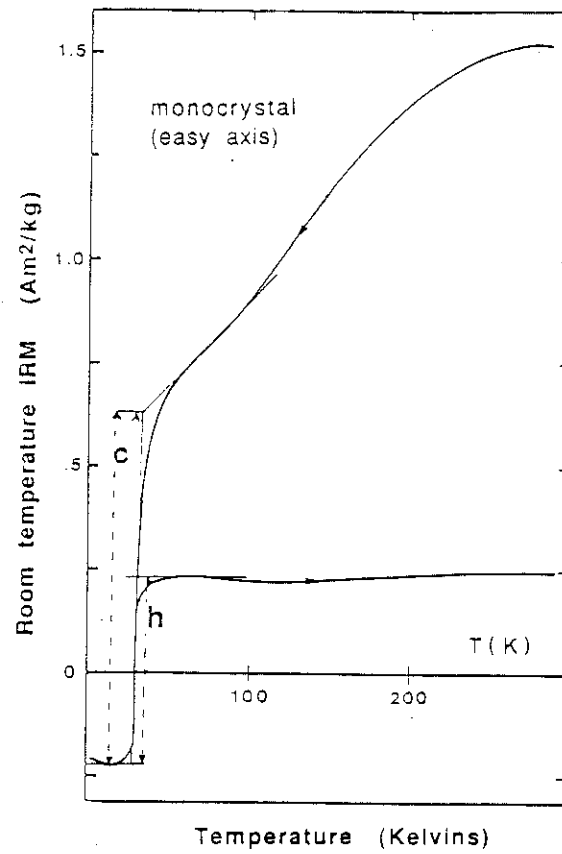


Figure VI.10: ARISTA mesurée sur le monocrystal E, selon l'axe  $a_b$   
(d'après Rochette [4])

Enfin, les courbes d'aimantation enregistrées selon l'axe  $c$  d'un second morceau du monocristal fourni par le Museum d'Histoire Naturelle, permettent de tracer les variations isochamp représentées figure VI.11.

Une anomalie  $y$  est nettement visible à  $T=70K$ . Elle se présente comme la soustraction au moment mesuré d'une contribution de même direction que celle du champ extérieur (celui-ci étant supérieur au champ démagnétisant).

#### 4.2 : Discussion :

Ces coïncidences, qui ne sont sans doute pas fortuites, établissent la présence d'un accident dans le comportement de certaines phases de pyrrhotite, autour d'une température proche de  $70K$ .

Celui constaté en diffraction neutronique indique qu'il concerne la phase monoclinique.

Toutefois les résultats obtenus au paragraphe précédent n'excluent pas une telle anomalie dans le comportement de la phase hexagonale ( $4c$ ) de  $Fe_9S_{10}$  (paragraphe 3).

En reprenant l'hypothèse retenue à la cinquième partie, selon laquelle  $T \sim 70K$  est la température d'ordre de certains spins, on peut expliquer les variations représentées figure VI.11, en supposant que les  $Fe^{2+}$  paramagnétiques appartiennent au sous-réseau lacunaire (voir schémas figure VI.11).

Cette interprétation permet d'attribuer à la pyrrhotite elle-même l'accident à  $T \sim 70K$ , ce que prouvent les résultats de diffraction neutronique.

La diminution de l'intensité  $I_{001}$  du pic de diffraction  $[001]$  (purement magnétique) ne pourrait être alors interprétée, dans notre modèle à deux sous réseau, que par la non colinéarité des moments ( Dans ce modèle,  $I_{001}$  est proportionnelle à  $|M_A \sin \Theta_A - M_B \sin \Theta_B|^2$  ).

L'interprétation exacte du sens de variation de cet accident demande l'emploi d'un modèle plus réaliste.

