

T0132  
1989 / DU

1989. 1  
(043) N

# THESE

*présentée par*

**Stavros NICOLOPOULOS**

POUR OBTENIR LE TITRE DE

**DOCTEUR de l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER de GRENOBLE**

(Arrêté ministériel du 5 Juillet 1984)

(Spécialité : Sciences des Matériaux)

Sujet

**ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETIQUE  
AUX RAYONS X ET AUX NEUTRONS  
D'UN NOUVEAU FERRITE DE SODIUM HYDRATE  
DE TYPE ALUMINE B" ET DU COMPOSE SPINELLE  
OBTENU PAR ECHANGE IONIQUE AVEC LE LITHIUM.**

*soutenu le 17 mars 1989 devant la Commission d'Examen*

Président : E.F. Bertaut , Membre de l'Académie

Examineurs : M. Anne  
J.C. Joubert  
D. Samaras  
H. Vincent



*Même si tu sens la fatigue  
même si le triomphe t'abandonne  
même si une erreur te fait mal  
même si une trahison te blesse  
même si une illusion s'éteint  
même si la douleur brûle tes yeux  
même si on ignore tes efforts  
même si l'ingratitude en est le prix  
même si l'incompréhension coupe ton rire  
même si tout a l'air de rien*

*Recommence*

*Mères de la Place de Mai , 1981*



à ma famille



## REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Cristallographie du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble. Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Marezio, Directeur Scientifique pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire.

Monsieur E.F. Bertaut, membre de l'Institut, me fait le grand honneur de présider ce jury: je tiens à lui exprimer ma respectueuse gratitude.

Monsieur H.Vincent, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, m'a guidé dans mes premiers pas à la recherche; je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance pour l'attention qu'il a apporté à mon travail, son aide efficace, sa disponibilité, et la confiance qu'il m'a témoignée.

Je tiens à remercier Monsieur J.C.Joubert, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble qui, durant ce travail m'a fait bénéficier de son expérience, ses conseils et de ses encouragements.

Je suis très reconnaissant envers M.D.Samaras, Professeur à l'Ecole d'Ingénieurs Electriciens de Thessalonique pour l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury. C'est grâce à son aide que j'ai pu terminer mes études à Grenoble; je l'en remercie sincèrement.

La présence au jury de M. Anne, Chargé de Recherche me fait particulièrement plaisir; je me rappelle ses conseils et les nombreuses discussions qui m'ont permis de mieux comprendre les propriétés des alumines  $\beta$ ; qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

C'est à M. José Gonzalez Calbet, professeur à la Faculté de Chimie de l'Université Complutense de Madrid que je dois mon initiation à la microscopie électronique en transmission; il m'a fait profiter largement de ses connaissances.

Je tiens à remercier particulièrement M<sup>me</sup> B. Lambert pour l'aide qu'elle m'a apporté lors de l'utilisation du programme MXD dans mon étude des structures magnétiques. Les nombreuses discussions que nous avons eues m'ont permis de mieux comprendre les subtilités de la cristallographie magnétique.

Je garde une reconnaissance particulière à:

Messieurs M. Maeder et P. Mollard du Laboratoire du Magnétisme et R. Buder du Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides qui ont mis à ma disposition leur appareillage,

Monsieur Delabouglisse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble qui m'a aidé à effectuer les mesures de conductivité ionique ,

Messieurs J. C.Rouveyre et R.Mollins du Laboratoire d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble ainsi que M.Bochu de l'I.N.P.G. que j'ai sollicité plusieurs fois, pour caractériser mes échantillons par microscopie à balayage et absorption atomique ,

Messieurs M.Guillot et J.C.Picoche du Service National des Champs Intenses pour leur aide efficace.

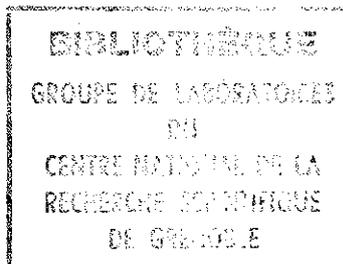
Je voudrais remercier également Messieurs P. Wolfers, R.Siegfried et B. Chenevier pour les nombreuses discussions utiles que j'ai eu au cours de ce travail .Je ne voudrais pas oublier Messieurs R.Argoud, L.Blond , M.Perroux et M.Pré pour leur aide technique efficace.

Il est impossible de mentionner tous les amis et collègues qui ont rendu mon séjour au Laboratoire agréable .Parmi eux je veux remercier : J. Coing Boyat, A.Durif, P.Germi, R.Masse ,L.Pontonier ,F.Sayetat ainsi que tous mes camarades; je garde de leur amitié un souvenir précieux.

C'est avec compétence , rapidité et bonne humeur que M<sup>lle</sup> Brigitte Maurin s'est acquitté de la frappe de ce mémoire; M<sup>lle</sup> F. Alessi en a contribué aussi .Madame J.Trévisson et Monsieur B.Pichart en ont assuré avec grand soin la reproduction ;je les remercie vivement.

Enfin ma reconnaissance va également au Ministère Français des Affaires Etrangères (direction de la Coopération Scientifique) qui m'a attribué une bourse d'étude pendant toute la durée de ce travail.

# SOMMAIRE



## CHAPITRE I

### Les ferrites hexagonaux

I-1	Les empilements compacts et les blocs structuraux	
A	Généralités sur les empilements compacts	3
B	Les blocs structuraux	3
C	Le bloc structural S	3
D	Le bloc structural R	5
E	Le bloc structural T	5
F	Le bloc structural Q	5
G	Le bloc HBT	5
I-2	Les composés du diagramme de phase ternaire BaO-MeO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6
	La ligne de phase MS	6
A	La structure M	6
B	La structure W	8
C	La structure X	8
I-3	La ligne de phase MY	8
A	La structure Y	8
B	La structure Z	10
C	La structure U	10
I-4	Les ferrites hexagonaux conducteurs ioniques	11
A	La structure β	11
B	La structure β''	13
C	La structure β'''	15
D	La structure β''''	15
I-5	Structures magnétiques de ferrites	15
A	Le modèle de Gorter (structure colinéaire)	15
B	Les structures non colinéaires	17
I-6	Anisotropie magnétocristalline	20
I-7	Applications de ferrites hexagonaux	22
I-8	Méthodes de préparation des ferrites hexagonaux	24
	Références	28

## CHAPITRE II

### Techniques et appareillages utilisés

II-1	Le diffractomètre automatique à 4-cercles	31
II-2	Le magnétomètre de Foner	32
II-3	Le magnétomètre à extraction sous champ magnétique intense	34

II-4	La balance magnétique à pendule de Faraday	35
II-5	L'analyse thermogravimétrique	35
II-6	L'analyse thermique différentielle	37
II-7	Le microscope électronique à transmission	39
II-8	Mesures de conductivité ionique	45
	Références	49

### CHAPITRE III

#### Synthèse et caractérisation d'une nouvelle phase spinelle (Li-Zn) obtenue par échange ionique

III-1	Généralités sur les échanges ioniques	53
III-2	Préparation – échanges ioniques avec le Li <sup>+</sup>	55
A	Echange ionique à 300°C	55
B	Echange ionique à 370°C	57
III-3	Caractérisation de la nouvelle phase spinelle (Li-Zn)	62
A	Etude sur monocristal	62
B	Analyse thermique différentielle	64
C	Analyse chimique	64
III-4	Détermination de la structure de la phase spinelle (Li-Zn)	65
A	La structure spinelle	65
B	Caractéristiques des affinements de structure	67
C	Détermination de la structure cristalline du spinelle (Li-Zn) échangé	70
III-5	Etude de la nouvelle phase spinelle (Li-Zn) par microscopie électronique en transmission	78
A	Introduction	78
B	Procédure expérimentale	80
C	Résultats expérimentaux et interprétation	80
D	Conclusion	85
III-6	Propriétés magnétiques de la phase spinelle (Li-Zn) échangée à 370°C	85
A	Introduction – Généralités	85
B	Cas d'une poudre échangée	87
C	Cas des monocristaux échangés	88
D	Discussion – conclusion	92
E	Champ coercitif	94
III-7	Echanges ioniques avec Ni <sup>3+</sup> , Sm <sup>3+</sup>	97
	Références	99

## CHAPITRE IV

### Etude cristallographique en relation avec les propriétés physiques du composé ferrite $\beta''$ - Na ( $H_3O^+$ , $H_2O$ )

IV-1	Introduction	103
IV-2	Synthèse des monocristaux	104
IV-3	Analyse chimique	108
IV-4	Détermination de la structure	109
IV-5	Etude du ferrite $\beta''$ par microscopie électronique en transmission	121
A	Introduction	121
B	Procédure expérimentale	122
C	Résultats expérimentaux et interprétation	122
D	Défauts de structure et interprétation	126
E	Modèles de défauts et application au ferrite $\beta''$ étudié	127
IV-6	Mesures de conductivité	131
A	Introduction	131
B	Partie expérimentale	132
IV-7	Etude magnétique du ferrite $\beta''$ - Na ( $H_3O^+$ , $H_2O$ )	135
A	Comportement magnétique de ferrites $\beta''$ - (Na, K) déjà étudiés	135
B	Mesures magnétiques	135
C	Arrangement magnétique du ferrite $\beta$ du potassium selon Gorter – Discussion des résultats	140
IV-8	Analyse thermogravimétrique	143
A	Introduction	143
B	Discussion et interprétation des résultats	145
C	Cinétique de déshydratation du ferrite $\beta''$ - Na ( $H_3O^+$ , $H_2O$ )	148
D	Discussion	152
E	Variation en fonction du temps	153
F	Conclusion de l'étude thermogravimétrique	155
IV-9	Etude du ferrite $\beta''$ - Na ( $H_3O^+$ , $H_2O$ ) par analyse thermique différentielle	157
IV-10	Etude dilatométrique d'un monocristal de ferrite $\beta''$ - Na ( $H_3O^+$ , $H_2O$ )	158
	Références	163

## CHAPITRE V

### Diffraction neutronique et structure magnétique du ferrite $\beta''$

V-1	Introduction	167
V-2	Ordre magnétique	169
V-3	Vecteurs axiaux et polaires	170

V-4	Aspect experimental – diffractomètre de poudre D1B	171
V-5	Conditions expérimentales	172
V-6	Indexation des raies magnétiques et nucléaires du ferrite $\beta''$	
V-7	Evolution du diagramme de poudre avec la température	177
V-8	Conclusion	183
V-9	Structure nucléaire à 500°C	184
V-10	Structure nucléaire à 400°C	187
V-11	Etude du mode antiferromagnétique – extension du modèle de Gorter au ferrite $\beta''$	188
V-12	Justification du modèle antiferromagnétique extrapolé de Gorter	193
V-13	Conclusion	194
V-14	Etude du mode ferromagnétique du ferrite $\beta''$	194
A	Introduction	194
B	Modèles magnétiques pour le ferrite $\beta''$	194
C	Affinement du modèle magnétique	196
V-15	Utilisation de la théorie de groupes pour la résolution des structures magnétiques	200
V-16	Théorie de représentation de Bertaut	202
V-17	Application au ferrite $\beta''$ décrit dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$	205
A	Le groupe d'espace $R\bar{3}m$ ( $D3d^5$ )	205
B	Le groupe ponctuel $D3d$	206
C	Fonctions de base	207
V-18	Evolution thermique de la structure magnétique et nucléaire du ferrite $\beta''$ -Na	214
A	Introduction	214
B	Evolution thermique de la structure nucléaire	214
C	Evolution thermique de la composante antiferromagnétique et influence de l'eau de la structure	224
D	Evolution thermique de la composante ferromagnétique et influence de l'eau sur la structure nucléaire	224
E	Evolution et décomposition de la structure ferrite $\beta''$ -Na au dessus de 620°C	228
	Références	230
	Conclusion	232

INTRODUCTION



Les aluminates de sodium et de potassium de type  $\beta$  et  $\beta''$  sont des matériaux solides présentant une conductivité ionique très élevée ; c'est pourquoi ces composés ont fait l'objet de plusieurs études, se traduisant par une littérature très abondante.

Des études récentes ont porté sur la synthèse, la caractérisation de l'hexaferrite du type ferrite  $\beta''$  mixte de potassium et de sodium, stabilisé par le zinc, ainsi que sur les composés dérivés obtenus par échange ionique en bain de sel fondu. Ces composés dérivés ont très souvent des propriétés magnétiques très différentes de celles des matériaux de départ.

Ce travail est le prolongement des études effectuées par Bekka sur les ferrites  $\beta''$ . Il relate l'étude de la structure cristalline, de l'aimantation et de la structure magnétique, d'un ferrite  $\beta''$  de sodium hydraté à l'ambiante et d'un composé spinelle dérivé obtenu par échange ionique. Cette étude peut-être vue sous deux aspects: Un aspect fondamental, à savoir une recherche visant à expliquer le magnétisme de ces nouveaux ferrites de type alumine  $\beta''$  et le rôle qu'y joue l'eau de structure. Un aspect plus appliqué, à savoir une tentative pour préparer, par échange ionique, des matériaux nouveaux ou déjà connus mais d'une morphologie nouvelle, présentant des propriétés magnétiques spécifiques intéressantes.

**Dans le premier chapitre** de ce mémoire, nous présentons les caractéristiques structurales et magnétiques de quelques ferrites hexagonaux.

**Dans le deuxième chapitre** nous présentons la description des différents dispositifs expérimentaux ainsi que les appareils que nous avons utilisés pendant notre étude.

En améliorant les conditions d'échange ionique nous avons synthétisé une nouvelle phase du type spinelle (Li-Zn) sous forme de plaquettes. L'étude structurale ainsi que la caractérisation magnétique et l'étude par microscopie électronique, font l'objet du **troisième chapitre**.

**Dans le quatrième chapitre**, nous présentons la synthèse d'un ferrite du type  $\beta''$  au sodium, hydraté à l'ambiante et la détermination aux rayons X de sa structure cristallographique. L'étude de sa conductivité ionique, de son analyse thermogravimétrique, de son analyse thermique différentielle et de sa dilatométrie mettent en évidence des désorptions d'eau de structure lors de la montée en température et les transformations structurales. Les propriétés magnétiques et les effets de l'eau de structure sont aussi discutés. Enfin, l'étude par

microscopie électronique en transmission met en évidence la structure locale et les défauts d'empilement de ce ferrite.

**Le cinquième chapitre** est consacré à l'étude par diffraction des neutrons de la structure magnétique du ferrite  $\beta$  étudié ci-dessus. Nous avons fait appel à la théorie des groupes afin de justifier le modèle de structure observé. Parallèlement, nous avons suivi l'évolution du diagramme de diffraction neutronique à haute température et mis en évidence les modifications structurales liées au départ d'eau de structure.

## **CHAPITRE I**

### **LES FERRITES HEXAGONAUX**

- Empilements compacts et blocs structuraux
- Description de structures
- Structures et propriétés magnétiques
- Méthodes de préparation et applications



## I-1 LES EMPILEMENTS COMPACTS ET LES BLOCS STRUCTURAUX

### A. Généralités sur les empilements compacts

La structure cristalline des ferrites hexagonaux est constituée par des **empilements compacts de couches d'anions oxygène** ; ces anions sont dans certains cas substitués par des cations de taille comparable .

Dans le tableau (I)-1 sont répertoriés les cations qui se substituent volontiers aux atomes d' oxygène.

Ion	$r^{\text{VIII}}(\text{Å})$
O <sup>2-</sup>	1.42
Ba <sup>2+</sup>	1.42
Pb <sup>2+</sup>	1.29
Sr <sup>2+</sup>	1.25
La <sup>3+</sup>	1.18
Ca <sup>2+</sup>	1.22
Pr <sup>3+</sup>	1.14
Nd <sup>3+</sup>	1.12
Sm <sup>3+</sup>	1.09
Eu <sup>3+</sup>	1.07
K <sup>+</sup>	1.51
Na <sup>+</sup>	1.16

Les oxydes ferrimagnétiques que nous étudions présentent un empilement de type cubique compact ABCABC ... ou hexagonal compact ABABA ... (1).

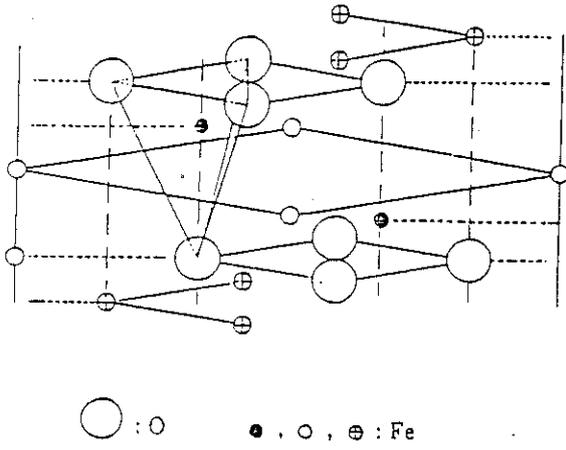
La distance entre deux couches d'oxygène consécutives est donc 2.34 Å environ. Le nombre de couches par maille peut donc être facilement déduit à partir de la valeur du paramètre c de la maille hexagonale. Le paramètre a, par contre, reste dans tous les composés hexaferrites voisins de 5.9 Å.

### B. Les blocs structuraux

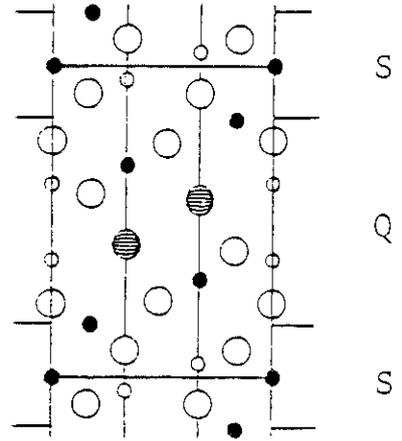
En 1957, Braun (2) a proposé, pour décrire les structures très complexes des ferrites hexagonaux, l'introduction d' éléments structuraux très simples: les blocs R, S, T, Q et HBT. L'enchaînement de ces blocs permet de décrire la structure de tous les hexaferrites connus.

### C. Le bloc structural S

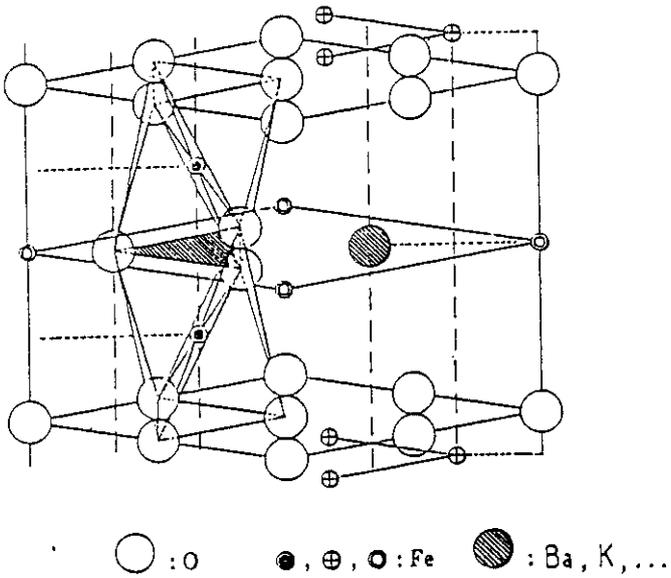
Il est constitué d'un empilement cubique compact (cfc) d'atomes d'oxygène disposé suivant l'axe 6 (ou 3) de la maille hexagonale (fig I-1a). La formule de composés du type spinelle est XY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> où X et Y sont des cations métalliques. Dans le cas des hexaferrites la formule du bloc S s'écrit [Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup> Fe<sub>4</sub><sup>3+</sup> O<sub>8</sub>]<sup>2+</sup> ; 2 sites tétraédriques et 4 sites octaédriques sont occupés respectivement par les cations X et Y. Le bloc S contient deux couches complètes d'oxygène , et la hauteur du bloc est donc de 4.8 Å suivant l'axe c.



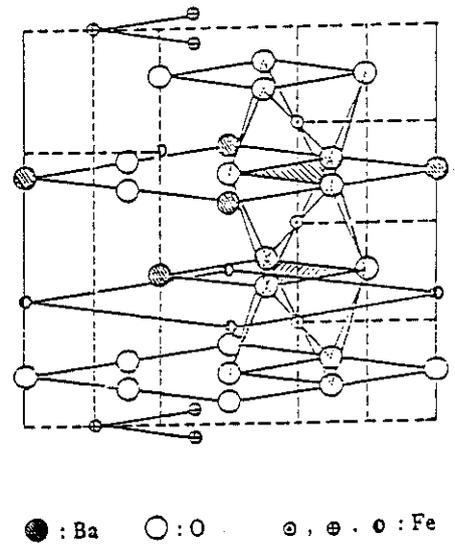
(a)



(c)



(b)



(d)

Fig. I-1(a) : Bloc spinelle S ; 1(b) : Bloc hexagonal R ; 1(c) : Bloc Q en combinaison avec un bloc S ; 1(d) : Bloc structural T.

#### D. Le bloc structural R

Dans ce bloc, les anions  $O^{2-}$  forment un empilement hexagonal compact de trois couches d'oxygène perpendiculaires à l'axe c (fig I-1b) . La formule chimique est du type  $[AMe_6O_{11}]^{2-}$  un atome d'oxygène a été substitué par un atome lourd A de taille comparable. La couche centrale est un plan miroir et a comme formule  $AFeO_3$  dans le cas d'un hexaferrite M et AO dans le cas d'un ferrite  $\beta$ . L'atome A a douze voisins oxygène qui constituent un environnement cube-octaédrique. Deux cations  $Fe^{3+}$  occupent de part et d'autre du plan miroir deux sites octaédriques qui se partagent une face. Le bloc R a une hauteur  $\sim 6.8 \text{ \AA}$ .

#### E. Le bloc structural T

Le bloc structural T est constitué de quatre couches d'oxygène formant un empilement hexagonal compact (fig. I-1d). Les deux couches externes contiennent quatre anions oxygène chacune tandis que les couches internes contiennent 3 anions oxygène et un cation A . Huit atomes de fer occupent 6 sites octaédriques et 2 sites tétraédriques. La formule chimique du bloc est  $[A_2Me_8O_{14}]^0$ . Le bloc T ne contient pas de plan de symétrie et peut être considéré comme une combinaison des couches internes de deux blocs R.

#### F. Le bloc structural Q

Le bloc Q (fig. I-1c) est constitué de trois couches d'oxygène disposés selon un empilement cubique compact .Dans les deux couches internes un cation Ba remplace un anion oxygène. La formule chimique du bloc correspond à  $[Ba_2Fe_7O_{14}]^{3-}$ . La différence entre ce bloc et le bloc T réside dans le type d'empilement des couches. Le bloc Q contient deux sites tétraédriques et 8 octaédriques . Le bloc Q a été observé récemment en combinaison avec le bloc S (3).

#### G. Le bloc HBT

Le bloc HBT (hexagonal Barium Titanate) a été observé dans les hexaferrites en combinaison avec d'autres blocs (4). Il s'agit d'un empilement hexagonal compact de couches  $BaO_3$  tel qu'il existe dans  $BaTiO_3$  hexagonal (5).

## 1-2 LES COMPOSES DU DIAGRAMME DE PHASES TERNAIRE BaO-MeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les composés ferrites hexagonaux connus à l'heure actuelle peuvent tous être représentés dans un diagramme ternaire dans lequel BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MeO (Me = Zn, Co, Ni, Mn, Mg, Cu, Cd et Fe) occupent les sommets (fig. I -2a).

On peut trouver sur ce diagramme la phase spinelle Me<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>8</sub> = S, tandis que sur la ligne BaO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on trouve le composé BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> isotype du magnétoplombite et désigné par le symbole M.

On trouve de nombreux composés sur les lignes de phases MS et MY. Les structures appartenant à la ligne de phase MS peuvent être décrites à l'aide de blocs R et S, tandis que les structures de la ligne de phases MY le sont à l'aide de blocs R, S et T.

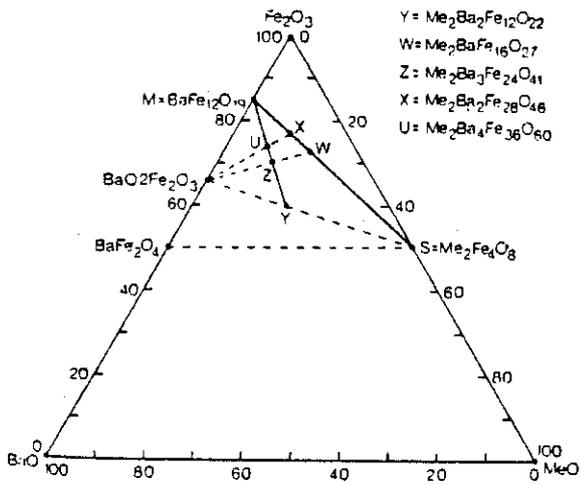
### LA LIGNE DE PHASE MS

#### A. La structure M

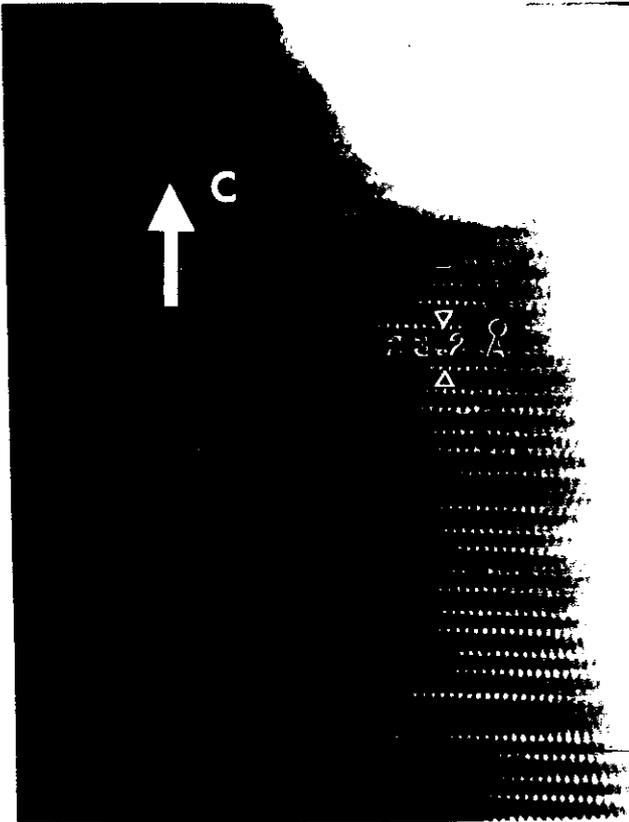
La structure M de la magnétoplombite a été résolue par Adelskoeld en 1938 (6). Le ferrite M le plus connu est le ferrite hexagonal de Baryum (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) (groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc). Le contenu de la maille est de deux unités de formule (fig. I-2b) et la structure peut être décrite comme la succession de blocs R et S suivant la séquence RSR\*S\* où le symbole \* indique une rotation de 180° autour de l'axe c du bloc correspondant.

Les anions d'oxygène forment un empilement hexagonal compact de 10 couches d'oxygène du type ABAB... ou ACAC...) perpendiculaire à l'axe c. Chaque couche O<sup>2-</sup> contient quatre anions O<sup>2-</sup> par maille élémentaire ; Tous les 5 couches d'oxygène un anion O<sup>2-</sup> est remplacé par un cation lourd (Ba<sup>2+</sup> etc...). Cette couche est un plan miroir m perpendiculaire à l'axe c. Les cations occupent cinq sites cristallographiques différents ; trois sites sont octaédriques, un site est tétraédrique et le dernier à coordinence cinq. Les dimensions de la maille sont : a ≈ 5.89 Å, c ≈ 23.2 Å.

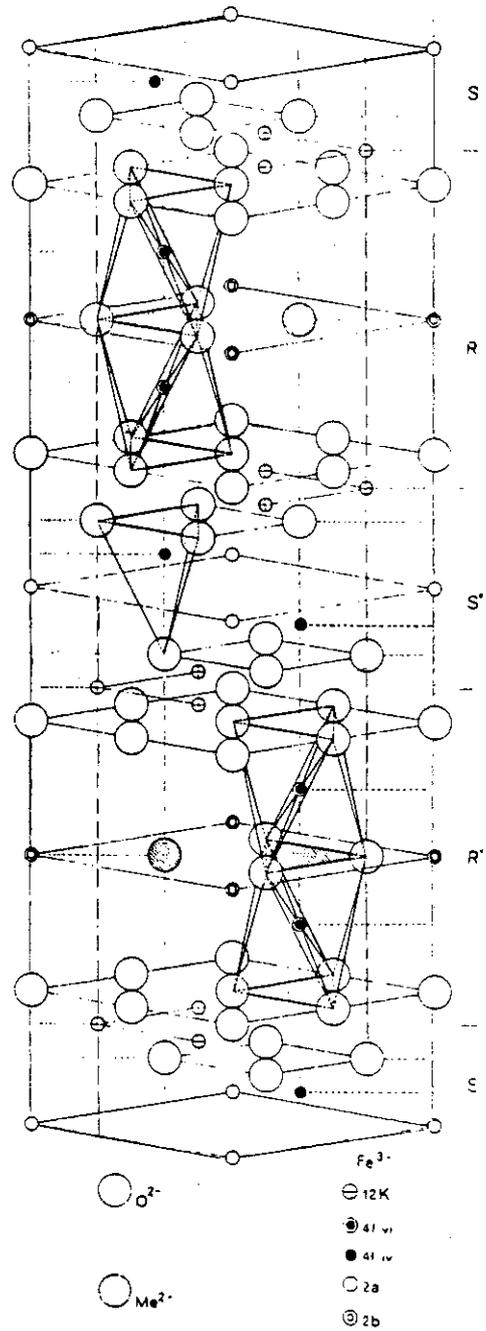
L'étude détaillée de ce composé a été faite ailleurs (7). La formule chimique générale est : MO.6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, où M est un cation lourd bivalent de rayon ionique 1,27 Å < r < 1,43 Å.



(a)



(c)



(b)

Fig. I-2(a) : Diagramme de phases BaO-MeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

2(b) : Contenu de la maille unitaire de la structure M

2(c) : Image T.E.M. de la structure M ou Ba à haute résolution (on peut voir aussi les dimensions de la maille élémentaire).

### B. *La structure W*

La structure W, de formule chimique  $BaMe_2^{2+}Fe_{16}O_{27}$  (Me = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) diffère de la structure M par le nombre de blocs spinelle qu'elle contient. La symétrie est hexagonale et le paramètre c est  $c = 32.8 \text{ \AA}$ . La structure peut être décrite comme  $RSSR^*S^*S^*$ . C'est-à-dire ici on a deux blocs spinelle supplémentaires (S et S\*) par rapport aux ferrites M. Le nombre de couches d'oxygène est de quatorze par maille et celle-ci contient deux unités de formule élémentaire ; la séparation moyenne entre couches est  $\sim 2.34 \text{ \AA}$ .

### C. *La structure X*

Le composé X, de formule  $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$  présente une symétrie rhomboédrique  $R\bar{3}m$ . Dans ce composé, un bloc spinelle sur deux se trouve doublé, le contenu donc de la maille hexagonale est trois fois l'ensemble ( $RSR^*S^*S^*$ ) où chaque ensemble a subi une rotation de  $120^\circ$  autour de l'axe c. Au total, la maille contient 36 couches d'oxygène et le paramètre c vaut  $84,6 \text{ \AA}$ .

Concernant les propriétés magnétiques des composés type X, peu de recherches ont été effectuées à l'heure actuelle pour déterminer leurs caractéristiques magnétiques. Nous citons les travaux de Gu Ben-Xi et al (8) sur  $Fe_2$ -X et S-Dey et de R. Valenzuela sur Fe-Sr (X) ref. (9).

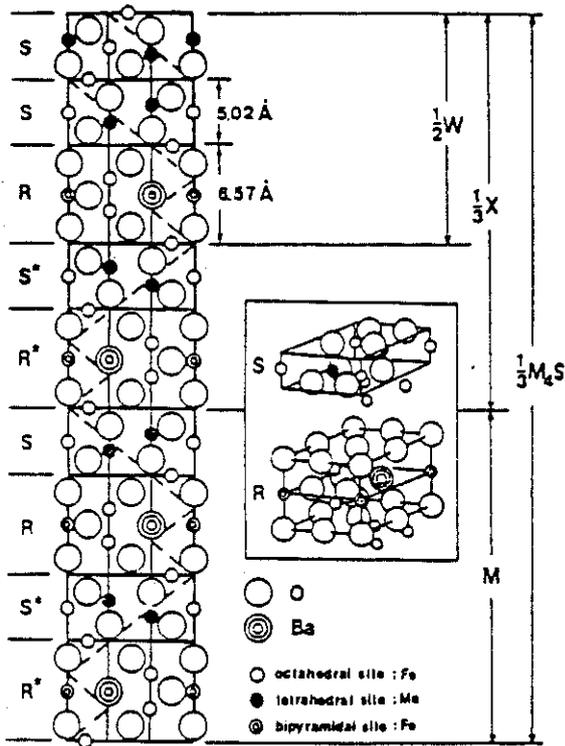
Il faut noter cependant, que le long de la ligne de phase MS, aucun autre composé n'a été isolé (10), pourtant un grand nombre de phases ont été observées par microscopie électronique, sous forme d'intercroissances (11).

Tous ces composés peuvent être décrits comme une série  $(RS)_nS$ . La relation structurale existant entre quelques-uns de ces composés est mise en évidence dans la fig.(I-3a) et sa situation dans le diagramme de phase est représentée dans la figure (I-2a).

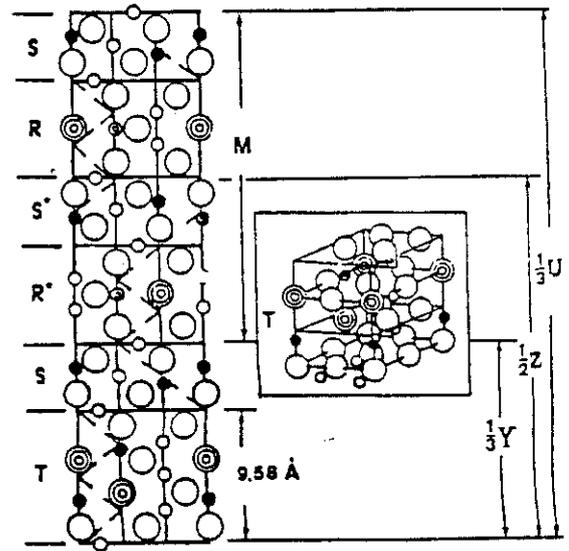
## I-3. LA LIGNE DE PHASE MY

### A. *La structure Y*

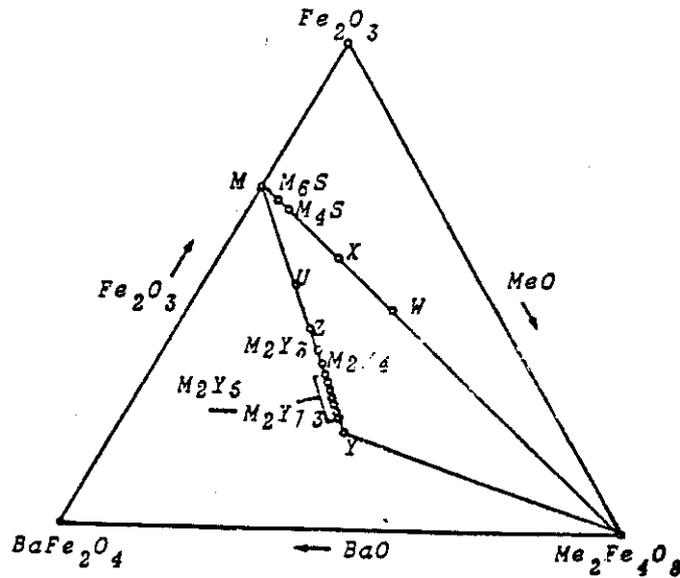
La structure Y, de composition  $Ba_2Me^{2+}_2Fe_{12}O_{22}$  (où Me = Zn, Co, Mn, etc...) est obtenue par superposition des blocs T et S. Sa symétrie est rhomboédrique ( $R\bar{3}m$ ) et la maille hexagonale contient trois séquences TS, chacune d'elles ayant subi une rotation de  $120^\circ$  autour de



(a)



(b)



(c)

Fig. I-3(a) : Blocs structuraux de quelques éléments appartenant à la ligne de phase MS.  
 3(b) : Relation structurale entre quelques éléments appartenant à la ligne de phase MY.  
 3(c) : Détail du diagramme de phases BaO-MeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

l'axe c. Il y a donc 3 unités de formule par maille hexagonale. Le paramètre c est d'environ 43.5 Å avec 18 couches d'oxygène.

Du point de vue magnétique, la structure ainsi que les propriétés sont liées à la nature du cation métallique bivalent Me rencontré dans les composés  $Me_2-Y$  (12). La présence de l'ion  $Co^{2+}$  dans les ferrites type Y, modifie considérablement leurs propriétés (13, 14, 15, 16).

### B. *La structure Z*

La structure Z, est formée par la superposition de blocs R, S et T suivant l'empilement RSTSR\*S\*T\*S\*, ce qui correspond à une composition chimique  $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ . Sa symétrie est hexagonale ( $P6_3/mmc$ ), et le paramètre de maille c vaut environ 51.7 Å ; la maille unité contient 22 couches d'oxygène et deux unités de formule.

En ce qui concerne les propriétés magnétiques, une étude de  $Co_2-Z$  (16) et du composé  $Ba_{3-x}Sr_xZn_2Fe_{24}O_{41}$  (17), ont été publiées.

### C. *La structure U (18)*

Sur la ligne de phase MY, on trouve encore le composé U. Ce dernier est constitué par la succession de trois fois l'empilement RSR\*S\*T\*S\*. Sa symétrie est rhomboédrique ( $R\bar{3}m$ ), et sa formule chimique est  $Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$ . La maille hexagonale contient 3 unités de formule, et 48 couches d'oxygène le paramètre c vaut  $c \approx 113.2$  Å.

Comme dans la ligne de phase MS, dans la ligne de phase MY un grand nombre de structures ont été observées par microscopie électronique, correspondant à des compositions  $MnY_m$  (11).

La relation structurale qui existe entre les composés de la ligne de phase MY est mise en évidence dans la figure (I-3b) et sa situation dans le diagramme de phase est représentée sur la fig I-3c

## Récapitulation

Nous récapitulons dans le tableau qui suit (I-2) les phases de quelques ferrites hexagonaux rencontrés avec leurs caractéristiques structurales.

Tableau I-2 : Description suivant Braun de ferrites hexagonaux

Structure	Formule	Blocs structuraux	Groupe d'espace	Nb de couches O <sub>2</sub> par maille	C (Å)	Ref
BaFe <sub>4</sub> M <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	R	R*R	P6 <sub>3</sub> /mmc	6	13.7	19
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	M	RSR*S*	P6 <sub>3</sub> /mmc	10	23.2	6
LaMeFe <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	M	RSR*S*	P6 <sub>3</sub> /mmc	10	23.0	20
BaMe <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> O <sub>27</sub>	W	RS <sub>2</sub> R*S* <sub>2</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	14	32.8	2
Ba <sub>2</sub> Me <sub>1</sub> Fe <sub>28</sub> O <sub>46</sub>	X	(RSR*S* <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	R $\bar{3}$ m	12 x 3	84.1	2
Ba <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub>	Y	(TS) <sub>3</sub>	R $\bar{3}$ m	6 x 3	43.5	2
Ba <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> Fe <sub>24</sub> O <sub>44</sub>	Z	RSTR*S*T*S*	P6 <sub>3</sub> /mmc	22	52.3	2
Ba <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> Fe <sub>36</sub> O <sub>60</sub>	U	(RSR*S*T*S*) <sub>3</sub>	R3m	16 x 3	113.2	2
BaSn <sub>0.9</sub> Fe <sub>5.47</sub> O <sub>11</sub>	K	Q5	P6 <sub>3</sub> /mmc	6	14.3	21

M = Ti<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Me = Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, etc...

## V - LES FERRITES HEXAGONAUX CONDUCTEURS IONIQUES

Il faut noter que les plans contenant les gros cations A, alcalins ou alcalino-terreux sont des plans miroirs de symétrie, dans le cas de la phase hexagonale ; ces plans sont appelés aussi "plans de conduction"; ils ont une densité d'occupation faible et par conséquent permettent une migration facile des cations A (K, Na, etc...).

Dans la bibliographie, on appelle O(5) l'oxygène situé dans les plans de conduction entre 2 blocs spinelle; les sites notés "mO" (middle oxygen) sont situés à mi-distance entre deux positions O(5) et peuvent être occupés soit par des atomes d'oxygène, soit par des cations. Les sites appelés "BR" (Beever and Ross sites) et "a-BR" (anti-Beever Ross sites) (fig. I-4a) sont des sites équivalents (ou non) suivant la symétrie (rhomboédrique ou hexagonale). Par la suite, nous nous référerons toujours à ces sites par leur nom.

### V-1 La structure $\beta$

Cette structure a été résolue pour la première fois par Bragg et al (22) pour l'alumine  $\beta$  - Na. En 1937 Beever et Ross (23) ont réexaminé la structure ; ils ont abouti à la formule Na<sub>2</sub>□,11Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou NaAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>.

Suivant cette formule, la structure  $\beta$  se décrit de la même manière que la structure M. Les anions oxygène forment un empilement compact et chaque couche d'oxygènes contient quatre anions O<sup>2-</sup> par maille élémentaire

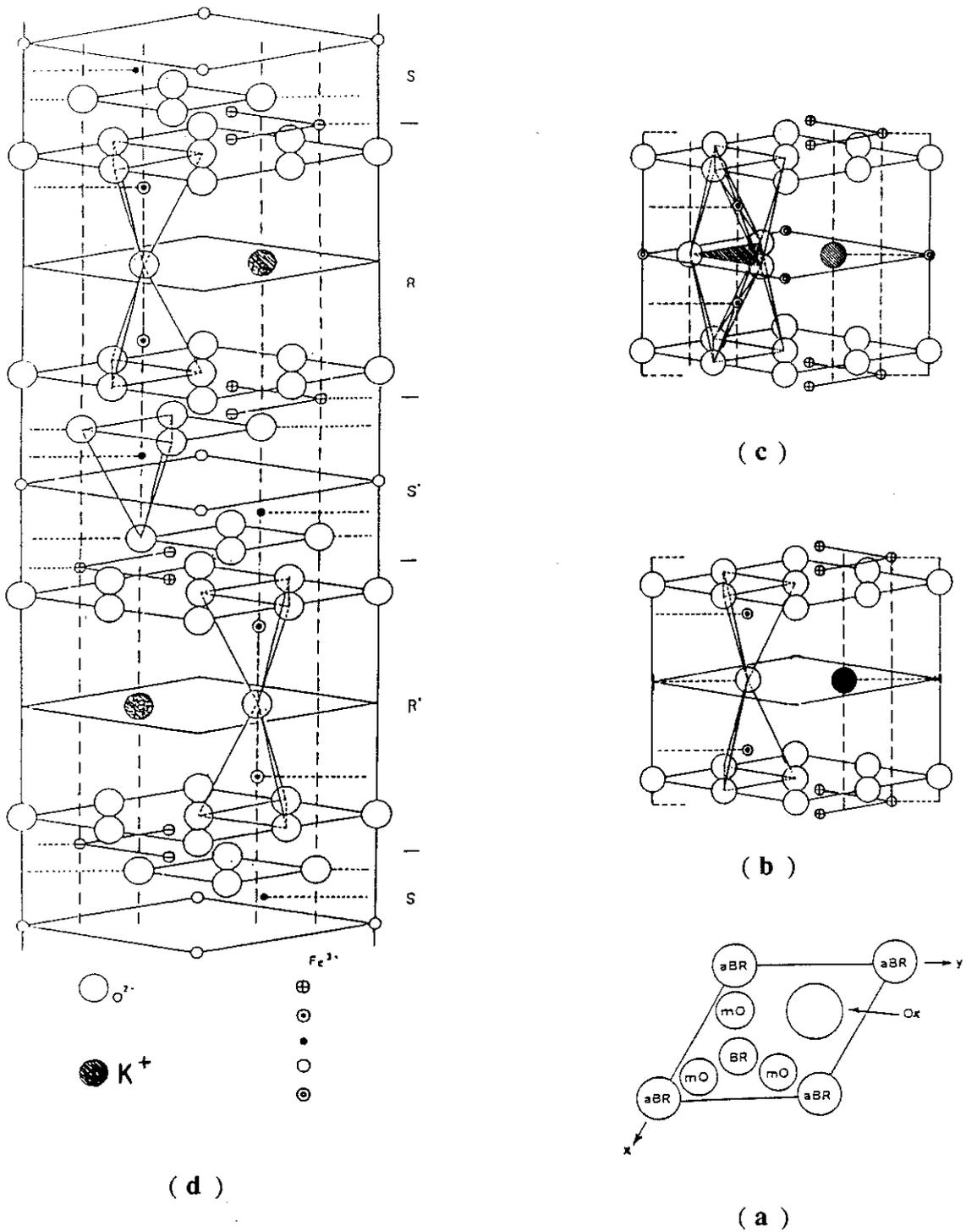


Fig. I-4(a) : Sites caractéristiques du plan de conduction pour les hexaferrites conducteurs ioniques.

4(b) : Bloc R du ferrite  $\beta$  de formule chimique  $[\text{KFe}_5\text{O}_9]^{2-}$

4(c) : Bloc R du ferrite M de formule chimique  $[\text{BaFe}_6\text{O}_{11}]^{2-}$

4(d) : Structure cristalline du ferrite  $\beta$ .

On passe de la structure hexaferrite M à celle du ferrite  $\beta$  ( $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ ) en enlevant dans le plan miroir du bloc R l'atome de fer de coordination 5 (bi-pyramidal), ainsi que deux atomes d'oxygène. L'atome de potassium remplace celui de Ba (fig. I-4b,c) ; les deux atomes Fe restant occupent maintenant 2 sites tétraédriques opposés par le sommet, les 3 atomes d'oxygène de la face commune ont été remplacés par un seul atome situé à-peu-près au centre de gravité du triangle. La dimension de la maille pour un ferrite  $\beta$  est  $a = 5.93 \text{ \AA}$  et  $c = 23.77 \text{ \AA}$  et son groupe d'espace reste celui de la phase M hexagonale  $P6_3/mmc$  ; la maille a deux unités de formule (fig. I-4d) et la structure peut être décrite suivant la formule  $\text{RSR}^*\text{S}^*$ .

Nous constatons donc que les éléments de symétrie du ferrite  $\beta$  et du ferrite M sont les mêmes. Les différences résident dans la région du plan miroir, cependant ces "petites" différences de structure entraînent de très grandes différences dans leurs propriétés physiques.

Différentes formules ont été rapportées, pour les ferrite de potassium voir tableau I-3.

Tableau I-3 : Ferrite  $\beta$

Composition	a(Å)	c(Å)	Z	Référence
$\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$	5.932	23.8	2	24
$\text{K}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	5.943	23.82	2	25
$\text{K}_2\text{Fe}_{14}\text{O}_{22}$	10.287	23.87	6	26,27
$\text{K}_{1.55}\text{Fe}_{10.92}\text{O}_{17}$	5.983	23.68	2	28
$\text{K}_{0.87}\text{Na}_{0.13}\text{Fe}_7\text{O}_{11}$	5.93	23.74		29

Quant à l'alumine  $\beta$ , celle-ci est décrite par la formule :  $2(\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{17+x/2})$  où x varie entre :  $0.25 < x < 0.30$ . Ce composé n'est pas stoechiométrique et la compensation de charge électrique nécessitée par l'excès de sodium se fait par introduction d'oxygène interstitiel sur les sites mO des plans de conduction.

### B. La structure $\beta''$

La structure alumine  $\beta''$  a été résolue par Bettman, Peters (30) en 1969 et par Roth et al (31). On peut passer de la structure ferrite  $\beta$  ( $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ ) à celle du ferrite  $\beta''$  de formule idéal  $\text{K}_2\text{Fe}_{11}\text{O}_{17}$  en mettant dans les sites "BR" et "a-BR" un atome de potassium;

La maille élémentaire de la structure  $\beta''$  est composée d'un empilement suivant c de 3 blocs RS suivant la séquence  $R_1 S_1, R_2 S_2, R_3 S_3$  où les blocs  $R_n$  et  $S_n$  se déduisent des blocs  $R_{n-1}$  et  $S_{n-1}$  par une rotation de  $120^\circ$  autour de l'axe c (fig. I-5a,b).

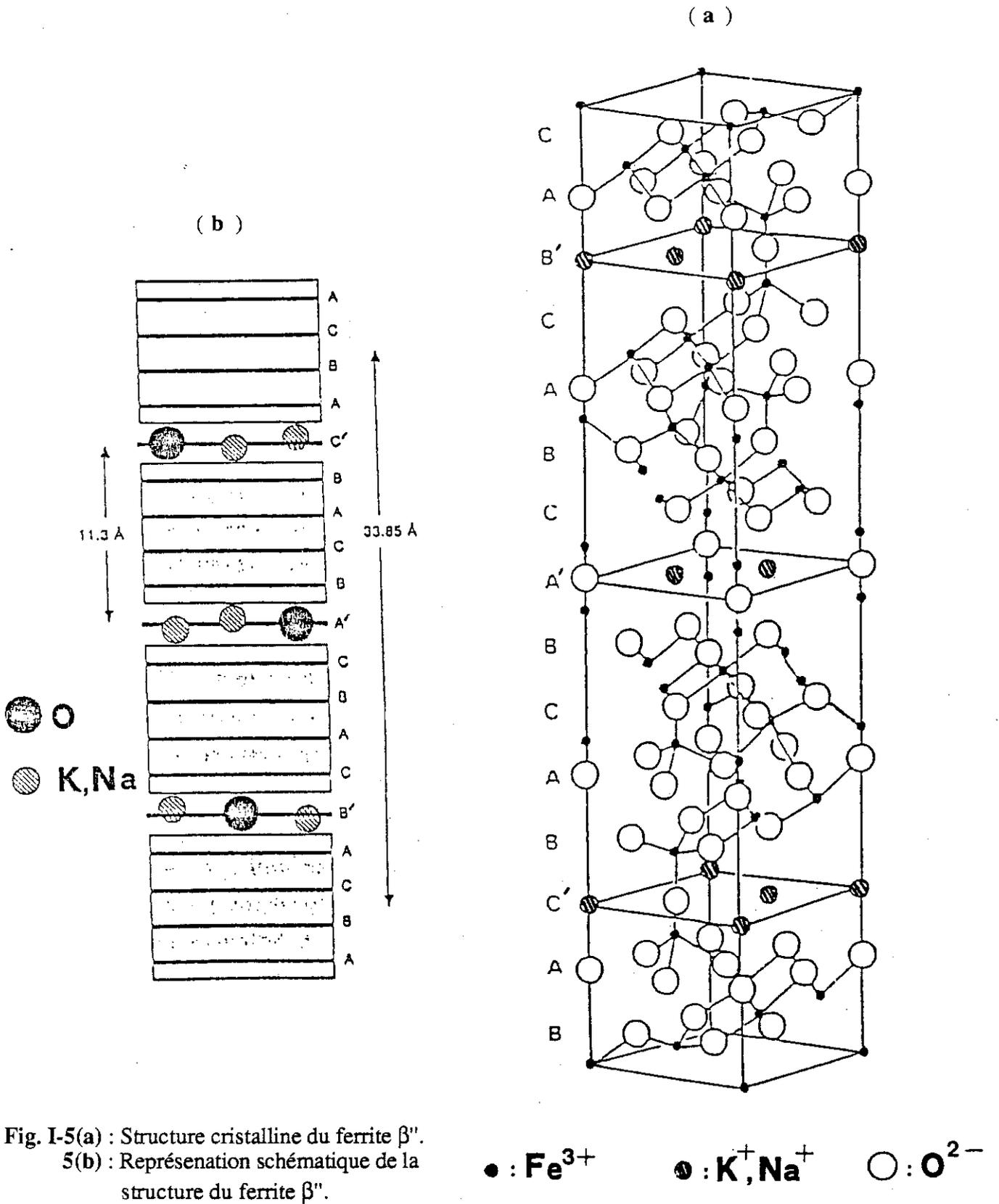


Fig. I-5(a) : Structure cristalline du ferrite  $\beta''$ .  
 5(b) : Représentation schématique de la structure du ferrite  $\beta''$ .

Le ferrite  $\beta''$  est isotype à l'alumine  $\beta''$ . Sa symétrie est rhomboédrique, son groupe d'espace est  $R\bar{3}m$ , la maille contient 3 unités de formule, et sa structure correspond à un empilement compact de 15 couches d'oxygène. Les dimensions de la maille sont  $a = 5.93 \text{ \AA}$ ,  $c = 35.8 \text{ \AA}$ .

Les blocs  $S_1, S_2, S_3$  forment un empilement cubique compact d'anions  $O^{2-}$  : ACBA, BACB et CBAC. Les blocs  $R_1, R_2, R_3$  du ferrite  $\beta''$ , contrairement aux blocs R du ferrite  $\beta$  ou M, sont également constitués d'empilement cubique compact de trois couches d'oxygène : AC'B, BA'C, CB'A où A', B', C' correspondent aux "ex-plans" miroirs. Nous disons "ex-plans" miroirs parce que dans la structure  $\beta''$  il n'est plus possible de parler réellement de plan de conduction mais de "zone de conduction" et cela parce que les cations K ne sont pas situés dans un même plan.

C'est là, la différence essentielle entre les structures  $\beta$  et  $\beta''$ . Cette "zone" de conduction a une épaisseur de  $0.93 \text{ \AA}$  pour l'alumine Na- $\beta''$  et de  $0.28 \text{ \AA}$  pour l'alumine K- $\beta''$  (28). D'un point de vue cristallographique, les sites BR et aBR du fait de la symétrie  $R\bar{3}m$ , sont maintenant équivalents.

### C. La structure $\beta'''$

Cette structure est proche de la structure  $\beta$ . Cependant les blocs spinelles sont plus épais ; ils contiennent 6 couches d'oxygène, constituant un empilement cubique compact. La structure est hexagonale ( $P6_3/mmc$ ) et la formule idéale est  $A_2O.4MeO.15M_2O_3$  où  $A = K, Na$  et  $Me = Fe^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}$  et  $M = Al^{3+}, Fe^{3+}$ . Bettman et al (32) ont étudié la structure de la phase  $\beta'''$ .

### D. La structure $\beta''''$

La structure est similaire à la structure  $\beta''$  à l'exception des blocs spinelle qui contiennent 6 couches d'oxygène au lieu de 4 ; sa symétrie est rhomboédrique  $R\bar{3}m$  et la formule idéale de l'alumine  $\beta''''$  est  $Na_2O.3MgO.7Al_2O_3$  (33).

## 1-5 STRUCTURES MAGNETIQUES DES FERRITES

### A. Le modèle de Gorter (structure colinéaire)

Le premier essai afin d'établir un modèle d'arrangement magnétique pour les composés M, W, Y et Z a été fait par Gorter (34) à partir de règles qualitatives de la théorie du super-échange d'Anderson (35). Dans les ferrites hexagonaux, les interactions de super-échange s'effectuent par l'intermédiaire des ions oxygène et sont d'autant plus fortes et négatives que l'angle M-O-M est proche de  $180^\circ$  ; d'autre part si l'on considère 2 configurations M-O-M de même angle, celle dont la

distance M-O est la plus courte, possède la plus forte interaction ; un couplage fort et négatif a pour effet d'orienter les spins des deux cations magnétiques , antiparallèlement.

En utilisant ces deux règles, on peut prévoir les interactions d'échange prédominantes dans les éléments R, S et T (voir tableau I-4).

Tableau I-4 : Orientation des moments magnétiques dans les blocs R, S, T des hexaferrites

Elément	cations tétraédriques (entourés par 4 ions de O <sup>2-</sup> )	cations octaédriques (entourés par 6 ions O <sup>2-</sup> )	cations de coordination quintuple (bipyramidal)
R	-	3 ↑ 2 ↓	1 ↑
S	2 ↓	4 ↑	-
T	2 ↓	4 ↑ 2 ↓	-

On peut donc dans beaucoup de cas prévoir les structures magnétiques colinéaires de composés dans la structure cristalline est connue. Dans le modèle de Gorter les spins sont colinéaires et orientés soit suivant l'axe c hexagonal (cas des structures M, X et Z), soit parallèlement au plan de base (Y). Ces modèles sont en bon accord avec des mesures d'aimantation à 4 K et leur validité a été confirmée par la diffraction des neutrons étude du ferrite M BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (36), étude du ferrite Y (37).

Nous répertorions dans les figures (I-6a,b,c,d) les différents modèles magnétiques proposés pour les structures M, W, Y et Z. Dans le tableau (I-5) sont classés les différents ferrites étudiés par Gorter avec les configurations des moments magnétiques.

Il faut noter que bien que le modèle de Gorter peut expliquer les propriétés magnétiques des ferrites hexagonaux, il ne représente qu'une première approximation de leur structure magnétique.

Table I-5 : Configuration de moments magnétiques dans quelques ferrites hexagonaux

Composé	Blocs	Sites tétraédriques	Sites octaédriques	Sites bipyramidaux
M	R		3 ↑ + 2 ↓	↑
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	S	2 ↓	4 ↑	
W	R		3 ↑ + 2 ↓	↑
BaMe <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> O <sub>27</sub>	S	2 ↓	4 ↑	
	S	2 ↓	4 ↑	
Y	S	2 ←	4 →	
Ba <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> O <sub>22</sub>	T	2 ←	4 → + 2 ←	
Z	R		3 ↑ + 2 ↓	↑
Ba <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> Fe <sub>24</sub> O <sub>11</sub>	S	2 ↓	4 ↑	
	T	2 ↓	4 ↑ + 2 ↓	
	S	2 ↓	4 ↑	

### B. Les structures non colinéaires

Dans un cristal ferrite hexagonal l'Hamiltonien des interactions magnétiques entre deux spins peut être écrit :

$$H = J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + K_z S_1^z S_2^z + D_{12}(\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta$$

où  $J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  = interaction d'échange isotrope

où  $K_z S_1^z S_2^z$  = interaction d'échange anisotrope

$D_{12}(\vec{S}_1 \times \vec{S}_2)$  = interaction d'échange antisymétrique

$K_1 \sin^2 \theta$  = terme d'ordre deux de l'énergie d'anisotropie magnétique

$K_2 \sin^4 \theta$  = terme d'ordre quatre de l'énergie d'anisotropie magnétique

**Le couplage antisymétrique introduit par Dzialoshinski et Moriya permet d'expliquer le phénomène du ferromagnétisme observé dans de nombreux composés ; cette interaction fait que les moments de deux sous-réseaux, au lieu d'être rigoureusement antiparallèles, sont légèrement désorientés d'un petit angle  $\alpha$ . Dans le cas des hexaferrites, cet échange antisymétrique représente seulement une petite perturbation au couplage d'échange isotrope. Si on considère l'interaction entre deux spins  $\vec{S}_A$  et  $\vec{S}_B$ , la symétrie du cristal impose des conditions au tenseur  $D_{AB}$  (Règles de Moriya (38). Si C est le milieu de la distance AB, nous avons :**

a) si il y a un centre d'inversion à C, alors  $\vec{D}_{AB} = 0$

b) si il y a un plan miroir perpendiculaire à AB qui passe par C alors  $\vec{D}_{AB} // \text{plan miroir}$  ou  $\vec{D}_{AB} \perp AB$

c) si il y a un plan miroir qui contient A et B,  $\vec{D}_{AB} \perp \text{plan miroir}$

d) si il y a un axe binaire perpendiculaire à AB qui passe par C,  $\vec{D}_{AB} \perp \text{axe binaire}$

e) si il y a un axe de rotation d'ordre n ( $n \geq 2$ ) parallèle à AB, alors  $\vec{D}_{AB} // AB$

La condition d'énergie minimale pour le couplage d'échange antisymétrique tend à mettre les vecteurs  $\vec{D}_{AB}$ ,  $S_A$ ,  $S_B$  orthogonaux. L'apparition de structures magnétiques non colinéaires dans le cas des hexaferrites semble être liée à l'existence d'un cation non magnétique parmi les cations magnétiques, ce qui diminue le nombre des moments en interaction ; les interactions de super-échange isotrope se trouvent ainsi affaiblies et deviennent comparables à des interactions antisymétriques à l'intérieur d'un bloc ou entre blocs structuraux (39,40).

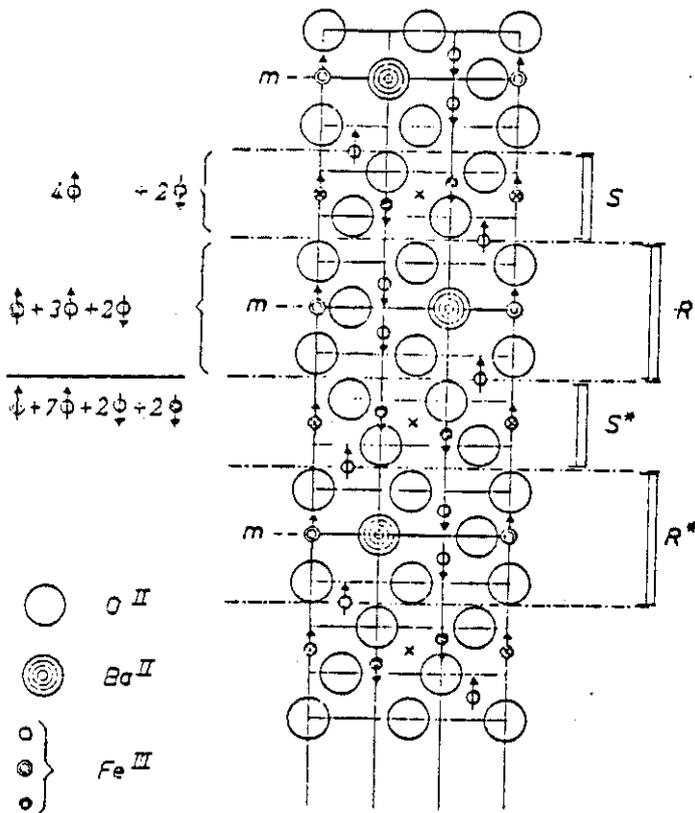


Figure I- 6 (a) :

Alignement des spins dans la structure M (Modèle de Gorter).

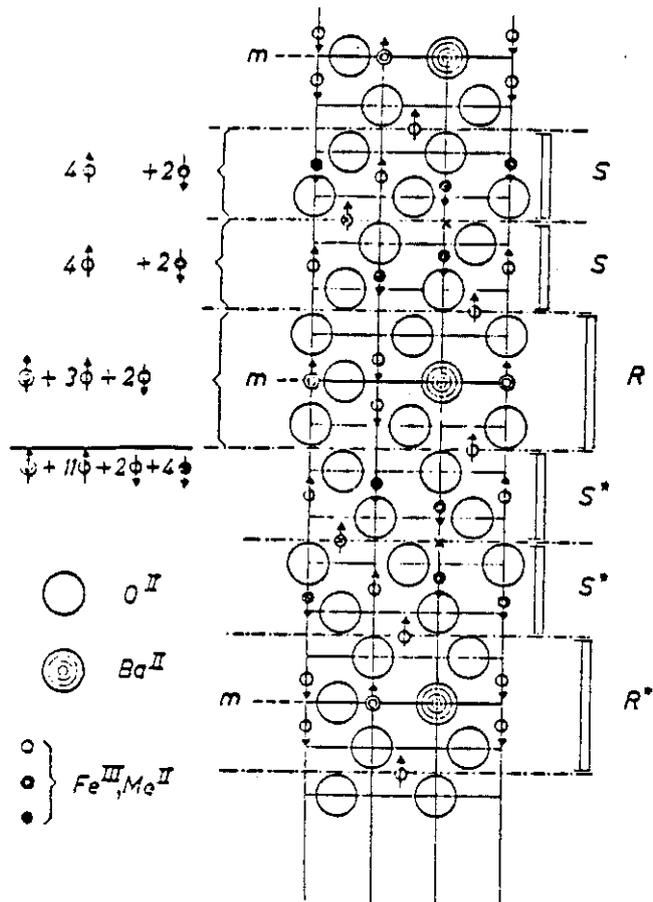
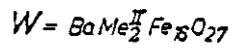


Figure I- 6 (b) :

Alignement des spins dans la structure W (Modèle de Gorter).

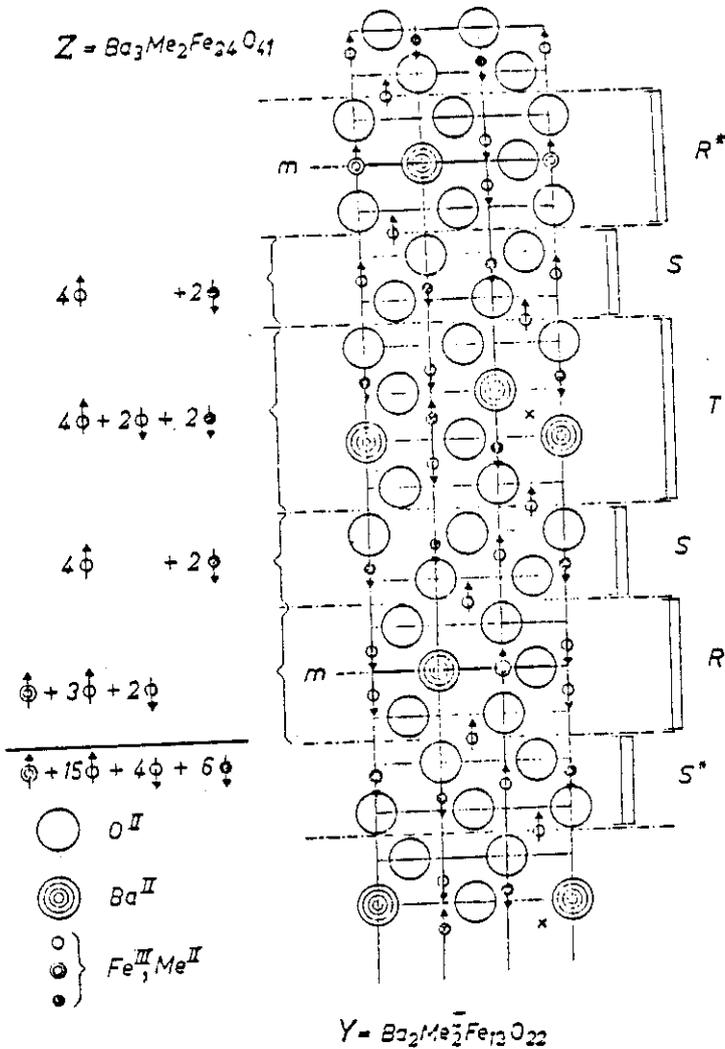
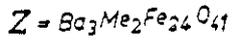


Figure I- 6 (c) :

Alignement des spins dans la structure Y (Modèle de Gorter)

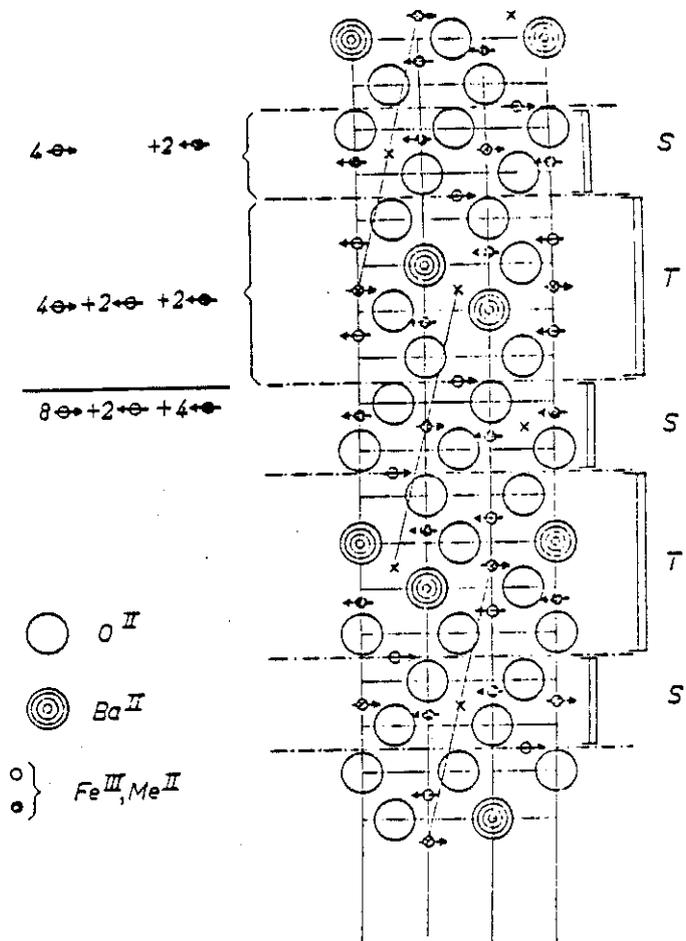


Figure I- 6 (d) :

Alignement des spins dans la structure Z (Modèle de Gorter)

Ainsi les composés  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  et  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  présentent des structures magnétiques constituées de blocs "cantés" (41,42) et de blocs disposés en spirale conique (42,43) respectivement.

La structure Y présente aussi des cas de composés avec arrangement de spins non colinéaires. Par exemple, les composés  $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$  ont une structure magnétique du type hélicoïdal par blocs avec des pas d'hélice commensurables avec le réseau (44). Une structure magnétique hélicoïdale est également observée dans le composé Ni<sub>2</sub>-W ; quelques composés appartenant à la structure Z présentent aussi des structures non colinéaires par blocs comme ceux de série



Tous ces composés-là ont comme caractéristique commune l'établissement d'un ordre magnétique par bloc, où à l'intérieur de chaque bloc l'orientation des spins est colinéaire, selon le modèle de Gorter, mais où les arrangements dans deux blocs successifs ne sont plus colinéaires.

## I-6 ANISOTROPIE MAGNETOCRISTALLINE

Parmi les propriétés magnétiques de ferrites hexagonaux, l'une des plus remarquables est leur forte anisotropie magnétocristalline. **L'anisotropie magnétique d'un composé peut tirer son origine de 3 contributions différentes : l'interaction dipolaire classique entre les moments magnétiques, l'interaction spin-orbite des moments, et l'anisotropie d'échange des spins.**

Dans les cristaux hexagonaux l'énergie d'anisotropie magnétocristalline peut être décrite comme  $E_a = K_1 \sin 2\theta + K_2 \sin 4\theta$ , où  $\theta$  est l'angle entre le vecteur d'aimantation et l'axe hexagonal c;  $K_1, K_2$  sont les constantes d'anisotropie. Cette relation est seulement approximative et suppose le plan de base isotrope. Si on veut tenir compte de l'anisotropie dans le plan de base, il faut ajouter des termes supplémentaires :  $\epsilon_a = K_1 \sin 2\theta + K_2 \sin 4\theta + K_3 \sin 6\theta + K_4 \sin 6\theta \cos 6\phi$ , ou  $\theta, \phi$  est l'angle polaire du vecteur d'aimantation dans le plan de base hexagonal.

La figure (I-7) montre des surfaces d'iso-énergie d'anisotropie de cristaux hexagonaux pour différentes valeurs des constantes d'anisotropie ; dans le tableau (I-6) on précise les conditions d'existence des diverses directions d'aimantation privilégiées (45).

**Dans les hexaferrites, l'anisotropie magnétique est liée aux types de sites occupés par les cations métalliques.** La grande différence structurale entre les hexaferrites à anisotropie uniaxe (M,W) et ceux à anisotropie planaire (Y) est l'existence, dans les premiers, de sites bipyramidaux ; cependant il ne faut pas exclure une contribution venant d'autres sites (46,47).

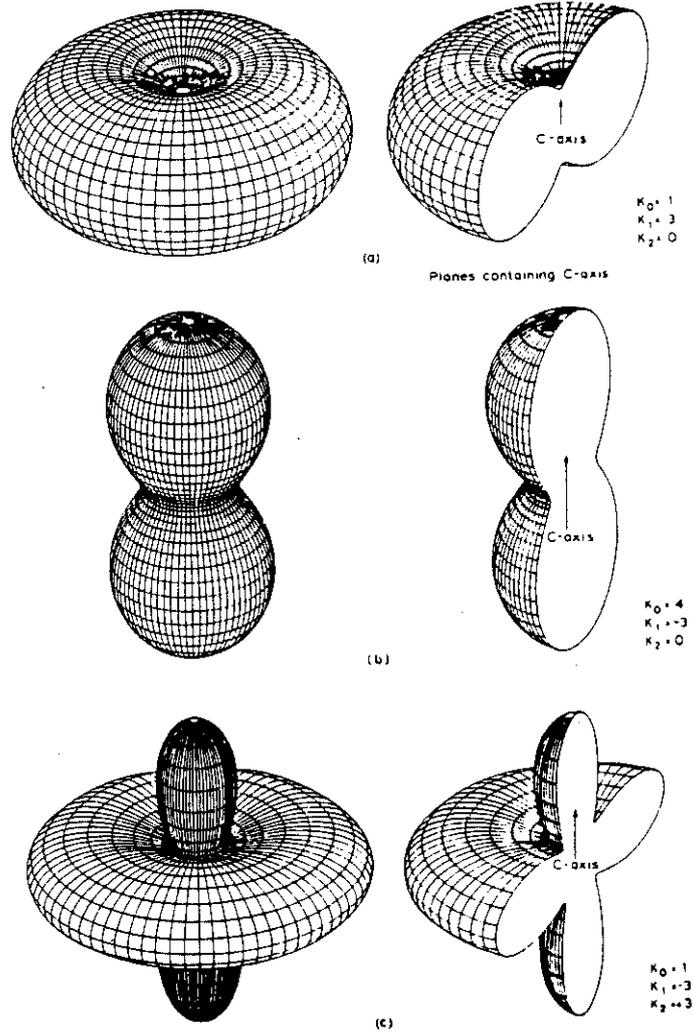


Fig. I-7: Surfaces d'isoénergie d'anisotropie de cristaux hexagonaux pour différentes valeurs des constantes d'anisotropie.

**TABLEAU I-6**  
**Directions faciles pour des cristaux hexagonaux**

$K_1$	+	+	-	-
	$+\infty$	$-K_1$	$-\infty$	$-\frac{1}{2} K_1$
$K_2$	to $-K_1$	to $-\infty$	to $-\frac{1}{2} K_1$	to $+\infty$
Easy direction	$\theta = 0$ (c-axis)	$\theta = 90$ (basal plane)	$\theta = \sin^{-1} (-K_1/2K_2)^{1/2}$ (easy cone)	

L'anisotropie magnétocristalline peut changer en fonction de la température et du type notamment de l'ion bivalent. Par exemple, dans les composés du type W, Z, X et U ne contenant pas du cobalt, l'anisotropie est toujours axiale à toutes les températures. Si l'on introduit du cobalt même en faible proportion, l'anisotropie change et l'arrangement devient conique ou planaire (48).

Il y a aussi d'autres types d'anisotropie magnétique : l'anisotropie de tension (interne ou externe), l'anisotropie induite par traitement thermique sous champ magnétique et l'anisotropie de forme.

## I-7 APPLICATIONS DE FERRITES HEXAGONAUX

Les ferrites hexagonaux présentent, grâce à la diversité de leurs caractéristiques structurales et donc de leurs propriétés magnétiques, des possibilités d'application exceptionnelles.

Les ferrites hexagonaux de Ba, Sr, ont été préparés dans les laboratoires Philips en Hollande au début des années '50. Commercialisés sous le nom de "FERROXDURS", ils ont connu une grande expansion.

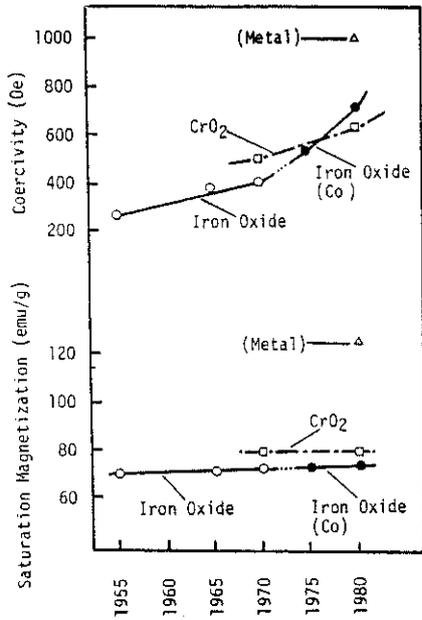
Les façons d'utiliser les ferrites hexagonaux sont nombreuses. L'utilisation première est la fabrication d'aimants permanents ; le critère pour un bon matériau pour aimant permanent est que son produit énergétique (B.H.) soit maximum (fig. I-8a).

On peut les utiliser encore comme mémoires d'ordinateurs, aux appareils de télévision, la magnétooptique et pour les bulles magnétiques.

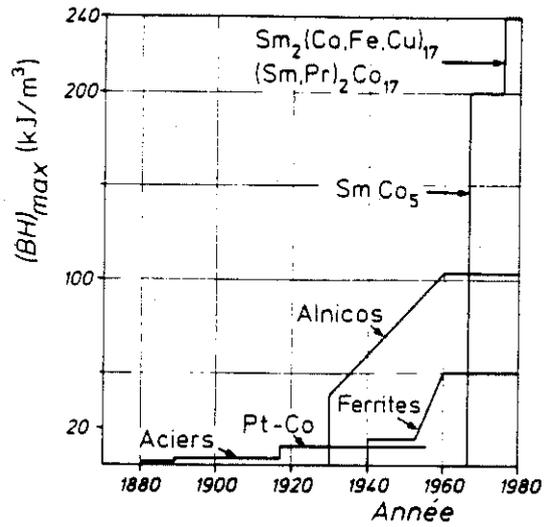
L'apparition des microprocesseurs a accru la demande de matériaux bon marché pour l'enregistrement magnétique ; la densité d'enregistrement dépend en gros de la coercivité et de la rémanence du matériau utilisé (fig. I-8b et tableau I-7). D'autre part l'enregistrement perpendiculaire devrait permettre des densités d'enregistrement beaucoup plus élevées que l'enregistrement parallèle (49). Les hexaferrites M ou W satisfont à tous ces critères et sont donc de bons candidats potentiels.

On utilise encore beaucoup les ferrites dans les dispositifs à hyperfréquences : les hexaferrites résonnent à des fréquences de l'ordre du GHz afin de supprimer les bruits - "fantômes", et pour suppression du "bruit" dans les contenus de satellites de communication, etc... (fig. I-8(c)).

Les particules de ferrites peuvent également absorber de substances telles que les bactéries, les phosphates, et d'autres matières polluantes, telles que le pétrole ; ils peuvent ainsi être utilisés pour



(b)



(a)

	Audio		Video (home use)	Digital
	Cassette	Open		
Coercivity (Oe)	Normal 300-350 High 500-600	300-400	550-650	300-350
Particle size	Small	Average	Small	Large
Orientation	Important	Important	Not so important	Not so important

TABLEAU I-7

Propriétés nécessaires pour poudre de ferrite afin qu'il soit utilisable pour applications.

(c)

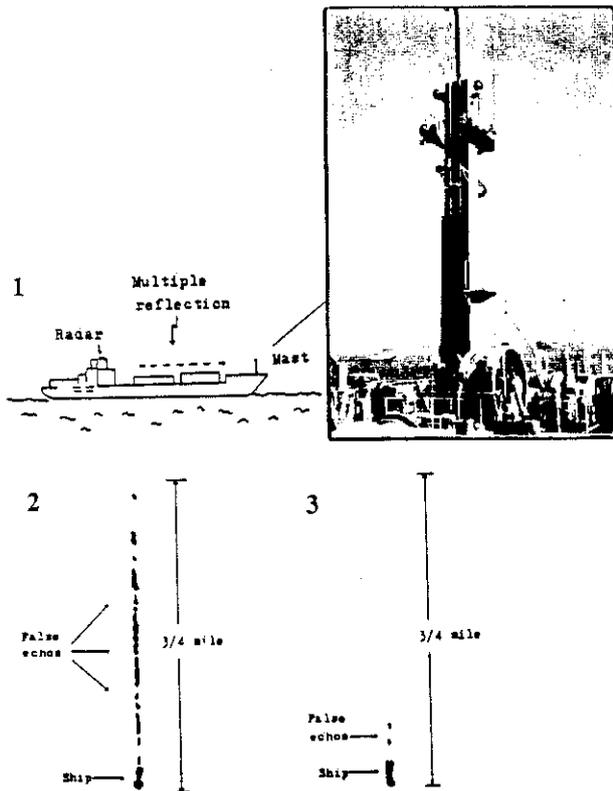


Fig. I-8(a) : Progression du facteur de qualité  $(BH)_{max}$  des matériaux à aimants.

I-8(b) : Evolution du champ coercitif et d'aimantation à saturation pour différents matériaux utilisés.

I-8(c) : Absorption de microondes sur une antenne du bateau (1) antenne où l'absorbeur est monté (2) imagerie radar avant montage de l'absorbeur à l'antenne et (3) image au radar après montage de l'absorbeur.

combattre une marée noire(50). Dans cette méthode un fluide magnétique composé de particules fines de ferrite et de pétrole est dispersée dans l'eau polluée ; le pétrole devient ainsi magnétique et ensuite est recueilli avec l'aide d'électro-aimants

**Des nombreuses autres applications sont encore possibles .**

## **I - 8 METHODES DE PREPARATION DES FERRITES HEXAGONAUX**

Du fait de leur composition chimique complexe, il n'est pas toujours facile d'obtenir des phases pures. **L'obtention de ferrites en monocristaux reste donc la meilleure voie pour étudier leurs propriétés.** La méthode du flux pour préparer des monocristaux de ferrites est une variante de la méthode de fusion ; on utilise un fondant mélangé au matériau à cristalliser, ce dernier permet d'abaisser la température de fusion et ainsi de dissoudre le matériau à cristalliser. L'avantage de cette méthode est la possibilité de travailler à des températures raisonnables (800°C - 1400°C) pour cristalliser des matériaux dont les points de fusion sont supérieurs à 1500°C. Ainsi (51, 52) a-t-on obtenu des phases  $Ba_2Zn_2-Y$  et  $Ba_4Zn_2-U$ . Cependant , pour leurs applications industrielles , les poudres sont de loin les matériaux les plus utiles . Diverses méthodes de preparation d' hexaferrite ont été mises en oeuvre.

**La méthode des céramiques est la plus utilisée pour la synthèse de ferrites hexagonaux.** Ainsi, (53) pour obtenir le composé  $Ba(CuFe)-W$  polycristallin, part -on directement d'oxydes et de carbonates, en proportion stoechiométrique ; la poudre ainsi obtenue est pastillée et portée à 1330°C pendant 24h à l'air.

**La méthode de coprécipitation permet d'obtenir des matériaux finement divisés avec des grains séparés et homogènes de dimension en général inférieur à 1  $\mu m$ .** Les nitrates ou les chlorures en solution constituent les produits de départ. En milieu très basique, ils forment des hydroxydes qui précipitent. Un recuit adéquat suffit pour obtenir une phase pure ayant les propriétés magnétiques souhaitées. Ainsi toute la série  $SrMe_2-W$  (Me = Zn, Mg, Mn, Ni, Co, Cu) a pu être synthétisée ainsi que le composé  $SrZn-X$  (54).

**La méthode des verres a été utilisée pour la fabrication des ferrites de structure M (55).** La préparation se fait en 3 étapes. Tout d'abord la fabrication du verre à partir du composé mélangé à du borax fondu et trempé, puis la cristallisation du composé au sein du verre par recuit. Ensuite on récupère des cristaux par dissolution du fondant par un acide. Les dimensions des particules du ferrite cristallisé peuvent être contrôlées par la température et le temps de recuit.

**La méthode de précurseurs organométalliques** ou méthodes sol-gel consiste à dissoudre dans l'eau du nitrate de fer puis de précipiter son hydroxyde en utilisant une solution ammoniacale. Le précipité est lavé à l'eau puis dissous dans l'acide citrique., puis sont ajoutés et dissous les oxydes ou carbonates nécessaires à la composition ainsi que du glycol éthylène. La solution est évaporée doucement jusqu'à viscosité. Ensuite, on chauffe pour obtenir les phases appropriées (M, Y, W) ; la méthode peut être utilisée pour obtenir n'importe quel hexaferrite (56) et conduit à la préparation de grains très fins.

**La synthèse hydrothermale** consiste à opérer dans un autoclave fermé en présence d'un solvant aqueux à température et pression élevées afin de dissoudre et faire réagir des matériaux qui sont peu solubles. L'intérêt de la méthode consiste dans le fait que la solubilité croît rapidement avec la température, d'où augmentation considérable des cinétiques de réaction et de cristallisation. Cette méthode a été utilisée pour la fabrication de la phase M (57,58,59). Récemment, le ferrite de formule  $Ba_2Fe_2^{2+}Fe_{12}^{3+}O_{22}$  ( $Fe_2$ -Y) polycristallin a été obtenu (60) par cette méthode.

**La méthode d'échanges ioniques en sels fondus** sur monocristaux ou poudres de ferrite permet d'obtenir de nouveaux ferrites avec des structures et des propriétés souvent très différentes des matériaux de départ. Ainsi Bekka (61) et Kalogirou (62) ont obtenu une série de composés par échange ionique à partir du ferrite  $\beta$ ". Les gros cations  $Na^+$  et  $K^+$  ont été échangés avec  $Li^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $H_3O^+$ .



## REFERENCES

- [1] H.F. WELLS  
"Struct. Inorganic Chemistry"  
Oxford UP (1975)
- [2] P.B. BRAUN  
Philips Res. Rep., 12, 491 (1957)
- [3] A.H. ESCHENFELDER  
"Ferromagnetic materials" vol. 2, E.P. Wohlfarth ed., p. 297 North-Holland (1980)
- [4] J.A. KOHN, D.W. ECKART  
Mat. Res. Bull. 6, 743 (1981)
- [5] R.W.G. WYCKOFF  
"Crystal structures" vol. 2, p. 444, Wiley (1967)
- [6] V. ADELSCOELD  
Arkiv. Kemi. Mineral. Geol. 12A, 9 (1938)
- [7] X. OBRADORS  
Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Grenoble (1983)
- [8] GU Ben-Xi, LU Huai-Xian et DU You-Wei  
J. Magn. Magn. Mat., 31-34, 803 (1983)
- [9] S DEY et R. VALENZUELA  
J. Appl. Phys. 55(6), 2340 (1984)
- [10] E. LUCCHINI, G. SLOKAR  
J. Mag. Mag. Mat. B, 232(1978); B, 237(1978)
- [11] Y. HIROTSU, H. SATO, Y.C. YANG, S. NAGAKURA  
Proc Int. Conf. Ferrites Japan, 345 (1980)
- [12] M. SUGIMOTO  
"Ferromagnetic Materials", Vol. 3, chap. 6, E.P. Wohlfarth, N.H.P.C(1982)
- [13] V.E. BELOV, T.A. KHIMICH, M.N. SHIPKO, I.S. ZHELUDEV, E.U. KORNERV et N.S. OVANESYAN  
Sov. Phys. JETP, vol. 37, n° 6, 1089 (1973)
- [14] E.M. SMIRNOVSKAYA, T.M. PEREKALINA et S.A. CHERKERYAN  
Sov. Phys. Solid State, 20(11), 1953 (1978)
- [15] F. BOLZONI et L. PARETI  
J. Magn. Magn. Mat., 42, 44 (1984)
- [16] G. ALBANESE  
Journal de Physique, Colloque C1, Suppl. 4, (38), C1-85 (1977)
- [17] V.A. SIZOV, I.I. YAMZIN  
Sov. Phys., JETP, 28, 619 (1969)

- [18] H. SHIMIZU et M. MITA  
J. Magn. Magn. Mat., 31-34, 795 (1983)
- [19] M.C. CADEE et D.J.M. IJDO  
J. of Sol. St. Chem., 36, 314 (1981)
- [20] E. LUCCHINI et G SLOKAR  
J. of Magn. and Magn. Mat., 21, 33 (1980)
- [21] D.J. SMITH, D.H. WIJN  
"Ferrite", Wiley, New York (1959)
- [22] W.L. BRAGG, C. GOTTFRIED et J. WEST  
Z. Krist., 77, 225 (1931)
- [23] C.A. BEEVERS et M.A. ROSS  
Z. Krist., 97, 59 (1937)
- [24] Y. OTSUBO et K. YAMAGUCHI  
Nippon Kagaku Zasshi, B2, 676 (1961)
- [25] R. SCHOLDER et M. MANSMANN  
Z. Anorg. Allgem. Chem., 321, 246 (1963)
- [26] W.L. ROTH et F.E. LUBOVSKY  
J. Appl. Phys., 35, 966 (1964)
- [27] W.L. ROTH et A.S. COOPER  
General Elect. Rep., 60, R.L. 2461 (1977)
- [28] J.P. BOILOT, Ph. COLOMBAN, G. COLLIN et R. COMES  
Solid State Ionics, 1, 69 (1980)
- [29] K.O. HEVER  
J. Electrochem. Soc., 115, n° 8, 826 (1968)
- [30] M. BETTMAN et C.R. PETERS  
J. of Phys. Chem., Vol. 37, N° 6, 1774 (1969)
- [31] W.L. ROTH, W.C. HAMILTON et S.J. LA PLACA  
Amer. Cryst. Assoc. Abstracts, Ter. 2, 1, 169 (1973)
- [32] M. BETTMAN et L.L. TURNER  
Inorg. Chem., 20, 1442 (1971)
- [33] M. WEBER et A. VENERO  
Paper 1 -IV-70, 72nd Annual Meeting of Amer. Cer. Soc. Philadelphia (1970)
- [34] E. W. Gorter  
Proc. IEEE 104B, 258 (1957)
- [35] P.W. ANDERSON  
"Magnetism", G.T. Rado, H. Shull, ed, vol. 1, Academic Press (1963)

- [36] E.F. BERTAUT, A. DESCHAMPS, R. PAUTHENET et S. PICHART  
J. Phys. et Rad 20, 404 (1956)
- [37] J.M. GOEDKQOP, J. HVOSLEF et M. ZIVADI-NOVIC  
Acta Cryst., 12, 476 (1959)
- [38] T. MORIYA  
Physical Review, vol. 120, n° 1 (1960)
- [39] L.I. KOROLEVA et L.P. MITINA  
Sov. Phys. Sol. State, 13, 526 (1971)
- [40] L.I. KOROLEVA et L.P. MITINA  
Phys. State Sol. (a), 5, K55 (1971)
- [41] M.I. NAMTALISHVILI, O.P. ALESHKO-OZHEVSKII, I.I. YAMZIN  
Sov. Phys. Solid State, 13, 2137 (1972)
- [42] A. ALBANESE, A. DERIU, E. LUCCHINI, G. SLOKAR  
Appl. Phys., A26, 45 (1981)
- [43] O.P. ALESHKO-OZHEVSKII, I.I. YAMZIN  
Sov. Phys. JETP, 29, 655 (1969)
- [44] V.A. JIROV, R.A. SIZOV, I.I. YAMZIN  
Sov. Phys. JETP, 26, 736 (1968)
- [45] Experimental Magnetism, vol. 1, Kallaway
- [46] N. FUCHIKAMI  
J. Phys. Soc. Japon, 20, 760 (1965)
- [47] H.B. CALLEN, E. CALLEN  
J. Phys. Chem. Sol., 27, 1271 (1976)
- [48] G. ALBANESE, A. DERIU et S. RINALDI  
J. Phys. C, Sol. State, 9, 1312 (1976)
- [49] S. IWASAKI ET Y. NAKAMURA  
IEEE Transactions on Magn. MAG-13, 5, 1272 (1977)
- [50] R. KAISER et al  
p. 415 in Proceeding on the Prevention and Control of oil spills, 1971
- [51] A. TAUBER, R.O. SAVAGE, R.J. GAMBINO, C.G. WHINFREY  
J. Appl. Phys. Sup., 1381, vol. 33 (3), (1962)
- [52] R.O. SAVAGE, A. TAUBER  
J. Am. Cerom. Soc., 13, 47(1), (1964)
- [53] A. COLLOMB, J.P. MIGNOT, Y. ALLAIN  
JMMM 61, 4 (1986)

- [54] F. LECCABUE, G. SALVIATI, N. SUAREZ ALMODOVAR, G. ALBANESE, G. LEO  
Proc. EMMA-87 (Salford - England)
- [55] H. LAVILLE, J.C. BERNIER  
Solid State Commun. 27, 259 (1978)
- [56] F. LICCI, T. BESAGNI  
IEEE Trans. on Mag., vol. MAG-20, N° 5 (1984)
- [57] H. HIBST  
Angew. Chem. Int. Engl. 21, 270 (1982)
- [58] M. KUGAMA  
Bull. Chem. Soc. Jap., vol. 49, (7), 1855 (1976)
- [59] D. BARB, L. DIAMANDESCU, A. RUSI, D. TARABASANU-MIKAILA, M. MORARIU, V.  
TEODORESCU  
J. Mat. Soc. 21, 1128 (1986)
- [60] M. ALI HADJ FARHAT  
Thèse de Doctorat, Grenoble (1984)
- (61) BEKKA A.  
Thèse de Doctorat, Grenoble (1986)
- (62) KALOGIROU O.  
Thèse de Doctorat, Thessalonique (1988)

## CHAPITRE II

### TECHNIQUES ET APPAREILLAGES UTILISES

- Le Diffractomètre automatique à 4 cercles
- Le magnétomètre de FONER
- Le magnétomètre à extraction sous champ magnétique intense
- La balance magnétique à pendule de Faraday
- L'analyse thermogravimétrique (A.T.G.)
- L'analyse thermique différentielle (A.T.D.)
- Le microscope électronique à transmission
- Mesures de conductivité ionique



## II-1 LE DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE A 4 CERCLES (1)

Le diffractomètre automatique à 4 cercles sert à mesurer les intensités diffractées par un monocristal. Le cristal est placé sur un goniomètre, qui permet les orientations respectives du cristal et du détecteur par rapport au faisceau incident. Il est caractérisé

- par le nombre de mouvements indépendants autorisés : 4 cercles
- par la géométrie de ces mouvements : équi-inclinaison, Euler, Kappa ...

Les différents angles de rotation du diffractomètre automatique Cad 4 de Nonius sont les suivants (géométrie Kappa) (fig.II-1)

$\phi_K$  = rotation de la tête goniométrique

$\kappa$  = rotation du support de la tête goniométrique

$\omega_K$  = rotation du bloc omega

$2\theta$  = rotation du détecteur

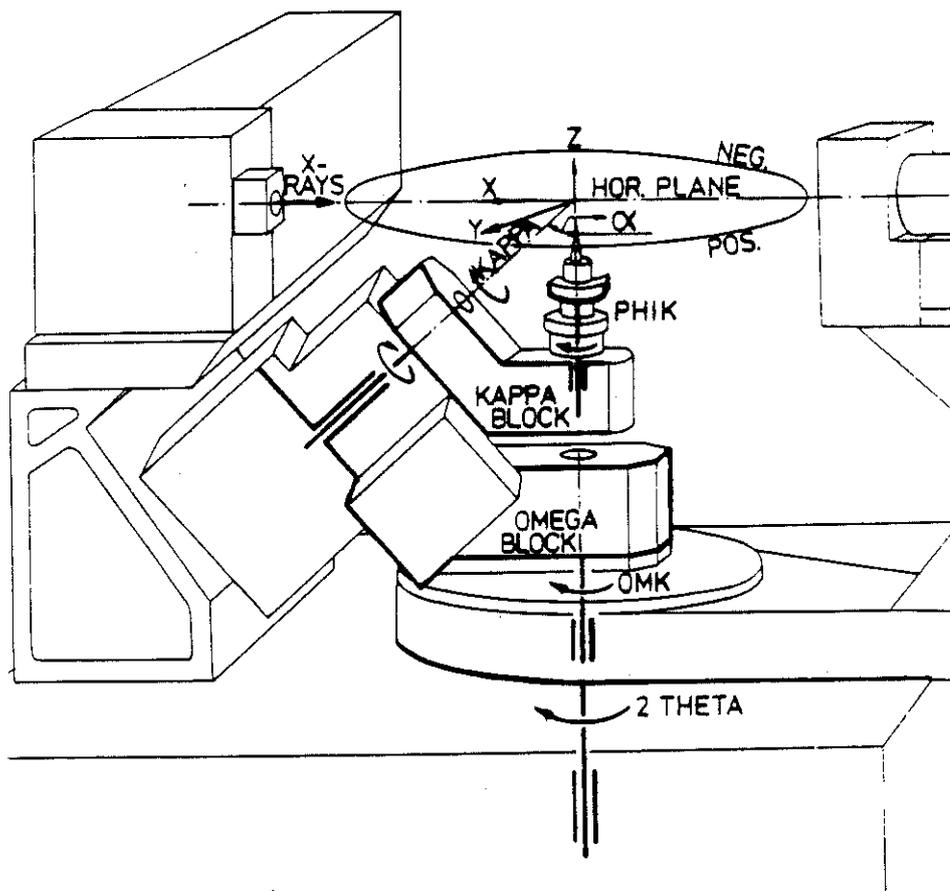


Fig (II-1) Schéma de principe du diffractomètre à 4 cercles

Les trois déplacements, relatifs au goniomètre permettent d'amener chaque plan réflecteur du cristal en position de diffraction, c'est-à-dire chaque noeud réciproque sur la sphère d'Ewald. On peut ainsi mesurer avec précision l'intensité du pic de diffraction. Du fait des imperfections, les réflexions de Bragg ne sont pas ponctuelles et la sphère d'Ewald a une certaine épaisseur. Ainsi, afin de récupérer l'intensité diffractée lors du passage d'un noeud du réseau réciproque sur la sphère d'Ewald on est amené à réaliser un balayage de la réflexion.

1) Un balayage  $\Delta\omega$  peut être réalisé sur l'angle  $\omega$ , le compteur restant fixe en position  $2\theta$  ( $\omega$  scan)

2) Le cristal et le détecteur sont en rotations couplées. La vitesse du deuxième est le double de celle du premier ( $\omega/2\theta$  scan)

3) Le Cad4 Nonius permet toute une série de couplages de rotations intermédiaires entre les deux types de balayage précédents.

**Avec ces méthodes on peut analyser les noeuds du réseau réciproque dans un plan.** D'autre part, du fait de la symétrie cristalline, certaines réflexions de l'espace réciproque sont équivalentes. **Il est donc possible de ne mesurer que l'espace asymétrique de la sphère de Ewald, le plus souvent on mesure la moitié de la sphère.**

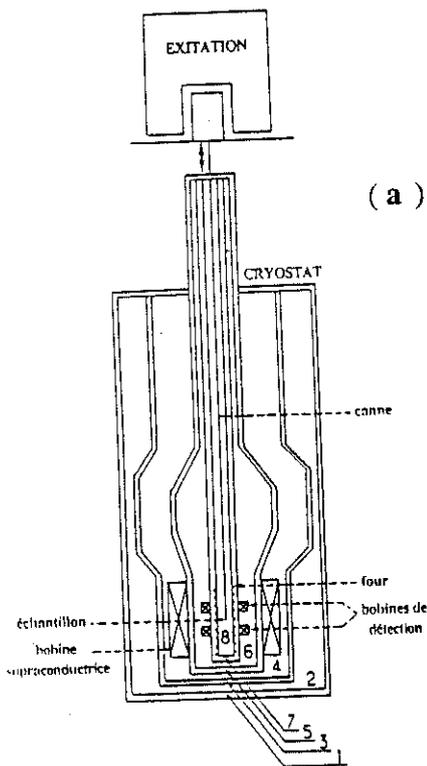
## II-2 LE MAGNETOMETRE DE TYPE FONER

Cet appareillage permet d'étudier des échantillons de très faible masse à cause de sa grande sensibilité :  $1,5 \times 10^{-4}$  uem ; il existe plusieurs types de magnétomètres avec des fonctions et des performances différentes mais avec le même principe de fonctionnement. Nous donnerons ici la description d'un magnétomètre muni d'un cryostat, étant donné que nos mesures ont été faites à basses températures.

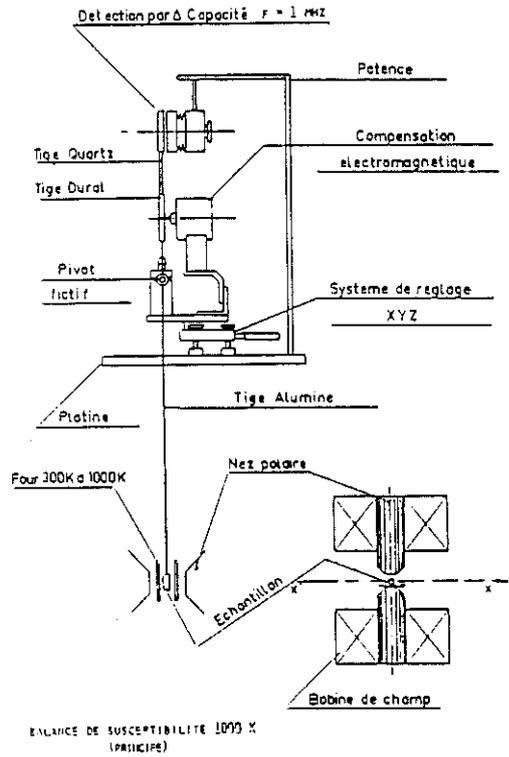
L'échantillon sous forme de poudre ou de monocristal préalablement orienté, est collé au bout d'une tige de balsa liée à une canne métallique, fig. (II-2(a)). **Un mouvement rectiligne sinusoïdal anime l'ensemble** ; l'échantillon se trouve dans un champ magnétique vertical de 5 Tesla créé par une bobine supraconductrice.

Les variations du flux magnétique (à cause de l'échantillon vibrant) dans les deux bobines de détection montées en série-opposition sont amplifiées par un système à détection synchrone et recueilli ensuite sur une table traçante.