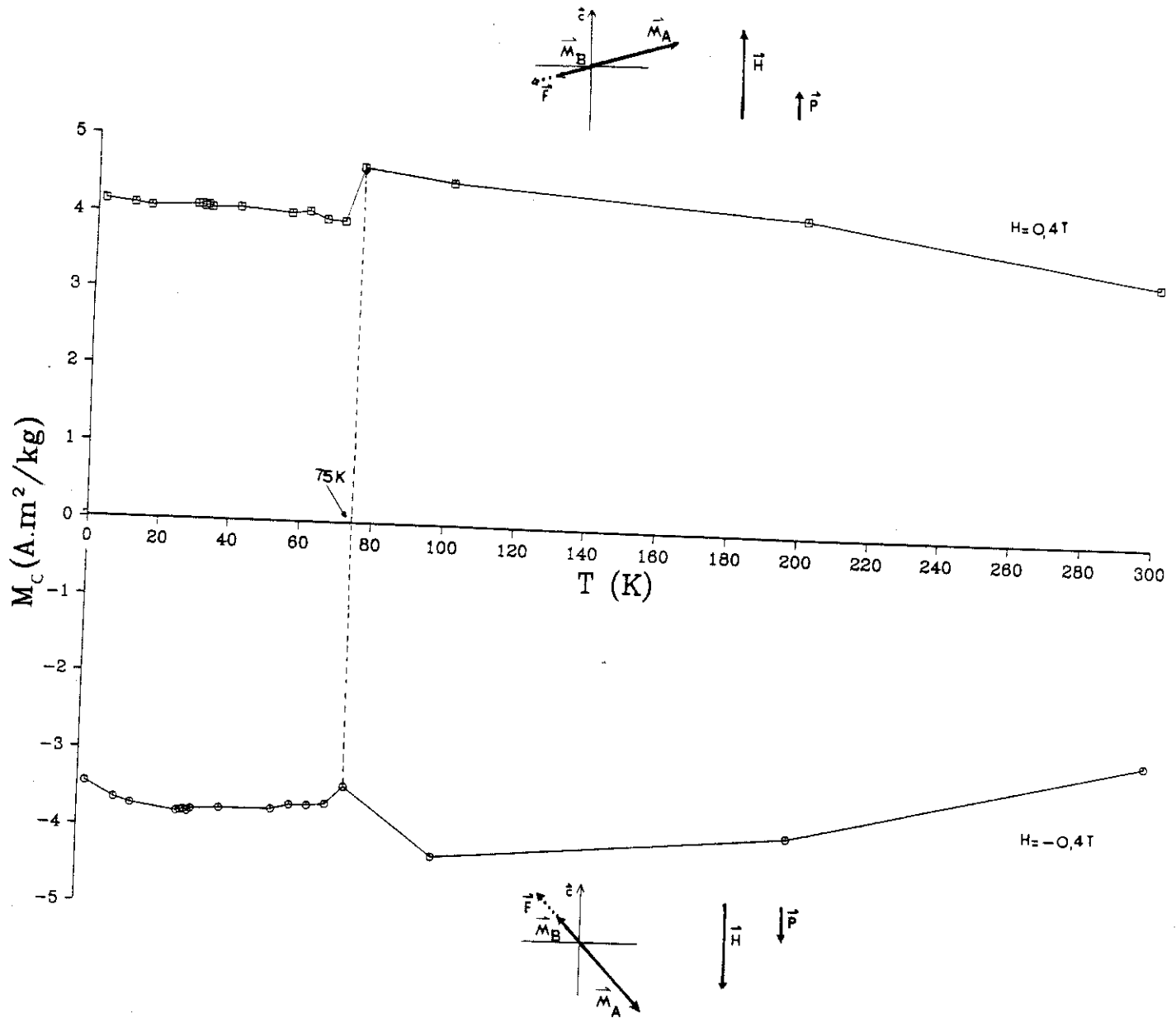


Figure VI.11: Variations d'aimantation, selon l'axe c, à champ constant, (+0,4T et -0,4T) d'un monocristal naturel.  
(d'après les cycles d'hystérésis effectués entre 0T et 7T)

Sur les schémas sont indiqués la direction du champ extérieur  $H$  ( $|H| > |H_d|$ ), les moments  $M_A$  et  $M_B$  portés par les deux sous-réseaux ainsi que les contributions des "spins fous" pour  $T > 75K$  (:P) et pour  $T < 75K$  (:F).

## **5. Mesures de couples :**

### **5.1 : Introduction :**

Les mesures d'aimantation effectuées selon la direction  $a_0$  d'un monocristal (voir troisième partie) montrent qu'une modification de l'anisotropie magnétocristalline se produit sans doute dans le plan (001).

Le SQUID dont nous disposons autorise les mesures en échantillon tournant (Rochette et Fillion [5]). Nous avons réalisé des enregistrements qui donnent un aperçu de la variation thermique des constantes décrivant l'anisotropie magnétocristalline d'une macle, dans le plan (001).

L'échantillon étudié est un disque monocristallin extrait du même cristal que le monocristal M.

Le disque n'a été soumis à aucun traitement thermique. Son aimantation à saturation est de  $8 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  environ, une partie du volume est donc antiferromagnétique.

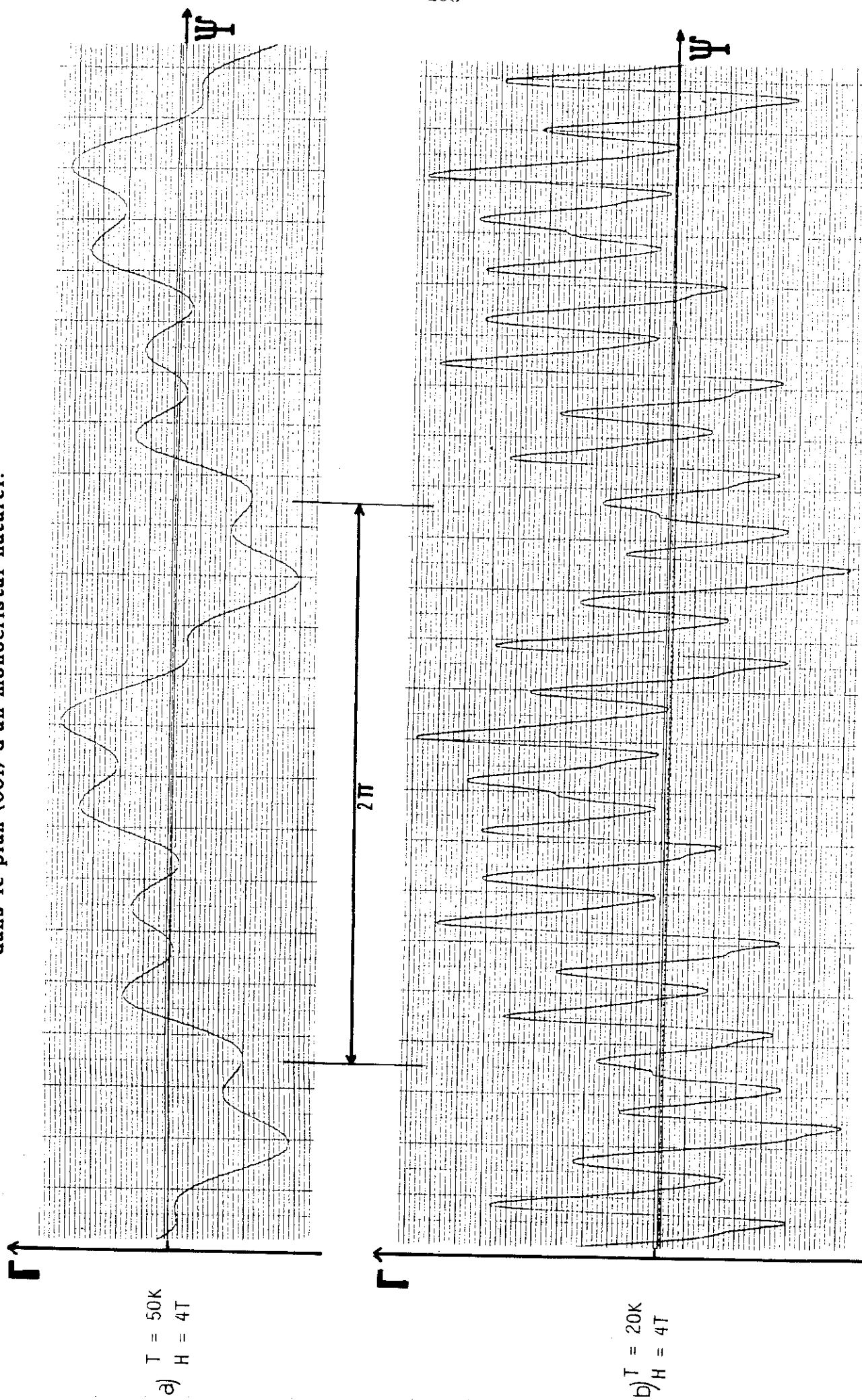
Conserver le disque dans cet état nous permet de travailler sur un échantillon de dimension relativement importante, et qui n'a pas l'inconvénient, que présentait le monocristal E, de demander un couple moteur plus grand que celui que peut fournir le système d'entraînement.