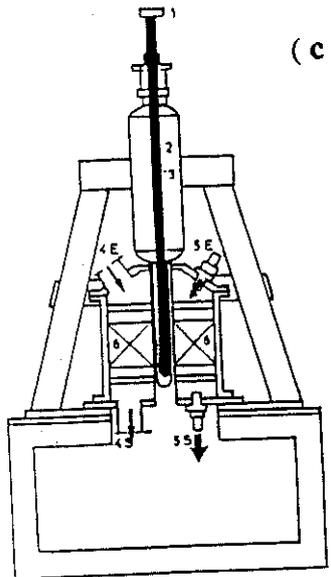
Si l'échantillon vibre avec une amplitude  $A$ , avec une pulsation  $\omega_0$  et porte un moment  $M$ , la tension aux bornes des bobines de détection est :



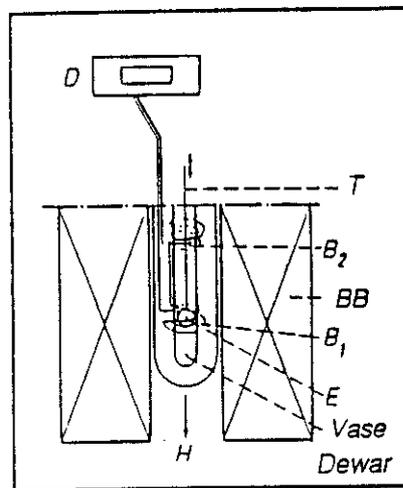
(a)



(b)



(c)



(d)

- 1 système d'exploitation
- 2 cryostat
- 3 thermostat
- 4 E entrée } circuit de refroidissement
- 4 S sortie }
- 5 E entrée } circuit électrique
- 5 S sortie }
- 6 bobine de Bitter

Fig. II-2(a) : Schéma du magnétomètre type FONER ; 2(b) : Principe de la balance magnétique ultrasensible 1000 K ; 2(c) : Schéma du magnétomètre à champ magnétique intense ; 2(d) : Schéma du principe de la mesure par extraction axiale.

$$d\phi/dt = G(r)M A \omega_0 \cos \omega_0 t \quad \text{avec } G(r) = \bar{\nabla} (\bar{B}/I\bar{M})$$

L'induction B et le courant I sont tels que, d'après ces théorèmes de réciprocité

$$\vec{B} \cdot \vec{M} = I \cdot \Phi$$

**Le magnétomètre peut fonctionner sous deux modes :  $M = f(H)$  et  $M = f(T)$ . L'appareil que nous avons utilisé est un magnétomètre à bobine supraconductrice du type FONER (2,3,4) situé au Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques de Semiconducteurs du C.N.R.S. de Grenoble. L'axe de symétrie du magnétomètre est celui du champ appliqué. Pour refroidir l'échantillon jusqu'à la température de l'hélium liquide on introduit une légère pression d'hélium dans les enceintes (7) (vide) et (8) (échantillon). Les enceintes (4) et (6) autour de bobines sont remplies d'hélium liquide. Pour pré-refroidir l'ensemble avant le siphonage de l'hélium on met dans l'enceinte (2) de l'azote liquide. L'enceinte (1) est sous-vide pour l'isolement thermique extérieur.**

Il existe également un four qui permet de faire varier la température. Il est constitué d'un enroulement métallique disposé autour de l'échantillon et parcouru par un courant d'intensité réglable.

### II-3 LE MAGNETOMETRE A EXTRACTION SOUS CHAMP MAGNETIQUE INTENSE

**Les mesures d'aimantation sont aussi possibles avec la méthode d'extraction axiale qui a été initialement proposé par P. Weiss (5) et développée plus tard par G. Foex et R. Forrer (6). Le principe de la méthode est donné par la figure (II-2(c)). Un champ magnétique intense est produit par les bobines type Bitter (7) jusqu'à 150 kOe. L'échantillon E, orienté, est soumis à un champ magnétique H vertical créé par la bobine BB. L'échantillon est placé au centre de la première bobine de détection  $B_1$ , il se déplace suivant un mouvement de translation jusqu'au centre de la deuxième bobine de détection  $B_2$  qui est bobinée en sens inverse par rapport à  $B_1$ . Les bobines  $B_1$ ,  $B_2$  sont connectées à un détecteur D.**

La figure de l'ensemble expérimental pour créer les champs magnétiques intenses, est donnée par le fig. (II-2(d)). Le système permettant d'alimenter la bobine dissipe une puissance de 25 MW ; Il est muni d'un refroidissement hydraulique. Le cryostat permet de faire varier la température entre 1,5 et 300 K ; la température est mesurée grâce à deux thermosondes, l'une en platine, l'autre en carbone. L'échantillon est fixé au bout d'une tige qui se déplace à l'intérieur d'un thermostat à double enceinte. Quatre petites bobines de mesure connectées en série-opposition sont placées autour de l'échantillon. Elles servent à la détection de signaux et également comme bobines de compensation en réduisant la fluctuation du champ due aux vibrations mécaniques.

## II-4 LA BALANCE MAGNETIQUE A PENDULE DE FARADAY

Cette balance, mise au point par M. Maeder en 1981-82 au Laboratoire Louis Néel du C.N.R.S. de Grenoble permet de mesurer la susceptibilité magnétique d'un échantillon dans l'intervalle 300-1000 K avec une grande sensibilité :  $10^{-7}$  uem/Oe.

Le principe est le suivant fig (II-2(b)) : un échantillon est placé dans le champ magnétique inhomogène d'un électro-aimant. Il est soumis à une force  $F = m\chi \nabla H^2/2$  où  $m$  est la masse de l'échantillon,  $\chi$  sa susceptibilité et  $H$  le champ magnétique de l'aimant. Le fléau qui supporte cet échantillon est maintenu au zéro automatiquement grâce à un courant de compensation circulant dans une bobine fixée sur ce fléau et placée dans l'entrefer d'un aimant permanent. La mesure de la susceptibilité se ramène ainsi à celle d'un courant (ou d'une d.d.p. aux bornes d'une résistance étalon en série avec la bobine). L'étalonnage se fait à l'aide d'un échantillon de susceptibilité connue. L'électro-aimant utilisé comporte des pôles permettant d'obtenir un vecteur  $\nabla H^2$  uniforme à 1% près de  $1,7 \cdot 10^7$  Oe<sup>2</sup>/cm dans un volume  $20 \times 15 \times 25$  mm<sup>3</sup>. Une alimentation permet de faire varier le champ magnétique et de maintenir constant à 1 % près. Le champ maximum qu'il est possible d'obtenir est de 12 kOe dans l'entrefer et d'environ 10 kOe dans la zone utile.

## II-5. L' ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

La thermogravimétrie est une technique avec laquelle on enregistre le changement de la masse d'un échantillon en fonction de la température ; ce changement donne des informations concernant la stabilité thermique du matériau de départ, ainsi que des informations concernant les composés susceptibles de se former lors de sa décomposition.

Les facteurs qui peuvent influencer l'allure d'un thermogramme se séparent en 2 catégories (1) facteurs dus à l'appareillage utilisé , (2) facteurs dus aux caractéristiques de l'échantillon. Plus explicitement ce sont :

### 1) Facteurs dus à l'appareillage :

- (a) vitesse de chauffage du four (8,9,10,11)
- (b) vitesse de défilement du papier (8)
- (c) atmosphère du four (12,...,16)
- (d) géométrie du porte-échantillon et du four
- (e) sensibilité du mécanisme d'enregistrement
- (f) composition du porte échantillon (12,15)

### 2) Facteurs dus à l'échantillon :

- (a) quantité d'échantillon
- (b) condens. de gaz extraits de l'échantillon
- (c) taille de particules (18,19)
- (d) énergie liée à la réaction (20)
- (e) compressibilité de l'échantillon
- (f) nature de l'échantillon
- (g) conductivité thermique

Parmi ces facteurs, ceux qui sont variables à chaque expérience et difficiles à reproduire, sont la taille des particules de l'échantillon étudié, la compressibilité, les courants de convections du four et les effets électrostatiques. Malheureusement, peu d'études ont été faites pour éclaircir l'influence de tous ces facteurs cités plus haut.

**La détection des éléments de décomposition est également dépendante de la vitesse du chauffage employée (8,9,10).** Ces résultats indiquent que pour les composés qui contiennent une grande quantité d'eau, il faudrait utiliser une vitesse lente de chauffage. D'autres auteurs (4) ont démontré que, d'autant plus petite est la vitesse de chauffage, d'autant plus petite sera la température du début de la réaction chimique. **D'autre part, une vitesse excessive du défilement du papier tend à minimiser les effets provoqués par la perte de poids.** En ce qui concerne la taille des particules de l'échantillon, on peut noter qu'une diminution de la taille de grains entraîne une diminution de la température là où commence la décomposition thermique.

**Sources d'erreurs :** Elles peuvent engendrer quelquefois des erreurs considérables. Ainsi, une correction doit être appliquée aux résultats expérimentaux. Les erreurs possibles sont les suivantes :

- (1) augmentation du poids apparent avec la température (20,22,23)
- (2) courants de convection dans le four et turbulences (15,20)
- (3) fluctuation aléatoire du mécanisme d'enregistrement ainsi qu'à la balance
- (4) effets d'induction dans le four
- (5) effets électrostatiques sur le mécanisme de la balance
- (6) environnement de la thermobalance
- (7) condensation du support de l'échantillon
- (8) mesure de température et calibration
- (9) calibration du poids de la balance d'enregistrement
- (10) vitesse de déroulement du papier
- (11) réaction chimique de l'échantillon-porte échantillon

**La température induit un changement de densité de l'environnement gazeux au-dessus de l'échantillon, donc une augmentation du poids apparent (poussée d'Archimède) donnée par l'expression  $\Delta W = V.d (1-273/T)$  où  $\Delta W$  est l'augmentation du poids apparent, V le volume de l'échantillon-porte échantillon, d la densité de l'air à 273°K et T la température en degré Kelvin (cette erreur doit surtout être estimée quand les pertes de poids sont petites devant le poids total de l'échantillon. D'autres sources d'erreurs comme les effets électrostatiques, l'environnement de la balance, etc ..., peuvent être corrigés ou annulés avec une construction adéquate de la thermobalance.**

Nous avons utilisé un appareillage Setaram de thermoanalyse dont la sensibilité absolue est inférieure à 0,1 mg . **L'ensemble comprend :**

- a) une balance électronique, à fléau constitué par un ruban de torsion tendu entre deux ressorts ;
- b) un dérivateur analogique qui permet d'indiquer les variations d'allure du thermogramme étudié ;
- c) un régulateur programmeur CERBERE ayant une vitesse de montée ou de descente allant de 50 à 500 degrés/heure ; c) un four qui permet d'aller jusqu'à 1000°C à l'intérieur du tube laboratoire ; deux thermocouples sont disposés près de l'élément chauffant entre celui-ci et le tube, l'un pour la régulation, l'autre pour la mesure. Le porte-échantillon et la tare sont isolés dans des tubes; la nacelle contenant l'échantillon est suspendue à l'extrémité du fléau par l'intermédiaire de fines tiges de quartz.

## II-6. L' ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD)

**L'analyse thermique différentielle est une technique où les phénomènes thermiques associés aux changements de phase physicochimiques, de l'échantillon sont enregistrés en fonction de la température.** Des phénomènes comme la fusion, l'ébullition, la sublimation, l'évaporation, les actions de déshydratation ou d'hydratation, les actions de décomposition et d'oxydoréduction, et d'une façon générale les transitions de phases peuvent être étudiés par cette méthode, table(II-1).

**La procédure expérimentale consiste à chauffer (ou à refroidir) à l'aide d'une même source de chaleur, l'échantillon et un matériau inerte de référence, et de mesurer en même temps la température de l'échantillon et la différence de température  $\Delta T$  entre l'échantillon et le corps de référence (en fonction du temps).fig.(II-3(b)) S'il y a un changement de phase mettant en jeu une absorption ou un dégagement de chaleur, la différence de température  $\Delta T$  commence à varier, pour disparaître ensuite quand la transformation se termine, fig. (II-3(c)). Ainsi, chaque transformation produit un pic sur la courbe  $\Delta T$  ; d'après l'allure et la position du pic, on tire des informations concernant la nature et les propriétés de la transformation. Pour une transition endothermique, l'aspect du pic sera la même que pour une transition exothermique, mais le pic sera orienté en sens inverse .**

L'appareil que nous avons utilisé, fig. (II-4(a)) est un microanalyseur thermique différentiel BDL, modèle M-3 ; la sonde de mesure constitue un ensemble complet, comprenant les éléments suivants : a) une tête de mesure à trois thermocouples, portée par une colonne support réfractaire montée sur une bride de fixation ; b) une rallonge rigide montée à l'opposé de la tête de mesure. La tête de mesure comprend trois thermocouples identiques - échantillon, référence et température ; chaque thermocouple est situé à la base d'un micro-creuset en platine. Le four, caractérisé par sa faible inertie à une puissance 550 W sous 115 Volts et il peut atteindre 1200°C en 60 minutes. Une programmation de température permet de chauffer l'échantillon avec des vitesses différentes : 2.5, 5, 10, 15 et 20°C/min.



Comme en thermogravimétrie, les courbes de DTA ne sont pas très reproductibles d'un appareil à l'autre et sont dépendantes de deux types de variables :

(a) Facteurs dus à l'appareillage utilisé

(b) Caractéristiques de l'échantillon

En ce qui concerne l'influence de ces facteurs sur l'allure du pic de transition, on peut noter que **une augmentation de la vitesse du chauffage décale la position du pic vers les hautes températures. La surface du pic est également proportionnelle à la quantité de l'échantillon.** D'autre part, des paramètres comme la capacité thermique, et la densité, sont difficiles à reproduire d'une expérience à l'autre dans la plupart des cas. L'analyse thermique différentielle peut être aussi un outil très utile pour l'étude de la cinétique de différentes réactions chimiques. **Des paramètres comme l'ordre d'une réaction, l'énergie d'activation, la chaleur spécifique et d'autres constantes, peuvent être déterminées après analyse de l'allure du pic (24,25).**

## II-7. LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

### INTRODUCTION

Un faisceau, traversant un objet, forme à l'infini un réseau de diffraction  $F(u,v)$  qui est la transformée de Fourier de la fonction de transmission  $f(x,y)$  de l'objet par ce faisceau. Si on met une lentille  $L$  sur le trajet du faisceau on obtient l'image de cette fonction  $F(u,v)$  dans le plan focal arrière de cette lentille ; on obtient également , dans un autre plan une image agrandie  $M$  fois de l'objet (fig.II-4(a) ).

Ce phénomène peut être observé avec n'importe quel rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  suffisamment petite à condition d'avoir une lentille adaptée ; la limite de résolution  $d$  est donnée par la distance de résolution : (T1)  $d = 0,61/\lambda \sin \alpha$  où  $\alpha$  est l'angle d'ouverture de l'objectif ,  $n$  est l'indice de réfraction du milieu et  $\lambda$  est le longueur d'onde du faisceau des électrons. Avec de meilleurs microscopes optiques ( $\lambda \sim 5000 \text{ \AA}$ ) la résolution est de  $\sim 2000 \text{ \AA}$  ; or, pour dépasser ces limites, il faut utiliser d'autres rayonnements (R.X., particules). Ainsi, l'onde associée au faisceau d'électrons a été utilisée pour arriver à une plus haute résolution.

### PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'APPAREIL

Le faisceau d'électrons est produit par émission thermoélectronique : les électrons sont émis par un filament de tungstène vers  $2000^\circ\text{C}$  sous vide, puis sont accélérés par une différence de potentiel réglable entr le filament et l'anode ; cet élément constitue le canon à électrons. A la sortie du canon, les électrons sont focalisés sur l'échantillon par un système de deux lentilles électromagnétiques constituant le système condenseur. L'ordre de disposition des éléments du système est analogue à celui d'un microscope optique : 2 lentilles condenseur, l'échantillon, la lentille

objectif, la lentille diffraction, la lentille intermédiaire, les 2 lentilles projecteur et l'écran, fig. (II-4(c)). **La lentille objectif placé juste après l'échantillon, reconstitue l'image (x 100 environ) en combinant les faisceaux diffractés et transmis par le cristal.** Les autres lentilles sont la lentille de diffraction, qui, par une modification de sa distance focale, permet de visualiser le diagramme de diffraction, ainsi que les lentilles intermédiaire et projecteurs qui, ensemble, peuvent agrandir  $5.10^5$  à  $10^6$  fois l'objet.

**Interaction électrons-matière :** les interactions électrons-matière sont principalement du type électrostatique avec les noyaux positifs et les nuages électroniques négatifs. Le faisceau, dû au champ électrostatique local d'un atome, est diffusé dans toutes les directions de l'espace avec des intensités variant avec l'angle de déflexion et la nature d'atome. **Le facteur de diffusion atomique  $f_e$  est la somme d'un terme constant dû au noyau et d'un terme variant avec  $\sin \theta/\lambda$  ( $\theta =$  angle de Bragg) dû au nuage électronique.** Le facteur de diffusion aux électrons  $f_e'$  est aussi fonction de la vitesse  $v$  des électrons incidents :  $f_e = f_e'(1-v^2/c^2)^{1/2}$ . La fig. (II-4(b)) montre la variation du  $f_e$  en fonction de  $\sin \theta/\lambda$ .  $f_e$  dépend moins du numéro atomique  $Z$  dans le cas de diffraction électronique que dans le cas de rayons X. **Les interactions électrons-matière sont fortes ; le pouvoir de pénétration des électrons est donc faible, d'où la nécessité de travailler avec des échantillons très minces ( $< 10^3 \text{ \AA}$ ).**

A cause de fortes interactions électron-matière l'échantillon peut être détruit sous l'impact du faisceau. L'échantillon s'échauffe et peut même fondre ou se sublimer ; **plus l'échantillon est massif, plus cet effet est important.** Le faisceau d'électrons peut aussi avoir un effet réducteur et ionisant. **Les matériaux sensibles au bombardement électronique peuvent se dégrader sous le faisceau électronique sous 3 formes caractéristiques. Réf. (26).**

- a) **Des défauts ponctuels, caractéristiques se forment et s'accumulent ; une partie du cristal peut être décomposé, avec la majeure partie retenant l'arrangement cristallin.** C'est le processus le plus répandu dans le cas des **cristaux ioniques (halides)**
- b) **Le cristal sous l'action du faisceau peut se réarranger en gardant sa composition chimique, mais en perdant son ordre cristallin à longues distances.** C'est un processus répandu dans les **solides covalents (ex silicates).**
- c) **le cristal, sous le faisceau se décompose en perdant certains de ces constituants et la structure se réorganise, éventuellement en perdant son caractère chimique et cristallin.** C'est le processus suivi par tous les **composés organiques.**

Suivant la relation (T1) la résolution d'un microscope est d'autant plus grande que  $\lambda$  est petit et que  $n$  est grand. Pour des électrons de vitesse  $v$  leur longueur d'onde associée est suivant la relation

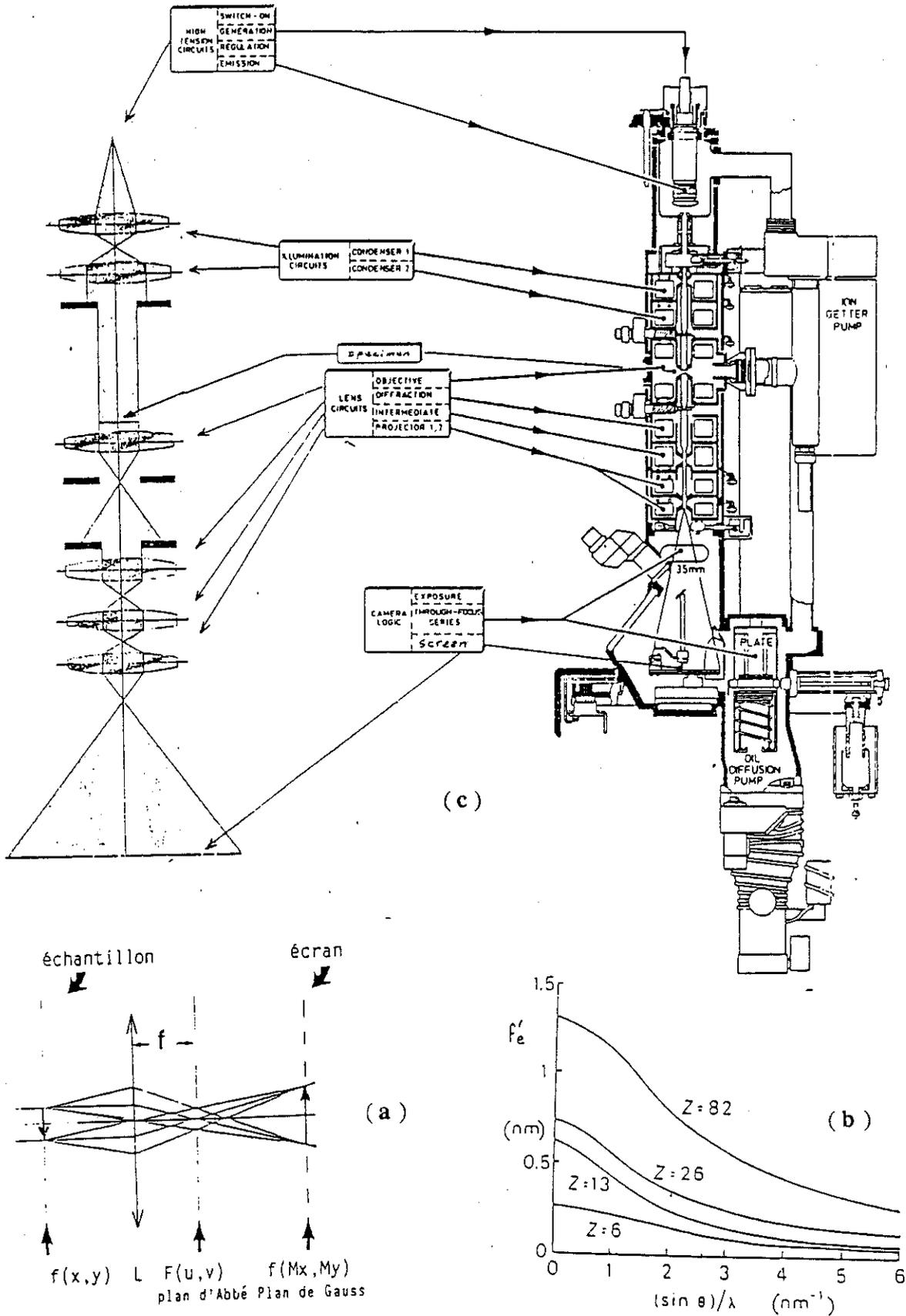


Fig. II-4(a) : Formation par une lentille  $L$  du réseau de diffraction  $F(u,v)$  et de l'image agrandie  $F(Mx, My)$ .  
 II-4(b) : Variation du facteur de diffusion aux électrons  $f_e$  pour quelques atomes.  
 II-4(c) : Comparaison optique du microscope électronique.

de Broglie :  $\lambda = h/mv$ . Comme  $1/2mv^2 = eV$  pour les électrons qui sont soumis à un potentiel  $V$ , on peut écrire :

$$(T2) \lambda = h(2mV [1 + eV/2mc^2])^{-1/2}$$

Donc, en faisant varier la tension d'accélération, on peut avoir des électrons de différentes longueurs d'onde. (ex :  $V = 120 \text{ kV}$ ,  $\lambda = 0.033 \text{ \AA}$  et  $V = 200 \text{ kV}$ ,  $\lambda = 0.0251 \text{ \AA}$ )

La longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau d'électrons, étant très petite devant les paramètres cristallins, le rayon  $L = 1/\lambda$  de la sphère d'Ewald sera très grand par rapport aux paramètres du réseau réciproque. Il en résulte que dans le domaine des petits angles de diffraction, la sphère d'Ewald pourra être assimilée à son plan tangent (fig.II-5(a)). Dans le cas où le faisceau incident est parallèle à une rangée  $[uvw]$  du réseau direct, on observera un grand nombre de réflexions -autour de la tache centrale 000- celles qui correspondent au plan ayant  $[uvw]$  comme axe de zone. Donc, le diagramme de diffraction observé reproduit une section plane de l'espace réciproque de diffraction passant par le noeud (000).

Le diaphragme  $D_2$  appelé diagramme objectif ou diaphragme de contraste, peut être déplacé dans le plan focal de l'objectif ; divers modes d'utilisation sont possibles.

a) **Image en champ clair** : le diaphragme est centré sur le faisceau de manière à éliminer tous les rayons diffractés ayant un angle trop important ( $\geq 10^{-2}$  rd) ceci donne une vision contrastée de l'échantillon par rapport au fond clair. La microscopie en champ clair est le mode le plus employé pour la reconstitution d'image haute résolution.

b) **Image en champ sombre** : le diaphragme d'objectif est centré sur un (ou plusieurs) faisceaux diffractés, le faisceau direct étant arrêté, seuls les rayons qui correspondent à la réflexion  $hkl$  contribuent à la formation de l'image. Cette technique est utilisée pour la visualisation des défauts sur une partie du cristal.

## FORMATION DE FRANGES DU RESEAU

Pour visualiser les franges du réseau, on conserve le faisceau direct (tache 000) avec une seule réflexion de diffraction, ou plusieurs réflexions de diffraction colinéaire. Pour un objet cristallisé, seule une information à une dimension est conservée et, par formation de franges d'interférence des faisceaux directs et diffractés, une visualisation de la périodicité du réseau (et de ses défauts) est possible, fig. (II-5(b)).

En effet l'amplitude en un point du plan image est à l'agrandissement  $g$  de l'objectif près, la transformée de Fourier de tous les pics de diffraction  $hkl$  limités par le diaphragme de contraste qui contribuent à cette image.

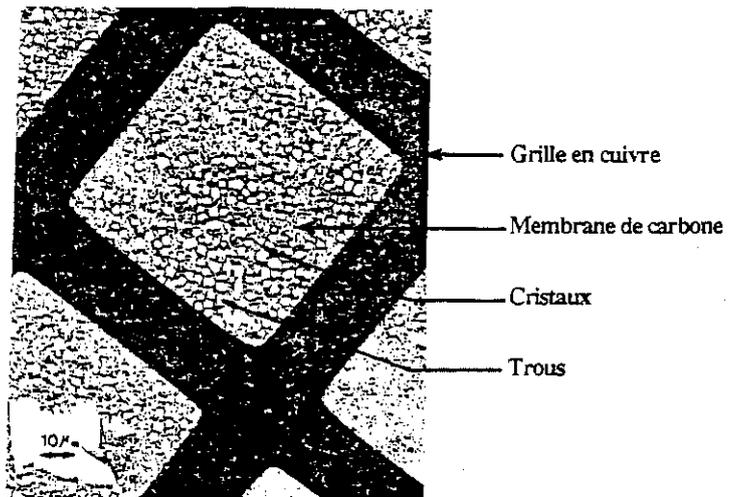
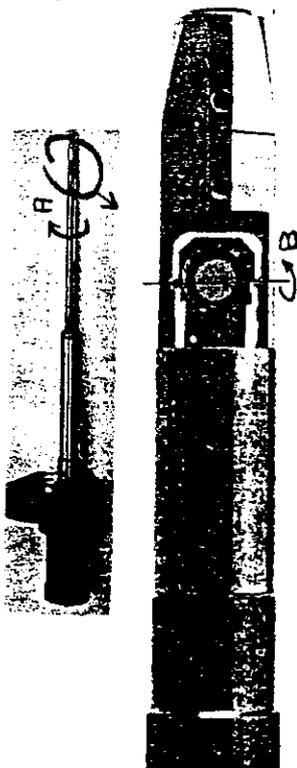
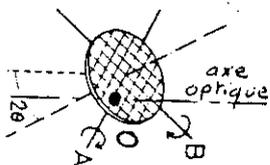
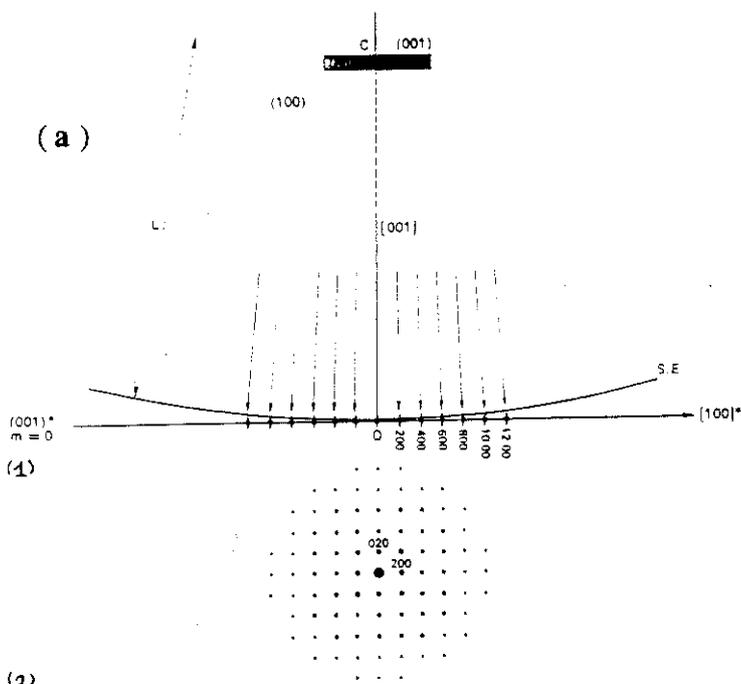


Fig. II-5(a) : Schéma de principe de la diffraction électronique par transmission : représentation de l'intersection de la sphère d'Ewald avec l'espace réciproque de diffraction (plan  $(001)^* m=0$ ) ; l'axe de zone étant parallèle à  $[001]$  ; (2) : Aspect du diagramme de diffraction correspondant.

II-5(b) : Image d'un cristallite de mica avec le rayon transmis incliné et les trois premières rayons diffractés 001, 002, 003. La distance de résolution périodique est  $d(001) = 10 \text{ \AA}$ .

II-5(c) : Grille en cuivre avec une fine membrane de carbone trouée sur laquelle sont disposés de petits cristaux.

II-5(d) : Porte-objet "double inclinaison, entré latérale".

Donc, pour voir l'image projetée de la périodicité d'un cristal dans une direction donnée, il suffit qu'on choisisse avec l'aide du diaphragme de contraste au moins deux taches : la tache centrale 000 et une tache d'indice hkl et (ou) d'indices n fois hkl.

**Aberrations :** Trois types d'aberrations limitent la résolution; elles sont dues à l'objectif et ne s'annulent pas sur l'axe optique.

a) l'astigmatisme : il existe si les effets de la lentille n'ont pas une symétrie de révolution parfaite ; la distance focale peut varier suivant la direction du faisceau.

b) l'aberration sphérique : il a presque le même effet que l'astigmatisme la distance focale varie dans ce cas avec l'inclinaison  $2\theta$  du faisceau sur la lentille objectif. Il en résulte un disque de confusion au plan focal de cette lentille ; son diamètre est  $2MC_s(2\theta)^3$  où M est l'agrandissement et  $C_s$  le coefficient d'aberration sphérique. Ce disque de confusion ramené au pouvoir séparateur s, donne la résolution ponctuelle de l'appareil :

$$s = 0,61 \lambda/n \sin(2\theta) \cong 0,61 \lambda/2\theta = 2C_s (2\theta)^3$$

c) l'aberration chromatique : la distance focale d'une lentille électronique est proportionnelle à l'énergie  $E_0$  des électrons ; toute variation  $\Delta E$  de leur énergie se traduit donc par un disque de confusion de diamètre  $4C_c\theta \Delta E/E_0$  ( $2\theta$  est l'angle d'incidence du faisceau et  $C_c$  le coefficient d'aberration chromatique).

## PREPARATION DES ECHANTILLONS

a. **Supports.** Les supports utilisés en microscopie électronique doivent être peu encombrants (diamètre de 2-3 mm), transparents aux électrons et avoir le minimum de structure ; ils doivent aussi supporter le bombardement électronique. Nous avons utilisé des grilles de cuivre recouvertes d'une membrane de carbone fine (quelques dizaines d'Angström) résistantes aux électrons et à la chaleur. La membrane de carbone est trouée afin de permettre l'observation de l'échantillon par transmission avec une grande résolution .

b. **Préparation des échantillons.** figure(II-5(c)) Les échantillons doivent être transparents des électrons, donc doivent avoir aussi une faible épaisseur (quelques centaines d'Angström) ; il existe plusieurs méthodes de préparation [27] ; nous nous limiterons à la description de celle que nous avons utilisée. Les cristaux ou la poudre sont broyés dans l'alcool ou l'acétone. La poudre est ensuite recueillie par passage de la grille dans la suspension. Le liquide favorise l'adhésion des cristaux sur la membrane de carbone. Avec cette technique, les cristaux sont de petite taille, d'épaisseur et d'orientation variables ; on choisit alors une zone mince d'un cristal située sur un trou de la membrane.

c. **Porte-objet.** L'échantillon avec son support, est ensuite placé sur un porte-objet. Les porte-objets utilisés permettent un mouvement de translation x,y perpendiculairement au faisceau (pour centrer le cristal choisi sur l'axe optique), et deux mouvements de rotation ; rotation A du porte-objet

autour de son axe (fig.II-5(d)) et rotation B perpendiculaire au premier et au faisceau. L'orientation du cristal dans les conditions de Bragg peut être obtenue par plusieurs systèmes (27) (double inclinaison, rotation-inclinaison).

Dans le cas de la "double-inclinaison" que nous avons utilisé, les inclinaisons permises étaient comprises pour A entre  $\pm 45^\circ$  et B entre  $\pm 30^\circ$ . Il faut noter que, plus A et B sont grands, plus il est facile d'orienter un cristal et d'explorer son réseau réciproque.

## II-8 MESURES DE CONDUCTIVITE IONIQUE

### Introduction

La conductivité d'une espèce mobile peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma = nq\mu \quad \text{où } n \text{ est le nombre de porteurs par unité de volume, } q$$

est la charge électrique de ces ions,  $\mu$  est la mobilité de l'espèce considérée et  $\sigma$  s'exprime en  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . L'écriture de la loi de Nerst-Einstein, reliant mobilité et coefficient de diffusion permet d'écrire la conductivité sous la forme (loi d'Arrhenius) :

$$\sigma = \sigma_0/T \ e^{-E_a/RT} \quad \text{où}$$

$\sigma_0$ , appelé terme préexponentiel est relié à la loi au nombre de porteurs, qu'ils soient uniquement générés thermiquement (cas intrinsèque) ou consécutifs à un dopage (cas extrinsèque) et à un paramètre  $f_0$ , nommé fréquence d'essai, qui a les caractéristiques d'une fréquence de vibration du réseau ( $\sim 10^{12}$  Hz)

$E_a$  est l'énergie d'activation qui est définie comme étant l'énergie minimale nécessaire au passage d'un ion d'un site à un interstice ou d'un site à un autre site vide.

R est la constante de gaz parfaits et T représente la température absolue.

Les bons électrolytes ont des valeurs de  $E_a$  inférieurs à 0.2 eV environ (28). En l'absence de toute conductivité électronique parasite, la conductivité d'un composé à liaison partiellement ionique est couramment de l'ordre de  $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Les matériaux dont la conductivité dépasse  $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  sont appelés "super-conducteurs ioniques" (29).

### La méthode des impédances complexes

Cette technique, initialement réservée aux électrolytes liquides, a été utilisée pour la première fois par Bauerle (30) dans le cas des électrolytes solides. Elle consiste à mesurer l'impédance complexe des matériaux sur la gamme de fréquence la plus étendue possible et à représenter les résultats dans le plan complexe Impédance Imaginaire/Impédance réelle ( $\text{Im}(Z)/\text{Re}(Z)$ ).

L'intérêt d'une telle méthode réside dans sa faculté de séparer les phénomènes électriques intervenant avec des constantes de temps très différentes. Tracées sur le plan complexe, les valeurs

d'impédances mesurées de représentent sous la forme de demi-cercles, plus ou moins bien définis, centrés sur ou sous l'axe de réels.fig(II-6)

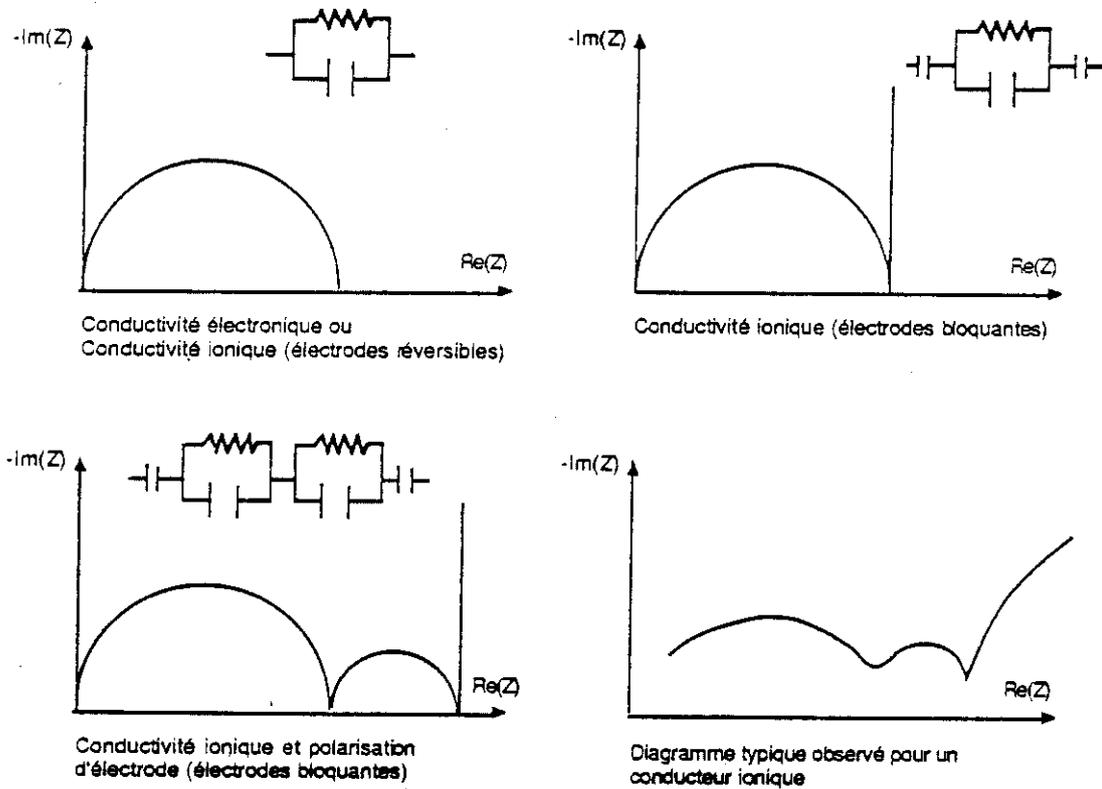


Fig (II-6) Allure des diagrammes d'impédances complexes

L'interprétation des diagrammes d'impédances complexes a été effectuée par de nombreux auteurs (30,31,32). Il est intéressant de relier l'évolution des diagrammes obtenus avec l'évolution des paramètres physiques de l'échantillon (facteur géométrique, compacité, composition chimique, etc ...). Cette démarche a pour objet d'attribuer à chaque demi-cercle une signification physique et ainsi à en déduire des informations sur les propriétés de l'échantillon. Ce type d'étude est difficilement réalisable lorsque les diagrammes d'impédance obtenus ne permettent pas une séparation aisée des demi-cercles. De nombreux auteurs se sont ainsi attachés, à partir des lois de réponse en fréquence de la conductivité, à proposer des modèles électriques dérivant les électrolytes solides.

**Le modèle le plus simple consiste à utiliser un modèle de Debye et à décrire l'échantillon par un circuit RC, fig. (II-7). Ce modèle est le plus utilisé au moins en première approche, et peut être évolutif : ainsi, de nombreux circuits, plus ou moins compliqués, combinant résistances et capacités ont été proposés pour décrire les diagrammes obtenus.**

### Appareillage

Les mesures d'impédances ont été effectuées à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert SOLATRON type 1174 muni d'un générateur de tension. Ce dernier peut couvrir une plage de fréquence s'étendant de  $10^{-4}$  à  $10^6$  Hz. La cellule de mesure peut être portée à des températures variant entre "l'ambiante" et  $1200^{\circ}\text{C}$  grâce à un four contrôlé en température. L'appareillage a été mis au point par G. Delabouglisse au Laboratoire de Matériaux et de Génie Physique de l'E.N.S.I.E.G.

La résistivité des échantillons a été déterminée à partir de l'impédance obtenue à l'interception du premier cercle (cercle haute fréquence) du diagramme d'impédance complexe avec l'axe des réels suivant la formule :  $R = (l/\sigma)$  ( $l/s$ );  $R$  est l'impédance observée ( $\Omega$ ),  $\sigma$  est la conductivité ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )  $l$  est la longueur de l'échantillon (cm) et  $S$  est la surface de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ ). D'autre part, on peut mesurer graphiquement l'énergie d'activation en traçant  $\log. (\sigma T)$  en fonction de  $(1/T)$ . En effet, la courbe obtenue est une droite décroissante de pente  $E_a/R$ , et de valeur à l'origine,  $\text{Log } \sigma_0$ .



## REFERENCES

- [1] ENRAF NONIUS DELFT  
CAD 4 operation manual, Delft, Nov. 1977
- [2] S. FONER  
Rev. Sc. Instr., 27, 548 (1956)
- [3] D.O. SMITH  
Rev. Sc. Instr., 27, 261 (1956)
- [4] S. FONER  
Bull Am. Phys. Soc. Ser. 11, 2, 128 (1957)
- [5] P. WEISS  
J. Phys. et Rad. 1, 4, 473 (1905)
- [6] G. FOEX et R. FORRER  
J. Phys. et Rad., 7, 180 (1926)
- [7] F. BITTER  
Rev. Sci. Frotr., 7, 482 (1936)
- [8] G.M. LUKASZEWSKI et J.P. REDFERN  
Lab. Pract. 10, 469 (1961)
- [9] R. FRUCHART et A. MICHEL  
Compt. Rend., 246, 1222 (1958)
- [10] M. DE CLERCQ et C. DUVAL  
Anal. Chim. Acta, 5, 282 (1951)
- [11] A. BERLIN et R.J. ROBINSON  
Anal. Chim. Acta, 27, 50 (1962)
- [12] P.D. GARN  
Anal. Chem., 33, 1247 (1961)

- [13] J.G. RABATIN et C.S. CARD  
Anal. Chem., 31, 1689 (1959)
  
- [14] J.R. SOULEN et I. MOCKRIN  
Anal. Chem., 33, 1909 (1961)
  
- [15] G.M. LUKASZEWSKI  
Nature, 194, 959 (1962)
  
- [16] P. VALLET  
Compt. Rend., 198, 1860 (1934)
  
- [17] P.D. GARN et J.E. KESSLER  
Anal. Chem., 32, 1563 (1960)
  
- [18] A. RICHER et P. VALLET  
Bull. Soc. Chim. France, 48, 1953
  
- [19] E. MARTINEZ  
Am. Mineralogist, 46, 901 (1961)
  
- [20] A.E. NEWKIRK  
Anal. Chem., 32, 1558 (1960)
  
- [21] G. GUIOCHON  
Anal. Chem. 33, 1124 (1961)
  
- [22] E.L. SIMONS, A.E. NEWKICK et I. ALIFERIS  
Anal. Chem., 29, 48 (1957)
  
- [23] C. DUVAL  
Inorganic Thermogravimetric Analysis, 2nd ed. Elsevier Amsterdam, (1963)
  
- [24] Hans J. BORCHARDT et D. FARRINGTON  
J. Am. Chem. Soc., 79, 41-46 (1957)
  
- [25] D.J. DAVID  
Anal. Chem., 36 (11), 2162-2166 (1964)

- [26] L.W. HOBBS et al  
Inst. Phys. Conf. Ser., n° 41 (1978) chap. 7, p. 403
  
- [27] J.L. HODEAU  
Thèse d'Etat, Grenoble (1984)
  
- [28] S. SKAARUP  
"Solid Electrolytes" Lyngby, Denmark (1983)
  
- [29] G. DELABOUGLISSE  
Thèse d'Université, Grenoble (1981)
  
- [30] J.E. BAUERLE  
J. Phys. Chem. Solids, 30, 2657 (1969)
  
- [31] R.D. AMSTRONG, T. DICKINSON et P.M. WILLIS  
Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 53, 389 (1974)
  
- [32] A.K. JONSCHER  
J. of Mat. Sciences, 18, 553 (1978)



## CHAPITRE III

### SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UNE NOUVELLE PHASE SPINELLE (Li-Zn) OBTENU PAR ECHANGE IONIQUE

- Généralités sur les échanges ioniques
- Préparation de la poudre spinelle (Li-Zn)
- Analyse chimique, A.T.D.
- Détermination de la structure de la phase spinelle (Li-Zn) à partir d'un monocristal
- Etude par microscopie électronique en transmission
- Propriétés magnétiques des monocristaux et de poudres
- Champ coercitif
- Echanges ioniques avec  $Ni^{2+}$ ,  $Sm^{3+}$



### III-1 GENERALITES SUR LES ECHANGES IONIQUES

Depuis 1967, un grand intérêt s'est manifesté envers la conductivité ionique très élevée des alumines  $\beta$  et  $\beta''$  dopé avec le Na ou avec d'autres cations monovalents (1). Plus récemment encore, il a été révélé que les alumines  $\beta''$  sont aussi d'excellents conducteurs de cations bivalents (2). **Parallèlement, il a été montré que dans l'alumine  $\beta''$ -Na, le sodium peut être substitué par échange ionique par un certain nombre de cations bivalents comme  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  (3,4).**

Les premières réactions d'échange ionique dans les alumines au sodium ont été étudiées en 1940 (5) en substituant Na par des cations bivalents. **dans un bain de sel fondu** Pour substituer un cation par un autre cation, il faut que l'ion substituant possède un rayon ionique voisin et qu'admette un voisinage identique d'anions. D'autre part, il faut que pendant l'échange ionique, la charpente cristalline reste intacte et que le déséquilibre de valence dû au substituant soit compensé.

**Le temps nécessaire à l'échange complet dépend de la taille du cristal, de la température, de la vitesse de diffusion et de la dimension des ions échangés.** On peut remarquer cependant que le taux de la réaction augmente en élevant la température et (ou) en diminuant la taille des cristallites. Farrington et al. (3) ont utilisé la relation suivante pour décrire la réaction de l'échange dans le cas de l'alumine  $\beta''$  :

$$\% \text{ Echange} = (200/d) \int_0^{d/2} \exp(-x^2/4Dt) dx$$

où d est l'épaisseur de l'échantillon, D le coefficient de diffusion de la réaction.

D est lié à la conductivité ionique via la relation de Nerst-Einstein :  $\sigma T = nq^2D/k$  où n est une constante,  $q = +2$  pour les cations bivalents substitués et  $\sigma$  est la conductivité ionique.

Ayant observé que les alumines  $\beta''$  peuvent aussi être le siège d'une conduction des cations trivalents dans la structure Dunn et al. (6) ont essayé de substituer les alumines  $\beta''$ -Na par des cations trivalents. Au tableau (III-1) nous pouvons voir les résultats des différentes substitutions. Pour tous les échanges, le matériau de départ était l'alumine  $\beta''$ -Na. **Le taux de l'échange observé est contrôlé par le changement du poids du matériau pendant l'échange.**

Très récemment, d'autres auteurs (7,8) ont utilisé le même principe d'échanges ioniques pour substituer les cations tels que (Na,K) dans la région de conduction du ferrite  $\beta''$ -(Na-K)

**TABLEAU (III-1)**  
**Conditions pour un échange ionique complet dans le cas des aluminés  $\beta''$**

cation	sel fondu utilisé	temp (°C)	temps (h)	% échange	ref
Cd <sup>2+</sup>	CdCl <sub>2</sub>	600	20	100	3
Pb <sup>2+</sup>	PbCl <sub>2</sub>	525	20	100	3
*Zn <sup>2+</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	500	24	100	3
Sr <sup>2+</sup>	SrCl <sub>2</sub> /Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	550	1	100	3
Ba <sup>2+</sup>	BaCl <sub>2</sub> /Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	550	1	100	3
Hg <sup>2+</sup>	HgCl <sub>2</sub>	275	4	35	3
*Ca <sup>2+</sup>	CaCl <sub>2</sub>	770	23	100	3
Mn <sup>2+</sup>	MnCl <sub>2</sub>	650	15	100	3
Gd <sup>3+</sup>	GdCl <sub>3</sub>	615	5	100	6
Nd <sup>3+</sup>	NdBr <sub>3</sub>	720	0.5	95	6
Nd <sup>3+</sup>	NdCl <sub>3</sub> /NaCl	600	12	53	6
Eu <sup>3+</sup>	EuCl <sub>3</sub>	870	20	95	6
Yb <sup>3+</sup>	YbCl <sub>3</sub>	740	24	90	6
Sm <sup>3+</sup>	SmCl <sub>3</sub>	700	20	90	6
Tb <sup>3+</sup>	TbCl <sub>3</sub>	740	48	90	6
Dy <sup>3+</sup>	DyCl <sub>3</sub>	1000	0.5	70	6
Bi <sup>3+</sup>	BiCl <sub>3</sub>	270	12	70	6
Pr <sup>3+</sup>	PrCl <sub>3</sub> /NaCl	600	54	43	6

\* en utilisant l'alumine  $\beta''$ -Ag comme matériau de départ

**TABLEAU (III-2)**  
**Opérations d'échange effectuées avec matériau de départ ferrite  $\beta''$ -(Na,K) stabilisé au zinc**

cation	sel fondu utilisé	température (°C)	temps (h)	phase obtenue
Ba <sup>2+</sup>	BaNO <sub>3</sub> /BaCl <sub>2</sub>	550	40	M (m)
Sr <sup>2+</sup>	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /SrCl <sub>2</sub>	600	24	M (m)
K <sup>+</sup>	KNO <sub>3</sub>	400	40	$\beta''$ -K (nm)
Pb <sup>2+</sup>	PbCl <sub>2</sub>	550	24	$\beta''$ -Pb <sup>+</sup> (phase inconnue)
Ag <sup>+</sup>	AgNO <sub>3</sub>	550	20	$\beta''$ -Ag (nm)
Ca <sup>2+</sup>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	570	20	$\beta''$ -Ca (m)
Ca <sup>2+</sup>	CaCl <sub>2</sub>	772	20	
Na <sup>+</sup>	NaNO <sub>3</sub>	380	24	$\beta''$ -Na
Li <sup>+</sup>	LiNO <sub>3</sub>	300	20	$\beta''$ K,Na <sup>+</sup> (spinelle) (m)
(OH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentré	600	0.5	$\beta''$ (m)
(OH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	HCl concentré	600	0.5	$\beta''$ (m)
*La <sup>3+</sup>	LaCl <sub>3</sub> /NaCl	800	72	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
**Nd <sup>3+</sup>	NdCl <sub>3</sub> /NaCl	600	24	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
* matériau de départ : ferrite $\beta''$ (Na,K) stabilisé au nickel			(m) magnétique	
** matériau de départ : ferrite $\beta''$ (Na,K) stabilisé au cobalt			(nm) non magnétique	

(stabilisé soit au cobalt, soit au zinc) par des cations bivalents ou trivalents de taille comparable. Nous observons (tableau (III-2)) que les opérations d'échange ionique conduisent souvent à des composés de structures différentes du ferrite  $\beta''$ , et très souvent avec des propriétés magnétiques très différentes du matériau de départ. Dans le cas particulier de l'échange avec le  $\text{Ba}^{2+}$  il a été démontré (8) que l'échange s'effectue très rapidement (au bout de 2h), mais les propriétés magnétiques continuent à évoluer jusqu'à  $t = 216\text{h}$  du fait de recuit (9).

Le cas de l'échange ionique avec le  $\text{Li}^+$  s'est révélé particulièrement intéressant ; nous nous sommes efforcés à améliorer les conditions d'échange ionique afin d'obtenir une phase spinelle pure, et à la caractériser au point de vue cristallographique et magnétique. L'étude de ce spinelle "nouveau" fait l'objet de ce chapitre.

### III - 2 PREPARATION - ECHANGES IONIQUES AVEC LE $\text{Li}^+$

#### A. ECHANGE IONIQUE A $300^\circ\text{C}$

Les composés de départ étaient des monocristaux de ferrite  $\beta''$  magnétique à l'ambiante de formule proche de  $\text{Na}_{1.4}\text{K}_{0.6}\text{Fe}_{10}\text{ZnO}_{17}$ , qui ont été synthétisés dans un flux de  $\text{NaFeO}_2$  à  $1300^\circ\text{C}$  (7). Ces monocristaux étaient sous forme de plaquettes de taille moyenne 3-4 mm et d'épaisseur  $\sim 0.5$  mm ; quelques cristaux ont été mis dans un creuset en platine rempli à moitié de nitrate de lithium et l'ensemble a été porté à  $300^\circ\text{C}$ , température légèrement supérieure à celle du point de fusion ( $264^\circ\text{C}$ ) du  $\text{LiNO}_3$  pendant 20h. Après cette opération les monocristaux échangés ont été séparés du nitrate de lithium en diluant ce dernier à l'eau bouillante pendant 15 minutes. Les cristaux ainsi échangés gardent bien leur morphologie sous forme de plaquettes et sont plus fortement magnétiques qu'avant l'échange en conservant apparemment un plan de facile aimantation.

Un cliché de R.X (en chambre de Guinier) à partir des petits monocristaux broyés a révélé -à part l'existence de raies de structure ferrite  $\beta''$ -Na,K- la présence des raies nouvelles intenses qui s'indexent dans une maille cubique faces centrées de paramètre  $\langle a \rangle = 8.33 \text{ \AA}$  révélant la structure d'un spinelle

Une étude faite à l'aide de la chambre de précession de Buerger avec un monocristal issu de la préparation ci-dessus confirme le résultat obtenu auparavant ; effectivement, un examen du plan réciproque (hk0) (parallèle au plan de la plaquette) et du plan (h0l) (direction perpendiculaire au plan de la plaquette) montre l'existence de taches fortes pouvant appartenir à un spinelle et la présence de taches faibles qui appartiennent au ferrite  $\beta''$ -K,Na qui reste inchangé.

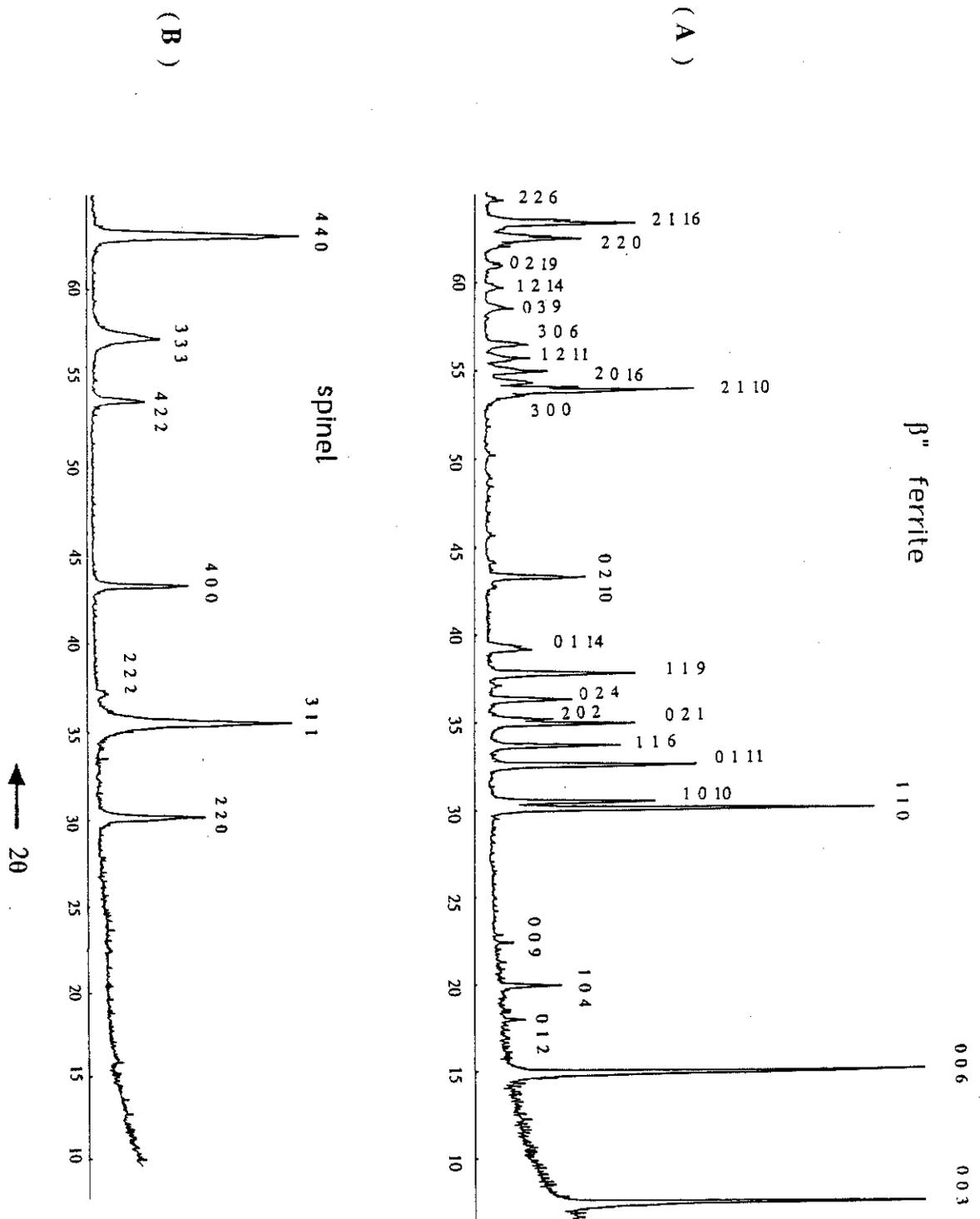


Fig. (III-1) (A) : Diffractogramme de poudre du ferrite  $\beta''_{Na,K}$  avant échange ionique (produit de départ).  
 (B) : Diffractogramme de poudre spinelle (Li,Zn) obtenu après échange ionique à 370°C pendant 20h.

D'autre part, (comme nous verrons plus loin) une étude réalisée par microscopie électronique en transmission en haute résolution révèle l'existence -dans les cristaux échangés à 300°C- des quelques régions à l'intérieur du cristal non échangés et appartenant à la structure ferrite  $\beta''$ , et des régions plus vastes appartenant à une phase spinelle.

Un recuit effectué à 1000°C pendant 24h entraîne la décomposition des cristaux échangés à 300°C. Un cliché de R.X (au chambre de Guinier) à partir des monocristaux échangés et recuits à 1000°C et broyés ensuite, montre l'existence de raies très fortes appartenant à  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à côté de raies de la structure spinelle .

Ces résultats ont été vérifiés à l'aide de la chambre de précession de Buerger sur un monocristal échangé au LiNO<sub>3</sub> à 300°C et ensuite recuit à 1000°C pendant 24h. L'examen de plans réciproques du type (hk0) et (h0l) montre la présence de deux phases; l'une est la phase spinelle isotype à  $\alpha$ -LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> et l'autre est  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Par contre il n'y a aucune trace de la présence de la phase  $\beta''$  ferrite initiale, probablement à cause de la décomposition de cette dernière pendant le recuit à 1000°C.

On peut conclure donc que l'échange ionique des monocristaux de ferrite  $\beta''$  avec le Li<sup>+</sup> à 300°C n'es pas complète. Nous avons donc pensé à augmenter la température d'échange et (ou) diminuer la taille des monocristaux échangés afin d'augmenter la vitesse du processus, et rendre la réaction d'échange complète.

## B. ECHANGE IONIQUE A 370°C

Nous avons utilisé comme composé de départ une poudre de ferrite  $\beta''$ -Na,K stabilisée au Zn. Nous avons utilisé comme composition de départ celle qui correspond à la formule Na<sub>1.3</sub>K<sub>0.6</sub>Fe<sub>10.1</sub>Zn<sub>0.9</sub>O<sub>17</sub> qui a été proposé par Bekka (7) après affinement sur monocristal Les différents éléments de la formule ont été mis sous forme de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnO et  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans un creuset de platine et on les a portés à 1200°C pendant 24h. Pour éviter une évaporation trop rapide du Na<sub>2</sub>O (ou) du K<sub>2</sub>O nous avons mis un excès (15 % et 10 % respectivement) de ces deux éléments dans notre préparation.

La poudre ainsi fabriquée est une phase pure de ferrite  $\beta''$ Na,K comme nous pouvons le voir sur le diffractogramme de R.X, fig. (III-1). Au tableau (III-3) nous pouvons voir la liste des réflexions observées avec leurs intensités et distances correspondantes. Dans cette poudre les microcristallites sont sous forme de petites plaquettes de dimensions qui peuvent atteindre une taille de l'ordre du micron jusqu'à 1 mm.

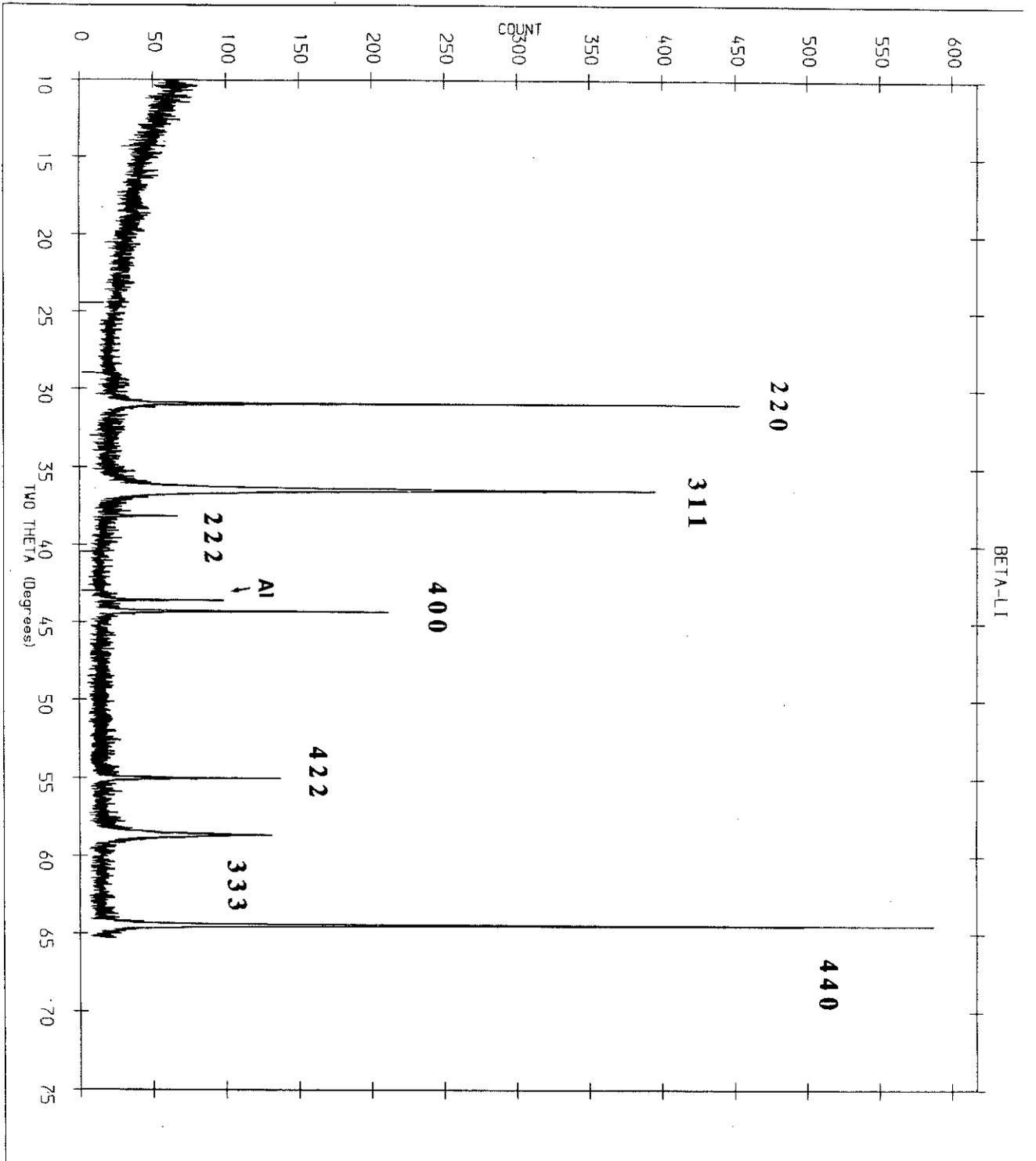


Fig. (III-2) : Diagramme de diffraction de poudre de spinelle (Li,Zn) obtenu après échange à 370°C effectué à l'aide du rayonnement synchrotron (Daresbury, Angleterre)

Nous avons effectué le processus d'échange avec  $\text{LiNO}_3$  de cette poudre à une température de  $T = 370^\circ\text{C}$  pendant 20h afin d'amplifier et accélérer l'échange et la rendre complète. Après échange et séparation du produit du  $\text{LiNO}_3$  avec l'eau bouillante un diffractogramme aux R.X a révélé la disparition totale de toutes les raies de la phase initiale (ferrite  $\beta''\text{-Na,K}$ ), mais par contre l'apparition des raies caractéristiques d'un composé au spinelle de paramètre  $\langle a \rangle = 8.337 \text{ \AA}$ . Au tableau (III-3) nous pouvons voir les réflexions et les intensités observées de cette structure, ainsi que les raies avec les distances du composé, spinelle  $\alpha\text{-LiFeO}_8$ , (10)

Nous remarquons que dans le diffractogramme de R.X seules les raies ayant des indices  $h, k, l$  de même parité apparaissent comme si cette nouvelle phase spinelle (Li,Zn) avait une maille cubique F (faces centrées); d'autre part un élargissement assez important des raies 311, 333 existe, ce qui pourrait signifier l'existence d'une texture importante et (ou) l'existence des défauts d'empilement dans une direction perpendiculaire aux plans 311, 333 et probablement 111 bien que cette raie, très faible, n'apparaisse pas.

Il faut signaler qu'un autre échange ionique avec  $\text{Li}^+$  effectué à  $470^\circ\text{C}$ , pendant 4 jours avec produit de départ du ferrite  $\beta''\text{-Na,K}$  a donné à un cliché R.X des réflexions supplémentaires très faibles à côté des réflexions intenses de la structure spinelle (Li,Zn). Ces réflexions faibles ne peuvent pas s'indexer dans la maille cubique et appartiennent probablement à une phase du type spinelle beaucoup plus riche en lithium qui pourrait être formé à côté de la phase spinelle (Li,Zn) indexé avec les paramètres de maille  $\langle a \rangle = 8.33 \text{ \AA}$  (11).

Nous avons aussi essayé de vérifier l'élargissement des raies 311,333 et chercher l'existence des raies de surstructure du spinelle (Li,Zn) obtenu, à l'aide du rayonnement synchrotron ; à la fig. (III -2) nous pouvons voir un cliché de ce spinelle (Li,Zn) qui a été effectué au synchrotron de Daresbury en Angleterre. Le rayonnement synchrotron présente l'avantage par rapport aux R.X d'un flux beaucoup plus intense donc la possibilité de révéler des raies supplémentaires faibles avec une très haute résolution angulaire ; il s'offre aussi la possibilité de pouvoir travailler aux très petits angles proches du faisceau direct de la source.

L'élargissement caractéristique de raies 311, 333 apparaît très nettement avec le rayonnement synchrotron, fig. (III - 2). Cependant, ce diagramme ne révèle que des raies avec des indices  $h, k, l$  de même parité ; ceci montre que le spinelle formé à une maille cubique F (ou cubique simple avec des raies de sur-structure très faibles).

TABLEAU III-3

rhomboédrique, $R\bar{3}m$ <a>=5.94 <c>=35.80Å			spinelle cubique <a> = 8.33 Å			spinelle cubique $P4_132$ ou $P4_332$ <a> = 8.337 Å		
Ferrite $\beta$ "Na-K			spinelle (Li,Zn)			$\alpha$ -LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub> (10)		
hkl	d (calc)	I	hkl	d	I	hkl	d	I
003	11.933	****				110	5.89	**
006	5.966	****				111	4.78	*
012	4.944	*				210	3.74	***
104	4.460	**				211	3.40	**
009	3.977	*	220	2.945	***	220	2.945	***
110	2.970	****				221	2.769	*
1 0 10	2.938	***				310	2.632	*
0 1 11	2.750	***	311	2.511	****	311	2.514	****
116	2.658	***	222	2.404	*	222	2.420	*
021	2.565	***	400	2.082	***	400	2.084	***
202	2.546	**	422	1.700	***	422	1.703	**
024	2.472	***				510,431	1.637	*
205	2.420	*	511,333	1.603	***	511,333	1.605	***
119	2.379	***				521	1.523	*
027	2.297	**	440	1.472	****	440	1.474	****
0 1 14	2.289	**	620	1.317	**	620	1.318	**
0 2 10	2.088	***	533	1.270	***	533	1.273	***
300	1.714	**	444	1.202	***	444	1.204	**
2 1 10	1.708	***				552,633	1.135	*
0 2 16	1.688	**	642	1.113	**	642	1.115	***
1 2 11	1.669	**	553,731	1.084	***	553,731	1.084	**
306	1.648	**	800	1.041	****	800	1.041	**
2 0 17	1.627	**						
039	1.574	*						
1 2 14	1.547	*						
0 2 19	1.518	*						
220	1.485	***						
2 1 16	1.467	***						
226	1.441	*						
318	1.359	*						

- \* intensité très faible  
 \*\* intensité faible  
 \*\*\* intensité forte  
 \*\*\*\* intensité très forte

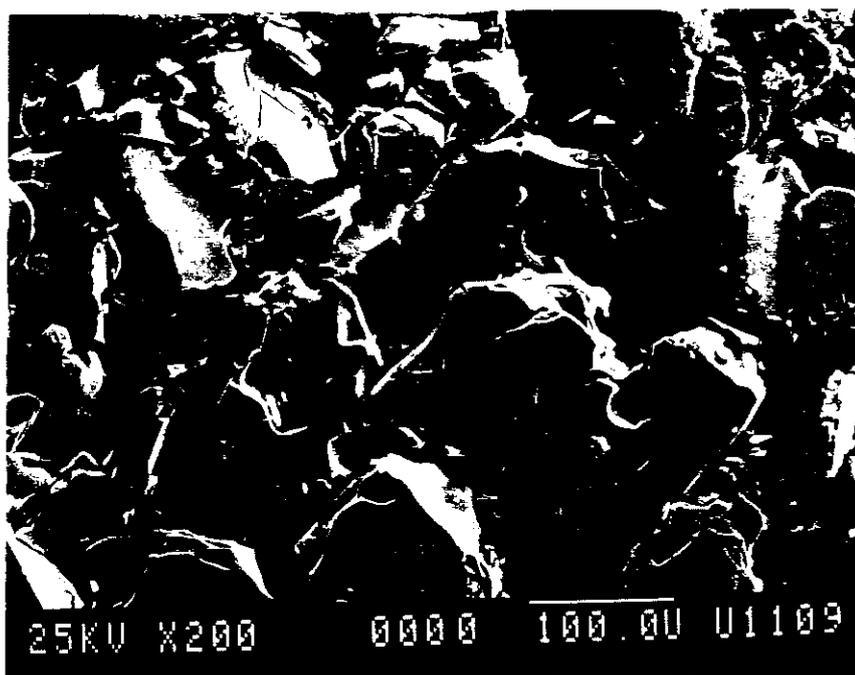
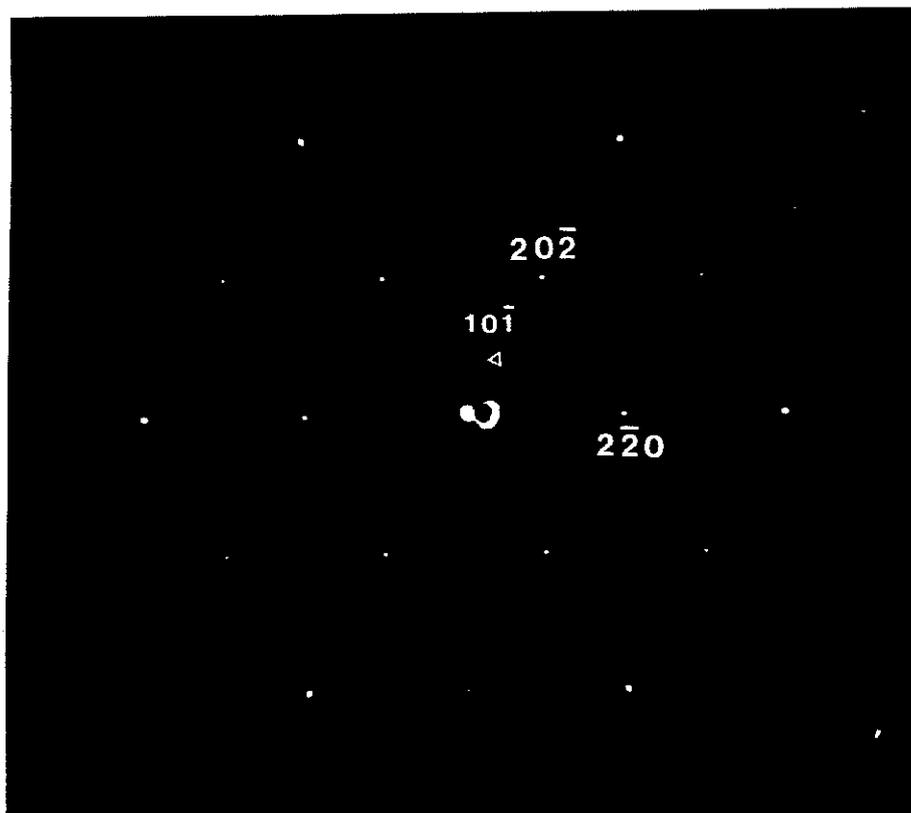


Fig. (III-3) (en haut) : Spinelle (Li-Zn) obtenu après échange à 370°C, sous forme de plaquettes de taille différente.  
 (en bas) : Plan réciproque pseudo-hexagonal d'un monocristal de ce spinelle (Li-Zn) échangé. Ce plan a comme axe de zone, la direction [111].



### III -3 CARACTERISATION DE LA NOUVELLE PHASE SPINELLE (Li-Zn)

#### A. ETUDE SUR MONOCRISTAL

Comme nous avons signalé, cette nouvelle phase spinelle (Li,Zn) conserve bien la morphologie en plaquettes qui était celle de la phase ferrite  $\beta''_{Na,K}$  du départ. C'est la première fois -à notre connaissance- qu'un spinelle est obtenu sous forme de plaquettes (voir photo (III-3) réalisée à l'aide d'un microscope à balayage).

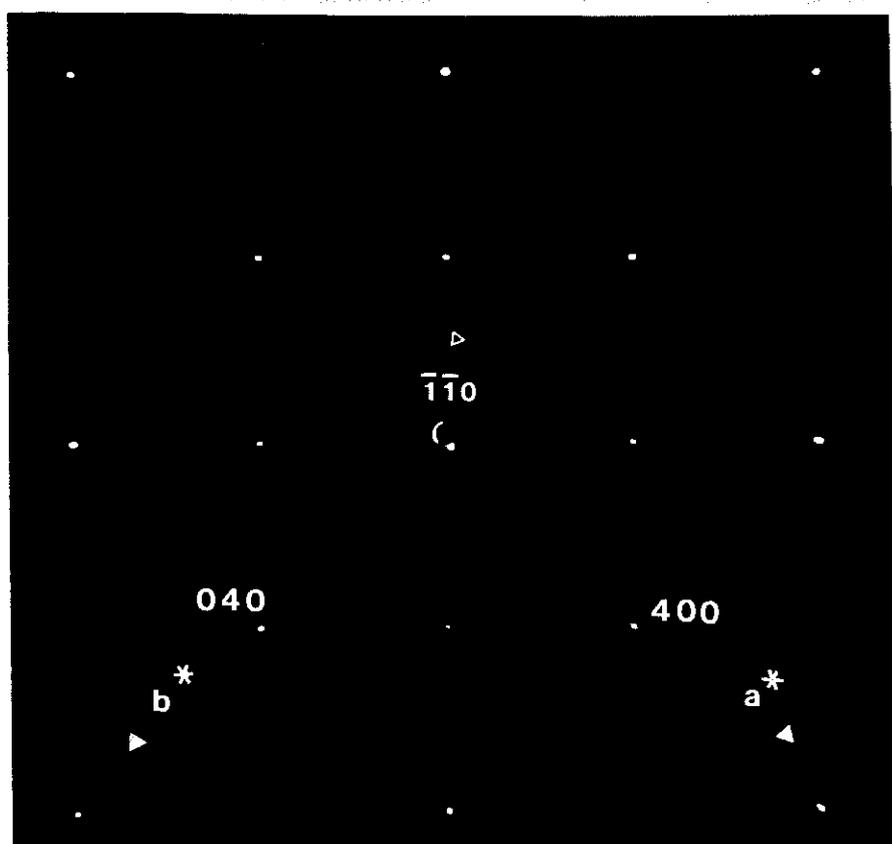


Fig. (III-4) : Plan réciproque  $(hk0)$  du spinelle (Li-Zn) obtenu après échange à  $370^\circ\text{C}$ . L'axe de zone est la direction  $[001]$ .

Nous avons voulu tester le groupe d'espace de cette phase nouvelle à l'aide d'un petit monocristal sous forme de plaquette de diamètre  $\sim 1$  mm. Ce monocristal avait été obtenu par échange ionique à  $370^\circ\text{C}$  en utilisant comme matériau de départ de la poudre de ferrite  $\beta''$  de composition  $\text{Na}_{1,3}\text{K}_{0,6}\text{Fe}_{10,1}\text{Zn}_{0,9}\text{O}_{17}$ . Le cristal a été monté à la chambre de précession de Buerger. Un cliché réalisé avec le plan de la plaquette perpendiculaire au faisceau de R.X nous

montre que la direction [111] de la maille cubique (ou l'axe de zone (111)) est perpendiculaire au plan de la plaquette. Les blocs spinelles S forment un empilement cubique compact suivant la direction [111] confondu avec "l'ancien" axe c de la structure rhomboédrique ferrite  $\beta$ ".

L'examen du plan réciproque d'axe de zone [111], fig. (III-3) nous montre l'existence des taches très faibles qui ne respectent pas les règles d'extinction du cubique F. D'autre part, le plan réciproque d'axe de zone (112) montre aussi l'existence de taches très faibles, sans conditions sur les h, k, l. Ceci indique que ce spinelle possède un groupe d'espace cubique primitif (P). D'autre part, sur ce dernier plan réciproque, nous pouvons voir une légère trainée de diffusion ("streaking") suivant la direction [111]\* ce qui signifie l'existence de défauts d'empilement des plans (111). Ces défauts d'empilement expliquent l'élargissement des raies observées dans le cliché des R.X et du rayonnement synchrotron qu'on a réalisés.

Nous avons également enregistré le plan (hk0) du spinelle cubique (fig. (III -4)). Le paramètre calculé vaut  $\langle a \rangle = 8.33(5) \text{ \AA}$ . Un cliché d'axe de cônes réalisé en même temps que le plan hk0 confirme la symétrie cubique du composé avec un paramètre  $\sim 8.3 \text{ \AA}$  perpendiculairement au plan hk0. D'autre part la conformité à la règle  $h = 4n$  pour toutes les taches d'une rangée h00, nous a conduit à la conclusion que le groupe d'espace possible est  $P4_132$  ou (son énantiomorphe)  $P4_332$ .

Nous rappelons ici, qu'aucune raie de surstructure n'est apparente sur les clichés de poudre car l'ordre des cations  $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}$  sur les sites octaédriques est incomplet. Cependant les clichés de diffraction électronique (fig. III-8), les clichés à la chambre de précession à partir d'un monocristal comme les mesures d'intensité effectuées au diffractomètre à 4 cercles, montrent sans ambiguïté l'existence de pics de surstructure, avec des intensités non négligeables.

Il faut signaler ici que dans le composé  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  même désordonné (cubique F) il existe toujours un ordre local à courte distance. L'existence d'ailleurs d'un ordre local ramène à une valeur compatible avec la température de transition observée les différences d'énergie entre phase ordonnée et désordonnée.

Pour de trempes à des températures supérieures à la température de transition ordre-désordre, les raies de surstructure disparaissent totalement et leurs intensités se retrouvent sous forme diffuse dans le fond continu, car la répartition des atomes sur les sites n'est plus strictement définie. Cependant les atomes ne sont pas totalement désordonnés, et la probabilité pour qu'un atome occupe un site donné, dépend des atomes qui occupent les sites voisins.

Dans  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  seuls les cations en positions octaédriques participent à l'ordre à courte distance (ions  $\text{Fe}^{3+}$  et Li). Une méthode expérimentale et une étude théorique a été développée par Brunel et de Bergevin (12,13) pour mettre en évidence l'ordre à courte distance ; suivant

cette méthode la diffusion à cause de l'ordre à courte distance s'obtient en retranchant au fond continu de l'échantillon désordonné le fond continu de l'échantillon ordonné.

D'autre part, l'existence de raies de surstructure est compatible avec un ordre à longue distance ; la détermination expérimentale de cet ordre peut s'effectuer en comparant à chaque température les intensités d'une raie de surstructure et d'une raie fondamentale.

## B. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

La poudre de la phase spinelle (Li-Zn) échangée à 370°C a été analysée à l'aide de l'A.T.D. ; dans le diagramme donnant  $\Delta T$  en fonction de T, nous avons observé un changement de la pente de la courbe  $\Delta T$  à partir de 650°C ; ce phénomène pourrait traduire l'établissement d'un nouvel ordre dans le matériau, en analogie avec la transition ordre-désordre observé à T = 750°C dans le cas du spinelle ordonné  $\alpha$ -LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. D'autre part après recuit à 600°C pendant 20h, les raies de structures s'affinent ; nous pouvons donc penser que les défauts d'empilement tendent à disparaître au dessus de cette température.

## C. ANALYSE CHIMIQUE

L'analyse de la poudre du spinelle (Li-Zn) obtenu après échange à 370°C à l'aide de la microsonde électronique de Castaing ne révèle pas la présence de sodium ou de potassium. D'autre part, une analyse par absorption atomique effectuée sur monocristaux de ce spinelle Li-Zn (obtenues à partir d'un échange ionique dans un bain fondu de LiNO<sub>3</sub> à T = 450°C pendant une journée) donne comme formule :



Si on suppose que les monocristaux du ferrite  $\beta''$  de départ avaient comme formule (T<sub>2</sub>) Na<sub>1.3</sub>K<sub>0.3</sub>Fe<sub>10.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>O<sub>17</sub> la variation du poids (18,7 mgr) calculé pendant l'échange ionique en considérant les formules (T<sub>1</sub>) et (T<sub>2</sub>) est la même avec la valeur observée (17,3 mgr) (aux incertitudes près).

Afin de mieux comprendre les propriétés physiques de ce nouveau spinelle Li-Zn échangée, nous avons voulu affiner la structure cristallographique. Cette étude a été effectuée sur monocristal, et fait l'objet du paragraphe suivant.

### III-4. DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE LA PHASE SPINELLE (Li-Zn)

#### A. LA STRUCTURE SPINELLE

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (14,15) sur les composés  $Fe_3O_4$  et  $MgAl_2O_4$ . Le groupe d'espace est cubique et faces centrées  $Fd\bar{3}m - O_h^7$ . Le motif contient 8 unités de formule  $AB_2Y_4$  où :

$A(Mg^{2+})$	sont les cations tétraédriques
$B(Al^{3+})$	sont les cations octaédriques
$Y(Ox)$	anions de l'empilement cubique compact ( $[111]$ = direction d'empilement)

Les atomes d'oxygène forment un empilement cubique compact dans les interstices duquel viennent se loger les cations métalliques. Dans la maille il y a au total 32 anions qui forment 64 interstices tétraédriques et 32 interstices octaédriques ; 8 sites tétraédriques sur 64 sont occupés par les cations A et 16 sites octaédriques sur 32 sont occupés par les cations B. Ils sont habituellement nommés sites A et B respectivement. La formule générale des composés de type spinelle est  $A(B_2)O_4$  ; La structure spinelle peut être représentée selon la direction  $[111]$  comme un empilement alterné de deux types de plans :

1)- un plan (1) d'occupation 3/4 (octaèdre) appelé plan de Kagomé, constitué de chaînes infinies d'octaèdres qui laissent entre elles des interstices octaédriques réparties selon un réseau triangulaire. Chaque octaèdre partage 4 arêtes avec 4 octaèdres voisins dans la même strate.

2)- un plan (2) (occupation 1/4) formés d'un réseau triangulaire d'octaèdres et de tétraèdres qui ne mettent en commun que des sommets. Les tétraèdres "pointes en bas" prennent appui sur le sommet commun à 3 octaèdres adjacents du plan (1)

- Le troisième plan est identique au premier mais doit subir une translation selon  $[101]$  de façon à ce que les cavités octaédriques vides se placent au-dessus de la base des tétraèdres "pointes en bas" du plan (2)

- Le quatrième plan se place vis-à-vis du troisième, comme le deuxième (2) par rapport au premier (1).

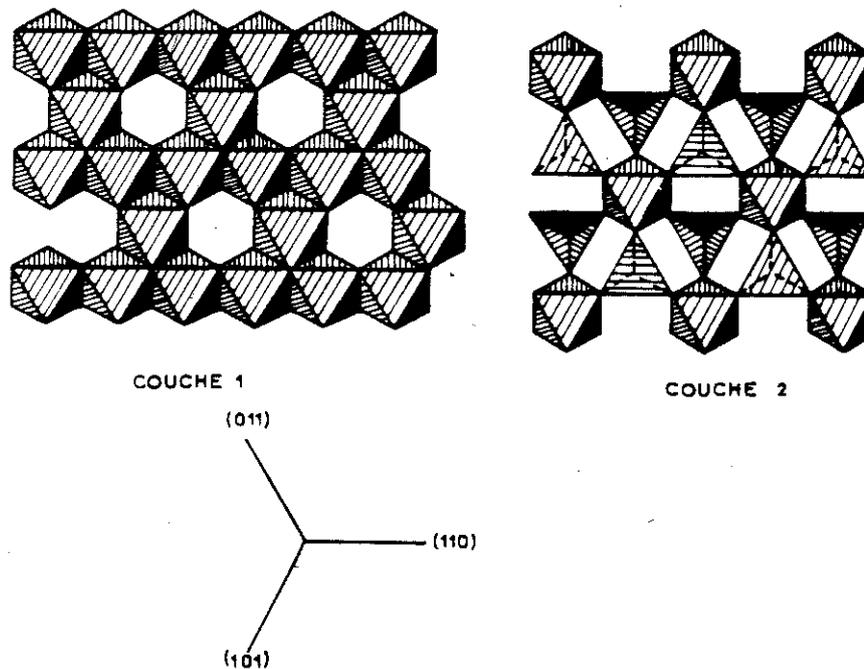


Figure III-5 : Structure spinelle : couches types

A la septième couche on retrouve la situation du premier plan ; au total la translation effectuée est suivant  $[111]$  de  $a\sqrt{3}$ .

La séquence précédente est centrosymétrique par rapport aux cations du réseau triangulaire d'octaédres. Si dans le plan de Kagomé on suppose la distance entre les plus proches voisins égale à 1, la distance entre 2 plans de Kagomé est  $\sqrt{8/3}$  ; chaque ion B possède 6 voisins B à la distance 1, et 6 voisins A à  $\sqrt{11/8}$  formant un icosaèdre autour de l'ion de départ.

Chaque ion A a 12 voisins à  $\sqrt{11/8}$  et 4 voisins A à  $\sqrt{3/2}$ .

**On distingue les spinelles normaux et les spinelles inverses. Dans la structure normale les ions A occupent les sites tétraédriques et les ions B les sites octaédriques. Dans la structure spinelle inverse la moitié des ions B est sur les sites tétraédriques tandis que 8 ions A et 8 ions B se répartissent au hasard sur les sites octaédriques.**

Dans la structure spinelle, il y a deux sortes de sous-réseaux cationiques : le sous-réseau tétraédrique et le sous-réseau octaédrique. La présence de plus d'une espèce de cations sur l'un de ces sous-réseaux suivant un certain ordre peut engendrer la formation d'une surstructure ; on peut avoir :

- soit des surstructures dues à un ordre sur les sites octaédriques (sites B) en proportions entre les deux sortes de cations particulières : 1/1, 1/2, 1/3 et 1/5

- soit des surstructures dues à un ordre sur les sites tétraédriques (sites A) en proportions 1/1 et 1/2. L'ordre apparaît d'autant plus facilement que la différence de charge entre les deux sortes de cations est grande. La présence aussi des lacunes et de sites vacants provoque souvent la formation d'un ordre.

On peut noter aussi qu'une grande différence entre les rayons ioniques de deux sortes de cations favorise l'apparition d'un ordre.

## B. CARACTERISTIQUES DES AFFINEMENTS DE STRUCTURE

L'affinement par moindres carrés consiste à faire varier les paramètres, coordonnées atomiques, facteurs de température, facteur d'échelle, de manière à minimiser la fonction :

$$f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) = \sum_{\mathbf{H}} w(\mathbf{H}) (|F_o(\mathbf{H})| - |k F_c(\mathbf{H})|)^2$$

où  $F_o$  est le facteur de structure observé et  $F_c$  est le facteur de structure calculé ;  $k$  est le facteur d'échelle introduit pour mettre les facteurs de structure calculés et observés à la même échelle ;  $w$  est le poids attribué à l'observation  $F_o$  et  $\mathbf{H}$  représente le vecteur de diffusion ;  $k$  et  $x_i$  sont les différents paramètres à affiner ;  $x_i$  désigne les paramètres atomiques (coordonnées, facteurs thermiques et éventuellement taux d'occupation des sites).

L'affinement consiste à minimiser cette fonction par des variations  $\Delta$ , des paramètres  $x_i$ . En se limitant dans les calculs aux dérivées du premier ordre, le problème revient à résoudre un système d'équations linéaires appelées équations normales de la forme :  $\sum_{ij} a_{ij} \Delta x_i = b_j$  ou en langage matriciel

$$A \cdot \Delta x = B \text{ avec } a_{ij} = \sum_{\mathbf{H}} w(\mathbf{H}) \frac{\partial |kF_c(\mathbf{H})|}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial |kF_c(\mathbf{H})|}{\partial x_j} \text{ éléments de la matrice } A$$

et  $\Delta x_i$  éléments de la matrice  $\Delta x$  ;

$$b_j = \sum_{\mathbf{H}} w(\mathbf{H}) (|F_o(\mathbf{H})| - |kF_c(\mathbf{H})|) \frac{\partial |kF_c(\mathbf{H})|}{\partial x_j} \text{ éléments de la matrice } B$$

La résolution de ce système d'équations, obtenue en n'abandonnant aucun élément  $a_{ij}$  est appelée méthode de moindres carrés à matrice complète. Lorsque le degré de corrélation entre deux paramètres  $x_i$  et  $x_j$  n'est pas important, l'élément correspondant  $a_{ij}$  ( $i \neq j$ ) est en général faible devant les autres termes de la matrice  $A$ .

Ceci rend possible des résolutions approchées du système dites:

"**approximation de la diagonale principale**" si tous les  $a_{ij}$  ( $i \neq j$ ) sont négligés ;

ou "**méthode des blocs diagonaux**" si certains  $a_{ij}$  ( $i \neq j$ ) ne peuvent être considérés comme nuls.

La qualité d'un affinement peut être évaluée par l'examen des grandeurs suivantes :

**wR**, résidu cristallographique pondéré exprimé par :

$$\left| \frac{\sum_{\mathbf{H}} w(\mathbf{H}) (|F_o(\mathbf{H})| - |kF_c(\mathbf{H})|)^2}{\sum_{\mathbf{H}} w(\mathbf{H}) (|F_o(\mathbf{H})|)^2} \right|^{1/2}$$

- et **R** résidu cristallographique équivalent à :

$$\frac{\sum ||F_o(\mathbf{H}) - |kF_c(\mathbf{H})||}{\sum |F_o(\mathbf{H})|}$$

La théorie de moindres carrés montre que le meilleur choix de pondération d'une observation est :  $w(\mathbf{H}) = 1/\sigma^2$ . La variance  $\sigma_I^2$  sur la mesure d'une intensité est la somme de deux termes

$\sigma_I^2 = \sigma^2 \text{ comptage} + \sigma^2 \text{ appareil}$  où  $\sigma^2 \text{ comptage}$  représente la dispersion due à la statistique de comptage ;  $\sigma^2 \text{ appareil} = p^2 I^2$  où  $p$  est un facteur propre à l'appareil, et peut être évalué à partir de la statistique sur les réflexions test. Nous avons utilisé pour les affinements la valeur  $p = 0,02$ .

L'intensité mesurée est intégrée pendant toute la durée de passage d'un noeud du réseau réciproque à travers la sphère pendant la rotation  $\omega$ . Le facteur de Lorentz  $L$  mesure la vitesse relative des différents noeuds, projetée sur la région de la sphère d'Ewald, joignant le noeud diffractant en rotation

$$L = 1/\sin 2\theta$$

La correction s'effectue en divisant  $|F_{\text{obs}}(\mathbf{H})|^2$  par le facteur  $L$  et par le facteur de polarisation  $P$ . Dans le cas où il y a un monochromateur le rayonnement incident est polarisé et

$$p = \frac{1 + \cos^2(2\theta) \cdot \cos^2(2a)}{1 + \cos^2(2a)} \quad \text{où } \theta \text{ est l'angle de Bragg de la réflexion mesurée et } a \text{ est l'angle de}$$

Bragg du monochromateur.

Le facteur de structure correspondant au plan (hkl) peut se mettre sous la forme

$$F(hkl) = \sum_{\mathbf{i}} T_{hkl} f_{\mathbf{i}} e^{i2\pi(hx_{\mathbf{i}}+ky_{\mathbf{i}}+lz_{\mathbf{i}})}$$

où la somme est étendue à tous les atomes de la maille. Le facteur thermique  $T_{hkl}$  peut être exprimé dans l'approximation des vibrations harmoniques isotropes :

$$T_{hkl} = e^{-B(\sin\theta/\lambda)^2} = e^{-(B/4)H^2} \quad H = 1/d_{hkl} = \frac{2\sin\theta}{\lambda}, \quad B = 8\pi^2U$$

$U$  représente l'amplitude quadratique moyenne de vibration d'un atome suivant la direction  $\vec{H}$  c'est-à-dire perpendiculaire au plan (hkl).

Dans le cas où le potentiel des forces d'interaction atomiques n'est pas sphérique les déplacements thermiques moyens ne sont pas les mêmes dans toutes les directions, il faut donc tenir compte d'une anisotropie éventuelle de l'espace. Dans ce cas,

$$T_{hkl} = \exp - (h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})$$

$$\text{avec } \beta_{ij} = 2\pi^2 U_{ij} a_i^* a_j^* \cos a_i^* a_j^* \quad B_{ij} = 8\pi^2 U_{ij}$$

où  $U_{ij}$  est l'élément de matrice des déplacements quadratiques moyens  $a_i^*$  est un vecteur de base du réseau réciproque. Les  $\beta_{ij}$ , comme les  $h_i$  sont des nombres sans dimension ; les  $\beta_{ij}$  sont à des facteurs multiplicatifs constants près, les amplitudes quadratiques moyennes, suivant les axes réciproques. Les quantités  $U_{ij}$  ont les dimensions du carré d'une longueur.

### C. DETERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU SPINELLE (Li,Zn) ECHANGE

Le monocristal que nous avons étudié était sous forme de plaquette de dimension (0.2mm) x (0.09mm)x(0.25mm) et découpé à partir d'une plaquette plus grande. Ce monocristal avait été obtenu par l'échange ionique à 370°C en utilisant comme matériau de départ de la poudre de ferrite  $\beta''$  de composition  $\text{Na}_{1,3}\text{K}_{0,6}\text{Fe}_{10,1}\text{Zn}_{0,9}\text{O}_{17}$ .

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles CAD4, ENRAF NONIUS piloté par un ordinateur PDD11. Les caractéristiques de la collecte sont énoncées au tableau ci-dessous :

TABLEAU (III-4)

	Paramètres de collecte	T = 300 K
Longueur d'onde	raie $K\alpha$ Ag (0.55936 Å)	
Monochromateur	lame de graphite	
Région mesurée	Une demi-sphère jusqu'à $\theta=35^\circ$	
Mode de balayage	$\omega$ - mode BISECT	
Vitesse de pré-scan ( $^\circ/\text{min}$ )	4	
Vitesse de balayage ( $^\circ/\text{min}$ ) minimale	0.93	
Largeur de balayage en $\theta(^\circ)$	1.4	
Mesures de réflexion de référence :	Toutes les 150 minutes	
Temps maximum passé sur une réflexion : 1.5 min.		

Nous avons déterminé les paramètres de maille avec précision, en centrant en  $\theta$ , 25 réflexions. Les paramètres observés sont :  $a = b = c = 8.329(1)$  Å. L'affinement de la structure a été réalisé à l'aide des programmes du système SDP (16) et nous avons décrit la structure dans le groupe d'espace  $P4_332$ . **7903 réflexions ont été collectées**, elles ont été corrigées du fond continu et du facteur de Lorentz-polarisation, puis ils ont été moyennés dans la classe de Laue 432.

**Il est resté au total 478 réflexions indépendantes de structure et de surstructure** (voir annexe 1) Les facteurs de consistance interne étaient de 2,4 % pour les intensités et 2 % pour les facteurs de structure observés. Nous avons effectué une correction d'absorbion "in situ" à l'aide du programme DIFABS de SDP (16).

D'autre part un certain nombre de réflexions ont été rejetées comme trop faibles slon le critère  $I < 1.2 \sigma(I)$

Il est resté finalement 260 réflexions indépendantes que nous avons utilisé dans l'affinement.

Nous avons utilisé comme paramètres atomiques de départ les valeurs données par la bibliographie (17) pour la structure du spinelle  $\alpha\text{LiFe}_5\text{O}_8$  énoncées dans le tableau ci-dessous :

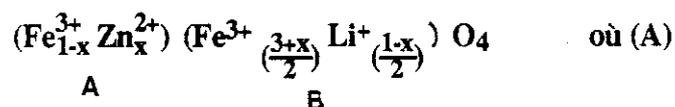
TABLEAU (III-5)

PARAMETRES ATOMIQUES POUR LE  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$

Groupe d'espace  $P4_332$   $a = 8.331(1) \text{ \AA}$

Atome	Site en $P4_332$	x	y	z	Facteur d'occupation	$B(\text{Å})^2$
Fe(1)	8c	0.0	0.0	0.0	0.33	0.5
Fe(2)	12d	0.125	0.375	0.875	0.5	0.5
Li	4b	0.625	0.625	0.625	0.166	1.0
O(1)	24e	0.125	0.125	0.875	1.0	2.0
O(2)	8c	0.375	0.375	0.375	0.33	2.0

Dans le cas du  $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$  il y a un ordre 1/3 sur les sites octaédriques : ce type d'ordre a été mis en évidence pour la première fois par Braun (17) dans ce composé dont il a déterminé la structure : la répartition atomique est la suivante :  $\text{Fe}(\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.5})\text{O}_4$  ;  $4\text{Li}^+$  s'ordonnent sur les octaèdres par rapport à  $12\text{Fe}^{3+}$ . Dans le cas maintenant de spinelles Li-Zn la formule chimique est :



représente les sites tétraédriques et (B) les sites octaédriques.

Au début de cette étude cristallographique les problèmes qui se posent sont les suivants :

- la présence et la localisation du cation  $\text{Zn}^{2+}$  dans la structure
- la répartition des atomes de lithium et du fer sur les sites octaédriques
- le choix entre le groupe d'espace  $P4_132$  et son enantomorphe  $P4_332$ .

Nous avons affiné d'abord les positions atomiques et les paramètres thermiques isotropes et ensuite nous avons libéré les facteurs d'occupation des atomes considérés dans l'affinement. (Le

facteur d'occupation P d'un site est défini comme étant le produit de la multiplicité du site par la population de ce site).

En considérant des paramètres thermiques isotropes, les facteurs de véracité sont respectivement :  $R = 0.087$  et  $R_w = 0.059$ .

Les facteurs d'occupation pour les atomes de fer et du lithium sont donnés dans le tableau suivant (en comparaison avec les valeurs théoriques) :

TABLEAU (III-6)

Facteurs d'occupation pour les atomes de Li,Fe

Atome	Site	Facteur d'occupation $p'$	Facteur d'occupation théorique $p$
Li	4b	0.865(3)	0.166
Fe(1)	8c	0.346(2)	0.333
Fe(2)	12d	0.447(3)	0.5

Si nous écrivons le facteur de structure pour un site 4b occupé par les atomes de Li nous avons :

$$F(H) = pf_{Li} \sum_{i=1}^4 e^{2\pi i H r_i} \quad (1)$$

où  $f_{Li}$  = Facteur de diffusion de l'atome de lithium et  $p$  est le taux d'occupation théorique du site. Si maintenant  $x$  atomes parmi les 4 équivalents sont remplacés par des atomes de Fer le facteur de structure s'écrit :

$$F'(H) = p \left[ \left( \frac{4-x}{4} \right) f_{Li} + \frac{x}{4} f_{Fe} \right] \sum_{i=1}^4 e^{2\pi i H r_i} \quad (2)$$

où  $f_{Fe}$  est le facteur de diffusion atomique pour l'atome de Fer. Cette expression n'est qu'une approximation, car les facteurs de forme des atomes du lithium et du fer n'évoluent pas proportionnellement en fonction de  $\sin \theta$  où encore :

$$F'(H) = pf_{Li} \left[ \left( \frac{4-x}{4} \right) + \frac{x}{4} \frac{f_{Fe}}{f_{Li}} \right] \sum_{i=1}^4 e^{2\pi i H r_i} \quad (3)$$

On peut définir ainsi un taux d'occupation apparent pour le lithium considéré seul :

$$p' = p \left[ \left( \frac{4-x}{4} \right) + \frac{x}{4} \frac{f_{Fe}}{f_{Li}} \right] \quad (\text{ici } p' = 0,865 \text{ et } p = 0,166)$$

De cette résolution, nous pouvons déduire l'expression de  $x$  :  $x = 2,2$ . Nous observons que la présence de  $Fe^{3+}$  sur le site 4b du  $Li^+$  augmente le taux d'occupation apparent parce que  $f_{Fe} \gg f_{Li}$ .

Comme en général dans les spinelles le cation  $Zn^{2+}$  se trouve très souvent sur les sites tétraédriques, et d'autre part nous savons (7) qu'avant échange ionique  $Zn^{2+}$  se trouve sur les sites tétraédriques dans les blocs spinelle (S) du ferrite  $\beta'_{K,Na}$ , nous pensons que les sites tétraédriques (8c) correspondant au site Fe(1) ont en fait une population mixte d'atomes de Fer et de Zinc.