Nos mesures ont été effectuées entre 300K et 4K, dans le plan (001) du cristal, l'échantillon tournant dans un champ maximum de 4T.

Les figures VI.12 a et VI.12 b représentent le couple mesuré à 50K et à 20K dans un champ de 4T.

Entre ces températures, le nombre de maxima passe de six (soit deux par macle) à douze (soit quatre par macle).

Figure VI.12: Courbes de couples enregistrés dans un champ de 4 T, dans le plan (001) d'un monocristal naturel.



## 5.2 : Présentation et interprétation des résultats :

### 5.2.1 : Principe du traitement des résultats :

Le couple qui s'exerce sur la composante  $M_x$  de l'aimantation se décompose en une série de Fourier :

$$\Gamma_H = M_x H = H \cdot \sum_n F_n \cdot \sin\{n(\Phi - \varphi'_n)\}, \text{ où } \varphi'_n = \varphi_n - 2\pi/n$$

$$\text{De plus, } \Gamma_a = -\Gamma_H = -\partial E_K / \partial \Phi,$$

où  $\Phi$  est l'angle entre la projection d'un axe facile sur le plan (001) et le champ extérieur,

et où l'énergie d'anisotropie  $E_K$  (dans le plan (001)) peut s'écrire, en s'arrêtant au terme d'ordre 4,

$$E_K = E_0 + K_2 \cos^2 \Phi + K_4 \cos^4 \Phi$$

Sa dérivée par rapport à  $\Phi$  se met alors sous la forme:

$$-\partial E_K / \partial \Phi = (K_2 + K_4) \sin 2\Phi + \frac{K_4}{4} \sin 4\Phi$$

La décomposition en série de Fourier doit alors théoriquement permettre de déterminer  $K_2$  et  $K_4$ .

La décomposition en série de Fourier du couple mesuré est effectuée à l'aide d'un programme mis au point par G. Fillion. Les différents termes obtenus vont être examinés. Leurs variations les plus significatives sont portées figure VI.13.

\* Un terme d'ordre 1 ( $: F_1 \sin(\Phi - \varphi_1) \neq 0$ ), très peu sensible à la température, peut être attribué à un léger décentrage de l'axe de rotation de l'échantillon par rapport à l'axe des bobines de mesure.

\* Un terme d'ordre 2, dont l'intensité mesurée à champ constant décroît entre 45K et 20K, et reste à peu près constant pour  $T < 20K$ .

L'amplitude de ce terme augmente avec le champ appliqué sur toute la gamme de champ, ce qui montre que la composante  $M_x$  n'a pas atteint son amplitude maximum à 4T.

\* Un terme d'ordre 4. Le rapport  $F_2/F_4$  est plus grand que 1 pour  $T > 30K$ , et s'inverse pour  $T < 30K$ .

Comme le terme d'ordre 2, et pour la même raison,  $F_4$  croît jusqu'à  $4T$ .

Un autre phénomène qu'une éventuelle manifestation de l'anisotropie magnétocristalline est à l'origine du terme d'ordre 4 de  $\Gamma$ .

En effet, Chikazumi [6] signale que lorsque l'intensité du champ est insuffisante pour aligner le moment dans la direction du champ, une anisotropie uniaxiale conduit à un terme d'ordre 4 dans le développement en série de Fourier du couple. Ainsi, dans un modèle  $E = K \cos^2 \Phi$ , le rapport  $H/H_A$  (où  $H_A = 2K/M$  est le champ d'anisotropie) n'étant pas infini, il apparaît dans l'expression de  $\Gamma$  un terme d'ordre 4, qui n'est qu'un artefact et dont l'intensité diminue lorsque  $H$  augmente.

\* Un terme d'ordre 6 et un terme d'ordre 12 dont les amplitudes décroissent rapidement lorsque le champ augmente.

\* Notons enfin que la phase du terme d'ordre 4, définie par rapport à celle du terme d'ordre 2 (prise comme origine des phases), change deux fois de signe, passant de  $-42,5^\circ \pm 5^\circ$  pour  $T > 200K$  à une valeur très proche de zéro pour  $45K < T < 150K$ , et à  $-44,5^\circ$  pour  $T < 35K$  (il faut remarquer que ces phases sont toutes proches de  $-\pi/2$  ou de 0)

La présence de mâcles est un autre empêchement à l'accès immédiat aux constantes d'anisotropie. Les volumes des mâcles ne sont pas dans un rapport 1:1:1, mais dans un rapport plus proche de 2:1:1 (voir figures VI.11) qu'un ajustement permettrait de déterminer avec précision.

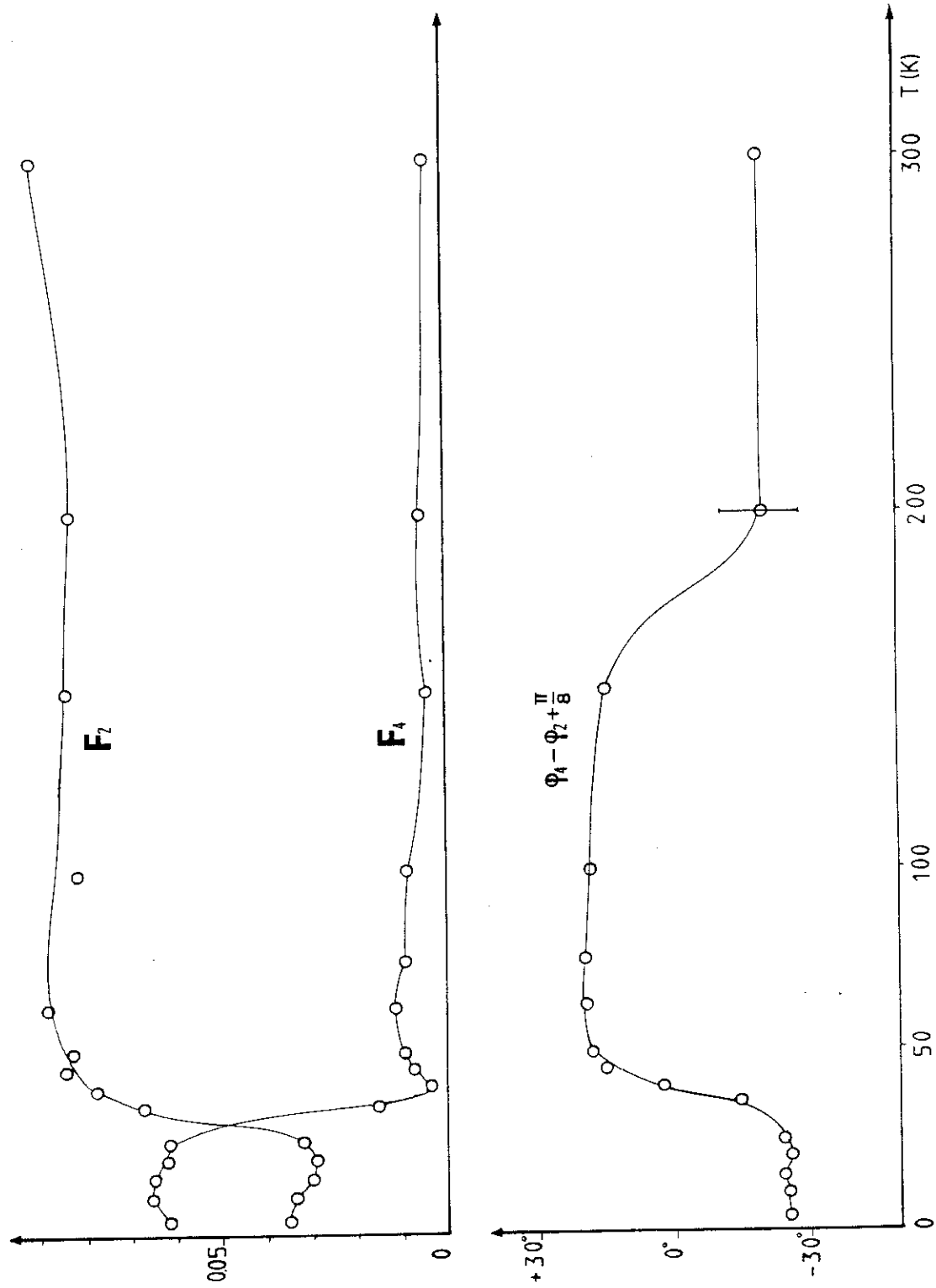


Figure VI.13: Termes d'ordre 2 et d'ordre 4 de la décomposition en série de Fourier du couple s'exerçant dans le plan (001), et déphasage  $\varphi_4 - \varphi_2$  entre ces termes.