Si  $x$  atomes parmi les 8 équivalents du site Fe(1) sont remplacés par des atomes de zinc, le taux d'occupation apparent s'écrira :

$$p' = p \left[ \frac{x}{8} \left( \frac{f_{Zn}}{f_{Fe}} \right) + \frac{8-x}{8} \right] \quad (4)$$

(avec  $p' = 0,346$  et  $p = 0,333$ )

(ici  $f_{Zn}$  est le facteur de diffusion pour l'atome de zinc).

A partir de cette relation nous déduisons la valeur de  $x$  :  $x = 2,02$ .

D'autre part, l'écart entre le facteur d'occupation apparent  $p' = 0,447$  et théorique  $p = 0,5$  pour le site octaédrique Fe(2) nous laisse penser à que le lithium occupe ce site. Si  $x$  atomes parmi les 13 équivalents du site Fe(2) sont remplacés par des atomes de lithium le taux d'occupation apparent s'écrit :

$$p' = p \left[ \frac{x}{12} \frac{f_{Fe}}{f_{Li}} + \left( \frac{12-x}{12} \right) \right] \quad (5)$$

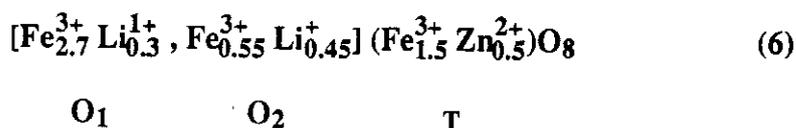
La valeur de  $x$  déduite à partir de la relation est  $x = 1,234$ .

Nous concluons donc que le lithium est réparti sur deux sites octaédriques distincts (Li et Fe(2)). mais principalement sur l'un d'eux. Après avoir attribué à chaque site les populations calculées ci-dessus nous avons libéré les paramètres de position atomique ainsi que les facteurs thermiques isotropes. Les résultats sont donnés dans le tableau (III-7).

Nous n'avons pas pu améliorer le modèle de la structure en introduisant des paramètres thermiques anisotropes (ces derniers ne pouvaient pas être définis avec les données de notre collecte). Ceci peut venir du fait qu'en réalité à l'intérieur du monocristal échangé il pourrait exister deux types de domaines ayant des groupes d'espace enantiomorphes (P4<sub>1</sub>32 et P4<sub>3</sub>32).

L'existence de deux types de domaines a été mis en évidence à l'aide du T.E.M. dans le cas du spinelle LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> (18). Malheureusement nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse dans le cas du spinelle Li-Zn échangé puisque les échantillons observés au microscope électronique étaient très sensibles au faisceau lors d'observations de longue durée.

Le modèle affiné ainsi dans le groupe d'espace P4<sub>3</sub>32 a donc comme formule:



Nous avons aussi essayé d'affiner le modèle de structure de ce spinelle Li-Zn dans le groupe d'espace enantiomorphe P4<sub>1</sub>32.; toutefois, l'affinement n'a pas donné de meilleurs résultats.

La formule proposée est donc :  $\text{Li}_{0.75}\text{Fe}_{4.75}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_8$  (8)  
( dans le groupe d'espace P4<sub>3</sub>32 )

Au tableau (III-8) nous avons regroupé les différentes distances interatomiques cation-anion dans les trois types de polyèdres occupés par les atomes de fer, du lithium et du zinc, dans le cas du modèle de structure affiné au P4<sub>3</sub>32.

TABLEAU (III-7)

Paramètres structuraux du ferrite échangé au lithium. Paramètres thermiques isotropes

(U) en Å x 10<sup>5</sup>      R = 0.080      R<sub>w</sub> = 0.057      Groupe d'espace P4<sub>3</sub>32

Atome	Site	Facteur d'occupation	x	y	z	U(iso)
Fe(1)	8c	0.250	0.0	0.0	0.0	447(20)
Zn	8c	0.083	0.0	0.0	0.0	447(20)
Fe(2)	12d	0.450	1/8	0.37505(39)	1/4-y	534(21)
Li(2)	12d	0.050	1/8	0.37505(39)	1/4-y	534(21)
Fe(3)	4b	0.092	5/8	5/8	5/8	1528(123)
Li(3)	4b	0.075	5/8	5/8	5/8	1528(123)
O(1)	24e	1.00	0.13158(72)	0.13770(65)	0.86977(73)	337(57)
O(2)	8c	0.333	0.3737(79)	0.3737(79)	0.3737(79)	631(140)

### Calcul de forces de liaison de Pauling

Une autre façon de déterminer le pourcentage de chaque atome sur un site doublement occupé, est de calculer la valence du cation occupant ce site, à partir des distances interatomiques cation-anion observées et du modèle de forces de liaisons électrostatiques de Pauling (19).

Dans son modèle, Pauling définit la force de liaisons cation-anion comme étant le rapport entre la valence  $Z_i$  du cation et sa coordinance  $n_i$  :

$$S_i = Z_i/n_i$$

Dans une structure ionique stable, la valeur absolue de la valence de l'anion est donnée par :

$$S_a = \sum_{i=1}^m Z_i n_i \quad \text{où } m \text{ est le nombre de proches voisins cations. Nous avons utilisé la loi empirique}$$

proposée par Brown (20) exprimant la charge d'un cation :  $S_c = \sum_{i=1}^n S_o (d_i/R_o)^{-N}$  où  $S_o$ ,  $R_o$ ,  $N$  sont

constantes caractéristiques de cations,  $d_i$  représente la distance cation-anion et  $n$  représente le nombre d'anions proche-voisins du cation considéré.

TABLEAU (III-8)

**Distances interatomiques dans le spinelle Li-Zn**  
(distances en Å)

polyèdre Fe(1), Zn (tétraèdre)

-O(1)	(x3)	1.915(2)	O(1)-O(1)	(x3)	3.111
-O(2)	(x1)	<u>1.818(7)</u>	O(1)-O(2)	(x3)	3.063
moyenne		1.890(3)			

polyèdre Fe(2), Li(2) (octaèdre)

-O(1)	(x2)	1.971(3)	O(2)-O(2)	(x1)	2.945
-O(1)	(x2)	2.044(1)	O(1)-O(1)	(x5)	2.861
-O(2)	(x2)	<u>2.078(4)</u>	O(1)-O(2)	(x3)	2.828
moyenne		2.031(3)	O(1)-O(2)	(x3)	2.908

polyèdre Fe(3), Li(3) (octaèdre)

-O(1)	(x6)	2.044(1)	O(1)-O(1)	(x6)	2.781
			O(1)-O(1)	(x6)	2.996

TABLEAU (III-9)

**Forces de liaison et charges électriques des cations et anions dans le spinelle Li-Zn**

Site	Ion	O(1)	O(2)	Valence du cation
8c	Fe(1)	(x1) (x3) 0.65	(x1) (x1) 0.856	2.80(10)
12d	Fe(2)	(x1) (x2) 0.557 (x1) (x2) 0.459	(x3) (x2) 0.421	2.87(10)
4b	Fe(3)	(x1) (x6) 0.459		2.75(10)
Valence de l'anion		2.12	2.12	
Valence de l'anion occupation mixte 0.25 Zn+0.75 Fe (8c) 0.9 Fe+0.1 Li (12d) 0.55 Fe+0.45 Li (4b)		1.93	2.06	

De même, la valeur absolue de la valence de l'anion est alors donnée par :  $S_a = \sum_{i=1}^m S_o (d_i/R_o)^{-N}$  où  $m$  désigne le nombre de cations entourant l'anion. Les constantes  $S_o$ ,  $R_o$ , et  $N$  correspondant aux oxydes de tous les cations susceptibles d'être présents dans la structure sont données par le tableau (III-10)

TABLEAU (III-10)

Cation	$S_o$	$R_o(\text{Å})$	$N$
$\text{Li}^+$	0.25	1.954	3.9
$\text{Fe}^{3+}$	0.5	2.012	5.3
$\text{Zn}^{2+}$	0.5	1.947	5.0

Dans le tableau (III-9) sont reportés les résultats de calculs des forces de liaison et des charges.

Nous observons que le calcul de la valence du site (8c), Fe(1) suggère que ce site est occupé en partie par un autre cation bivalent (ici c'est le cas du  $\text{Zn}^{2+}$ ).

Si dans la structure spinelle  $x$  atomes parmi les deux atomes du fer trivalent du site (8c) sont des cations  $\text{Zn}^{2+}$ , nous pouvons écrire :

$$\frac{(2-x)(3) + 2x}{2} = 2.8 \quad \text{d'où } x = 0,39(10)$$

Cette valeur pour le taux du zinc dans la structure est en bon accord avec la valeur déterminée dans l'affinement .

Nous observons aussi que le calcul de la valence des sites octaédriques (12d) et (4b) suggère une occupation mixte par des atomes de  $\text{Fe}^{3+}$  et du  $\text{Li}^+$ .

Si dans la structure spinelle  $x'$  atomes de lithium remplacent les trois atomes de fer du site octaédrique (12d), nous avons la relation :

$$[(3-x')3 + x'] / 3 = 2.875 \quad \text{d'où } x' = 0.18(10)$$

D'autre part si sur l'autre site octaédrique (4b)  $x''$  atomes de lithium remplacent l'atome du fer d'après la relation  $[(1-x'')3 + x''] = 2.76$  on a  $x'' = 0.12(10)$ .

Nous remarquons que le taux de lithium déterminé par la formule (8) est inférieur à la quantité déterminée après l'affinement Ce désaccord n'est pas surprenant. En effet, dans le cas des cations alcalins, les méthodes de calcul des forces de liaison utilisant des relations telles que celles de Brown ou de Zachariasen, généralement ne donnent pas toujours de bons résultats.

### III-5 ETUDE DE LA NOUVELLE PHASE SPINELLE (Li,Zn) PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

#### A INTRODUCTION

De nombreuses études ont été effectuées sur les ferrites spinelles par microscopie électronique en transmission. Les propriétés magnétiques de ces ferrites dépendent aussi de la présence de défauts d'empilement qui peuvent interagir avec les parois des domaines magnétiques (21). Les différents défauts comme: plans, et vecteurs de glissement rencontrés dans la structure spinelle ont été étudiés par Hornsta (22). Ce dernier a prévu que **dans le cas de spinelles, le glissement se produit dans les plans {111} avec  $a/2 \langle 110 \rangle$  comme vecteur de glissement ; tout cela a été confirmé expérimentalement; d'autres défauts d'empilement ont également été observés, dans les plans {100} et {110}, ainsi que la présence possible des macles suivant des plans {111}.**

Ces types de défauts ont été observés par M.E.T., sur le composé  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  (23) . D'autres études sur le même composé ont révélé la morphologie et la cinétique de la transformation de phase  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  à  $T = 1200^\circ\text{C}$  vers  $\text{LiFeO}_2$  en utilisant la M.E.T. à haute tension (24).

D'autres études du spinelle  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  (25) ont montré l'existence de défauts dans les plans {110} avec un vecteur de déplacement  $1/4 \langle 110 \rangle$  perpendiculaire au plan contenant le défaut.. Suivant les propriétés de la structure spinelle, il s'avère que ces défauts ont des effets seulement sur les cations, la stoechiométrie du cristal n'est pas affectée par leur introduction.

Des études par M.E.T. sur  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  ont été faites également pour mettre en évidence la structure en domaines différents ; en fait, dans cet oxyde deux structures enantiomorphes ayant comme groupe d'espace  $P4332$  et  $P4132$  peuvent croître. En conséquence, deux types de parois d'antiphase ont été révélées (18) : les parois normales ayant des vecteurs  $a/2 \langle 110 \rangle$  et des parois d'antiphase d'inversion séparant les domaines enantiomorphes

**Il existe deux techniques en M.E.T. pour détecter la présence et caractériser des phases enantiomorphes dans une structure** La première méthode consiste à caractériser l'interface entre les deux domaines enantiomorphes. Dans la deuxième méthode on tire profit de la violation de lois de Friedel dans le cas de cristaux non centrosymétriques ; si on travaille en champ noir avec des orientations du réseau réciproque qui ne contiennent pas un centre de symétrie en projection, de contraste entre les domaines enantiomorphes apparaît (26,27)

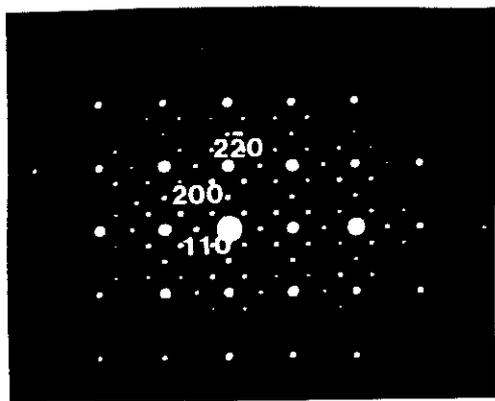
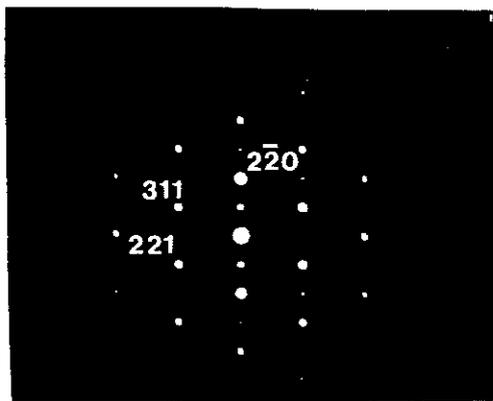
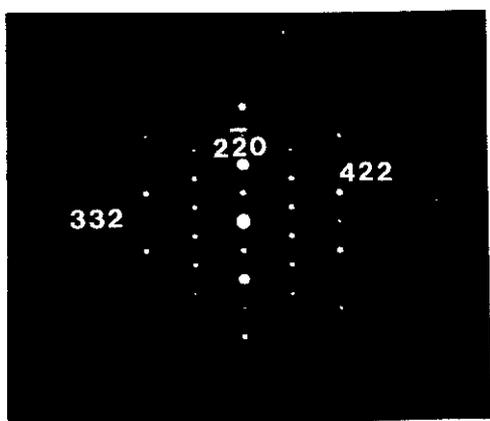
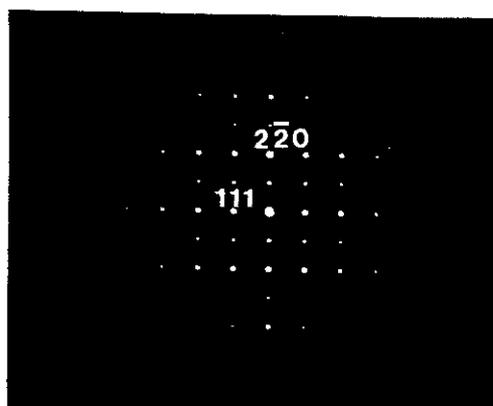
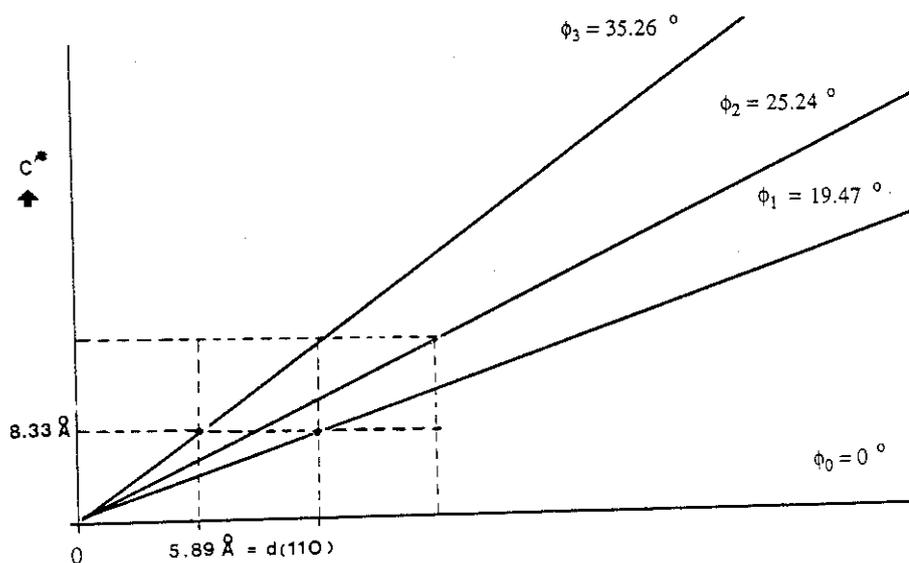
A. Z  $[0\ 0\ 1]$   $\phi_0 = 0^\circ$ A. Z  $[\bar{1}\ \bar{1}\ 4]$   $\phi_1 = 19.47^\circ$ A. Z  $[\bar{1}\ \bar{1}\ 3]$   $\phi_2 = 25.24^\circ$ A. Z  $[\bar{1}\ \bar{1}\ 2]$   $\phi_3 = 35.26^\circ$ 

Fig. (III-6) : Reconstruction du réseau réciproque d'un spinelle cubique et mise en évidence des paramètres de maille à l'aide du M.E.T. (axe de rotation : rangée  $[h\ \bar{h}\ 0]$ )

Nous avons voulu mettre en évidence par M.E.T. à haute résolution la microstructure de la phase spinelle (Li,Zn) partiellement échangé à  $T = 300^{\circ}\text{C}$ . D'autre part, nous avons voulu faire des images à haute résolution de la phase complètement échangée afin de visualiser l'existence de domaines et la présence possible des défauts de structure.

**B. PROCEDURE EXPERIMENTALE** Le microscope que nous avons utilisé pour faire des images à haute résolution était du type JEOL 200CX (200 KV) avec un porte-objet double inclinaison ( $\pm 30^{\circ}$ ). L'échantillon était composé de plusieurs monocristaux broyés dans l'acétone ; la poudre ainsi formée était recueillie en passant la grille d'observation à travers la suspension. L'observation des images se faisait à l'extrémité d'un cristallite dans une région du cristal transparente aux électrons et aux bords d'un trou de carbone. Les images de haute résolution ont été effectuées en champ clair avec un diaphragme d'ouverture  $60 \mu$ .

**C. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION** Nous avons voulu examiner par microscopie électronique la phase obtenue après échange des cristaux de ferrite  $\beta''$  Na,K dans un bain fondu de  $\text{LiNO}_3$  ( $T=300^{\circ}\text{C}$ ). L'examen des différents clichés de diffraction de nombreux monocristallites, montre que la structure est cubique primitive. Les clichés de la fig. (III-6) montrent que tournant autour d'un axe du réseau réciproque, nous pouvons reconstituer le réseau réciproque tridimensionnel et retrouver les paramètres de maille de la phase cubique. Afin d'obtenir la maille il est donc nécessaire d'avoir plusieurs coupes du réseau réciproque (axes de zone différents) ayant tous un axe commun (de rotation). Les angles  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  sont les angles d'inclinaison entre les différentes coupes (ou ce qui revient au même l'angle entre les différents axes de zone).

Bien que de nombreux cristallites appartenant à une phase cubique spinelle pure, il y avait cependant des microcristaux appartenant à une phase non (complètement) échangé. L'image du plan correspondant à l'axe de zone  $[1\bar{1}0]$  fig. (III-7) montre une intercroissance d'une phase spinelle importante, et côté d'une phase de ferrite  $\beta''$  non échangé. (7) Nous observons que la direction  $c$  de la maille hexagonale du ferrite  $\beta''$  est parallèle à la direction  $[111]$  de la phase spinelle échangée.

L'image à haute résolution du plan ayant comme axe de zone  $[001]$  (fig III-8) d'un cristallite appartenant à une phase cubique spinelle, montre l'existence de taches du type (100) ; cela peut dire que le spinelle formé a un réseau cubique simple (P) (les taches du type (100) ne pouvant pas être générées par un effet de double diffraction). Sur l'image correspondante on peut observer des régions ordonnées, séparées par un léger contraste ; ce dernier est peut-être dû à la présence de parois d'antiphase entre les domaines ordonnés ce qui peut expliquer l'apparition de faibles taches satellites de taches de structure suivant la direction  $[h00]^*$ .

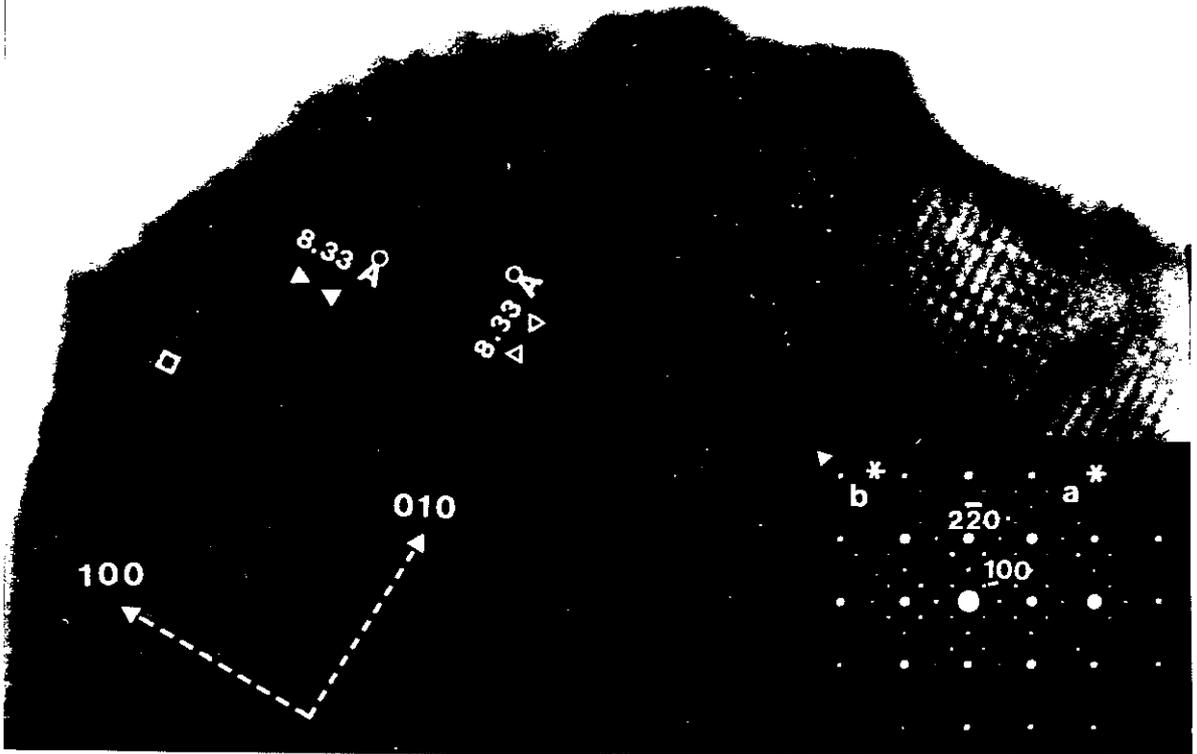
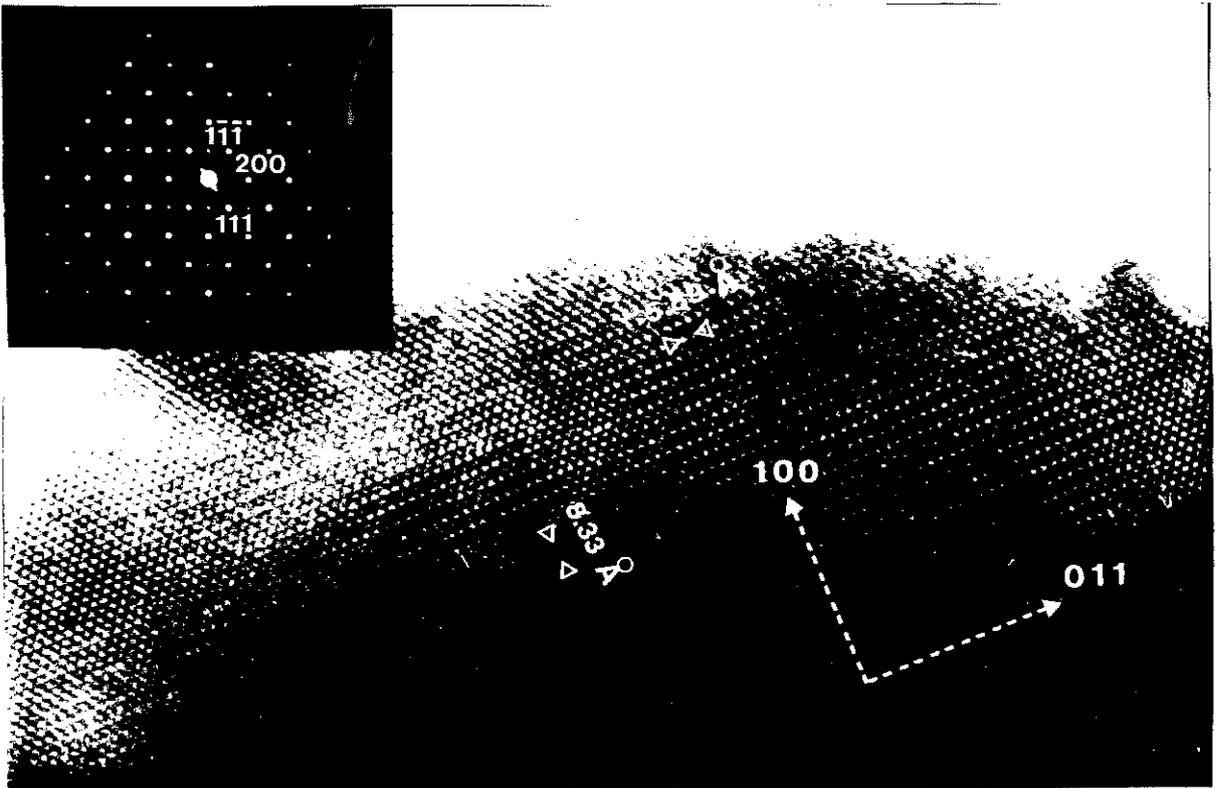


Fig. (III-8) (en haut) : Régions ordonnés de la phase cubique simple spinelle (Li,Zn) ; l'axe de zone correspondant est [001].  
 (en bas) : Régions ordonnés de la phase cubique simple spinelle ; ici l'axe de zone est [011].



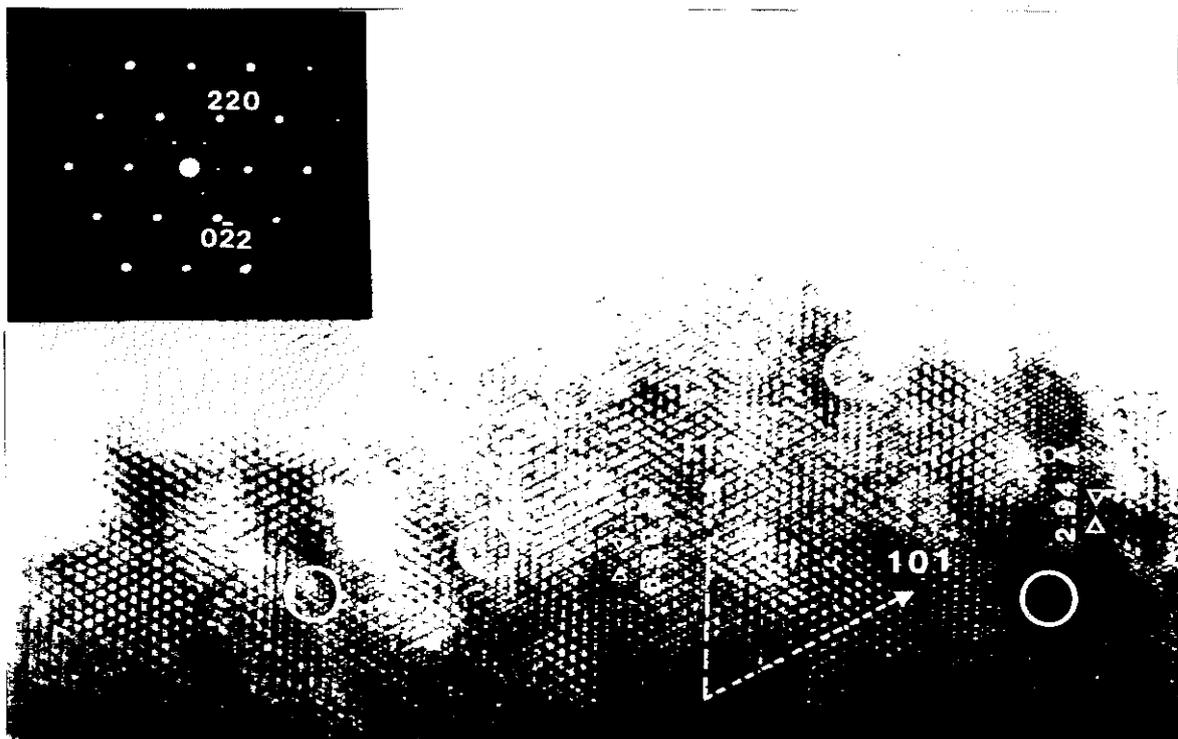
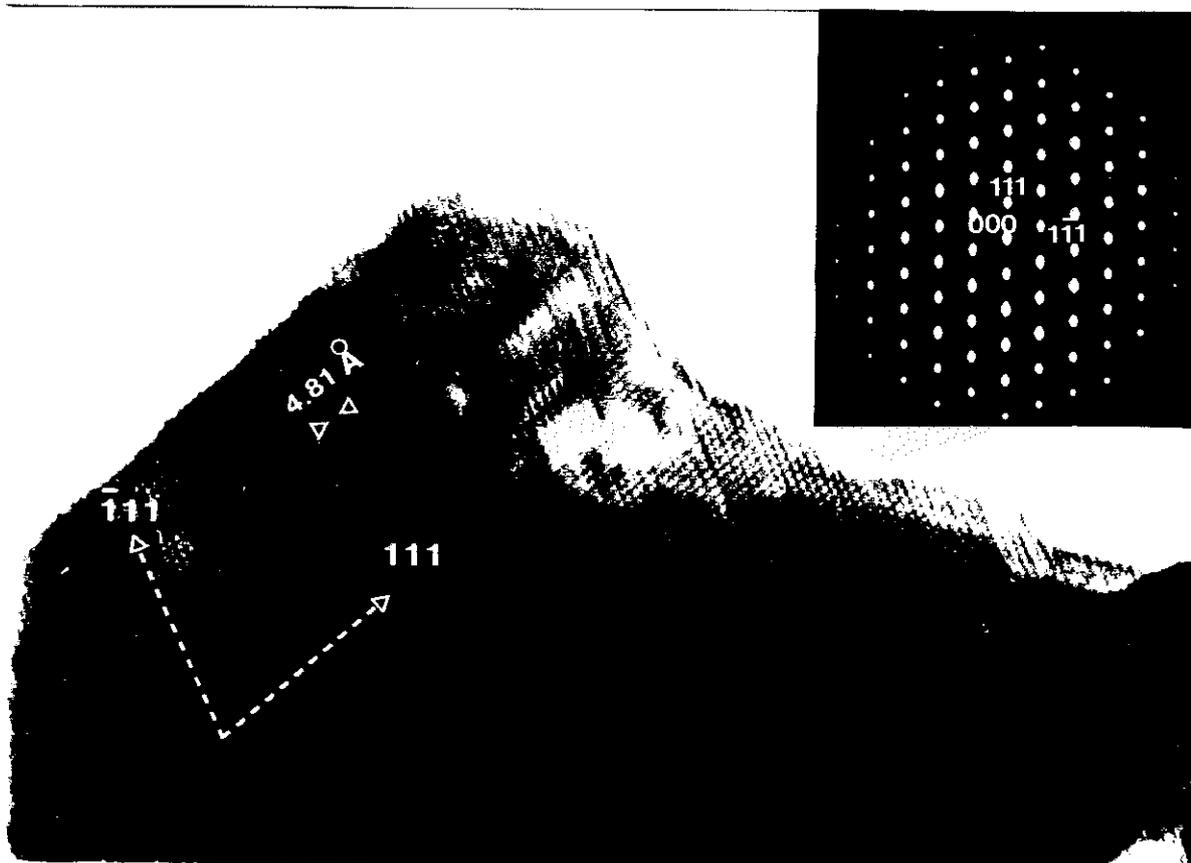


Fig. (III-9) (en haut) : Phase cubique (spinel) avec différents régions appartenant à la même phase, mais avec des structures différentes (cubique P ou F). Axe de zone  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ .  
 (en bas) : Sur le même cristal, quelques minutes après, il y a disparition de la phase cubique P (taches du type 100). L'axe de zone est  $[10\bar{1}]$ .



L'examen du plan ayant comme axe de zone  $[0\bar{1}1]$  sur le même cristal, montre fig. (III-8) l'existence de régions ordonnées sur l'étendue du cristal ; on observe toutefois une variation du contraste de l'image avec l'épaisseur du cristal, ce qui est tout-à-fait logique.

En fait, à part l'effet de l'épaisseur du cristal sur le contraste de l'image, le contraste observé est aussi proportionnel à la projection du potentiel des atomes, et les régions avec des atomes "lourds" sont visualisés avec un contraste plus sombre.

En observant un autre microcristallite de la phase spinelle complètement échangée (plan réciproque pseudo-hexagonal d'axe de zone  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ) on constate encore une fois l'existence de taches faibles de sur-structure appartenant au réseau primitif (P).

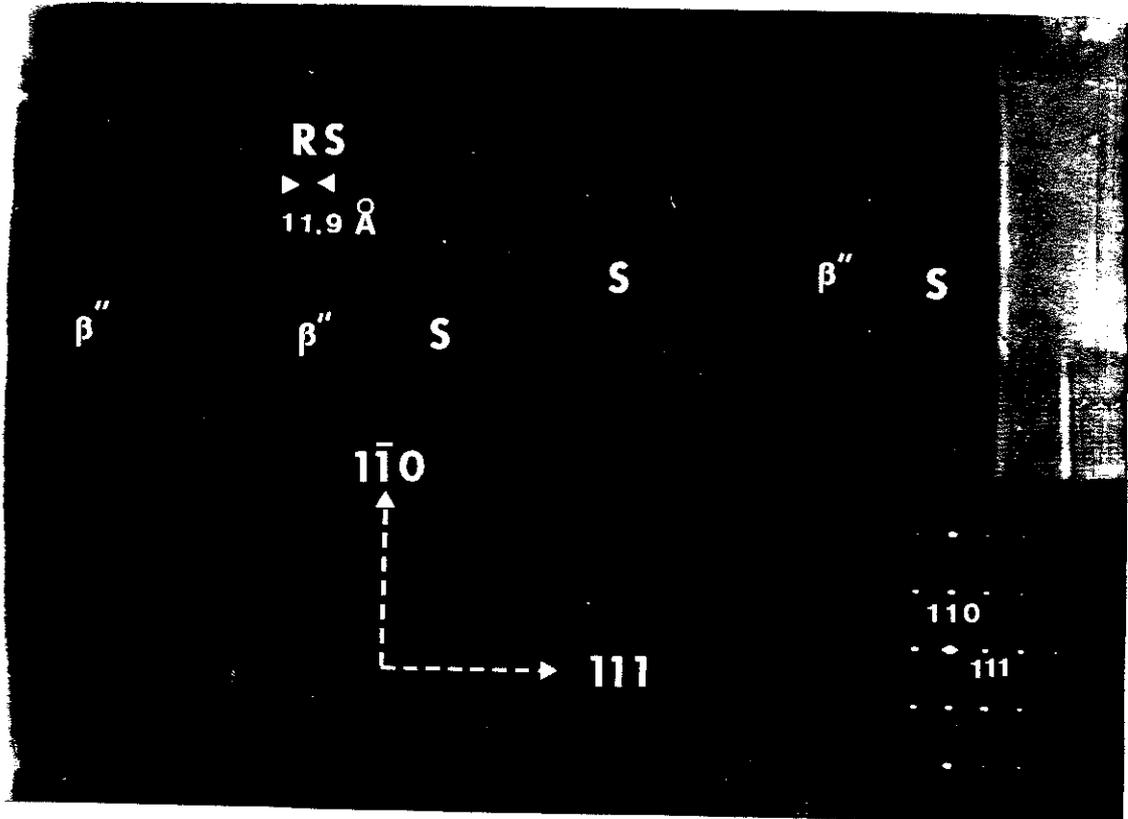
En examinant l'image en haute résolution du plan correspondant, nous observons l'existence de deux types de domaines avec des contrastes différents à l'intérieur du cristal ; l'un d'eux (régions encerclées sur la fig. (III-9)) a comme paramètre  $d = 2.94 \text{ \AA} = d(220)$  et pourrait correspondre à une phase cubique F (faces centrées). Dans le reste du cristal, nous observons le contraste différent d'une autre phase spinelle ayant comme paramètre  $d = 5,89 \text{ \AA} = d(110) = 2 d(220)$  qui pourrait correspondre à une sur-structure correspondant à la phase spinelle cubique simple (P).

L'existence des différents domaines du type spinelle cubique P et (ou) cubique F est peut-être dû à l'effet de l'irradiation de l'échantillon sous l'effet du bombardement électronique du faisceau, qui chauffe et désordonne la structure, étant donné que les cations  $\text{Li}^+$  sont très mobiles dans la structure spinelle.

Effectivement, le cliché du plan réciproque correspondant à l'axe de zone  $[10\bar{1}]$  qui a été effectué quelques minutes après l'observation du plan pseudo-hexagonal du même cristal ne montre pas l'existence de taches de sur-structure P fig. (III-9), ce qui semble confirmer le changement de la structure sous le faisceau des électrons.

D'autre part, un "streaking" selon la direction  $[111]^*$  est visible, ce qui pourrait expliquer l'existence de défauts de structure. L'image à haute résolution du plan correspondant, confirme l'existence du désordre structural

Fig. (III-7) : Image d'un cristallite de ferrite  $\beta''_{Na,K}$  partiellement échangé au lithium. L'axe de zone est parallèle à  $[1\bar{1}0]$ .



Nous avons aussi étudié à l'aide du microscope électronique des microcristaux de taille  $< 0.2 \mu$  complètement échangés à  $T = 370^\circ\text{C}$  (spinnelle sans impuretés de la phase ferrite  $\beta''$  du départ). Dans tous les cas, l'examen des clichés de diffraction montre que les cristallites appartiennent à une phase cubique F (faces centrées). Cela veut dire que dans leur cas la surstructure disparaît sous le faisceau immédiatement.

**D. CONCLUSION** L'examen par microscopie électronique à haute résolution des cristaux de la nouvelle phase spinelle (Li,Zn) obtenu par échange ionique a révélé à l'intérieur de cristaux échangés, l'existence d'une sur-structure spinelle cubique P, accompagnée quelquefois par des domaines de structure cubique F ; il est probable qu'une transformation structurale (désordre) du type cubique  $P \rightarrow$  cubique F apparaît sous l'effet du faisceau électronique, car les cations  $\text{Li}^+$  dans la structure spinelle sont très mobiles.

### III-6 - PROPRIETES MAGNETIQUES DE LA PHASE SPINELLE (Li, Zn) ECHANGEE A 370° C

**A. INTRODUCTION-GÉNÉRALITÉS.** Les ferrites spinelles sont des matériaux très intéressants pour des applications; les propriétés magnétiques de ces matériaux ferrimagnétiques, dépendent également de la présence de défauts de structure.

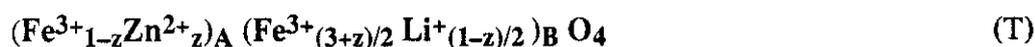
Dans le cas de ferrites spinelles, les défauts d'empilement peuvent interagir avec les parois magnétiques, probablement parce que les interactions de superéchange sont modifiées au voisinage des ces défauts (21).

Dans le cas de spinelle  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , la présence des défauts a une influence considérable sur la courbe d'hystéresis et le champ coercitif (28), les défauts sont en général situés dans les plans de type  $\{110\}$  et leur présence augmente la coercivité en laissant invariante la valeur de l'aimantation à saturation  $M_s$ .

Les propriétés magnétiques de ce spinelle ( $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ) ont été aussi étudiées en fonction de taille de grains (29); une variation continue des propriétés magnétiques avec la taille de grains a été observée ainsi qu'un comportement de superparamagnétisme pour des cristallites de taille  $< 100 \text{ \AA}$ .

D'une manière générale, les ferrites de lithium substitués par des cations diamagnétiques, sont utilisés comme matériaux pour les microondes. Plus spécialement, les ferrites de (Li, Zn) sont particulièrement intéressants parce que leur moment magnétique augmente avec le taux de Zn substitué (à de faibles concentrations) (30).

Comme nous l'avons signalé avant, dans les ferrites (Li, Zn) les cations  $\text{Zn}^{2+}$  viennent se loger exclusivement sur les sites tétraédriques de la structure spinelle suivant la formule :



Des résultats expérimentaux récents (31) ont montré un "canting" local des moments magnétiques des atomes de  $\text{Fe}^{3+}$  placés sur les sites octaédriques (B) pour des concentrations du zinc  $z > 0.3$ . Sur la figure (III-10) nous voyons la variation du moment magnétique du spinelle

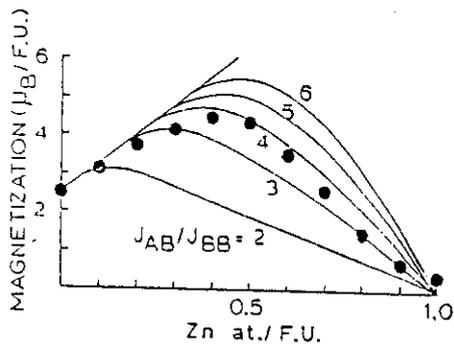


Tableau (III-11)

Zn at./F.U.	$T_c$ (K)
0.0	907
0.1	844
0.2	784
0.3	720
0.4	667
0.5	600
0.6	538
0.7	479
0.8	238
0.9	10
1.0	4

Fig (III-10) Aimantation en fonction du taux de zinc a 20 kOe et  $T=4$  K dans le cas de ferrites Li-Zn

Tableau (III-11) Température de Curie en fonction du taux de zinc dans le cas de ferrites Li-Zn

(Li, Zn) (en  $\mu_B$ /unité de formule) avec le taux du zinc substitué  $z$  par unité de formule ( $T$ ). La ligne droite représente le résultat théorique (en absence du "canting" sur les sites B) basé sur la distribution de sites (modèle ferrimagnétique de Néel) ( $J_{AB}$ ,  $J_{BB}$  sont les intégrales d'échange des sous-réseaux A, B (32).

La température de Curie ( $T_c$ ), montre elle aussi, une dépendance avec le taux du zinc.(voir tableau III -11).

L'anisotropie magnétocristalline des ferrites (Li, Zn) a largement été étudiée (33); cette anisotropie est due principalement à la présence des cations  $Fe^{3+}$  sur les sites octaédriques (B). Le "canting" de ces cations modifie largement le comportement de la variation avec la température de la constante d'anisotropie  $K_1$ . Cette constante a toujours une valeur négative ; d'autre part la constante d'anisotropie  $K_2$  est toujours inférieure:  $0,12 |K_1|$  de  $T=0K$  jusqu'à  $T = 300$  K pour tous les ferrites (Li-Zn).

Nous avons voulu étudier les propriétés magnétiques du spinelle (Li, Zn) échangé à  $370^\circ C$  et les comparer avec les résultats expérimentaux et les propriétés magnétiques des spinelles (Li-Zn) étudiés jusqu'à maintenant. Nous avons aussi effectué une étude de la variation de la coercivité en fonction de la taille de grains, étude qui montre l'intérêt du matériau que nous avons préparé pour des applications potentielles.

## B . CAS D'UNE POUDRE ECHANGEE

Nous avons utilisé comme composé de départ de la poudre de ferrite  $\beta''$  correspondant à la formule  $\text{Na}_{1,3}\text{K}_{0,6}\text{Fe}_{10,1}\text{Zn}_{0,9}\text{O}_{17}$ . La poudre préparée a été échangée à  $370^\circ\text{C}$  pendant 21 h dans  $\text{LiNO}_3$  fondu ; un cliché aux R.X. effectué après l'échange a montré uniquement la présence des raies appartenant à la structure spinelle (Li, Zn). Les cristaux étaient tous sous forme de plaquettes de tailles différentes (de  $0.1\ \mu$  jusqu'à  $400\ \mu$ ).

La figure (III-11(a)) montre le comportement du moment magnétique de la poudre échangée en fonction de la température. Nous avons utilisé une balance ultra-sensible de Faraday (ch II) avec un champ magnétique de 568 Oe. La température de Curie observée est de  $T_c = 575(5)^\circ\text{C}$ . Si on se réfère à la tableau ( III-11) le taux du Zn par unité de formule correspondrait à  $z = 0.22$ .

L'hystéresis observée sur la variation du moment magnétique, figure (III-11(a)), nous a suggéré qu'un recuit magnétique pourrait augmenter la valeur de l'aimantation observé à une certaine température. La figure ( III-11(b)) montre une augmentation de l'aimantation d'une poudre (Li, Zn) à  $T = 550^\circ\text{C}$  en fonction du temps ; l'expérience a été effectuée à l'aide de la balance de Faraday sous un champ magnétique  $H = 568\text{ Oe}$ . Un recuit effectué sous les mêmes conditions à  $T = 480^\circ\text{C}$  ne change pas la valeur du moment observé.

**Il est probable que le recuit à  $550^\circ\text{C}$  ordonne la structure cristallographique et fait disparaître les défauts d'empilement, modifiant les interactions magnétiques dans la structure.**

Sur la figure ( III-11(c)) nous observons les courbes d'aimantation en fonction de la température de la poudre (Li, Zn) échangée ; le comportement magnétique est celui d'un composé ferrimagnétique auquel est superposé une susceptibilité antiferromagnétique. On observe aussi que même à un champ magnétique  $H = 50\text{ kOe}$  il n'y a pas de saturation de l'aimantation. D'autre part la valeur de susceptibilité observée ( $\chi = 2,13 \times 10^{-4}\text{ uem/grOe}$ ) est très élevée par rapport aux valeurs rapportées dans la littérature (34).

Nous avons voulu étudier le comportement de l'aimantation de ce spinelle (Li-Zn) sous champs magnétiques intenses. Les mesures ont été effectuées au S.N.C.I. à Grenoble à  $T = 4\text{K}$  ; l'échantillon était composé de 44,9 mgr de ferrite (Li-Zn) polycristallin. Sur la figure ( III-11(d)) nous pouvons remarquer que même à des champs magnétiques très élevés ( $H = 180\text{ Kœ}$ ) l'aimantation ne se sature toujours pas ; la valeur de la susceptibilité "antiferromagnétique" superposée est de  $x = 3,96 \cdot 10^{-5}\text{ uem/grOe}$  et la valeur du moment magnétique extrapolée à champ nul est  $M_0 = 74,1\text{ uem/gr}$  (ou bien  $2,79\ \mu\text{B/unité de formule spinelle}$ ).

Nous avons effectué un recuit à  $T = 600^\circ \text{C}$  (au voisinage de la température d'ordre possible) pendant une journée, de l'échantillon polycristallin étudié ; Sur la figure ( III-11(d)) nous pouvons comparer les courbes d'aimantation de l'échantillon non recuit, et recuit à  $600^\circ \text{C}$ . Nous remarquons que, dans le cas de l'échantillon recuit le moment tend à se saturer à des valeurs de champs élevés ; la valeur du moment extrapolé au champ nul est de  $73,25 \text{ uem/gr}$  ( ou de  $2,76 \mu\text{B/unité de formule spinelle}$ ) et la susceptibilité superposée est faible,  $\chi = 1,68 \cdot 10^{-5} \text{ uem/grOe}$ .

Nous pensons que si le recuit à  $600^\circ \text{C}$  ordonne la structure cristalline et supprime les défauts d'empilement il peut exister un mode antiferromagnétique .

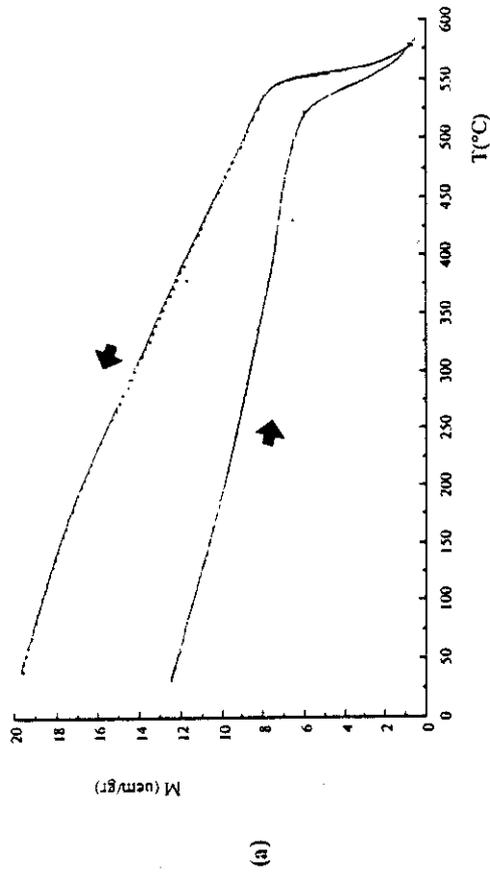
Nous remarquons cependant que si on suppose que le taux de zinc est  $z = 0.22$  par unité de formule ceci doit conduire à une aimantation de  $4,15 \mu\text{B/unité de formule}$  (voir aussi figure ( III-10)) (ou  $110,33 \text{ uem/gr}$ ), valeur sensiblement plus grande à la valeur observée . Nous discuterons plus tard de ce désaccord en relation avec les propriétés magnétiques observées sur le monocristal.

### C CAS DES MONOCRISTAUX ECHANGES

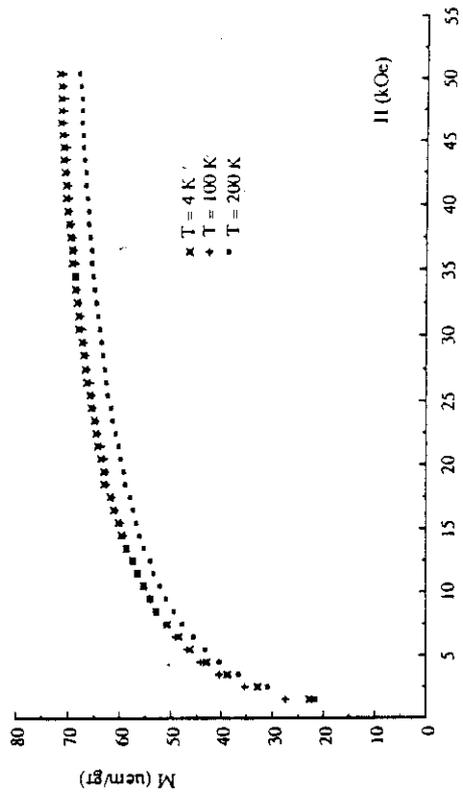
Nous avons voulu répéter nos mesures magnétiques sur des monocristaux du spinelle Li-Zn échangé afin d'avoir une idée sur l'anisotropie de cette nouvelle phase préparée. Nous avons utilisé comme matériau de départ des monocristaux de ferrite  $\beta''_{\text{Na, K}}$  préparées par la méthode de flux. L'échange ionique a été effectué dans un bain fondu de  $\text{LiNO}_3$  à  $T = 450^\circ \text{C}$  pendant une journée .

L'analyse par absorption atomique sur l'ensemble des cristaux échangés a donné comme formule  $\text{Li}_{0,9}\text{Fe}_{4,9}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_8$  et la variation du poids des cristaux avant et après l'échange indique que l'échange effectué a été complet. La température de Curie d'autre part, pour ces cristaux échangés vaut  $T_c = 578^\circ \text{C}$ , ce qui suivant le tableau (III-11) correspond bien à un taux de zinc,  $z = 0.1$  par unité de formule ce qui est en accord avec la formule proposée par l'absorption atomique.