### 5.2.2 : Interprétation :

Il faut retenir de ces résultats l'inversion de la valeur du rapport  $F_2/F_4$  à  $T=30K$ , ainsi que le changement de signe de la phase associée à  $F_4$ .

Même si, pour les raisons données plus haut, il est encore difficile de remonter aux valeurs de  $K_2$  et  $K_4$  à partir de celles de  $F_2$  et de  $F_4$ , il est clair que l'expression de l'énergie magnétocristalline d'une macle comporte à toute température un terme d'ordre 2 et un terme d'ordre 4.

Le premier est dominant pour  $45K < T < 300K$ ; les courbes de couple montrent bien 6 maxima sur une rotation de  $2\pi$ .

Entre 45K et 20K, le terme d'ordre 4 prend le pas sur celui d'ordre 2, ainsi que le montrent les 12 maxima de la courbe de couple à 20K. Simultanément,  $\varphi_4 - \varphi_2$  passe de  $\sim 22,5^\circ$  à  $\sim -22,5^\circ$ . Ceci montre que, à basse température, les quatre axes faciles dominants d'une macle sont à  $45^\circ$  des axes d'ordre 4 à 300K; une inversion axes faciles/difficiles s'est produite autour de 30K.

Ces résultats permettent notamment d'expliquer l'augmentation, pour  $T < 30K$ , des rapports  $M_{rsa}(T)/M_{sat}(T)$  (voir troisième partie) et  $m_{rs}(T)/m_{sat}(T)$  obtenus sur poudres.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Vaughan D.J., Tossel J.A., Science, 179, 375, 1973
- [2] Hirone T., Sato K., Yamada M., J. Phys. Soc. Japan, 16, 1592, 1964
- [3] Marusak L.A., PhD de l'Université de Pensylvannie, 1979
- [4] Rochette P., Fillion G., Mattei J.L., Dekkers M.J., Earth P. Sc. Letters, à paraître
- [5] Rochette P. et Fillion G., Phys. Earth Plan. Int., 51, 379, 1988
- [6] Chikazumi S., "Physics of magnetism", J. Wiley and Sons, 554 p., 1964







## CONCLUSIONS

## CONCLUSIONS

En vue d'applications possibles en géophysique des propriétés de la pyrrhotite monoclinique (4c), nous avons effectué la caractérisation expérimentale de la transition à  $T=31\text{K}$  observée par ailleurs sur des courbes d'aimantation de roches à pyrrhotite.

Dans une première partie, nous avons réalisé un étalonnage des caractéristiques de la transition à  $T=31\text{K}$  (sur poudres synthétiques et naturelles), ce que demandait la sensibilité des propriétés magnétiques à la taille des grains.

La phase ainsi caractérisée est la phase monoclinique (4c).

Il était intéressant, par la suite, de rechercher l'origine du phénomène gérant cette transition.

L'étude des courbes d'aimantation d'un monocristal naturel de pyrrhotite monoclinique (4c) montre que l'intensité du moment mesuré n'est pas modifiée à  $31\text{K}$ . Les orientations relatives des moments portés par les sous-réseaux ne sont pas modifiées dans un champ de  $17\text{T}$ .

La détermination de certaines des constantes gouvernant l'anisotropie magnétocristalline nous a permis de justifier la transition observée selon la direction  $[001]$ , par la discontinuité à  $31\text{K}$  de ces constantes.

Des mesures de couples nous permettent d'observer l'évolution de l'ordre de l'anisotropie magnétocristalline dans le plan  $(001)$ . A  $T < 30\text{K}$ , le terme dominant est d'ordre quatre, alors qu'il est d'ordre deux pour  $T > 30\text{K}$ .

Des mesures de diffraction neutronique sur poudres synthétique et naturelle, réalisées entre  $300\text{K}$  et  $2\text{K}$ , confirment les résultats obtenus dans la direction  $[001]$  des monocristaux. Elles permettent d'attribuer sans ambiguïté à la pyrrhotite monoclinique la transition à  $31\text{K}$ .

Les valeurs des moments, inférieures à  $4\mu_B$ , mettent en évidence la nature partiellement covalente des liaisons Fe-S.

Le modèle utilisé (maille hexagonale avec un type de site octaédrique par sous-réseau, structure magnétique colinéaire) laisse cependant entrevoir des insuffisances, en particulier dans la description de la maille, mais aussi dans la description d'une seconde discontinuité, observée à des températures différentes pour les deux échantillons, mais qui reste proche de 70K.

Les résultats obtenus par la suite en Spectrométrie Mossbauer, entre 300K et 4,2K, permettent de relier la transition à 31K à une modification de la charge portée par certains atomes de Soufre, conduisant à une transformation structurale. En outre, ils confirment les valeurs des moments déterminés en diffraction neutronique.

Les spectres permettent d'interpréter la température à laquelle se signale une seconde transition (variable selon les échantillons, mais toujours proche de 70K) comme la température d'ordre de certains spins ("spins fous"), rendus paramagnétiques par un phénomène de frustration. (Cet effet, associé à la nature antiferromagnétique de toutes les interactions de superéchange, est sans doute affecté par un écart à la structure ordonnée des lacunes).

En s'ordonnant ( $T < 70K$ ), ces spins donnent une contribution au moment porté par les sous-réseaux lacunaires.

Nous observons cette transition à  $T \sim 70K$  également sur d'autres phases que la monoclinique (4c).

La présence d'une transition à  $T \sim 30K$  est soupçonnée pour la phase hexagonale ferrimagnétique (4c) de  $Fe_9S_{10}$ .

Nous avons constaté sur plusieurs échantillons naturels l'action spectaculaire d'un recuit à 500K, température d'activation des lacunes. L'amplitude de la transition structurale à 31K est affectée par un tel traitement thermique.

Nos résultats, assez disparates en apparence, montrent la complexité du système  $Fe_{1-x}S$ . Celle-ci est due à des phénomènes de désordre ainsi qu'à la coexistence de phases de compositions très voisines et parfois instables.

C'est pourquoi la maille "idéale" de la pyrrhotite monoclinique (4c), à quatre sites de Fer, est insuffisante pour décrire l'ensemble des phénomènes dont les cristaux (naturels et synthétiques) de "pyrrhotite" sont le siège.

Pour cette raison également, l'utilisation quantitative des résultats applicables à la géophysique est prématurée.

A ce stade, une étude de la transition à 31K doit inclure les perspectives suivantes:

L'étude en diffraction X, et à basse température, d'un monocristal de pyrrhotite monoclinique (4c) dont la synthèse pourrait être faite par voie hydrothermale, doit permettre de mieux décrire les modifications de la structure cristalline à 31K.

L'état de valence des ions Soufre à basse température pourrait être déterminé par des mesures de photoémission.

Une étude aux rayons X en échantillon tournant donnerait la proportion des volumes de mâcles, et favoriserait l'analyse des mesures de couples.





## RESUME

Dans une première partie, nous présentons une revue des travaux publiés ces vingt-cinq dernières années, dans le domaine de la physique et de la géophysique, portant sur les propriétés des sulfures de fer à structures lacunaires. Certains des résultats présentés sont discutés.

L'emploi de différentes techniques expérimentales nous permet, dans les parties qui suivent, d'étudier les propriétés magnétiques de la pyrrhotite monoclinique entre 300K et 2K, et particulièrement autour d'une transition observée à 31K.

Nous effectuons ainsi sur de nombreuses fractions granulométriques, et en vue d'une application en géophysique, un étalonnage de la transition à 31K, caractéristique des sulfures de fer ferrimagnétiques.

Des mesures d'aimantation et de couples nous permettent ensuite de constater les discontinuités, à 31K, des grandeurs décrivant l'anisotropie magnétocristalline.

A l'aide de mesure de diffraction neutronique et en spectrométrie Mossbauer, effectuées sur poudres, nous confirmons ces résultats et nous relierons la transition à 31K à une modification de la charge portée par certains soufres.

Nous mettons également en évidence l'existence d'une discontinuité autour de 70K, que nous interprétons par la présence de spins, appartenant à la maille cristalline, dont la température d'ordre est de 70K environ.

La grande sensibilité aux traitements thermiques de ces propriétés, ainsi que leur variété, en rend prématurée une utilisation quantitative en géophysique.

## MOTS CLES

Propriétés magnétiques des pyrrhotites

Transitions à basse température

Anisotropie magnétocristalline

Géophysique

Spectroscopie Mossbauer

Instabilité thermique des pyrrhotites

Diffraction neutronique