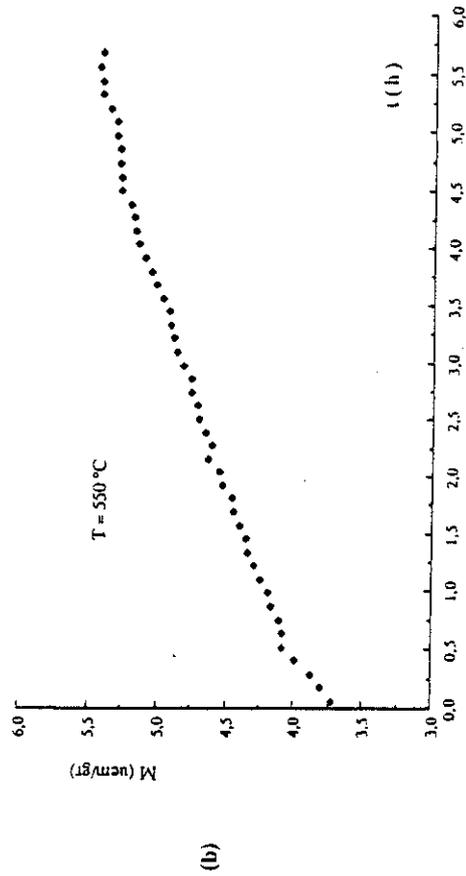
Suivant les valeurs données par la littérature (33), si le taux du zinc dans la formule est  $z = 0.1$  la valeur de la constante d'anisotropie  $K_1$  est  $K_1 = -19 \cdot 10^{-4} \text{ ergs/cm}^3$  à  $T = 4 \text{ K}$ . Comme la valeur de la constante d'anisotropie  $K_2 < 0.12 |K_1|$  le cristal doit avoir la direction  $\langle 111 \rangle$  comme direction de facile aimantation c'est à dire la direction perpendiculaire au plan de la plaquette, la  $\langle 100 \rangle$  étant la direction de difficile aimantation. Les valeurs des champs d'anisotropie  $K_1/M$ ,  $K_2/M$  à  $T = 4 \text{ K}$  sont faibles, respectivement  $400 \text{ Oe}$  et  $55 \text{ Oe}$  Le monocristal étant sous forme de plaquette on s'attend à un champ démagnétisant important (de l'ordre de  $1,5 \text{ kOe}$  ). Nous constatons donc que l'anisotropie de forme est du même ordre de grandeur (même plus importante) que l'anisotropie magnétocristalline.



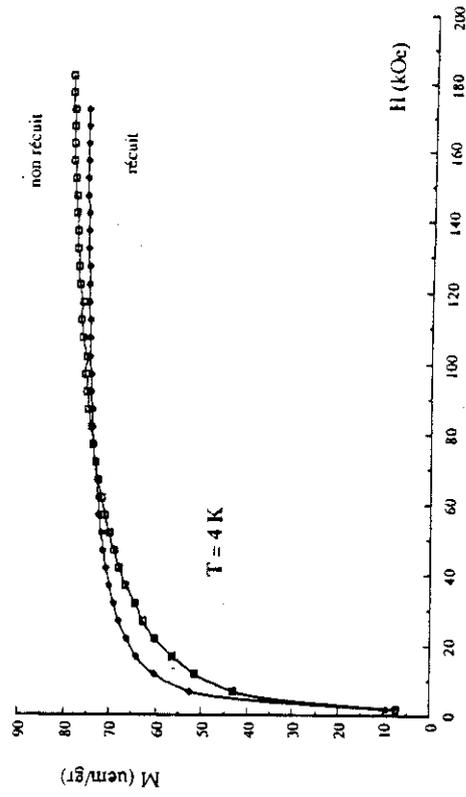
(a)



(c)



(b)



(d)

Fig. (III-11) (a) : Aimantation en fonction de la température d'une poudre de spinelle (Li,Zn) obtenu après échange ( $T_c = 575(5)^\circ\text{C}$ ); (b) : Variation du moment magnétique en fonction du temps pendant un recuit à  $T = 550^\circ\text{C}$  pour une poudre de spinelle (Li,Zn); (c) : Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique à différentes températures dans le cas d'une poudre; (d) : Comparaison de courbes d'aimantation en fonction du champ entre poudre de spinelle (Li,Zn) obtenu après échange recuite et non recuite.

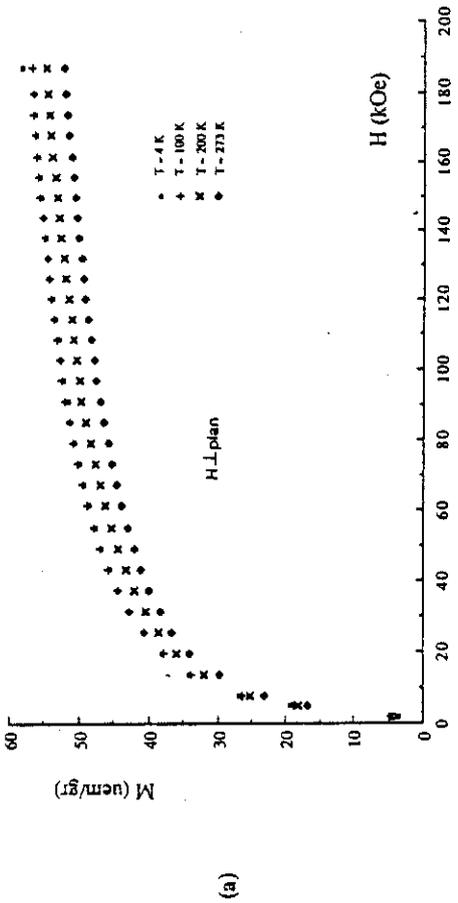
Les mesures magnétiques ont été effectuées à plusieurs températures différentes avec des champs magnétiques très intenses. Les mesures ont été faites avec différents monocristaux orientés soit parallèlement au champ magnétique (figure ( III-12(b))) soit perpendiculairement au champ (figure (III-12(a))). Sur la figure (III-12(c)) nous pouvons comparer les courbes d'aimantation en fonction du champ à  $T = 4\text{K}$  pour les orientations différentes du plan de la plaquette par rapport à la direction du champ magnétique.

**Nous observons que dans tous les cas le moment magnétique du cristal ne se sature pas même à des champs très élevés ; d'autre part dans le cas où le champ magnétique  $H$  est parallèle au plan de la plaquette, la valeur d'aimantation augmente plus rapidement que dans le cas où  $H$  est perpendiculaire au plan, puisque l'anisotropie de forme impose le plan de la plaquette comme plan de facile aimantation. La susceptibilité "antiferromagnétique" observée peut être due à la présence des défauts d'empilement (exemple : plans du type  $\{110\}$  ou  $\{111\}$  ) qui peuvent interagir avec les parois magnétiques (en empêchant par exemple leur mouvement). La valeur de cette susceptibilité est  $\chi = 4,27 \cdot 10^{-5}$  uem/grOe ( $H \perp$  plan) et dans le cas ( $H //$  plan)  $\chi = 6,70 \cdot 10^{-5}$  uem/grOe à  $T = 4\text{K}$ . A la même température la valeur de l'aimantation extrapolée jusqu'au champ nul est  $M_0 = 46,92$  uem/g ( $H \perp$  plan) et  $M_0 = 44,23$  uem/g (1,66  $\mu\text{B}$ /unité de formule) (cas où  $H //$  plan).**

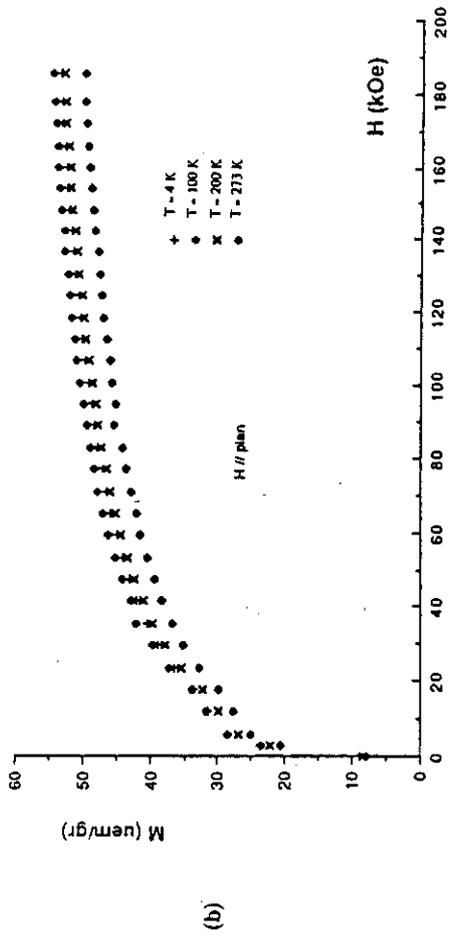
**Nous avons effectué un recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant trois jours de ces monocristaux échangés pour pouvoir comparer les propriétés magnétiques avant et après recuit.**

Nous observons que comme dans le cas d'une poudre spinelle Li-Zn le recuit à  $T = 600^\circ\text{C}$  modifie les propriétés magnétiques. Sur la figure (III-12(d)) nous pouvons voir les courbes d'aimantation à  $T = 4\text{K}$  pour le même monocristal recuit, orienté parallèlement ( $H //$  plan) et perpendiculairement ( $H \perp$  plan) par rapport à la direction du champ magnétique. Bien qu'il n'y ait pas une saturation de l'aimantation, la susceptibilité "antiferromagnétique" observée se trouve considérablement diminuée : elle vaut  $\chi = 1,8 \cdot 10^{-5}$  uem/grOe ( $H \perp$  plan) et  $\chi = 2,38 \cdot 10^{-5}$  uem/grOe (cas  $H //$  plan). La valeur du moment extrapolée au champ nul est  $M_0 = 51,85$  uem/gr (ou 1,95  $\mu\text{B}$ /unité de formule) (cas  $H \perp$  plan), et  $M_0 = 50,25$  uem/gr (cas  $H //$  plan )

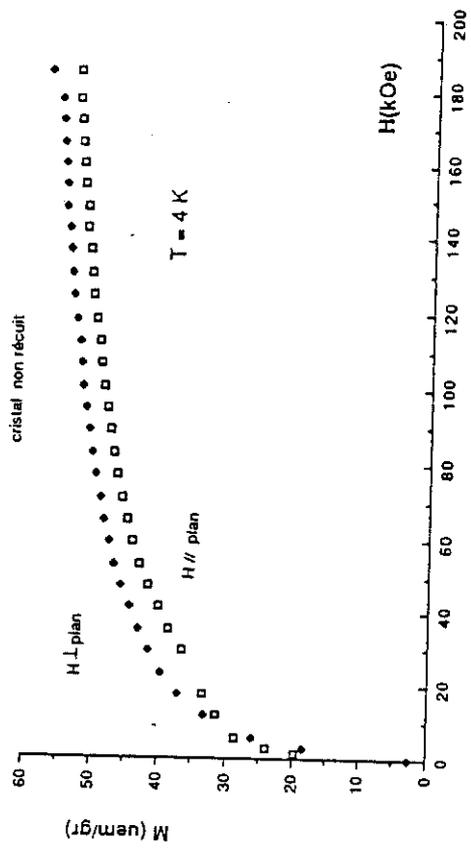
Afin de pouvoir observer la différence nous avons reporté sur les mêmes figures (III-13(a)), (III-13(b)), la variation de l'aimantation en fonction du champ à  $T = 4\text{K}$  dans le cas où ( $H \perp$  plan) et ( $H //$  plan) pour des conditions différentes de recuit. Nous observons que, l'aimantation augmente plus rapidement dans les cas du cristal recuit, indépendamment de l'orientation du cristal par rapport au champ ; nous pouvons expliquer ce phénomène en admettant que le recuit à  $600^\circ\text{C}$  (comme dans le cas de la poudre) tend à supprimer les défauts de structure et tend à saturer le moment magnétique à des champs élevés.



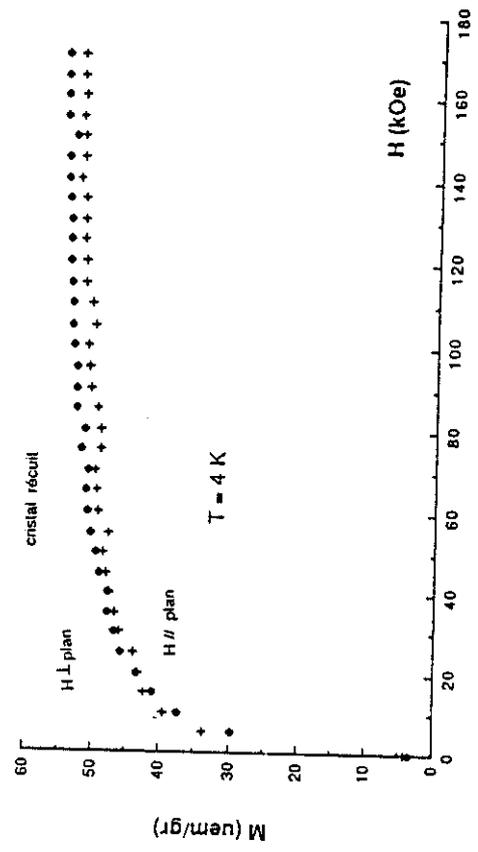
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. (III-12) (a) : Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique dans le cas d'un monocristal non recuit, spinelle (Li-Zn) obtenu après échange (champ  $H_{\perp}$  plan de plaquette).  
 (b) : Courbes d'aimantation dans le cas d'un monocristal non recuit ( $H_{//}$  plan de la plaquette).  
 (c) : Comparaison des courbes d'aimantation dans le cas d'un monocristal échangé et non recuit ( $H_{//}$  plan et  $H_{\perp}$  plan).  
 (d) : Comparaison des courbes d'aimantation dans le cas d'un monocristal échangé et recuit à  $600^{\circ}\text{C}$  ( $H_{//}$  plan et  $H_{\perp}$  plan).

Nous pouvons donc attribuer la diminution de la susceptibilité "antiferromagnétique" dans le cas des monocristaux ou des poudres recuits à la disparition (au moins partielle) des défauts d'empilement ;

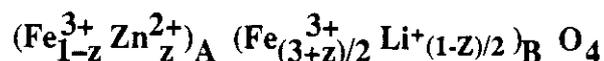
La valeur de l'aimantation observée dans le cas du cristal recuit ( $1.95 \mu\text{B}/\text{unité de formule}$ ) est cependant incompatible avec la valeur théorique figure ( III-10) ( $3.25 \mu\text{B}/\text{unité de formule}$ ) en admettant que le taux de zinc est  $z = 0.1$  (ce qui a été révélé par l'absorption atomique). On discutera plus loin ce point

Sur la figure ( III-13(c)), nous avons reporté les courbes d'aimantation en fonction du champ dans le cas d'une poudre et d'un monocristal (H//plan) non recuits, à une température  $T = 4 \text{ K}$ . Nous observons une grande différence sur l'aimantation extrapolée à champ nul ( $M_0 = 74,1 \text{ uem/g}$  dans le cas de la poudre et  $44,23 \text{ uem/g}$  dans le cas du monocristal avec le champ H // plan). D'autre part les susceptibilités "antiferromagnétiques" observées sont différentes ( $\chi = 3,96.10^{-5} \text{ uem/gOe}$  dans le cas de la poudre et  $\chi = 6,7.10^{-5} \text{ uem/gOe}$  dans le cas du monocristal) probablement à cause d'une plus grande densité de défauts dans le cas du monocristal.

Sur la figure (III-13(d)) nous avons présenté les courbes d'aimantation en fonction du champ dans le cas de la poudre et du monocristal recuits à  $600^\circ \text{ C}$ . Nous observons un comportement semblable (ici  $M_0 = 50,25 \text{ uem/gr}$  dans le cas du monocristal et  $M_0 = 73,25 \text{ uem/gr}$  ( $2,76 \mu\text{B}/\text{unité de formule}$ ) dans le cas de la poudre). Par contre, le moment dans les deux cas, tend à se saturer à des champs élevés (la susceptibilité observée est  $\chi = 1,8.10^{-5} \text{ uem/grOe}$  et  $1,68.10^{-5} \text{ uem/grOe}$  dans le cas du monocristal et de la poudre respectivement).

#### D. DISCUSSION – CONCLUSION

La formule chimique des ferrites (Li-Zn) peut s'écrire :



Suivant le modèle ferrimagnétique de Néel, les spins des atomes de  $\text{Fe}^{3+}$  sur les sites T (tétraédriques) de la structure spinelle sont couplés antiparallèlement avec les spins des atomes de  $\text{Fe}^{3+}$  des sites O (octaédriques).

Si  $z$  est le taux de zinc par formule unité, étant donné que le moment théorique d'un atome de  $\text{Fe}^{3+}$  est  $5\mu\text{B}$  à  $T = 0 \text{ K}$  on arrive à l'expression suivante pour le moment résultant :

$(\frac{3+z}{2}) 5 - 5(1-z) = 2.76$  dans le cas de la poudre (Li-Zn) recuite à  $600^\circ \text{ C}$ . Ceci conduit à  $z = 0.034$ , quantité du zinc inférieure à la composition révélée par l'absorption atomique :  $\text{Li}_{0,9}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{4,9}\text{O}_8$ .

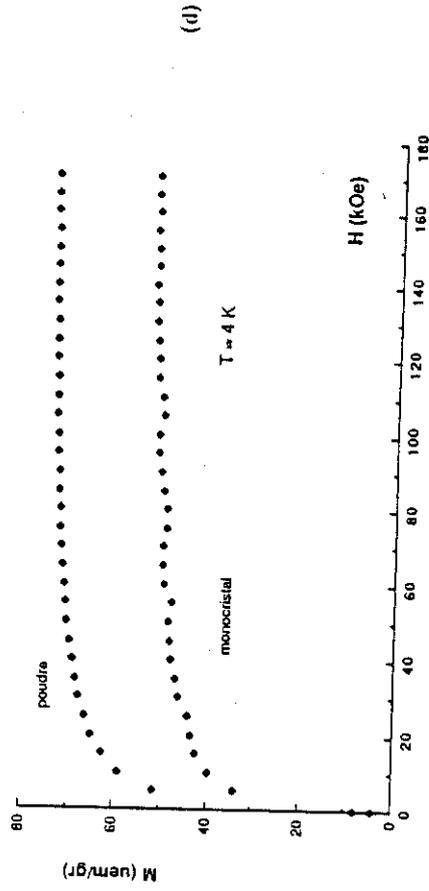
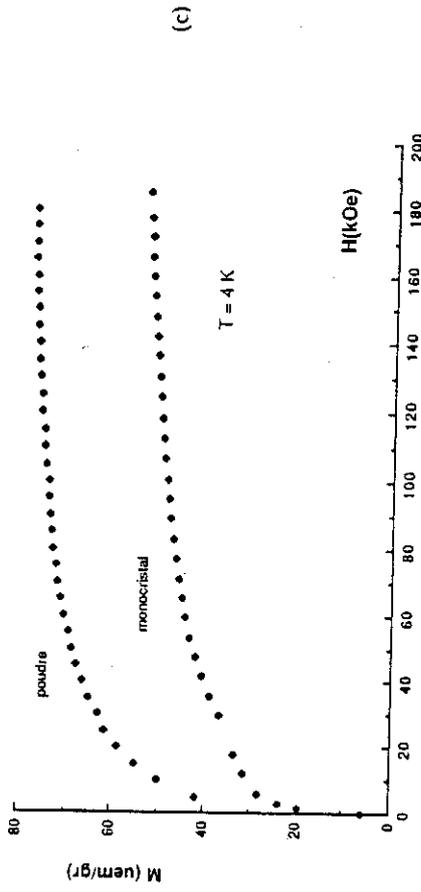
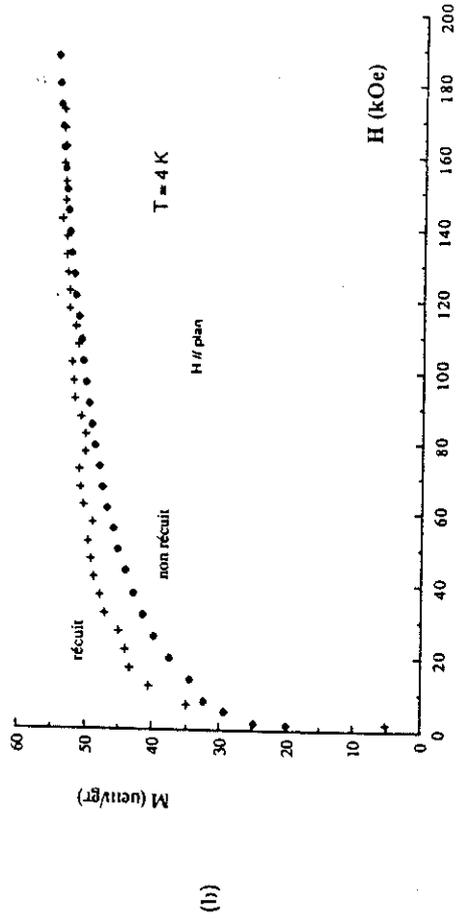
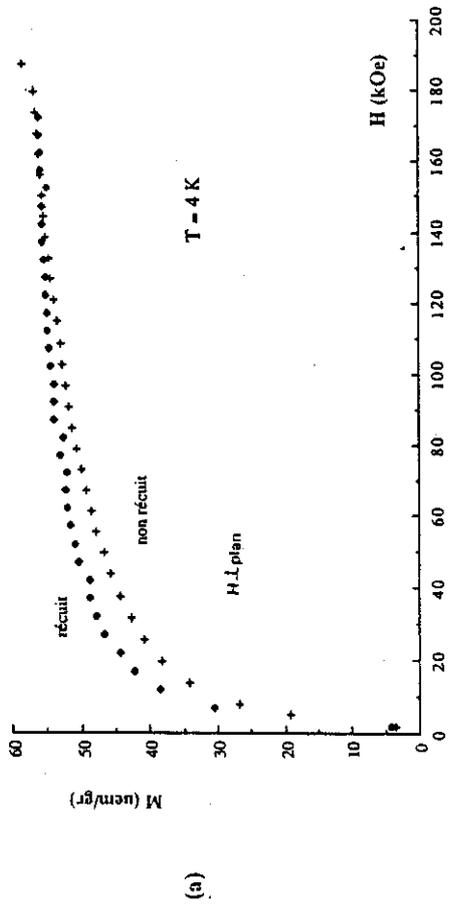


Fig. (III-13) (a) : Comparaison de courbes d'aimantation entre monocristal échangé recuit et non recuit pour une direction du champ magnétique  $H$  perpendiculaire au plan de la plaquette ( $T = 4$  K).  
 (b) : Comparaison de courbes d'aimantation entre monocristal échangé recuit et non recuit pour une direction du champ  $H //$  plan de la plaquette ( $T = 4$  K).  
 (c) : Comparaison de courbes d'aimantation entre poudre et monocristal ( $H //$  plan) échangés et non recuits à  $T = 4$  K.  
 (d) : Comparaison de courbes d'aimantation entre poudre et monocristal ( $H //$  plan) échangés et recuits à  $T = 4$  K.

D'autre part, suivant cette formule, déterminée par analyse sur des monocristaux échangés, si le taux de zinc est  $z = 0.1$ /unité de formule on doit observer une aimantation résultante de  $3,25 \mu\text{B}$ /unité de formule (ou  $86,23 \text{ uem/g}$ ) quantité largement plus élevée que celle de la valeur observée ( $50,25 \text{ uem/g}$ ). Suivant le modèle magnétique établi dans la littérature (32,34), pour les ferrites Li-Zn il n'y a pas de "canting" sur les sites B (octaédriques) si le taux de zinc  $z = 0.1$  (le "canting" commence à partir de  $z > 0.3$ /unité de formule).

Une étude aux neutrons est donc indispensable pour révéler l'arrangement magnétique de ce spinelle (Li-Zn) que nous avons préparé, et expliquer les propriétés magnétiques de ce composé.

## E. CHAMP COERCITIF

L'étude de la coercivité de particules fines de la phase spinelle  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  a montré que celle-ci peut varier en fonction du traitement thermique (28) ; un recuit à  $1200^\circ \text{C}$  pendant une courte période de 25 min. peut créer des intercroissances de  $\text{LiFeO}_2$  à l'intérieur de la phase spinelle  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  ; à l'aide de ce recuit la coercivité des grains peut atteindre des valeurs de l'ordre de  $4 \text{ Oe}$

Nous avons pensé que étant donné que la phase spinelle que nous avons préparée était sous forme de plaquettes, (donc avec une anisotropie de forme importante) que la coercivité du spinelle (Li-Zn) que nous avons préparé devait être plus importante que les valeurs observées pour le spinelle  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ .

Nous avons étudié la variation du champ coercitif en fonction de la taille des plaquettes du spinelle (Li-Zn) préparé, (sous forme de poudre). Nous avons utilisé des tamis de maille différente ( $20 \mu$ – $40 \mu$ ,  $10 \mu$ – $20 \mu$ ) ainsi que du papier filtre de porosité  $0.2 \mu$

Les photos (III-15,16) réalisées, à l'aide du microscope à balayage montrant la dimension et l'allure des plaquettes obtenues. L'appareil que nous avons utilisé pour les mesures du champ coercitif a été conçu et installé par P. Mollard au laboratoire Louis Néel à Grenoble.

Sur la figure ( III-14) nous pouvons voir les différents cycles d'hystérésis et le champ coercitif correspondant à la température ambiante pour des plaquettes de taille différente. On peut voir aussi la variation du champ coercitif en fonction de la taille des grains. Dans tous les cas, à cause de l'anisotropie de forme de plaquettes, la valeur du champ coercitif est supérieur à  $4 \text{ Oe}$ , valeur observé dans le cas de  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ .

La plus haute valeur du champ coercitif que nous avons observé ( $H_c = 134 \text{ Oe}$ ) correspond à des plaquettes de dimension de l'ordre de  $0,2 \mu$  ( $2000 \text{ \AA}$ ) avec une aimantation rémanente de  $3,9 \text{ uem/gr}$ . Cette valeur relativement importante du champ coercitif pourrait rendre ce matériau intéressant pour l'enregistrement magnétique.

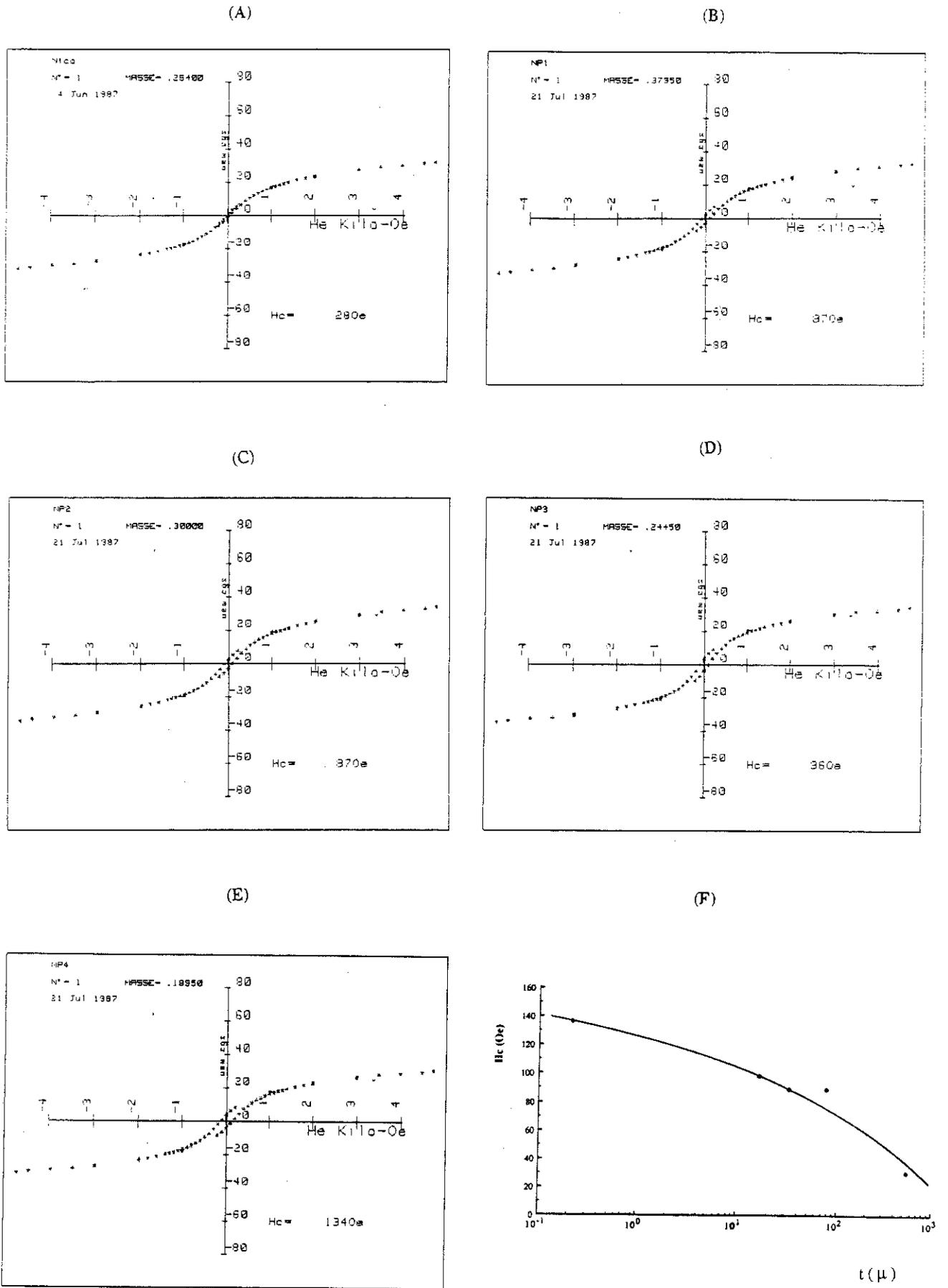


Fig. (III-14) : Courbes d'hystérésis correspondant à des tailles des grains différents de la phase spinelle échangée (Li,Zn). (A) :  $t \sim 0.5$  mm ; (B) :  $40 \mu < t < 0.1$  mm ; (C) :  $20 \mu < t < 40 \mu$  ; (D) :  $10 \mu < t < 20 \mu$  ; (E) :  $t < 0.2 \mu$  ( $t$  est la taille de cristallins) ; (F) : Variation du champ coercitif avec la taille de cristallins de la phase spinelle (Li,Zn).

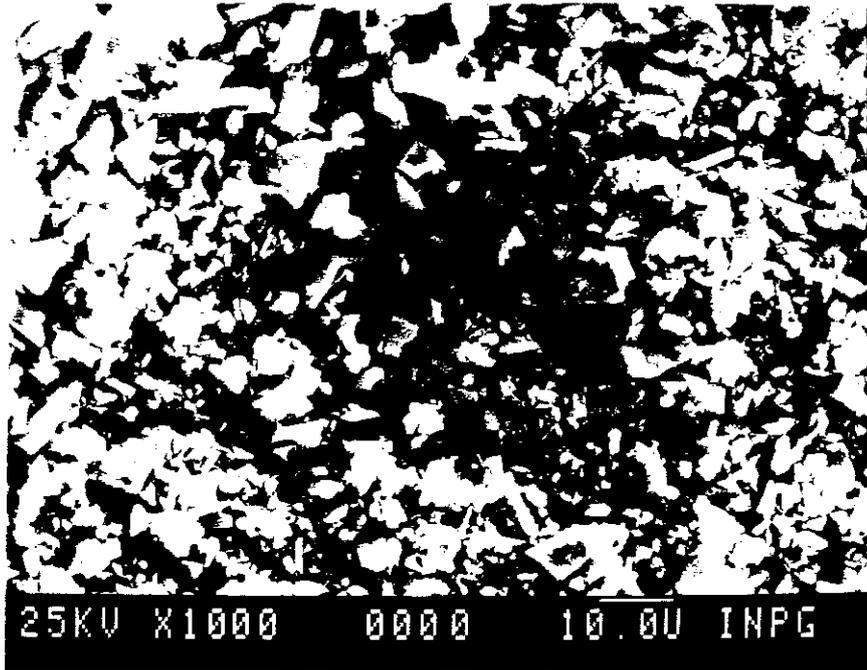
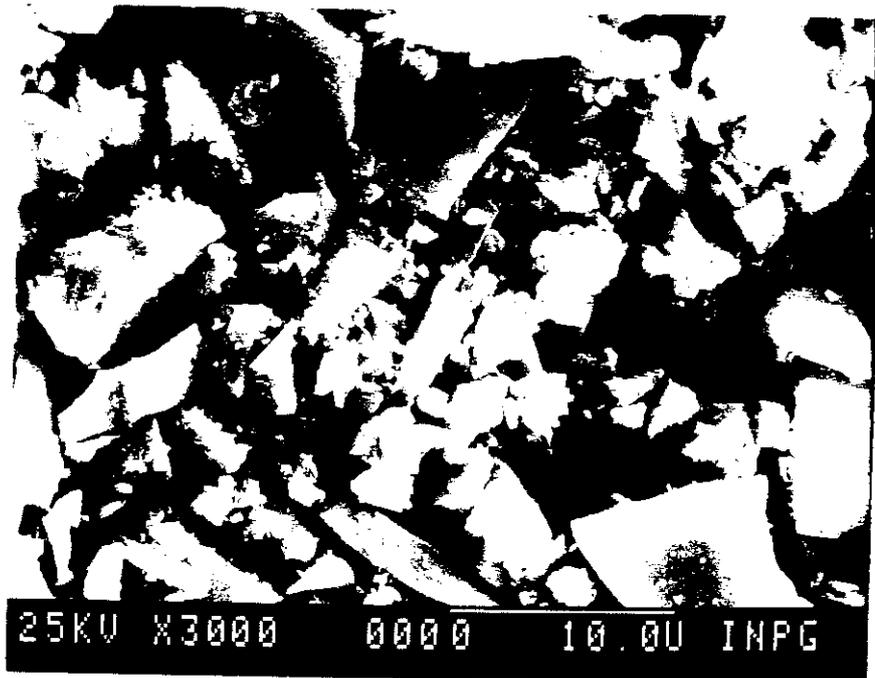


Fig. (III-15) : Grains fins de différentes tailles de la phase spinelle (Li-Zn) préparé sous forme de poudre(image M.E.B.).



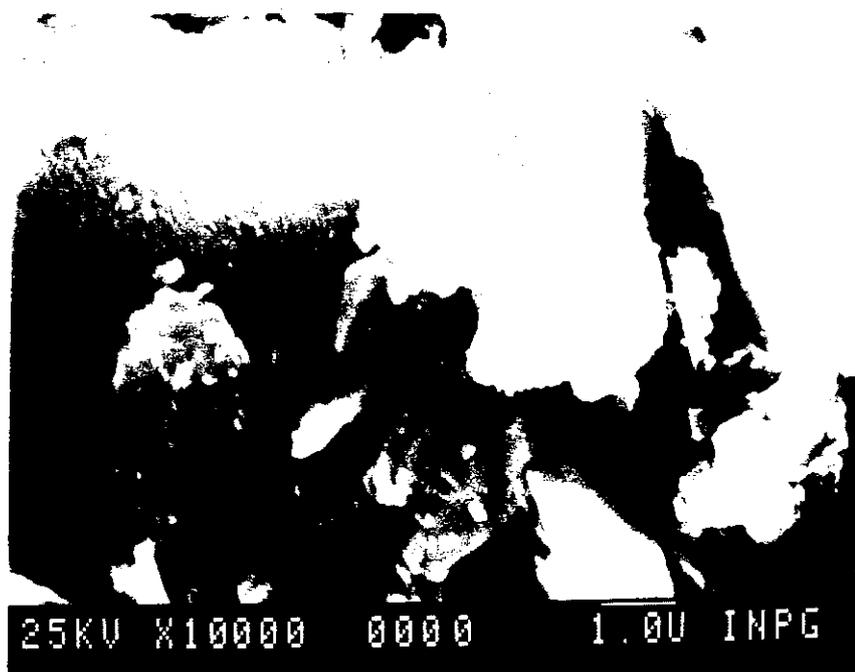


Fig. (III-16) : Cristaux de la phase spinelle (Li-Zn) préparé sous forme de poudre. (image M.E.B)

### III-7. ECHANGES IONIQUES AVEC $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Sm}^{3+}$

Comme il est possible à l'aide des échanges ioniques d'obtenir des composés du type spinelle sous forme de plaquettes, nous avons essayé de préparer un spinelle (Ni-Zn) de formule  $(\text{Ni,Zn})\text{OFe}_2\text{O}_3$  en vue d'applications éventuelles. Pour cette raison nous avons utilisé comme produit de départ soit le ferrite  $\beta''$  Na,K polycristallin soit le ferrite Li-Zn échangée (à  $370^\circ\text{C}$ ) sous forme de poudre. Malheureusement, dans aucun de cas (voir tableau (III-12)) nous n'avons réussi à synthétiser le spinelle (Ni-Zn) pur. Dans le cas où le produit de départ est le ferrite  $\beta''$  K,Na l'échange à  $T > 500^\circ\text{C}$  conduit à la formation du  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , probablement à cause de la décomposition du ferrite  $\beta''$  au-dessus de cette température-là. Le tableau (III-12) nous donne les différents échanges avec leurs résultats.

D'autre part, nous avons essayé de synthétiser du ferrite  $\beta''$  dopé avec un cation trivalent (ici  $\text{Sm}^{3+}$ ). L'échange ionique a été effectué dans un bain fondu de  $\text{SmCl}_3$  à  $T = 730^\circ\text{C}$  pendant 18h sous vide afin d'éviter la formation des oxychlorures. Le résultat de cet échange ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) semble confirmer le fait qu'en opérant à hautes températures il y a décomposition du ferrite  $\beta''$  de départ.

**TABLEAU (III-12)**  
**Echanges ioniques avec les cations Ni<sup>2+</sup>, Sm<sup>3+</sup>**

Cation	Produit de départ	Sel utilisé	T(°C)	Temps	Phase obtenue
Ni <sup>2+</sup>	Ferrite β'' <sub>Na,K</sub>	NaCl/NiSO <sub>4</sub>	550	20 h	NiO (spinelle)
Ni <sup>2+</sup>	Spinelle (Li-Zn)	NaCl/NiSO <sub>4</sub>	600	20 h	NiO + α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ni <sup>2+</sup>	Spinelle (Li-Zn)	Solution aqueuse de NiSO <sub>4</sub> , ZnSO <sub>4</sub>	100	6 j	Spinelle (Li-Zn)
Ni <sup>2+</sup>	Spinelle (Li-Zn)	NiCO <sub>3</sub> , ZnO	700	12 h	ZnO + phase spinelle (a=8.33 Å)
Ni <sup>2+</sup>	Ferrite β'' <sub>Na,K</sub>	ZnSO <sub>4</sub> /NiSO <sub>4</sub>	450	24 h	Ferrite β'' + spinelle (a=8.39 Å)
Ni <sup>2+</sup>	Ferrite β'' <sub>Na,K</sub>	NiCl <sub>2</sub> /ZnSO <sub>4</sub>	450	24 h	NiO + ferrite β''
Sm <sup>3+</sup>	Ferrite β'' <sub>Na,K</sub>	SmCl <sub>3</sub>	730	48 h	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

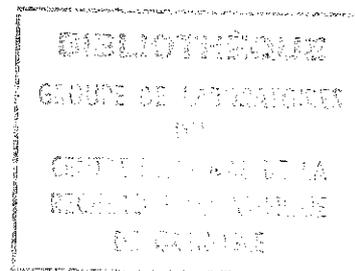
Nous avons voulu essayer de substituer le cation trivalent Nd<sup>3+</sup> dans la structure du ferrite β'' afin d'étudier les propriétés physiques du composé substitué. L'échange ionique à l'aide de sels fondus de néodyme nécessite des températures élevées (T > 500°C) ; nous avons donc essayé de synthétiser directement par la méthode de flux, le ferrite β'' au Nd<sup>3+</sup>. L'étude de cette synthèse et la caractérisation du composé préparé fait l'objet du chapitre suivant.

## REFERENCES

- [1] Y.F. YAO et J.T. KUMMER  
J. Inorganic Nucl. Chem. 29 (1967) 2453
- [2] B. DUNN et G.C. FARRINGTON  
Mat. Res. Bull 15 (1980) 1777
- [3] G.C. FARRINGTON et B. DUNN  
Solid State Ionics, 7, 1982, p. 267
- [4] R. SEEVERS, J. De NUZZIO, G.C. FARRINGTON et B. DUNN  
J. Solid State Chem., 50, 1983, p. 146
- [5] N.A. TOROPOV et N.M. STUKALOVA  
Dokl. Akad. Nauk., 27, 374 (1940)
- [6] B. DUNN et G.C. FARRINGTON  
Solid State Ionics 9, 10, 1983, p. 223
- [7] A. BEKKA  
Thèse de Doctorat, Grenoble (1986)
- [8] O. KALOGIROU  
Thèse de doctorat, Thessalonique (1988)
- [9] O.KALOGIROU,A.C STERGIIOU,D.SAMARAS,S.NICOLOPOULOS,  
A.BEKKA,H.VINCENT,J.C.JOUBE RT  
Journal de Physique (1989) (à paraître)
- [10] SHIEBER  
J.Inorg.Nucl.Chem.,26 , 1363-67 ( 1964)
- [11] L.A. de PICCIOTTO  
Mat. Res. Bull., Vol. 21, pp. 583-592, 1986
- [12] M.BRUNEL  
Thèse d'Etat , Grenoble (1969)

- [13] F. DE BERGEVIN  
Thèse d'Etat , Grenoble (1968)
- [14] W. BRAGG  
Nature G.B., 95, 561 (1915)
- [15] W. BRAGG  
Philos. Mag. G.B., 30, 305 (1915)
- [16] Système "Structural Determination Package"  
B.A. Frenz Associates, Inc. College Station Texas, 77840, Enraf-Nonius, DELFT (Hollande)
- [17] P.B. BRAUN  
Nature 170, 1123 (1952)
- [18] S. LEFEBVRE et al  
Phys. Stat. Sol. (a), 24, 79 (1974)
- [19] L. PAULING  
"The nature of chemical bond"  
Cornell U.P.( 1960)
- [20] J.D. BROWN et R.D. SHANNON  
Acta Cryst., A29, 266 (1973)
- [21] J.P. JAKUBOVICS, A.J. LAPWORTH et T.W. JOLLY  
J. Appl. Phys. 49(3), Mars 1978
- [22] J. HORNSTA  
pp. 563-70 in Reactivity of Solids. Edité par J.K. de Boer, W.G. Burgers, E.W. Gorter. J.P.F. Huesse and G.C.K. Schuit. American Elsevier, Princeton, N.J. 1961
- [23] Raja K. MISHRA et GARETH THOMAS  
Journal of the American Ceramic Society, Vol. 62, n° 5-6, June 1979
- [24] Raja K. MISHRA, OMER. O. VAN DER BIEST et G. THOMAS  
Journal of the American Ceramic Society, Vol. 61, n° 3-4, Mars-Avril 1978

- [25] O. VAN DER BIEST et G. THOMAS  
Phys. Stat. Sol. (a) 24, 65 (1974)
- [26] OMER VAN DER BIEST et GARETH THOMAS  
Acat Cryst. (1977), A33, 618-621
- [27] OMER VAN DER BIEST et GARETH THOMAS  
Acta Cryst. (1975), A31, 70
- [28] RAJA K. MISHRA et G. THOMAS  
Magnetism and magnetic materials(1976)  
(AIP Conf. Proc. n° 34) Edited by J.J. Becker and G.H. Lander  
American Institute of Physics, New York 1976
- [29] C. CHAUMONT ET J.C. BERNIER  
Solid State Comm., Vol. 48, N° 4, pp. 357-359, 1983
- [30] E.W. GORTER  
C.R. Acad. Sc. (Paris) 230 (1950) 192
- [31] G.O. WHITE, C. A. EDMONSON, R.B. GOLDFARB et C.E. PATTON  
J. Appl. Phys. 50 (1979) 2381
- [32] C.E. PATTON, C.A. EDMONSON et Y.H. LIU  
J. Appl. Phys. 53(3), Mars 1982, 2431
- [33] P. FELDMANN, J.M. DESVIGNES et H. LE GALL  
Ferrites : Proceedings of the Int. Conf., Sept.-Oct. 1980, Japon, p. 175
- [34] S.M. ZHILYAKOV, V.V. IVOLGA, V.I. MAL'TSEV et E.P. NAIDEN  
Sov. Phys. Solid State 19(10), Octobre 1977, p. 1817





## CHAPITRE IV

### ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE EN RELATION AVEC LES PROPRIETES PHYSIQUES DU COMPOSE FERRITE $\beta''$ - $\text{Na}(\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O})$

- Préparation des ferrites  $\beta''$
- Détermination de structure
- Etude par microscopie électronique en transmission et caractérisation de défauts de structure
- Mesures de conductivité
- Propriétés magnétiques
- Analyse thermogravimétrique - étude cinétique de désorption d'eau de structure
- Analyse thermique différentielle
- Etude dilatométrique sur monocristal



IV PREPARATION DES FERRITES  $\beta''$ 

## IV-1. INTRODUCTION

Des cristaux de ferrite  $\beta''$  du potassium ( $K_2O.5Fe_2O_3$ ) ont été synthétisés pour la première fois par Rooymans et al. (1) ainsi que par Roth et al. (2) en utilisant un mélange de  $KF-Fe_2O_3$ . D'autre part Takahashi et al. (3) et Parker et al. (4) ont préparé des poudres d'une phase mixte du ferrite  $\beta''$  et de ferrite  $\beta$  de potassium ( $K_2O.11Fe_2O_3$ ) en utilisant  $K_2CO_3$  et  $\alpha-Fe_2O_3$  comme produits de départ. Les composés étaient formés à une température inférieure à  $1150^\circ C$  et le ferrite  $\beta''-K^+$  disparaissait à  $T > 1150^\circ C$  pour donner une seule phase le ferrite  $\beta-K^+$ .

Bekka (10) a préparé des échantillons polycristallins de ferrite  $\beta''$  de potassium en partant de la composition  $((1+x)/2)K_2O.(5,5-x/2)Fe_2O_3 \cdot ZnO$  avec  $x = 0.3$  et  $x = 1$ ; Le ferrite  $\beta''-K^+$  obtenu contenait des impuretés ( $\alpha-Fe_2O_3$  et ferrite  $\beta$  de formule  $KFe_{11}O_{17}$ ). Par contre, il a réussi à préparer des poudres de ferrite  $\beta''$  au sodium et potassium de formule  $(Na,K)_{1+x}Zn_xFe_{11-x}O_{17}$  pour  $x = 0,33$ . Parallèlement, il a réussi à préparer des monocristaux en utilisant un flux de  $Na_2O-Fe_2O_3$  et Zn comme cation bivalent stabilisateur; il a observé l'existence de cristaux magnétiques et non magnétiques venant de la même préparation avec une stoechiométrie  $Na_{1.66}K_{0.33}Fe_{10.33}Zn_{0.66}O_{17}$  pour les cristaux magnétiques et  $Na_{1.33}K_{0.66}Zn_{0.33}Fe_{10.66}O_{17}$  pour les cristaux non magnétiques. Les cristaux non magnétiques après une exposition prolongée à l'humidité ambiante devenaient tous magnétiques.

L'affinement cristallographique d'un monocristal de ferrite  $\beta''$  (Na,K) non hydraté a donné comme formule  $Na_{1.3}K_{0.6}Fe_{10.1}Zn_{0.9}O_{17}$ . La formule générale du ferrite  $\beta''$  stabilisé au zinc, peut être décrite de la manière suivante:  $[AyB^{n+(1-y)/n}]_{1+x}Zn_xFe_{11-x}O_{17}$  avec  $x = 0.9$  et A,B = Li, Na, K, Ag, Ca, Sr, Pb (10) où  $n+$  est la charge du cation B. Les cations A,B occupent généralement les sites 18h du potassium 6c (5, 11, 12, 13, 14, 15, 16). Le ferrite  $\beta''$  (comme l'alumine  $\beta''$ ) n'étant pas stoechiométriques, l'excès des cations A,B dans la zone de conduction est compensé en remplaçant des cations  $Fe^{3+}$  par des cations  $Zn^{2+}$  ce qui permet de stabiliser la structure par relaxation des contraintes internes.

En utilisant, comme pour l'alumine  $\beta''$  des cations bivalents:  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et (5-7) pour stabiliser la structure de type  $\beta''$  Nariki et al. (8) ont préparé des poudres du ferrite  $\beta''$  de potassium. La composition du départ était  $K_2O.(6-x)Fe_2O_3.xMO$ ; l'ensemble était porté à  $950^\circ C$  pendant 1h, ils ont ainsi obtenu une phase de ferrite  $\beta''$  de potassium pure pour  $x = 0.8$  et  $M = Cd$ . Ils ont aussi obtenu un ferrite  $\beta''$  en utilisant comme produit de départ  $K_2CO_3.3Fe_3O_4$  sans utiliser un cation stabilisateur. D'après l'étude cinétique qu'ils ont effectuée, ils ont conclu que le ferrite  $\beta''$  était formé pendant la lente oxidation de  $Fe_3O_4$  en présence du  $K_2O$  à températures élevées.

Kalogirou (9) a essayé de préparer une poudre de ferrite  $\beta''$  de formule  $(K,Na)_{1+x}Fe_{11-x}Co_xO_{17}$  pour  $x = 0.66$  et  $x = 0.33$  en utilisant des conditions de préparation différentes ; dans tous les cas il a obtenu la phase  $\beta''$  mais avec des impuretés ( phase  $\beta''$  et  $Fe_2O_3$ .) Par contre il a réussi à fabriquer des monocristaux de  $(Na,K)$ - $\beta''$  ferrite contenant comme cation stabilisateur  $Co^{2+}$  ou  $Ni^{2+}$  en utilisant un flux de  $NaFeO_2$ . Les cristaux obtenus avaient comme formule  $(Na,K)_2Fe_{10.5}M^{2+}_{0.25}O_{17}$  ( $M^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}$ ) et leur symétrie était rhomboédrique avec des paramètres de maille  $a = b = 5.95 \text{ \AA}$  et  $c = 35.88 \text{ \AA}$ .

Dans l'étude qui suit nous nous sommes intéressés à la synthèse de la phase  $\beta''$  contenant un cation trivalent ( $Nd^{3+}$ ) en utilisant comme cation stabilisateur le  $Zn^{2+}$ . Nous avons voulu aussi étudier l'influence de l'eau sur les propriétés cristallographiques et magnétiques de ce composé, ainsi que la nature de défauts de structure et leur influence sur les propriétés macroscopiques du matériau. Une étude cinétique par A.T.G. corrélée à celle des paramètres de maille et des propriétés magnétiques, nous a aussi permis de faire une étude de l'évolution de la structure avec la température, -étude complétée ensuite par diffraction des neutrons (chap.V).

#### IV-2 SYNTHÈSE DES MONOCRISTAUX

Les monocristaux ont été préparés par la méthode du flux ; décrite au(chap. I). Les cristaux ont été préparés en utilisant un flux de  $NaFeO_2$ . Dans le diagramme de phase correspondant, il existe un eutectique E de température  $1135^\circ C$  pour une composition 63 % de  $\alpha-Fe_2O_3$  et 37 % de  $Na_2O$  (introduit sous forme de carbonate. Il faut noter que la température de l'eutectique est inférieure à celle ( $1400^\circ C$ ) où le ferrite  $\beta''$  se décompose au profit du ferrite  $\beta(2)$ ).

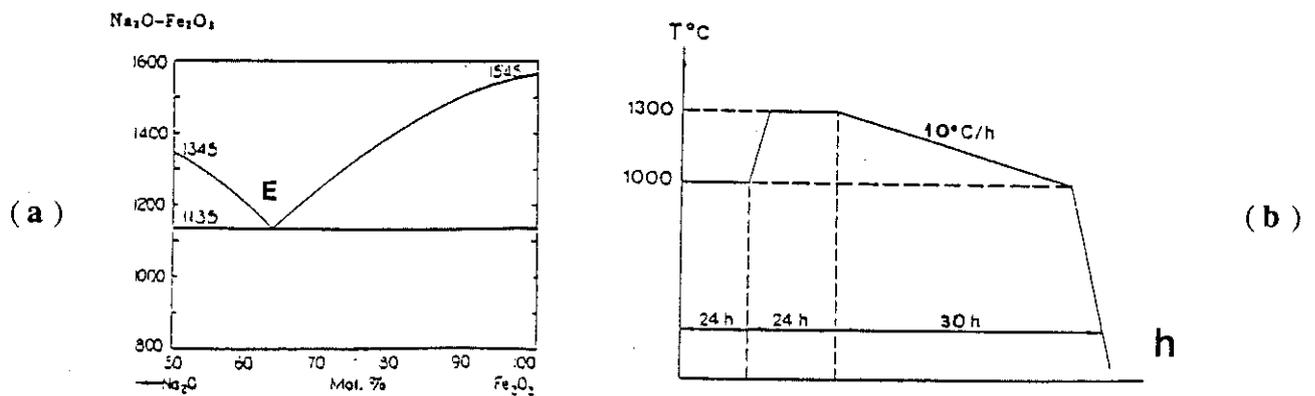


Fig. (IV-1(a)) : Diagramme de phase  $Na_2O-Fe_2O_3$  (b) : cycle thermique suivi pour la croissance des monocristaux.

Dans nos essais de préparation du ferrite  $\beta''$  contenant du néodyme, nous sommes partis d'un mélange de :  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  avec des rapports :  $\text{Zn/Fe} = 1/35$ ,  $\text{Nd/Fe} = 1/21$  et  $\text{K/Fe} = 1/16$ . Le mélange a été mis dans un creuset en platine auquel on a ajouté une quantité de flux ( $0.63 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 0.37 \text{ Na}_2\text{O}$ ) environ cinq fois supérieur à celle du matériau à cristalliser. Le cycle thermique suivi est schématisé sur la figure IV-(1b) ; à la fin du cycle thermique le creuset a été retiré du four à  $900^\circ\text{C}$ . **Les monocristaux ainsi préparés se présentent sous forme de plaquettes avec des faces planes et brillantes, dont les dimensions peuvent atteindre 5 mm.** Pour nettoyer les cristaux du flux déposé en surface nous les avons lavés à l'aide de  $\text{HCl}$  durant un temps très court.

Un examen de la phase obtenue a été fait aux rayons X à l'aide d'un diffractomètre de poudre en utilisant la radiation  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $1.54051 \text{ \AA}$ ). **La phase a été identifiée comme étant du ferrite  $\beta''$  ; un affinement de paramètre de maille a donné comme paramètres  $\langle a \rangle = 5.94(3) \text{ \AA}$  et  $\langle c \rangle = 35.74(15) \text{ \AA}$ .** Un recuit à  $480^\circ\text{C}$  pendant 2-3 jours améliore la structure en rendant plus fines les raies; pour vérifier la symétrie, la maille et le groupe d'espace rhomboédrique des cristaux obtenus nous avons monté un monocristal sur une chambre de précession utilisant le rayonnement  $\text{K}\alpha$  du molybdène ( $0.70926 \text{ \AA}$ ) (17).

D'après les plans  $(hk0)$  et  $(h0l)$  enregistrés,

**Les paramètres de maille ainsi calculés sont :**

$$a = 5.907(37) \text{ \AA}$$

$$c = 35.74(23) \text{ \AA}$$

en très bon accord avec les paramètres affinés par moindres carés sur poudre. **La règle  $-h+k+l = 3n$  de non extinction est observée sur le plan  $(h0l)$  indique une symétrie rhomboédrique du composé ; par contre sur le cliché  $(hk0)$  on peut voir des taches (dont certaines assez fortes) n'obéissant pas à la règle  $-h+k+l = 3n$  ainsi que l'apparition d'autres taches faibles de structures ; D'autre part, de légères trainées de diffusion (streaking) suivant l'axe  $c^*$  (cliché  $h0l$ ) indiquent l'existence d'un certain désordre d'empilement suivant l'axe  $\bar{c}$ ; ce désordre a été mis en évidence par la suite, à l'aide de la microscopie électronique par transmission. Il est donc probable que l'apparition de ces taches et de celles qui n'obéissent pas à la règle de non-extinction  $-h+k+l = 3n$  proviennent soit d'une des strates supérieures  $(hk1, hk2)$  très proches du plan  $hk0$  soit du "streaking" suivant la direction réciproque  $c^*$ . Si on considère la règle  $-h+k+l = 3n$  des raies de structure, les groupes d'espace possibles sont :**

$$\mathbf{R3m, R\bar{3}m, R3, R\bar{3}, R32}$$

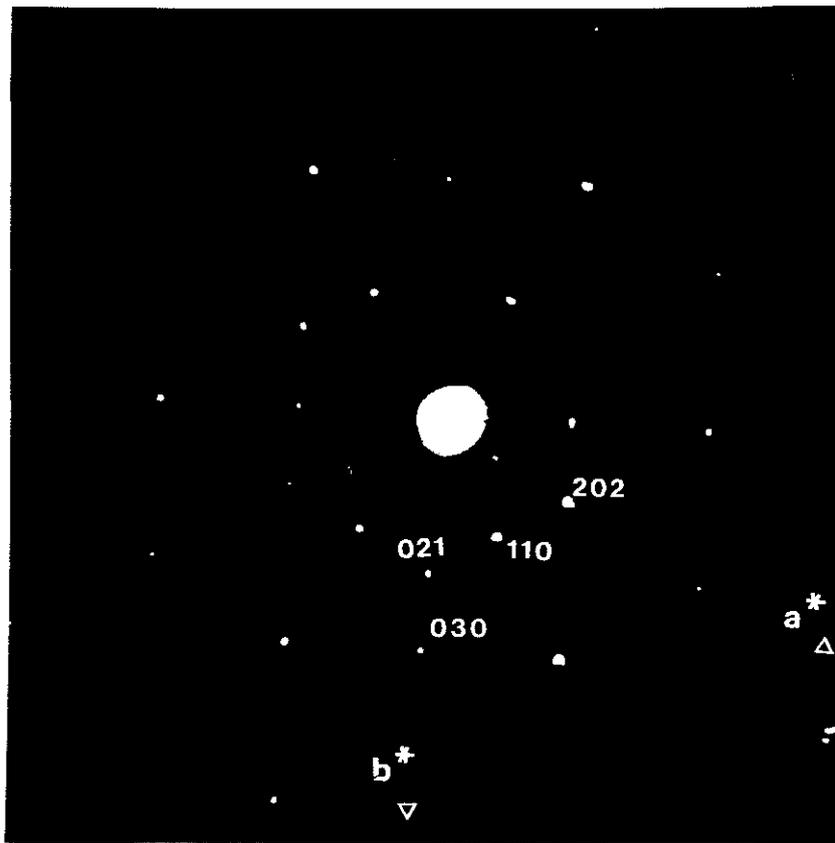
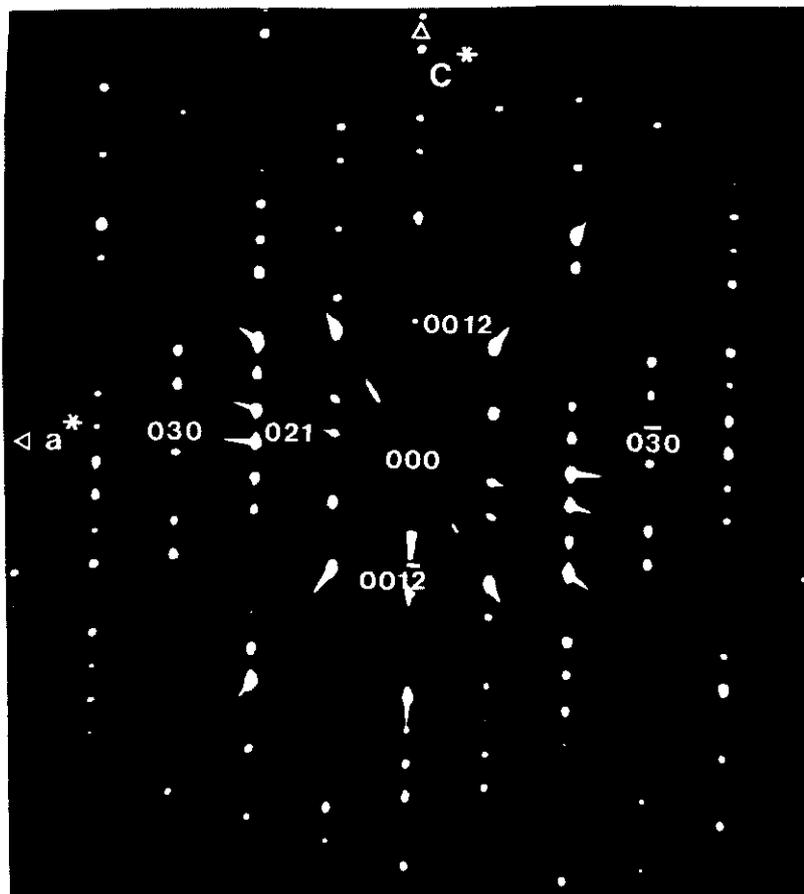
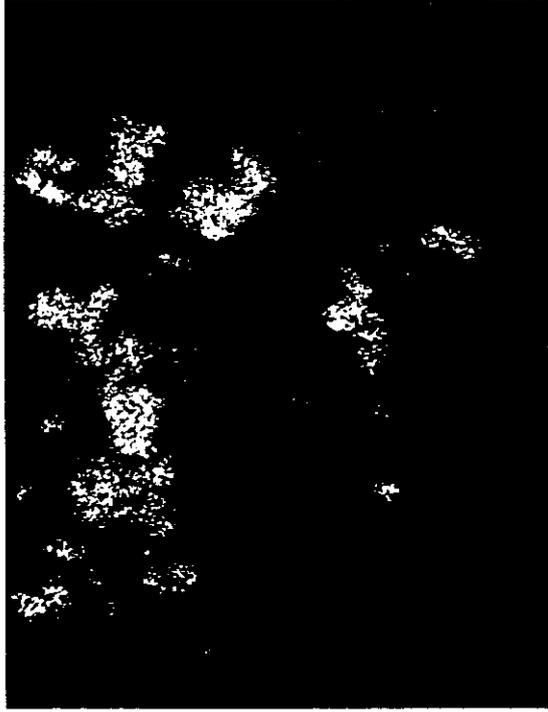


Fig. (IV-2) (en haut) : Cliché de diffraction du ferrite  $\beta''$  -plan  $hk0$  de l'espace réciproque.  
 (en bas) : Ferrite  $\beta''$  plan  $(h0l)$  de l'espace réciproque.





(a)



(b)



Fig (IV-3) (a): Cliché de cristaux de ferrite  $\beta'$  (plaquettes) obtenu par M.E.B (image en électrons secondaires). Le contraste observé sur les cristaux est topographique.

(b): Image X avec Nd-L $\alpha$  de la surface d'un monocristal (ferrite  $\beta'$ ) montrant de régions (contraste blanc) ou il existe le néodyme. (G=360)

(c): La même région du monocristal de ferrite  $\beta'$  montrant les régions (contraste noir) ou il existe du néodyme. (Photo réalisée avec le microsonde de Castaing -électrons absorbés, G=360)

### IV-3 ANALYSE CHIMIQUE

L'analyse chimique (à l'aide de la microsonde électronique de Castaing), sur des monocristaux obtenus a révélé l'existence des traces du néodyme uniquement dans les porosités proches de la surface des cristaux (voir fig.IV-3). D'autre part, l'existence du sodium et du fer a été bien vérifiée (en analysant plusieurs monocristaux) ; par contre très peu de potassium a été trouvé (seulement sous forme de traces) dans la structure. Compte tenu des incertitudes pour la détermination de la quantité du sodium (et d'oxygène) nous n'avons pas pu proposer une formule à partir de l'analyse par microsonde.

Afin de pouvoir déterminer la structure des cristaux de ferrite  $\beta''$  obtenus, nous avons effectué un affinement de structure à partir de données sur monocristal. Cette étude fait l'objet du paragraphe qui suit.

### IV-4 DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Les cristaux de ferrite  $\beta''$  que nous avons préparés sont en forme de plaquettes de dimensions différentes ; nous avons découpé à la main un monocristal à partir d'un plus grand ; notre échantillon avait la forme d'un prisme de dimensions 0.15 x 0.22 x 0.08 mm.

La collecte des intensités diffractées a été faite à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles CAD4, ENRAF NONIUS piloté par un ordinateur PDP 11. Les caractéristiques de la collecte sont énoncés au tableau ci-dessous :

	Paramètres de collecte	T = 300 K
Longueur d'onde	raie $K\alpha$ Mo (0.70926 Å)	
Monochromateur	lame de graphite	
Région mesurée	une demi-sphère jusqu'à $\theta=43^\circ$	
Mode de balayage	$\omega$ - mode BISECT	
Vitesse du pré-scan	0.08°/sec	
Vitesse de balayage	0.008°/sec	
Largeur de balayage en $\theta$	1.5°	

Mesures de réflexions de référence : 3 réflexions mesurées toutes les 200 réflexions mesurées.

Temps maximum passé sur une réflexion : 3 min.

Nous avons déterminé les paramètres de maille avec précision, en centrant en  $\theta$  et  $-\theta$  une vingtaine de réflexions. Les paramètres observés sont :

$a = 5.9401(1)\text{Å}$                        $c = 35.731(2)\text{Å}$  Nous avons décrit la structure de ce ferrite  $\beta''$  dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  ( $D^{53}d$ ) en considérant les positions atomiques du ferrite  $\beta''$  au

K,;Na déterminé par Bekka (10). L'affinement de la structure a été réalisé à l'aide des programmes du système SDP

Un nombre de 5535 réflexions ont été mesurées ; Ces dernières ont été corrigées du fond continu et du facteur de Lorentz-polarisation, puis 1103 raies équivalentes ont été moyennées selon la classe de Laue  $\bar{3}m$ . Le facteur de consistance interne pour les facteurs de structure observés était de 3.3 %. Nous avons effectué une la correction d'absorbion "in situ" à l'aide du programme DIFABS de SDP.

Au début de cette étude cristallographique les problèmes qui se posent sont les suivants :

a) la présence ou non de Nd dans la structure et les sites cristallographiques où ce cation, pourrait se trouver.

b) la présence de l'eau dans la structure (sous forme des espèces protoniques) modifie les propriétés physiques ; la localisation de l'eau sur les différents sites de la région de conduction devrait nous permettre de comprendre mieux le mécanisme de transport protonique et des propriétés magnétiques de ces composés.

c) enfin la présence et la répartition des cations Na,K sur les sites de la région de conduction, ainsi que la localisation du cation stabilisateur  $Zn^{2+}$  dans la structure.

Nous avons procédé par affinements successifs compte tenu d'une forte corrélation entre les paramètres atomiques et les facteurs de température de certains atomes; nous avons d'abord affiné le facteur d'échelle, puis les positions atomiques correspondant aux atomes de fer , de Na puis d'oxygène ; ensuite on a libéré les facteurs de température et à la fin nous avons fait varier les multiplicités de chaque site. La convergence une fois obtenue, nous avons fixé les multiplicités et ensuite affiné les facteurs de température et les paramètres de position de tous les atomes.

Les facteurs de véracité à ce stade d'affinement sont  $R = 0.058$  et  $R_w = 0.077$ . Le résultat de l'affinement est répertorié au tableau ci dessous:

TABLEAU (IV-1)  
 Paramètres structuraux du ferrite  $\beta''$  hydraté  $\beta''$ -Na<sub>2</sub>(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>·H<sub>2</sub>O)  
 Paramètres thermiques isotropes (U) en Å<sup>2</sup> x 10<sup>5</sup>

R $\bar{3}m$		Symétrie	Facteurs d'occupation	X	y = -x	Z	Fech = 5.02448(305) U(iso)
Atome	Site						
Fe(1)	18h	m	1.000	0.1694(1)		-0.06974(3)	458(14)
Fe(2)	6c	3m	0.333	0		0.35064(5)	330(28)
Fe(3)	6c	3m	0.333	0		0.44977(6)	325(27)
Fe(4)	3a	3m	0.166	0		0	307(41)
O(1)	18h	m	1.000	0.1547(6)		0.03417(15)	727(89)
O(2)	18h	m	1.000	0.1649(7)		0.23606(14)	525(72)
O(3)	6c	3m	0.333	0		0.29663(26)	277(146)
O(4)	6c	3m	0.333	0		0.09643(30)	839(174)
O(5)	3b	3m	0.166	0		1/2	1875(380)
Na	18h	m	0.316	0.7096(20)		0.16331(50)	4475(556)

Affinement porté sur 672 observations, 23 variables et  $F/\sigma \gg 2$ ,  $R_w = 0.077$

Ici, le facteur d'occupation d'un site est défini comme étant le produit de la population du site par la multiplicité de ce site. On considère que la multiplicité la plus générale est celle du site 18h qu'on définit égale à 1.

Compte tenu de la faible population du site occupé par les gros cations et des résultats de l'analyse à la microsonde de Castaing (pas de Nd, présence de Na) dans ces premiers affinements on n'a considéré que la position 18h. occupée par Na seulement.

D'après les résultats de l'affinement, la position des cations Na paraît mal définie (déplacement moyen  $\langle u^2 \rangle^{1/2} = 0.66$  Å). A ce stade-là, pour voir la densité électronique des atomes dans la région de conduction nous avons tracé des cartes de Fourier différence suivant différentes sections du réseau, à l'aide du programme SDP. Des nouveaux maxima des densités électroniques apparaissent, indiquant la présence d'autres atomes sur des sites proches de celui de Na, ainsi qu'en position 9d (site mO).

L'utilisation des programmes de synthèse de Fourier et de Fourier différence du système Mark 3 de "Cambridge Crystallography Library" nous a permis de voir avec précision la position des nouveaux atomes dans la région de conduction et à l'intérieur des blocs structuraux. Ainsi dans la fig. (IV-4(a)) nous présentons une carte de Fourier du plan (110), calculée à partir du modèle du tableau 1. On peut remarquer que :

1. A coté d'un site du Na très désordonné sur la position 18h, très étirée de nouveaux maxima de densité électronique apparaissent, qui peuvent correspondre à de nouveaux sites occupés par un cation (Na, K ou Nd). Ces sites sont centrés sur les positions
 

$x = 0, y = 0, z \sim 0.134$
et $x = 0, y = 0, z \sim 0.175$

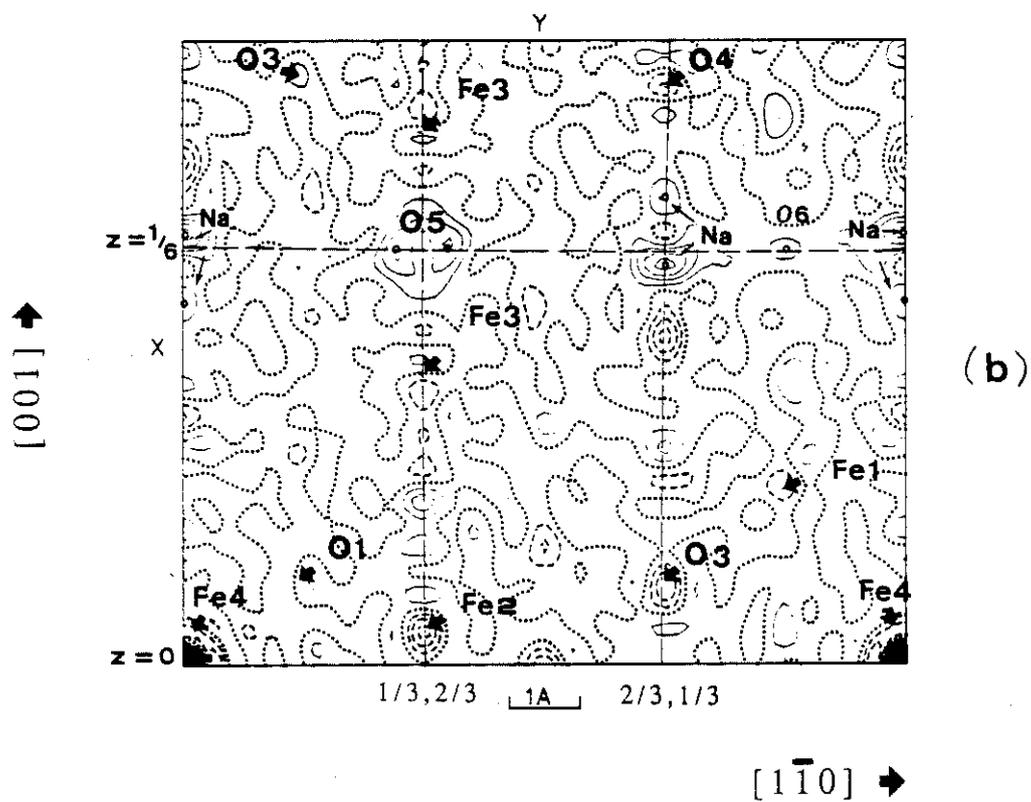
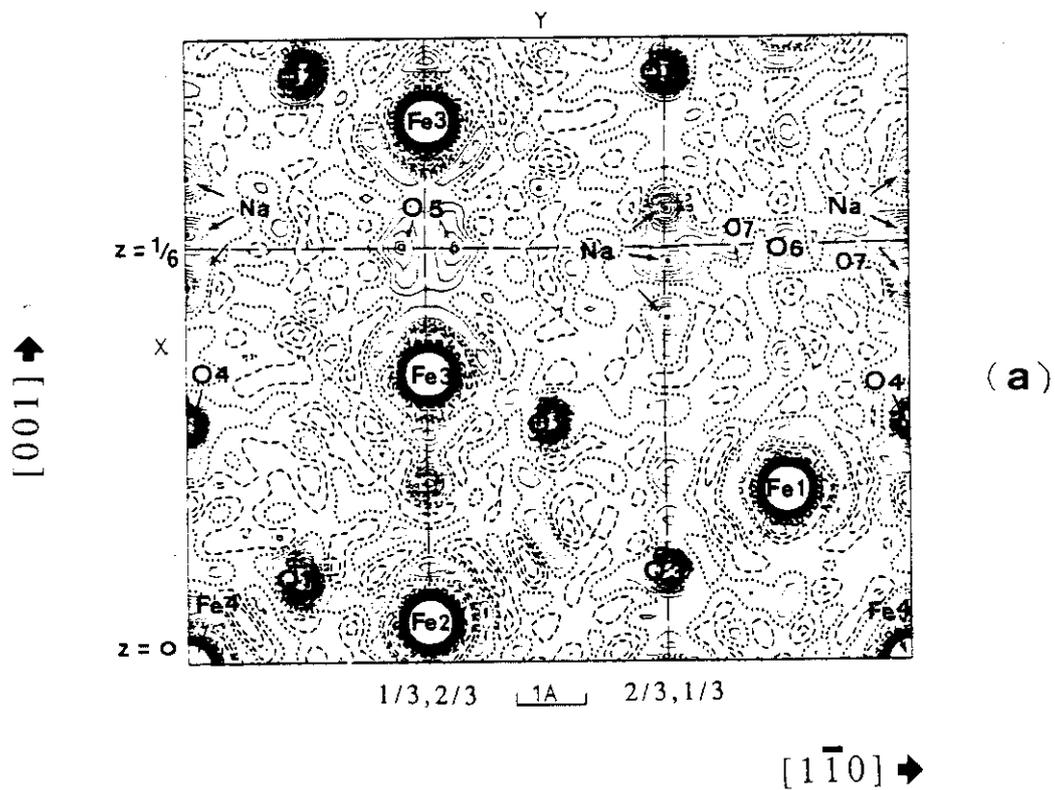


Fig.(IV-4 (a)) : Ferrite  $\beta'$ -Na ( $\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O}$ ) : carte de Fourier obtenue en introduisant le modèle du tableau (I V-1).

(b) : Ferrite  $\beta'$ -Na ( $\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O}$ ) : carte de Fourier différence sans les atomes  $\text{Na}_1, \text{Na}_2, \text{Na}_3, \text{O}(5), \text{O}(6)$

2. La présence d'un maxima de densité électronique sur le site 9d (mO) avec  $x = 1/2$ ,  $y = 0$ ,  $z = 1/2$  indique la présence d'un oxygène appartenant à une molécule d'eau de la structure. Ce site dans le cas des aluminés  $\beta''$  hydratés est toujours occupé par un oxygène d'une espèce protonique ( $H_3O^+$  ou  $H_2O$ ) ref. (18).

3. Une forte déformation du site O(5) (déplacement moyen  $\langle u^2 \rangle^{1/2} = 0.43 \text{ \AA}$ ) par rapport à sa position d'équilibre sur l'axe 3. Une telle déformation pourrait être provoquée par une augmentation de l'épaisseur de la zone de conduction à la suite de l'entrée de l'eau dans la structure.

L'allure de toutes ces densités électroniques ne peut pas être décrite à partir du modèle simple de l'atome dans un potentiel harmonique. L'hypothèse d'un atome vibrant de manière fortement anharmonique, ou résidant non plus sur un, mais sur 2 sites qu'il occupe alternativement peut être retenu

Nous avons préféré décrire les différents allongements de densité électronique en introduisant dans le(s) modèle(s) plusieurs atomes voisins, plutôt qu'un seul vibrant de manière anharmonique.

Le problème est que le choix de nombreux sites pour décrire la zone de conduction introduit de fortes corrélations entre les paramètres atomiques et les facteurs thermiques (isotropes, ou anisotropes). Nous avons ainsi procédé par étapes successives en introduisant d'abord 2 positions pour le Na (Na1 et Na2) et un site oxygène (O(6) sur le site mO). Nous avons d'abord affiné les positions atomiques, ensuite en fixant les paramètres thermiques isotropes à des valeurs raisonnables nous avons affiné les multiplicités. Les résultats sont les suivants :

TABLEAU (IV-2)  
ATOMES DANS LA REGION DE CONDUCTION

Atomes utilisés dans le modèle	$y = \bar{x}$ Rw	Facteur d'occupation	paramètres thermiques $\times 10^3$			atome	site	$U_{ISO}$ (fixé)
			x	y	z			
1. O(6)+Na <sub>1</sub> +Na <sub>2</sub>	0.073	0.230(11) 0.098(7) 0.092(12)	0.7310(23) 0 1/2	$\bar{x}$ 0 0	0.16534(56) 0.17315(66) 1/2	Na1 Na2 O(6)	18h 6c 9d	2533 1266 1266
2. O(6)+Na <sub>1</sub> +Na <sub>2</sub> +Na <sub>3</sub>	0.073	0.011(7)	0	0	0.135(6)	Na3	6c	2533
3. O(6)+Na <sub>1</sub> +Na <sub>2</sub> +O(5)	0.050*	*0.087(2) *0.237(9) *0.113(10) *0.150(6)	1/2 0.0238(17) 0.7538(33) 0	0 $\bar{x}$ $\bar{x}$ 0	1/2 0.49736(62) 0.1670(7) *0.17254(48)	O(6) O(5) Na1 Na2	9 d 18h 18h 6c	2533 2533 2533 2212

\* valeurs corrigées après utilisation du programme DIFABS (correction d'absorption in situ)  
Tous les modèles ont été affinés avec  $F/\sigma \gg 2$

L'introduction de deux sites de sodium (Na1 et Na2) et d'un site O(6) améliore le résidu de l'affinement (modèle 1) ; par contre l'introduction d'un atome Na3 n'apporte aucun changement et le facteur d'occupation de ce site tend vers zéro. On a été donc conduit à enlever ce site en essayant un modèle (mod. 3) mettant l'atome O(5) en position générale 18h, puisque cet atome n'est pas localisé sur un site, mais réparti sur six sites équivalents autour de l'axe  $\bar{3}$ . Des cartes de Fourier calculées à partir du modèle du tableau (IV-1) suivant des plans différents (001), fig. (IV-5) montrent clairement le désordre de l'atome O(5) et la forme des densités électroniques des cations Na1, Na2 et de l'anion O(6) dans la zone de conduction.

Pour révéler précisément de nouveaux maxima de densité électronique, à partir du modèle 3 nous avons fait le calcul des facteurs de structure sans introduire les atomes de la région de conduction (c'est-à-dire les sites Na1, Na2, O(5) et O(6)). A partir des coefficients ( $F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}$ ) le tracé de la carte de Fourier-différence du plan (110) fig. (IV-4(b)) confirme le désordre structural de la région de conduction ; un allongement de la densité électronique du Na1 vers le site O(6) indique un autre site possible occupé soit par un cation (Na, K, Nd) soit par un oxygène O(7) venant de l'eau de la structure.

Une carte Fourier-différence de la section (110) avec tous les atomes du modèle 3 fig. (IV-6) confirme l'existence d'un site O(7) occupé par un oxygène d'une espèce protonique ( $\text{H}_2\text{O}^+, \text{H}_2\text{O}$ ) en analogie avec l'alumine  $\beta''$  ( $\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O}$ ) (18) ; cet atome se trouve centré sur la position générale 18h avec  $x = 0.762$ ,  $y = \bar{x}$  et  $z = 0.166$ .

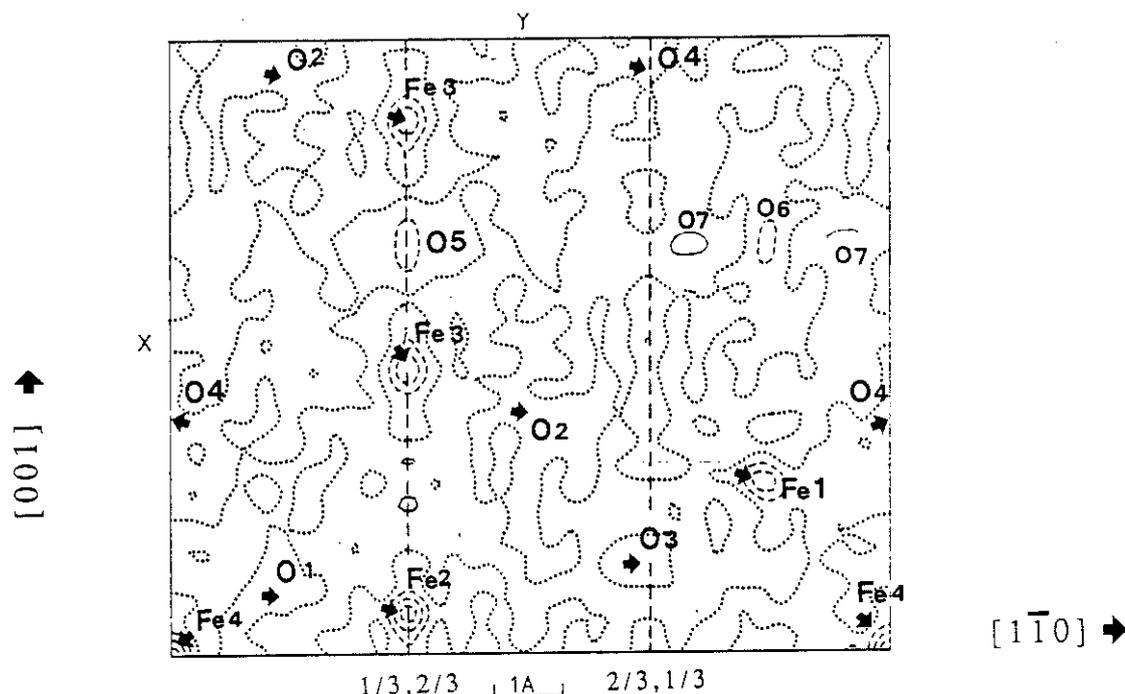


Fig. (IV-6) : Ferrite  $\beta''$ -Na ( $\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O}$ ) : carte de Fourier différence avec tous les atomes du tableau (IV-1)

TABLEAU (IV-3)

Paramètres structuraux de ferrite  $\beta''$  au sodium

$U_{ij}$  = paramètres thermiques anisotropes en  $\text{Å}^2 \times 10^5$      $R = 0.037$      $R_w = 0.046$      $y = -x^*$      $U_{11} = U_{22}$      $U_{13} = -U_{23}$

Atome	Site	Facteur	x	z	$U_{11}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$
Fe(1)	18 h	1.000	0.16949(9)	-0.06972(2)	446(9)	607(19)	231(14)	31(12)
Fe(2)	6 c	0.330(2)	0	0.35066(3)	386(27)	315(38)	$U_{11/2}$	0
Fe(3)	6 c	0.330(2)	0	0.44981(3)	431(28)	257(35)	$U_{11/2}$	0
Fe(4)	3 a	0.166(2)	0	0	399(40)	254(53)	$U_{11/2}$	0
O(1)	18 h	0.984(12)	0.15482(42)	0.03398(9)	923(66)	387(105)	477(87)	-38(63)
O(2)	18 h	0.984(11)	0.16413(44)	0.23612(9)	530(52)	584(98)	248(73)	124(60)
O(3)	6 c	0.330(6)	0	0.29680(16)	63(131)	791(206)	$U_{11/2}$	0
O(4)	6 c	0.330(6)	0	0.09631(18)	803(160)	775(233)	$U_{11/2}$	0
O(5)	18 h	0.237(9)	0.02269(175)	0.49851(124)	3415(309)			
O(6)	9 d	0.08(1)	0.5	0.5	3398(1367)**			
O(7)	18 h	0.05	0.733	0.163	3398(1367)**			
Na(1)	18 h	0.118(7)	0.75380	0.16700	3300(614)**			
Na(2)	6 c	0.150(6)	0	0.17250	3000(268)**			

\* cette contrainte est valable pour tous les sites à l'exception du site 9 d (positions atomiques O(6) :  $1/2, 0, 1/2$  ;  $0, 1/2, 1/2$  ;  $1/2, 1/2, 1/2$  + les translations du groupe  $R\bar{3}m$ )

\*\* valeurs de  $U(\text{iso})$  ( $\text{Å}^2 \times 10^5$ )

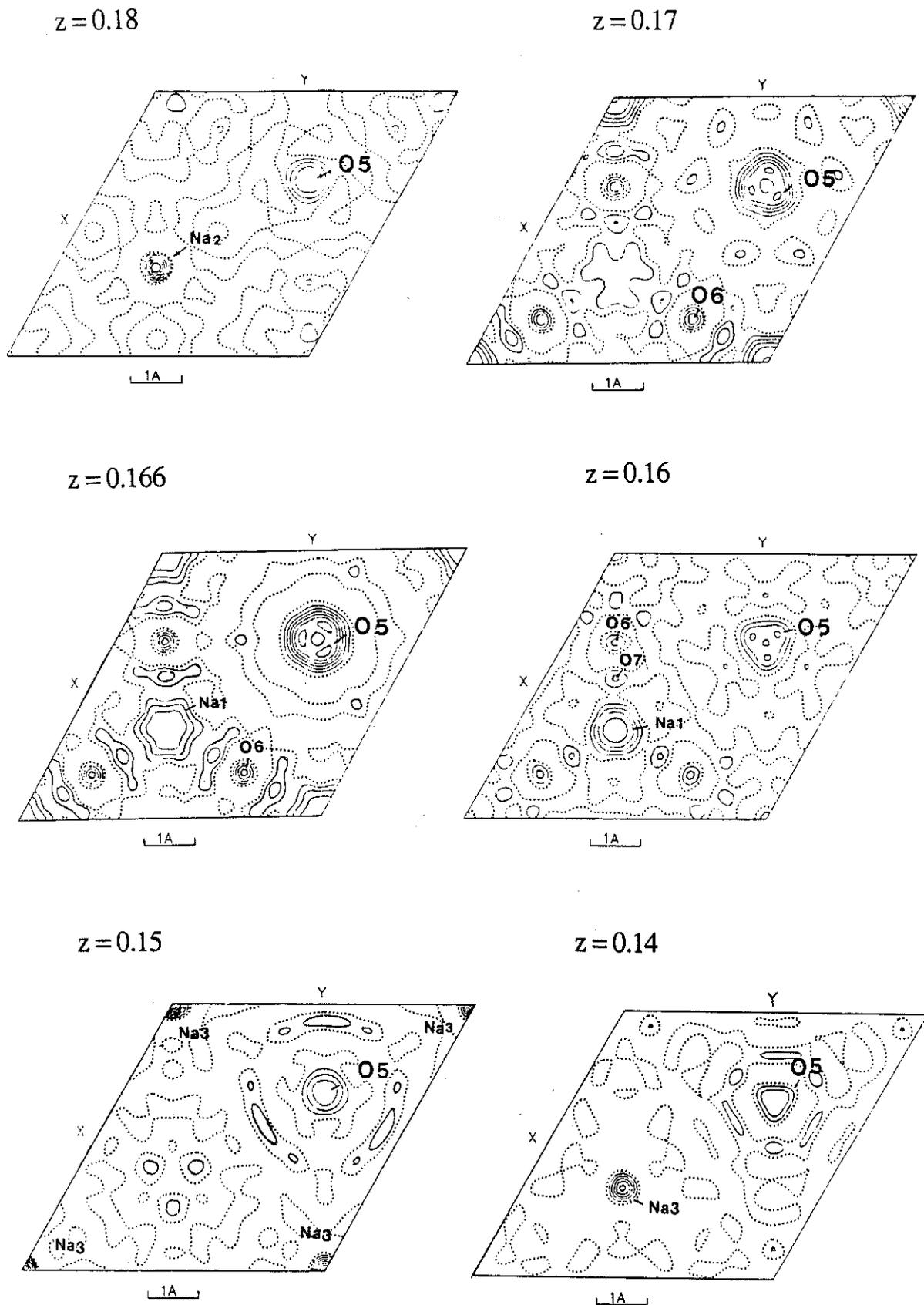


Fig.(IV-5) : Cartes de Fourier de la région de conduction obtenues à partir d'un modèle comprenant les atomes d'oxygène et du sodium supplémentaires ; ici les différentes sections sont perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$  ( $z = 0.18 - z = 0.14$ ). Nous pouvons observer la présence des oxygènes O(6), O(7) appartenant aux molécules d'eau.

L'introduction ensuite dans l'affinement aussi des paramètres thermiques anisotropes, conduit à des facteurs de véracité :

$$R = 0.037 \quad R_w = 0.046$$

Les résultats sont répertoriés dans le tableau (IV-3)

Malheureusement, à cause de la qualité médiocre de données de la collecte, la localisation des atomes d'hydrogène dans la structure ne fut pas possible.

D'autre part, compte tenu de l'agitation thermique apparente très élevée des cations  $\text{Na}_1$ ,  $\text{Na}_2$  situés dans les plans de conduction, et de la grande corrélation qui existe entre le facteur thermique et le taux d'occupation du site, les valeurs obtenues en fin d'affinement doivent être examinées avec précaution. C'est ce qui fait l'objet de la discussion qui suit.

Si  $x$  atomes parmi les 18 équivalents du site 18h ( $\text{Na}(1)$ ) sont remplacés par les atomes du néodyme, le taux d'occupation apparent s'écrira (voir chap. (III))

$$p' = p \left[ \left( \frac{18-x}{18} \right) + \frac{x}{18} \cdot f_{\text{Nd}}/f_{\text{Na}} \right]$$

où  $p'$  est le taux d'occupation apparent pour le sodium considéré seul,  $p$  est le taux d'occupation théorique du site ( $p = 0.33$  dans le cas où le site est complètement occupé)

$f_{\text{Nd}}$ ,  $f_{\text{Na}}$  sont les facteurs de diffusion respectifs des atomes de néodyme et de sodium. Compte tenu du fait que  $f_{\text{Nd}}/f_{\text{Na}} = 6$ , s'il y aurait du néodyme sur ce site, on aurait dû observer une augmentation de la valeur de  $p'$  par rapport à  $p$ .

Un raisonnement analogue est valable aussi pour le site 6c ( $\text{Na}(2)$ ). Une occupation, même partielle, de ce site par le néodyme aurait dû augmenter le taux d'occupation apparent ; d'autre part, suivant la littérature (11,,16) dans le cas des aluminés  $\beta''$  les cations terre-rare trivalents se fixent toujours aux sites de la région de conduction. Nous pouvons donc conclure, en accord avec les résultats de l'analyse par microsonde de Castaing, qu'il n'y a pas de néodyme dans la structure .

Reprenons maintenant l'expression du taux d'occupation apparent  $p'$  dans le cas où nous avons  $x$  atomes de potassium parmi les 18 équivalents du site 18h ( $\text{Na}(1)$ )

$$p' = p \left[ \left( \frac{18-x}{18} \right) + \frac{x}{18} f_{\text{K}}/f_{\text{Na}} \right]$$

où  $f_{\text{K}}$ ,  $f_{\text{Na}}$  sont les facteurs de diffusion respectifs des atomes du potassium et du sodium. Etant donné qu'en première approximation  $f_{\text{K}}/f_{\text{Na}} \sim 1.7$  s'il y avait une occupation partielle de ce site-là par des atomes de potassium on aurait dû observer une augmentation de la population apparente  $p'$  par rapport à  $p$ . Ceci n'était pas le cas, ni sur le site du  $\text{Na}(1)$  ni sur le site  $\text{Na}(2)$ .

Nous concluons donc, conformément aux résultats de la microsonde, la non existence du potassium sur les sites de la région de conduction.

TABLEAU (IV-4)

Distances interatomiques d'après les résultats de l'affinement de la structure ferrite  
 $\beta''\text{Na} (\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O})$

## Fe(1) octaèdre

- O(4)	(x 2)	2.106(2)	O(1)-O(1)	(x 1)	2.760
- O(2)	(x 2)	1.953(2)	O(1)-O(2)	(x 2)	2.884
- O(3)		2.062(1)	O(1)-O(3)	(x 2)	2.975
- O(4)		<u>1.986(3)</u>	O(1)-O(4)	(x 2)	2.739
<Fe(1)-O>		2.027(1)	O(2)-O(2)	(x 1)	2.927
			O(2)-O(4)	(x 2)	2.971

## Fe(2) tétraèdre

- O(1)	(x 3)	1.931(2)	O(1)-O(1)	(x 3)	3.182
- O(3)	(x 1)	<u>1.925(1)</u>	O(1)-O(3)	(x 3)	3.119
<Fe(2)-O>		2.573(2)			

## Fe(3) tétraèdre

- O(2)	(x 3)	1.872(2)	O(2)-O(2)	(x 3)	3.015
- O(5)	(x 1)	<u>1.807(85)</u>	O(2)-O(5)	(x 3)	3.038
<Fe(3)-O>		1.856(23)			

## Fe(4) octaèdre

- O(1)	(x 6)	2.003(3)	O(1)-O(1)	(x 6)	2.760
			O(1)-O(1)	(x 6)	2.904

## Na(1) polyèdre

- O(4)	(x 1)	2.659(6)	- Na(1)	(x 2)	3.082(6)
- O(2)	(x 1)	3.331(2)	- O(5)	(x 2)	3.085(7)
- O(2)	(x 2)	2.892(3)	- O(5)	(x 1)	4.111(11)
- Na(2)	(x 1)	2.541(4)	- O(6)	(x 2)	2.299(7)
- Na(2)	(x 2)	3.961(6)	- O(7)	(x 2)	2.938(8)

## Na(2) polyèdre

- O(4)	(x 1)	2.723(6)
- O(2)	(x 3)	2.833(3)
- O(5)	(x 2)	3.440(9)
- Na(2)	(x 3)	3.455(5)
- Na(1)	(x 3)	2.541(4)

TABLEAU (IV-5)  
Forces de liaison et charges électriques des cations et anions dans le ferrite  $\beta''$ -Na

Site	Ions	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>	O <sub>5</sub>	Valence du cation
18h	Fe <sub>1</sub>	(x2) 0.392	(x2) 0.585	(x3) 0.439	(x3) 0.535		2.93(2)
6c	Fe <sub>2</sub>	(x1) 0.622		(x1) 0.632			2.49(2)
6c	Fe <sub>3</sub>		(x1) 0.732			(x2) 0.884	3.08(3)
3a	Fe <sub>4</sub>	(x1) 0.512					3.07(3)
18h	Na <sub>1</sub>		(x1) 0.065		(x1) 0.108	(x3) 0.045	0.366(3)
			(x1) 0.029			(x3) 0.09	
6c	Na <sub>2</sub>		(x1) 0.073		(x1) 0.091	(x3) 0.025	0.460(3)
Valence de l'anion		1.92(2)	2.07(2)	1.95(1)	1.80(1)	2.00(1)	

TABLEAU (IV-6)  
Angles et distances atomiques intervenant dans les interactions magnétiques dans le cas des espèces protoniques (H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)

	O(6)-Fe(3)	3.471 ( Å )		
	O(6)-Fe(1)	3.465		
	Fe(1)-O(6)-Fe(3)	58.87(1)	Fe(1)-Fe(3)	3.409
	Fe(3)-O(6)-Fe(3)	62.25(1)	Fe(3)-Fe(3)	3.588
	Fe(1)-O(6)-Fe(3)	121.12(1)	Fe(1)-Fe(3)	6.041
	Fe(3)-O(6)-Fe(3)	117.75(1)	Fe(3)-Fe(3)	5.942
	O(7)-Fe(3)	3.687	O(7)-Fe(1)	3.616
	O(7)-Fe(3)	3.557	O(7)-Fe(1)	3.482
	Fe(1)-O(7)-Fe(1)	44.26(1)	Fe(1)-Fe(1)	2.971
	Fe(1)-O(7)-Fe(1)	52.33(1)	Fe(1)-Fe(1)	3.409
	Fe(1)-O(7)-Fe(1)	150.09(1)	Fe(1)-Fe(1)	7.541
	Fe(1)-O(7)-Fe(3)	146.17(1)	Fe(1)-Fe(3)	7.219

Au tableau (IV-4) nous pouvons voir les différentes distances interatomiques cation-anion dans les différents types de polyèdres occupés par les atomes de fer et de sodium.

Suivant la littérature, dans le cas des alumines et de ferrite  $\beta''$  le cation  $Zn^{2+}$  se situe sur le site tétraédrique 6c, Fe(2) à l'intérieur du bloc spinelle. Afin de confirmer cela, nous avons procédé à un calcul des forces de liaison et de valence à partir des distances interatomiques en utilisant la relation proposée par Brown (voir chap.III)

$$S_c = \sum_{c=1}^n (d_i/R_o)^{-N} \quad \text{où } R_o \text{ et } N \text{ sont des constantes caractéristiques de l'élément étudié. Les}$$

valeurs des constantes utilisées sont :

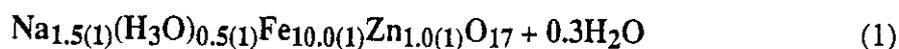
cation	50	$R_o(\text{Å})$	N
Na <sup>+</sup>	0.166	2.449	5.6
Fe <sup>3+</sup>	0.5	2.012	5.3
Zn <sup>2+</sup>	0.5	1.947	5.0

Dans le tableau (IV-5) nous pouvons voir les résultats des calculs des forces de liaison et de charges. Nous observons que les sites Fe(1), Fe(3) et Fe(4) sont tous occupés par des atomes de fer trivalent. Par contre, le calcul de la valence du Fe(2) donne la valeur 2.49 et suggère donc une occupation partielle de ce site par le  $Zn^{2+}$ .

Si dans un bloc spinelle x atomes parmi les 2 atomes du  $Fe^{3+}$  sont des cations bivalents, on peut écrire :

$$(2-x)(+3) + x(+2) = 2(2.49) \quad \text{d'où } x = 1.0(2) \text{ par bloc spinelle}$$

D'autre part, les valences calculées pour les atomes de sodium ( $Na_1$  et  $Na_2$ ) sont faibles (respectivement 0.36 et 0.46). Ceci vient du fait que la population de ces sites est faible (0.12 pour le  $Na_1$  et 0.45 pour le  $Na_2$ ). Parallèlement, étant donné que l'agitation thermique apparente de ces sites est très élevée, la notion de distance moyenne n'est pas toujours significative. Le même raisonnement est valable dans le cas des anions O(6) et O(7) où leur faible taux d'occupation, l'agitation thermique importante et les très grandes distances cation-anion (voir tableau (IV-6)) impliquent des erreurs très importantes dans les calculs des forces de liaison de Pauling. Compte tenu des résultats de l'affinement et de ce qui précède, on peut proposer pour le cristal étudié la formule :

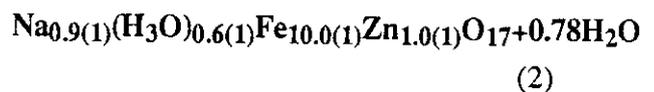


Ce résultat appelle quelques commentaires importants. Dans ce cas des alumines  $\beta''$ -( $\text{H}_3\text{O}^+$ , $\text{H}_2\text{O}$ ) l'eau se présente dans la région de conduction sous forme de molécules  $\text{H}_2\text{O}$  et des cations  $\text{H}_3\text{O}^+$ . En effet il est probable que quelques molécules d'eau se dissocient pour se recombinaer avec le sodium :  $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}^+$ . En particulier dans le cas de l'alumine  $\beta''$  stabilisée par le lithium et le magnésium, les molécules d'eau viennent occuper tous les sites laissés vacants par le sodium, ceci conduisant à un blocage du mouvement des ions sodium.

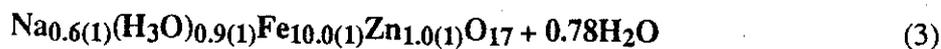
Les ferrites  $\beta''$  étant isomorphes aux alumines  $\beta''$ , on peut donc penser que les cations du type  $(\text{H}_3\text{O})^+$  remplacent les sites qui sont laissés vacants par le sodium, ce qui conduit à la formule proposée précédemment. D'autre part, étant donné que le facteur de diffusion  $f_{\text{Na}^+}$  du cation  $\text{Na}^+$  est pratiquement identique au facteur de diffusion  $f_{\text{O}^{2-}}$  de l'anion oxygène nous ne pouvons pas distinguer dans l'affinement entre les deux atomes. Au tableau (IV-7) nous montrons les différents groupements des atomes du Na et de l'oxygène dans la région de conduction, représentant les différentes possibilités pour l'eau de la structure.

TABLEAU (IV-7)		
N	Atomes	Nb d'atomes
1	O(6)	0.48
2	O(7)	0.3
3	Na(1)	0.66
4	Na(2)	0.9
5	O(6)+O(7)	0.78
6	Na(1)+O(7)+O(6)	1.44
7	Na(2)+O(7)+O(6)	1.68
8	Na(2)+Na(1)+ O(7)+O(6)	2.34

La valeur de 1.4  $\text{H}_2\text{O}$  par bloc RS (dans le cas où le site  $\text{Na}_1$  est occupé par l'eau de structure) recoupe assez bien la valeur (dans la marge des imprécisions) de 1.2  $\text{H}_2\text{O}/\text{RS}$  donnée par l'analyse thermogravimétrique (voir tableau IV-9). Dans ce cas-là le cristal pourrait avoir comme formule :



D'autre part la valeur de 1.68  $\text{H}_2\text{O}/\text{RS}$  ( dans le cas où le site Na(2) est occupé par l'eau) est en assez bon accord avec les résultats de l'A.T.G. dans le cas du cristal saturé d'eau (voir tableau (IV-9)). La valeur donnée par A.T.G. est de 1.8  $\text{H}_2\text{O}/\text{RS}$  et dans ce cas-là la formule peut s'écrire :



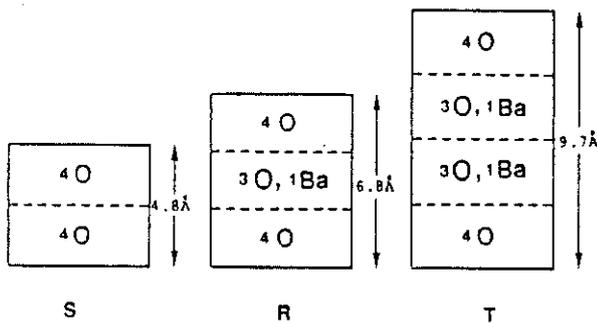
Compte-tenu des résultats de l'A.T.G. pour les cristaux hydratés à l'ambiante on propose plutôt la formule (2), étant donné que le monocristal étudié était lui aussi hydraté à l'ambiante.

L'eau de la région de conduction, à part les modifications structurales qu'elle peut engendrer, joue aussi un rôle très important dans le comportement magnétique de nos composés. Dans le tableau (IV-6) nous pouvons voir les différents angles et distances atomiques qui interviennent probablement dans les interactions magnétiques. Nous discuterons plus tard (chap.V) le rôle que pourrait jouer l'eau de structure sur les interactions de superéchange dans la région de conduction.

## IV-5 ETUDE DU FERRITE $\beta''$ PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

### A INTRODUCTION

Les ferrites hexagonaux constituent parmi les oxydes complexes une classe des plus remarquables ; ils forment des séquences différentes d'empilement qui peuvent donner des mailles hexagonales avec un paramètre  $c$  jusqu'à 1600 Å ! (29) Plusieurs types de composés peuvent être formés, soit sous forme de structures propres, soit sous forme d'intercroissance à l'intérieur d'une autre phase. (20,21,22) Comme nous l'avons mentionné au début (chap I), ces structures peuvent être décrites à partir des blocs structuraux R, S et T. **Il faut cependant noter, en ce qui concerne le bloc structural S, l'existence de deux types différents (23).** Le premier a la stoechiométrie d'un spinelle  $Me_2^{2+}Fe_4^{3+}O_8$  désigné par  $S^\circ$  et il ne possède pas de charge. L'autre a la formule  $Fe_6^{3+}O_8$  et il a une charge +2, désigné par  $S^{2+}$ . **Un bloc R (voir chap I) est toujours trouvé en combinaison avec un bloc  $S^{2+}$ , formant une unité  $R^2-S^{2+}$ .** La fig. (IV-7) montre les différents blocs et types d'empilement de ferrites hexagonaux.



Phase	Blocs	Longueur d'empilement (Å)
M	$R^2-S^{2+}$	11.6
W	$R^2-S^{2+}S^\circ(MS^\circ)$	16.4
X	$R^2-S^{2+}R^2-S^{2+}S^\circ$ ( $MMS^\circ$ )	28.0
Y	$TS^\circ$	14.5
Z	$R^2-S^{2+}TS^\circ(MY)$	26.1
U	$R^2-S^{2+}R^2-S^{2+}TS^\circ$ ( $MMY$ )	37.7

Fig. (IV-7) : Construction schématique des blocs S, R et T et hauteur de blocs structuraux de différents ferrites hexagonaux.

De nombreux efforts ont été entrepris pour déterminer la nature de l'empilement (et surtout des défauts) dans la structure alumine  $\beta''$ -isotype du ferrite  $\beta''$ . L'alumine  $\beta''$  est un superconducteur ionique; cependant une longue utilisation provoque certains changements dans le matériau ; la perte de cations Na près de l'électrode positive et la formation de craquelures (24) peuvent être reliées avec des défauts structuraux, qui détériorent la qualité du conducteur ionique.

De tels défauts dans l'alumine  $\beta''$  peuvent être créés lors de la synthèse des échantillons à cause de fluctuations aléatoires de composition (22), ou à cause d'irradiation aux électrons pendant l'observation (25) ; **l'existence de tels défauts provoque la disparition de plans de conduction et un blocage de la conduction ionique**

Comme le ferrite  $\beta''$  est isotype de l'alumine  $\beta''$ , nous avons voulu examiner les défauts d'empilement de ce ferrite et voir s'il y a une équivalence ; **mettre en évidence aussi la nature de défauts, ainsi que leurs relations avec les propriétés physiques du matériau tel que la conductivité et l'aimantation**. Des études antérieures (10) ont montré l'existence d'un désordre structural suivant l'axe c suite à la formation des blocs  $S^\circ$  comme intercroissances entre les blocs de la structure  $\beta''$ .

**B PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE :** Le microscope que nous avons utilisé pour faire des images à haute résolution est du type JEOL 200 CX (200 KV) avec un porte-objet double inclinaison ( $\pm 30^\circ$ ). Plusieurs monocristaux de ferrite  $\beta''$  ont été isolés et broyés dans l'acétone ; la poudre ainsi formée était recueillie en passant la grille d'observation à travers la suspension. Pour obtenir une image de franges (001) il faut que le faisceau d'électrons soit parallèle au plan de base du cristallite étudié ; étant donné que les cristallites sont sous forme de plaquettes, avec un vecteur d'aimantation parallèle au plan de base, **nous avons utilisé cette propriété pour améliorer les conditions d'observation :**

Après le passage de la grille dans la suspension où se trouvent les cristaux broyés, nous effectuons un deuxième passage de la grille au-dessus de pôles d'un aimant : **ainsi, de nombreux microcristallites se s'orientaient de façon à rendre plus facile l'observation du plan (h0l) contenant l'axe c du cristal**. L'observation se faisait toujours au bout d'un cristallite à une région transparente aux électrons et aux bords d'un trou de carbone. **Toutes les images ont été faites en champ clair** avec un diaphragme d'ouverture  $60\mu$  en isolant 46 taches symétriques autour de la tache centrale (000).

Les images ont été prises avec une défocalisation allant de -400 jusqu'à -1000 Å. **Le contraste des images observées est proportionnel à la projection du potentiel des atomes, donc les régions contenant des atomes "lourds" apparaissent en sombre**. L'approximation de la projection du potentiel révélant la structure n'est pas valable pour de grosses épaisseurs du cristal ( $> 85 \text{ \AA}$ ).

### C RÉSULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRÉTATION

La fig. (IV-8(a)) représente l'image d'un cristallite ferrite  $\beta''$  obtenu avec le faisceau parallèle à l'axe de zone (100) (plan de diffraction correspondant h0l). On peut observer un réseau de franges ordonnées ; (partie C, voir aussi partie C agrandissement).

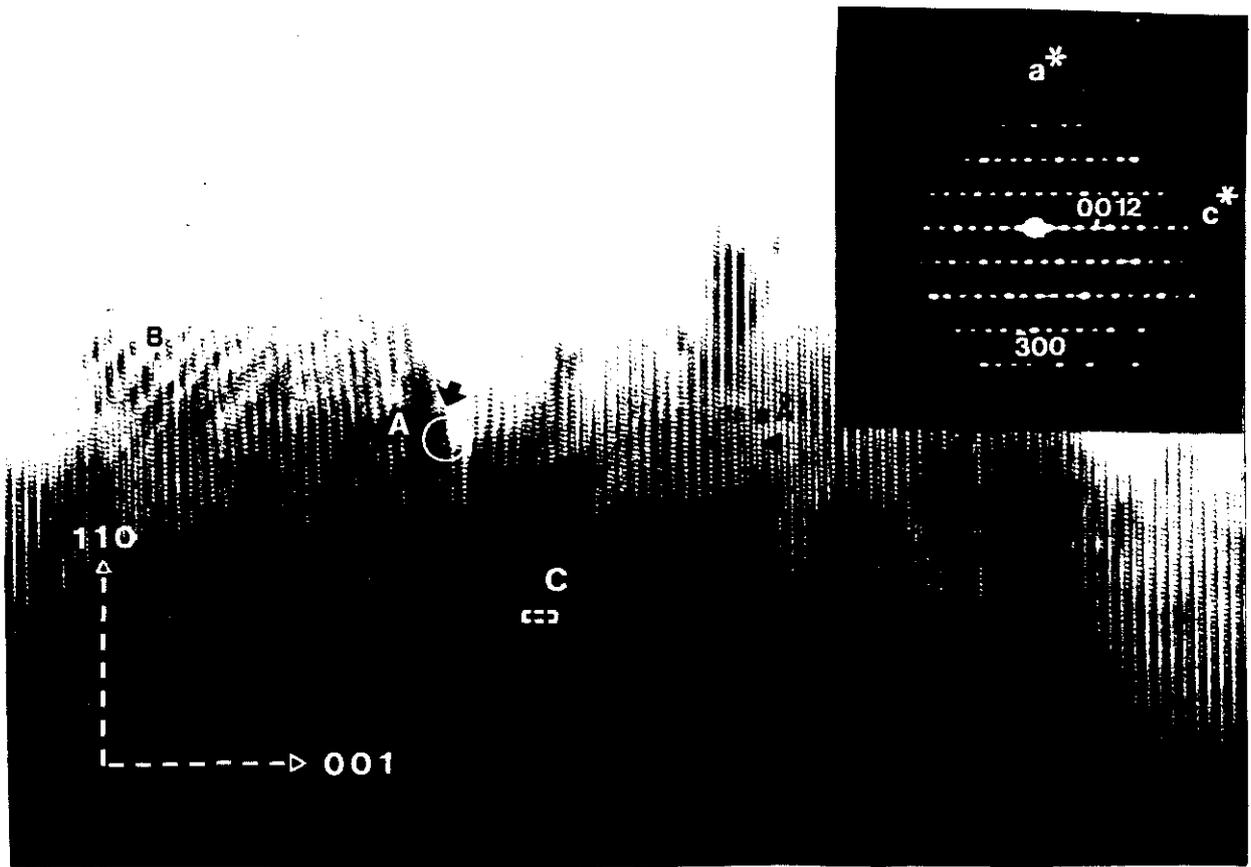


Fig.(IV-8 (2a)): Image d'un cristal de ferrite  $\beta''_{Na}$ , ( $H_3O^+$ ) obtenu avec le faisceau // à l'axe de zone [100] on peut distinguer des parties ordonnées (B) et désordonnées dans le même cristal (parties A,B).

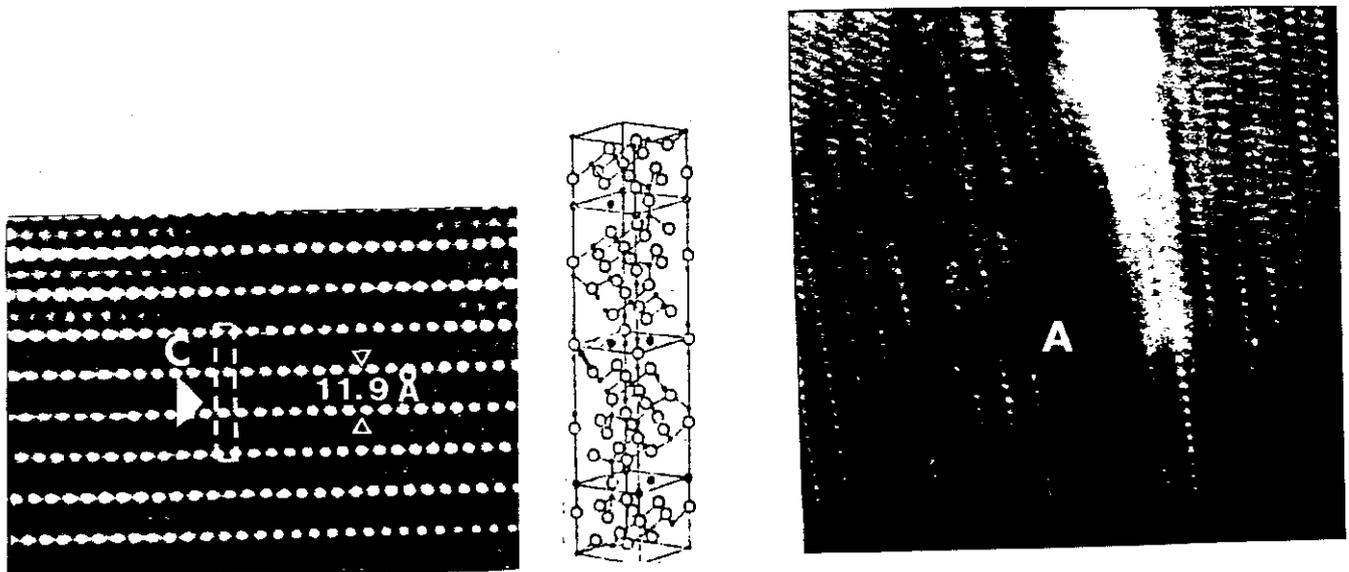


Fig.(IV-8 (b)) : A gauche : Image à haute résolution de la partie C du cristal avec la maille élémentaire du ferrite  $\beta''$ . A droite : Agrandissement de la partie A du cristal montrant la présence de dislocations.

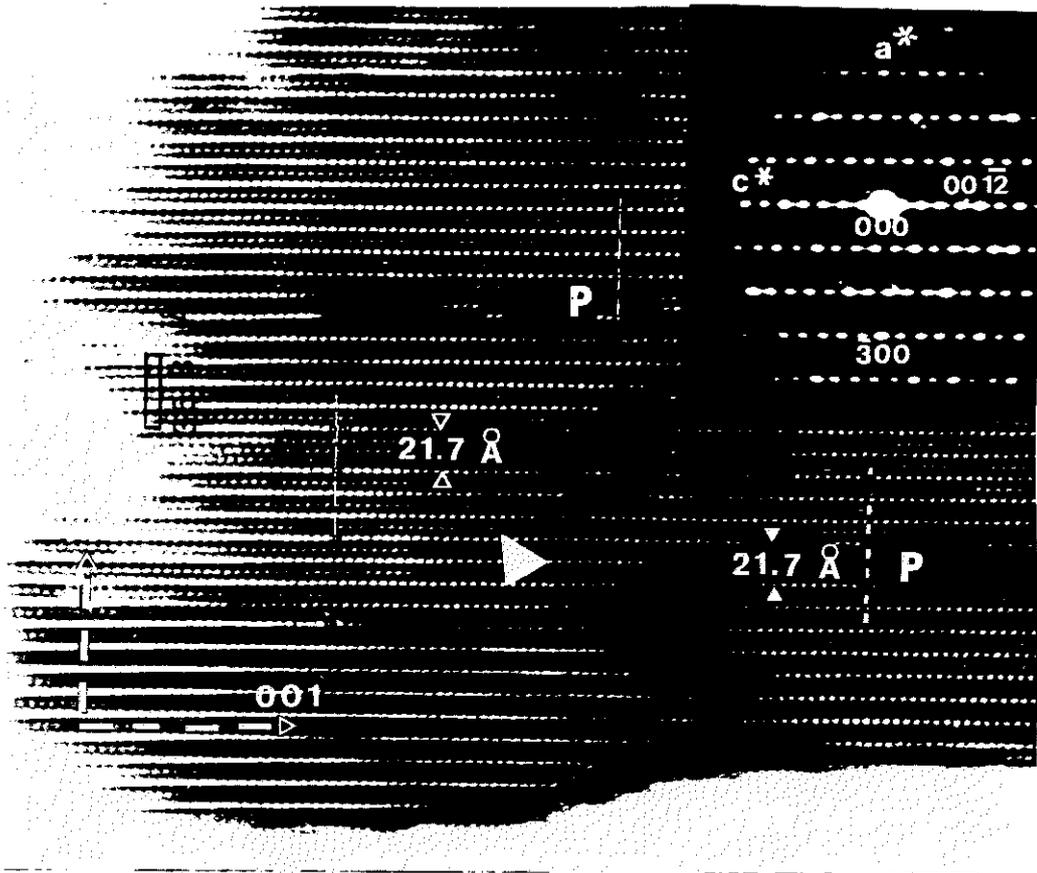
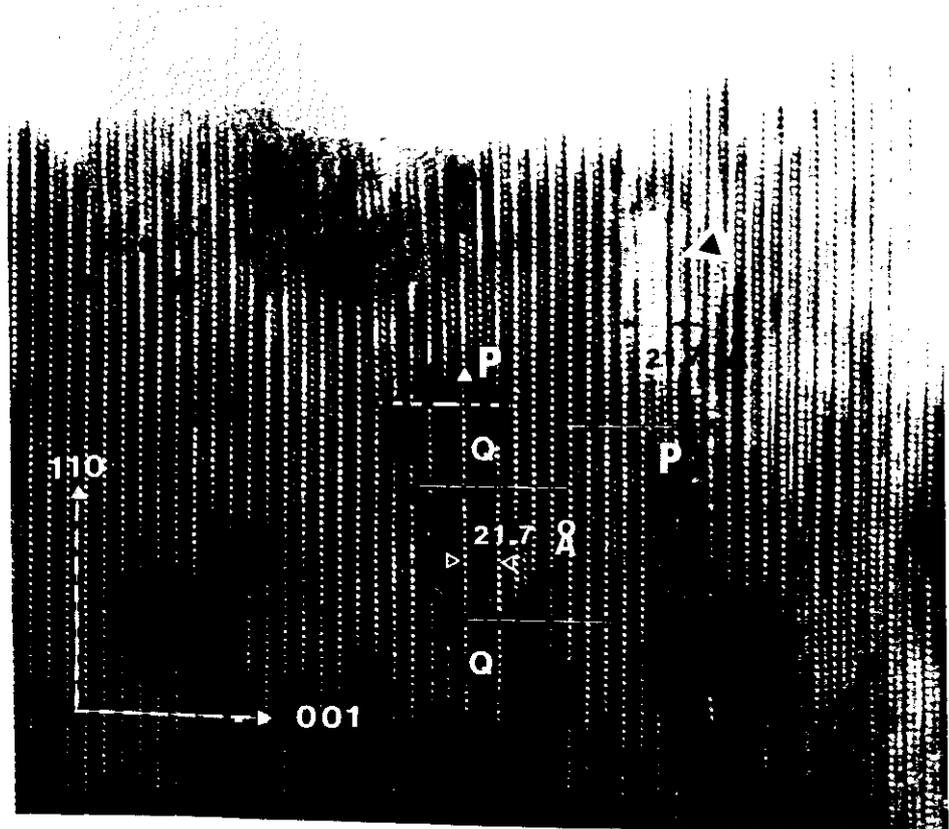


Fig.(IV-9(a)) (en haut) : Image en haute résolution d'une partie du cristal ferrite  $\beta$ "-Na(H<sub>2</sub>O) obtenu avec le faisceau // à l'axe de zone (100) ; Les défauts du type P et Q suivant  $\vec{c}$  sont visualisés avec l'alignement caractéristique de taches blanches.  
 Fig.(IV-9(b)) (en bas) : Image d'une autre partie du cristal avec les défauts du type P et Q.(meme orientation que IV-9(a))



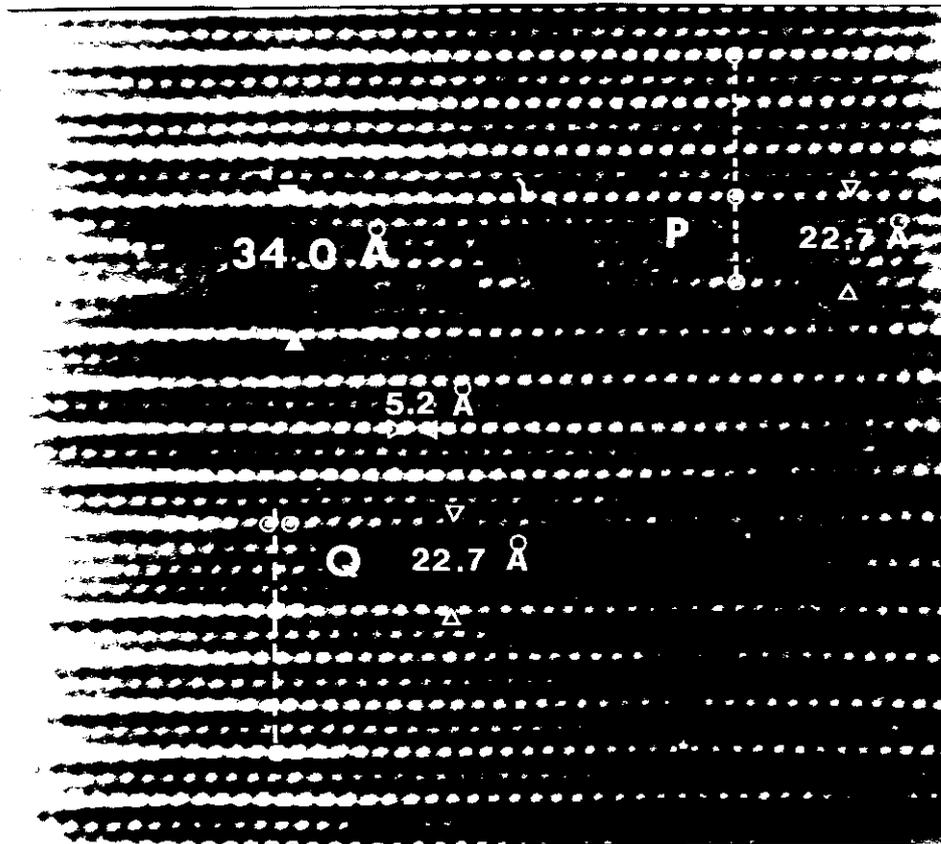
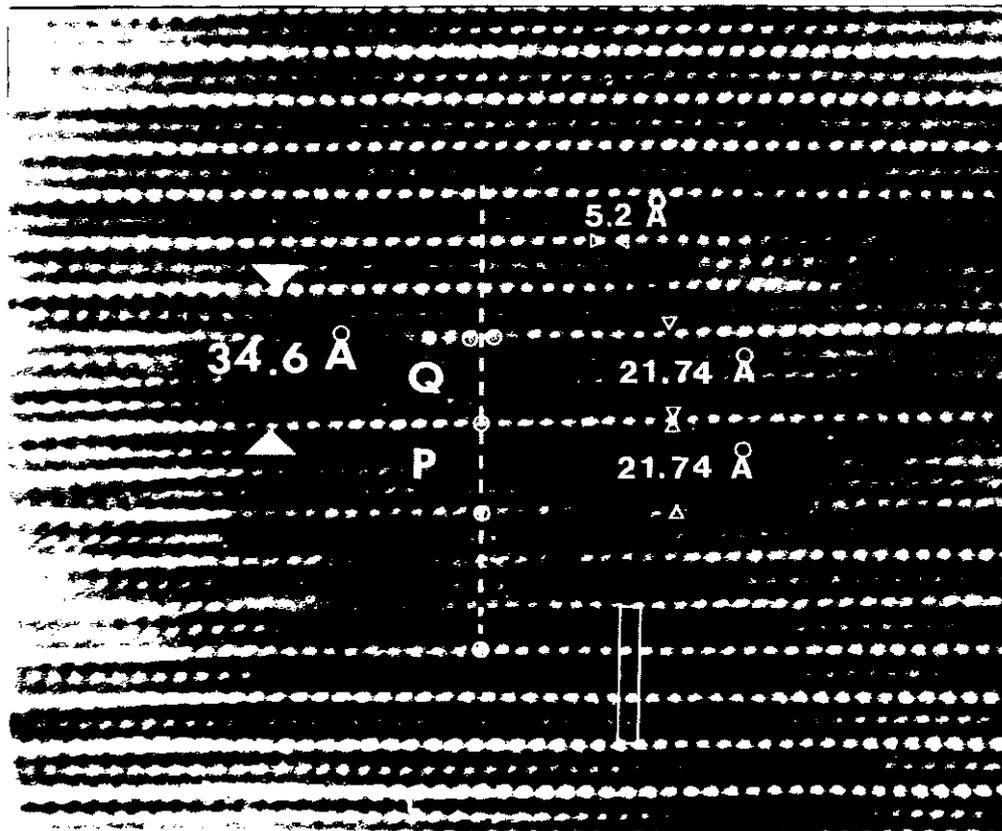


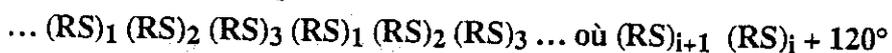
Fig.(IV-10(a)) (en haut) : Image agrandie d'une partie du cristal de la figure IV-9(a) ; on peut distinguer mieux la séquence de couches dans les blocs du type P, Q.

Fig.(IV-10(b)) (en bas) : Image agrandie d'une partie du cristal de la figure IV-9(b) obtenu avec le faisceau // à l'axe de zone (100).



Compte tenu l'analogie avec l'alumine  $\beta''$ , nous pouvons considérer que les taches blanches correspondent à une faible densité électronique, donc aux régions de conduction contenant les cations Na. L'espace sombre séparant deux taches blanches peut être interprété (à la suite d'un calcul de simulation d'images (25,26,27,28,29) comme le pont de tétraèdres O-Fe qui relie deux blocs spinelles.

La distance entre deux franges dans un empilement ordonné, fig. (IV-8) est toujours la même, de l'ordre de 11,9 Å, correspondant à un empilement du type  $R^2-S^{2+}$ . La structure  $\beta''$  idéale contient 3 blocs ( $R^2-S^{2+}$ ) empilés l'axe  $\vec{c}$  :



Les atomes d'oxygène dans les plans de conduction sont 4 fois moins nombreux que dans les blocs spinelles. La séquence d'empilement des oxygènes peut être décrite suivant l'axe c comme :



où les lettres entre parenthèses représentent les couches d'oxygène dans les blocs spinelles. La distance moyenne entre deux couches d'oxygène voisines est de l'ordre de 2,3 Å. La symétrie rhomboédrique est visible dans les images à haute résolution, fig. (IV-8). En effet, si on part d'une tache blanche et que l'on se déplace suivant  $\vec{c}$  après un déplacement de  $3 \times 11,9 \text{ \AA} = 3 \times (R^2-S^{2+})$  on retrouve à la même position une tache identique. En mesurant la distance entre deux taches blanches suivant [100] on trouve une distance 5,2 Å =  $d(100) = \langle a \rangle \cos 30^\circ$  qui correspond à un paramètre  $\langle a \rangle$  de 6,0 Å, valeur proche de 5,90 Å trouvée par la précession.

Les taches grises (au milieu, entre deux lignes de franges blanches) peuvent correspondre - suivant une interprétation donnée par Matsui (30) l'espace compris entre deux cations tétraédriques au coeur de blocs spinelles.

La partie A du cristal, fig. (IV-8) montre une dislocation d'un angle de  $12^\circ$  ; on peut observer qu'il semble que les réseaux ont tendance à s'accommoder (et les plans de conduction également) malgré la présence de la dislocation. D'autre part, l'existence de moires de rotation (partie B) montre l'existence répandue des dislocations à cette partie du cristal.

**D DÉFAUTS DE STRUCTURE ET INTERPRÉTATION :** Malgré l'existence de régions ordonnées du cristal, beaucoup de régions du même cristal ou d'autres cristallites de la même phase, présentent des défauts d'empilement suivant l'axe c. Voir fig. (IV-9) défauts P,Q. Ces défauts peuvent être créés -comme nous l'avons mentionné précédemment-, soit pendant la synthèse des échantillons (22), soit après irradiation au faisceau d'électrons (31).

La figure (IV-9) présente deux parties d'un cristal et l'existence des défauts de différents types. Une partie présente des blocs d'une épaisseur de 21,7 Å, c'est-à-dire 2,2 Å de moins que deux

fois la distance  $11,95 \text{ \AA} = (RS)$ . Cela indique que ce type de blocs sont formés à partir d'un contact direct de blocs spinelle, le plan de conduction ayant disparu.

**E MODELES DE DÉFAUTS ET APPLICATION AU FERRITE  $\beta''$  ÉTUDIÉ :** De Jonghe (1977) (32) a proposé que la structure des blocs défectueux est du type spinelle parce que, sur les défauts observés, les deux plans de conduction de part et d'autre du bloc défectueux "semblaient" avoir les mêmes positions  $x, y$ . La séquence de l'empilement de couches d'oxygène devait être : ...  $B_1 [(ACBA) (CBAC)] B_1$  ... suivant l'axe  $c$ .

D'autre part Bovin (1979) (26), en se basant sur ses observations en M.E.T. où note que les deux plans de conduction cités précédemment n'ont pas les mêmes positions  $x, y$ . Il propose un autre modèle d'empilement : ...  $B_1 [(ACBA) (BACB)] A_1$  ... suivant l'axe  $c$ .

Nous avons observé deux types distincts de défauts notés P et Q (voir fig. (IV-9,10)), par analogie avec les défauts observés par Matsui (30) dans les aluminés  $\beta''$ . Dans le cas de défauts du type P, les taches blanches supérieures sont exactement alignés avec les taches blanches inférieures, ces taches appartenant aux deux plans de conduction qui délimitent le défaut-type P. Dans le cas des défauts-type Q les taches blanches supérieures sont situées juste au-dessus du milieu de deux taches inférieures adjacentes ; les deux plans de conduction qui délimitent le défaut-type Q sont déplacés entre eux perpendiculairement à l'axe  $c$  d'une distance  $1/2 \times 5,2 \text{ \AA}$ .

Suivant le modèle de Bovin, les deux régions du cristal situés de part et d'autre d'un plan de conduction qui a disparu -supposons  $C_1$ - restent alignés selon  $\vec{c}$  mais se rapprochent d'un vecteur :

$$\vec{v}_c \sim -1/15 \vec{c} \sim 2,3 \text{ \AA} \quad (\vec{c} = 35,8 \text{ \AA} \text{ dans un } \beta'' \text{ ferrite})$$

$2,3 \text{ \AA}$  est la distance entre deux couches d'oxygène et l'empilement est suivant  $c$  :

...  $B_1 [(ACBA) (BACB)] A_1$  ... cela aurait pour conséquence un déplacement relatif de lignes de taches blanches qui correspondent aux plans de conduction  $B_1$  et  $A_1$  de  $1/3 \times 5,2 \text{ \AA}$  pour préserver la symétrie rhomboédrique ; comme on peut voir fig. (IV-10) il n'y a pas de tels déplacements pour P et il y a un déplacement de  $1/2 \times 5,2 \text{ \AA}$  pour Q. Selon le modèle de Bovin il n'existe pas de défauts P et Q dans le ferrite (ou alumine)  $\beta''$ .

D'autre part, l'existence du défaut type-Q ne peut pas être expliqué avec le modèle de De Jonghe.

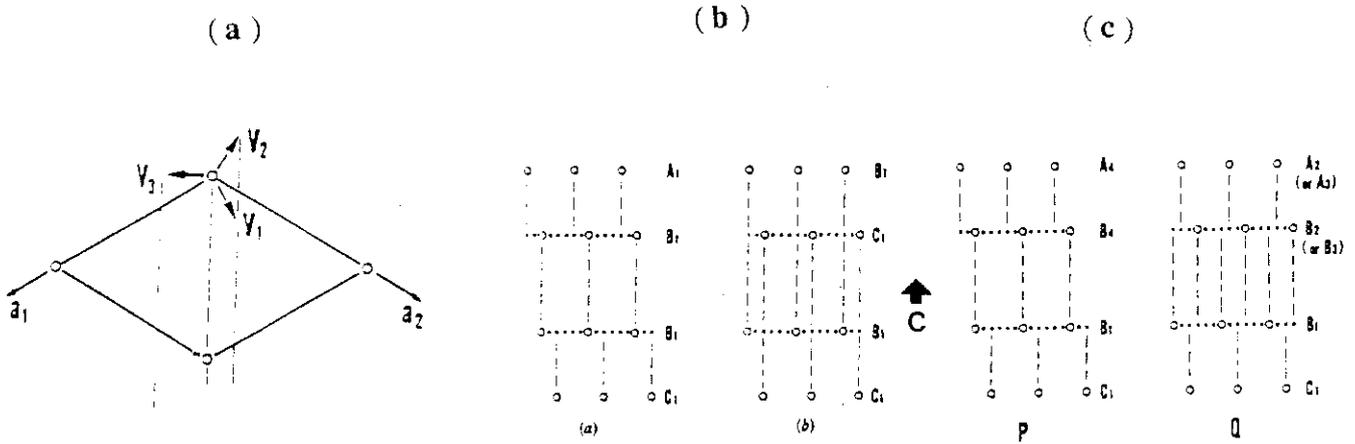


Fig. (IV-12) (A) : Les vecteurs de translation  $V_1, V_2, V_3$

(B) : Représentation schématique de lignes de taches blanches suivant les deux côtés de défauts du type P et Q suivant (a) le modèle de Jonghe's (b) le modèle de Bovin et (c) le modèle de Matsui et al. L'échelle verticale a été réduite artificiellement.

En fait, l'existence de défauts du type P et Q peut être expliquée en faisant appel au modèle de Matsui (30) appliqué aux alumines  $\beta''$ . Suivant ce modèle, l'empilement cubique compact de couches d'oxygène dans les défauts type P, Q peut être décrit en considérant trois vecteurs de translation  $V_1, V_2, V_3$  (voir fig. (IV-12)) où :

$$\bar{v}_1 \cong 1/6 \bar{a}_1 + 1/3 \bar{a}_2 + \bar{v}_c$$

$$\bar{v}_2 \cong -1/6 \bar{a}_2 + \bar{v}_c - 1/3 \bar{a}_1 \quad \bar{v}_c = -1/15 \bar{c}$$

$$\bar{v}_3 \cong 1/6 \bar{a}_1 - 1/6 \bar{a}_2 + \bar{v}_c$$

Les vecteurs  $v_1, v_2, v_3$  sont liés mutuellement par des rotations de  $120^\circ$  autour de l'axe c et sont donc cristallographiquement équivalents. L'empilement de couches d'oxygène devient ainsi :  $\dots B_1 [(ACBA) (CBAC)] B_j \dots$  où  $j = 2, 3, 4$  suivant lequel de 3 vecteurs  $v_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) a été employé pour la création du bloc défectueux. Si un tel bloc a été formé à partir de  $v_3$  (donc pour  $j = 4$ ) les plans de conduction  $B_1$  et  $B_4$  apparaîtront comme ayant les mêmes positions x, y. (défaut de type P). Si en revanche un défaut a été créé à partir d'un vecteur  $v_1$  ou  $v_2$  ( $j = 2, 3$ ), les plans de conduction  $B_1$  et  $B_2$  (ou  $B_1$  et  $B_3$ ) seront déplacés l'un par rapport à l'autre de  $1/2 \times 5,2 \text{ \AA}$ . (défaut de type Q).

Au point de vue cristallographique de tels déplacements x, y lors de la disposition des régions de conduction sont nécessaires afin d'éviter une double occupation par le cation  $Fe^{3+}$  du site octaédrique créé par la destruction des liaisons tétraédriques  $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$ .

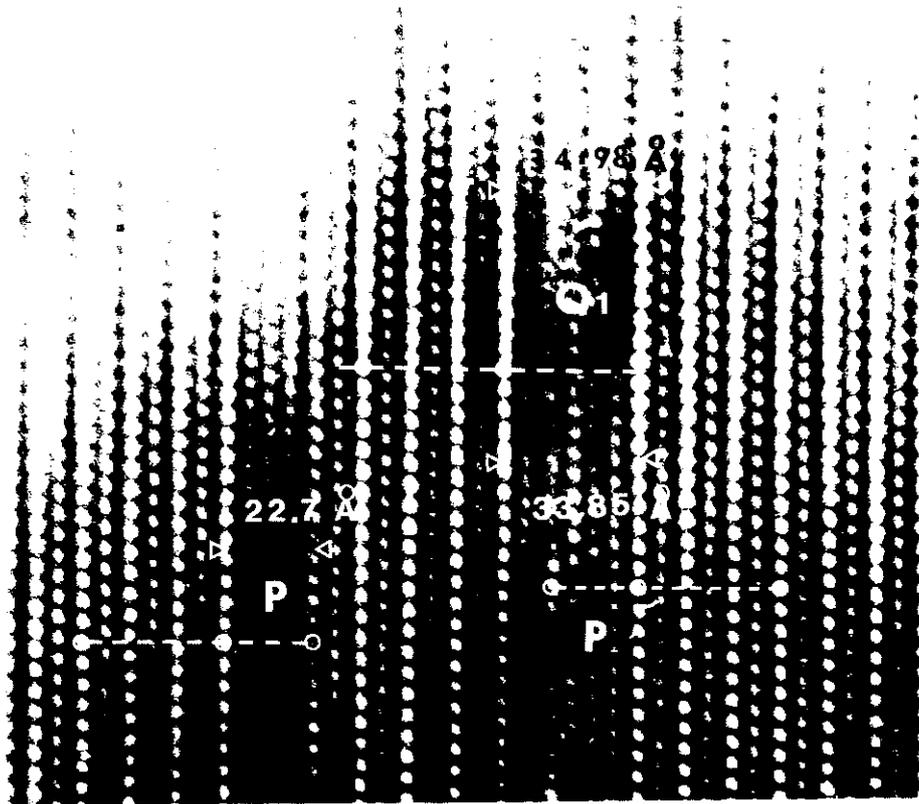
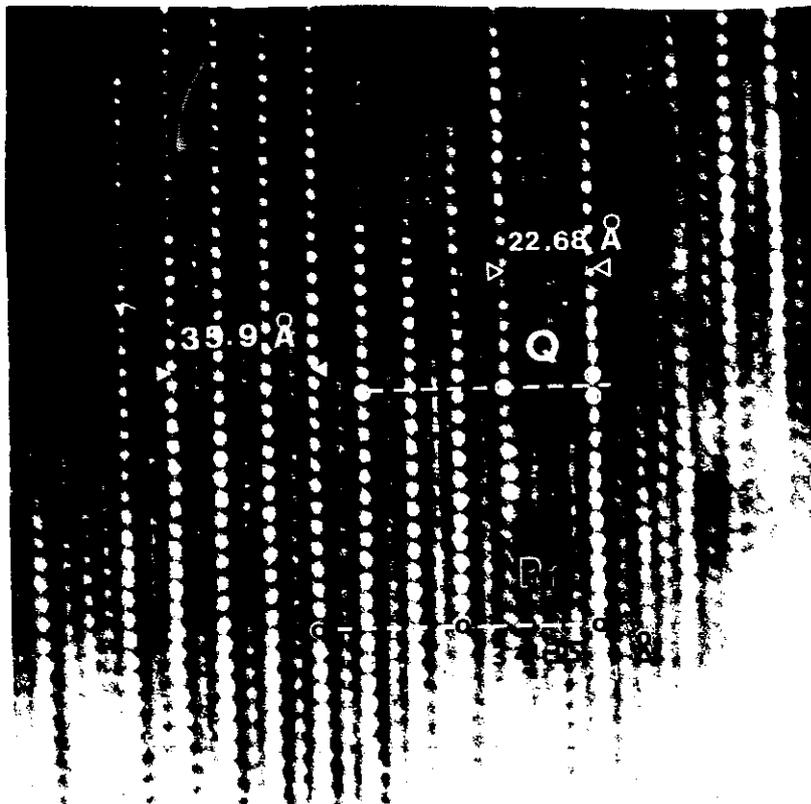


Fig (IV-11)-en haut: Image montrant l'existence de défaut de type Q<sub>1</sub> (image obtenue avec le faisceau // à l'axe de zone (100) )  
 -en bas: image d'un défaut de type P<sub>1</sub> (image obtenue avec le faisceau // à l'axe de zone (100) )



Sur l'image (IV-10) on peut voir divers défauts de type P et Q. Suivant le modèle décrit précédemment, pour un défaut du type Q l'empilement des couches d'oxygène sera suivant c : ...  $A_1(\text{CBAC}) B_1[(\text{ACBA})(\text{CBAC})] B_2(\text{ACBA}) C_2 \dots$  si le défaut a été créé à partir de  $V_1$ .

Pour un défaut de type P l'empilement suivant c est alors :

...  $A_1(\text{CBAC}) B_1[(\text{ACBA})(\text{CBAC})] B_4(\text{ACBA}) C_4 \dots$  si le défaut a été créé à partir de  $V_3$ .

On peut voir aussi des séquences de défauts P, Q qui se succèdent (fig IV-10(b)) qui se succèdent. Un tel empilement peut être décrit comme :

...  $A_1[(\text{CBAC})(\text{BACB})] A_4[(\text{CBAC})(\text{BACB})] A_{2,3}$  si le premier bloc défectueux est formé à partir de  $V_3$  et le deuxième à partir de  $V_1$  ou  $V_2$ . On peut noter aussi l'existence de longs blocs défectueux d'épaisseur  $\sim 34 \text{ \AA}$  formés après la disparition de deux régions de conduction. La structure à l'intérieur de tels blocs semble être spinelle compte tenu de la distance entre les franges qui est de  $5,6 \text{ \AA}$  proche de la valeur d'un bloc  $S^\circ$ . La disparition de régions de conduction peut être due à l'irradiation du matériau ; la région de conduction a une formule idéale  $[\text{Na}_2\text{O}]^\circ$  (composition réelle  $[\text{Na}_{1,67}\text{O}]^{0,33-}$ ) et la neutralité de charge peut être maintenue facilement, même si les cations Na, K sortent de structures (31). L'épaisseur de ces blocs  $S^\circ$  semble varier à l'intérieur de blocs défectueux ; cette variation peut être contrebalancée par une concentration variable de  $\text{Na}^+$  dans les régions de conduction (le contraste blanc n'est pas uniforme tout au long du bloc) (voir réf. (33)).

Nous avons observé également deux types de blocs "larges" défectueux :  $P_1$  et  $Q_1$ , analogues aux défauts P et Q, voir fig. (IV-11). Nous proposons un modèle identique pour la description de ces blocs, c'est-à-dire pour un bloc du type  $P_1$  un empilement du type :

...  $A_1[(\text{CBAC})(\text{BACB})(\text{ACBA})] B_4 \dots$  suivant l'axe c

(nous avons supposé qu'un tel bloc est formé à partir du vecteur  $V_3$ ).

De même pour un bloc du type  $Q_1$  : ...  $A_1[(\text{CBAC})(\text{BACB})(\text{ACBA})] B_{2,3}$  en supposant qu'il a été formé à partir de  $V_1$  (ou  $V_2$ ).

Un autre type de défauts est l'existence de régions dans le cristal, fig. (IV-9(b)), (voir flèches) de faible densité atomique, présentant un contraste blanc ; une explication possible est que les protonons hydratés  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  situés dans les plans de conduction se sont déplacés à l'intérieur du cristal sous l'échauffement du faisceau d'électrons ; ce déplacement endommage le matériau, réf. (33, 34).

Bien que sur tous les cristaux examinés le pourcentage de défauts par rapport à la structure ordonnée soit petit on peut prévoir que la disparition de plans de conduction aura des conséquences sur la conductivité ionique du matériau, ainsi que sur ses propriétés magnétiques .

## IV-6 MESURES DE CONDUCTIVITE

### A. INTRODUCTION

Les alumines  $\beta$  et  $\beta''$  sont connues pour leur forte conductivité ionique et font l'objet de nombreuses études en vue d'une possible utilisation comme électrolytes solides dans les batteries. Dans le cas de l'alumine  $\beta''$ , la structure cristalline de ce matériau indique que le mécanisme de conduction est dû aux sites vacants à travers lesquels l'ion de conduction se déplace (35).

Dans un conducteur ionique, à une température donnée, la conductivité sera d'autant plus importante que l'énergie d'activation sera faible et le nombre des porteurs importants. Nous pouvons citer un certain nombre de facteurs déterminants :

- a) la mobilité des ions monovalents est plus importante
- b) la taille de l'ion mobile ne doit être ni trop importante, ni trop faible vis-à-vis des canaux ou des cavités présentes dans la structure
- c) la présence d'ions polarisables dans le réseau cristallin favorise une conduction ionique élevée
- d) la conductivité sera d'autant plus importante que le nombre d'ions susceptibles de se déplacer sera grand
- e) la conductivité est favorisée par la présence d'un désordre structural du sous-réseau d'ions mobiles.

Les alumines  $\beta''$  sont aussi des conducteurs protoniques; on désigne ici comme conducteur protonique, chaque composé conduisant l'électricité par  $H^+$  ou par des espèces polyatomiques comprenant l'hydrogène ( $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $NH_4^+$ ...) (36). Le transport protonique est complètement différent de la migration ionique normale. Les mécanismes de sauts par activation thermique expliqueraient difficilement la superconductivité ionique, à cause de la grande dimension et de la tendance des espèces protoniques à former des liaisons "hydrogène" qui restreignent la mobilité ionique. En général, les mécanismes de transport de charges qui peuvent conduire à une superconductivité ionique sont les transferts intramoléculaires de protons entre l'ion protonique et  $H_2O$ , ou bien des mouvements coopératifs des protons à travers un réseau continu d'atomes d'hydrogène liés. Dans le cas de l'alumine  $\beta''$  ( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) l'étude du mécanisme de transport protonique (18) a montré qu'il existe un mécanisme suivant lequel les protons sautent d'une molécule d'eau à une autre en formant momentanément avec chacune, un groupe  $H_3O^+$  qui se réoriente par rapport à la structure cristalline.

D'autre part, dans le cas de l'alumine  $\beta''$ -Na l'introduction de l'eau dans la structure remplit les sites vacants de la région de conduction et conduit à un blocage du mouvement des ions sodium.

Un mécanisme de conductivité mixte ( $H^+, Na^+$ ) a été suggéré (18) suivant lequel quelques molécules d'eau se dissocient pour se recombinaer avec le sodium :  $Na^+ + H_2O \rightarrow NaOH + H^+$ .

Les ferrites  $\beta$  et  $\beta''$  étant isomorphes des alumines  $\beta$  et  $\beta''$  des mesures de conductivité ionique et électronique ont aussi été effectuées sur ces composés (8,10,37).

Nous avons voulu étudier la conductivité et son évolution avec la température ainsi que comparer les propriétés de transport du ferrite  $\beta''$  que nous avons préparé, avec les propriétés de transport de superconducteurs ioniques du type alumine  $\beta''$ .

## B. PARTIE EXPERIMENTALE

Pour éviter les problèmes de mauvais contacts aux électrodes rencontrés lors de l'étude de microcristaux, nous avons effectué des mesures de conductivité sur poudre. La poudre a été broyée, puis compactée à froid sous une pression de 3 tonnes ; la pastille ainsi obtenue avait un diamètre de 12,2 mm et une hauteur de 2 mm. Les mesures ont été effectuées de la température ambiante jusqu'à 420°C à l'air, tous les 20°C, la fréquence variant de 10 à 10<sup>6</sup>Hz. Les courbes obtenues étaient bien reproductibles.

Nous avons réalisé les électrodes par un dépôt de laque de platine sur les deux faces planes de la pastille.

A la fig. (IV-13) nous pouvons voir la variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température. La grande valeur de l'énergie d'activation observé entre l'ambiante et 260°C ( $E_a = 0.822$  eV) par rapport aux valeurs pour l'alumine  $\beta''$  et le ferrite  $\beta''$  reportés dans la bibliographie (voir tableau (IV-8)) pourrait être due à une occupation totale de tous les sites de sodium dans la région de conduction.

TABLEAU (IV-8)  
Conductivité ionique dans le ferrite et l'alumine  $\beta''$  et  $\beta$

Phase	$E_a$ (eV)	$\sigma_{25^\circ C}$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	Références
alumine $\beta$ -Co <sup>2+</sup>	0.139 (a) 0.172 (b)	0.039	38
alumine $\beta''$ -Co <sup>2+</sup>	0.060 (a) 0.154 (b)	0.131	38
ferrite $\beta''$ -Na,K (monocristal)	0.65	$1.56 \times 10^{-7}$	10
ferrite $\beta''$ Na	0.828 (b) 0.580 (a) 0.036 (c)	$1.27 \times 10^{-10}$	ce travail

(a) d'après des données à  $T > 200^\circ C$ , (b) d'après des données à  $T < 200^\circ C$   
(c) d'après des données à  $T > 340^\circ C$

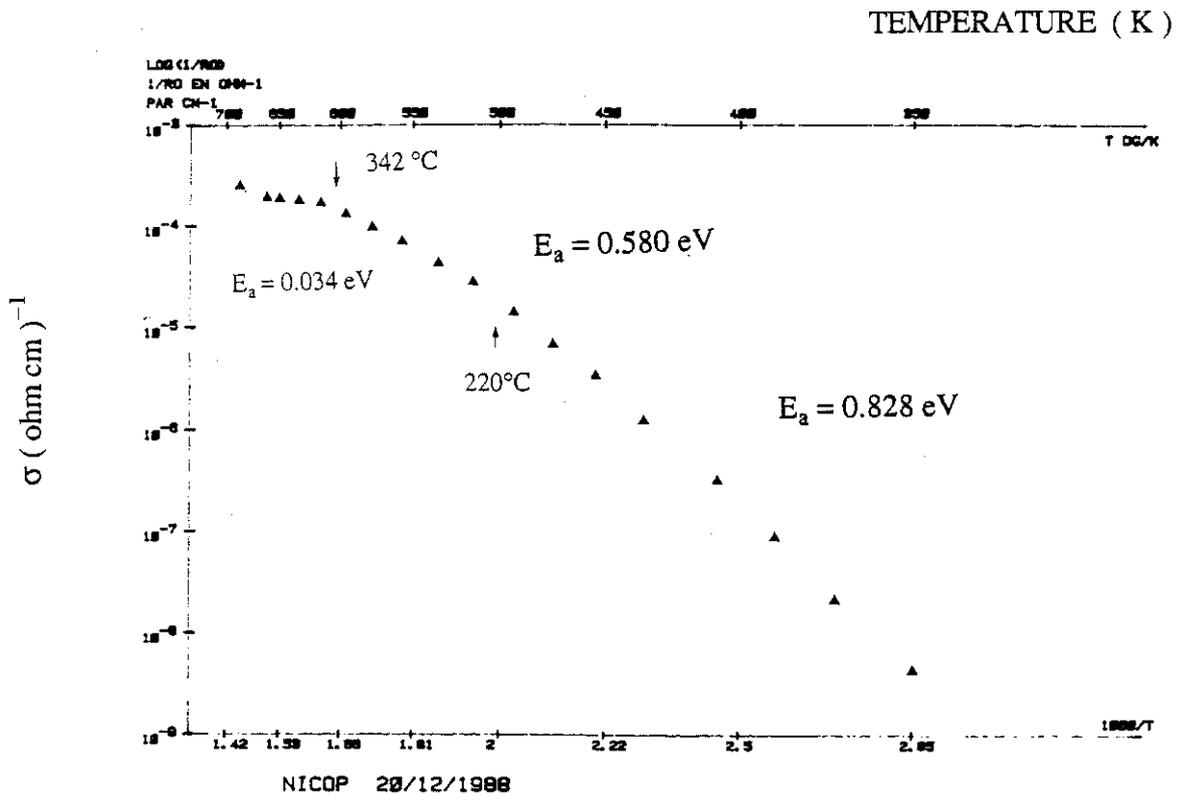
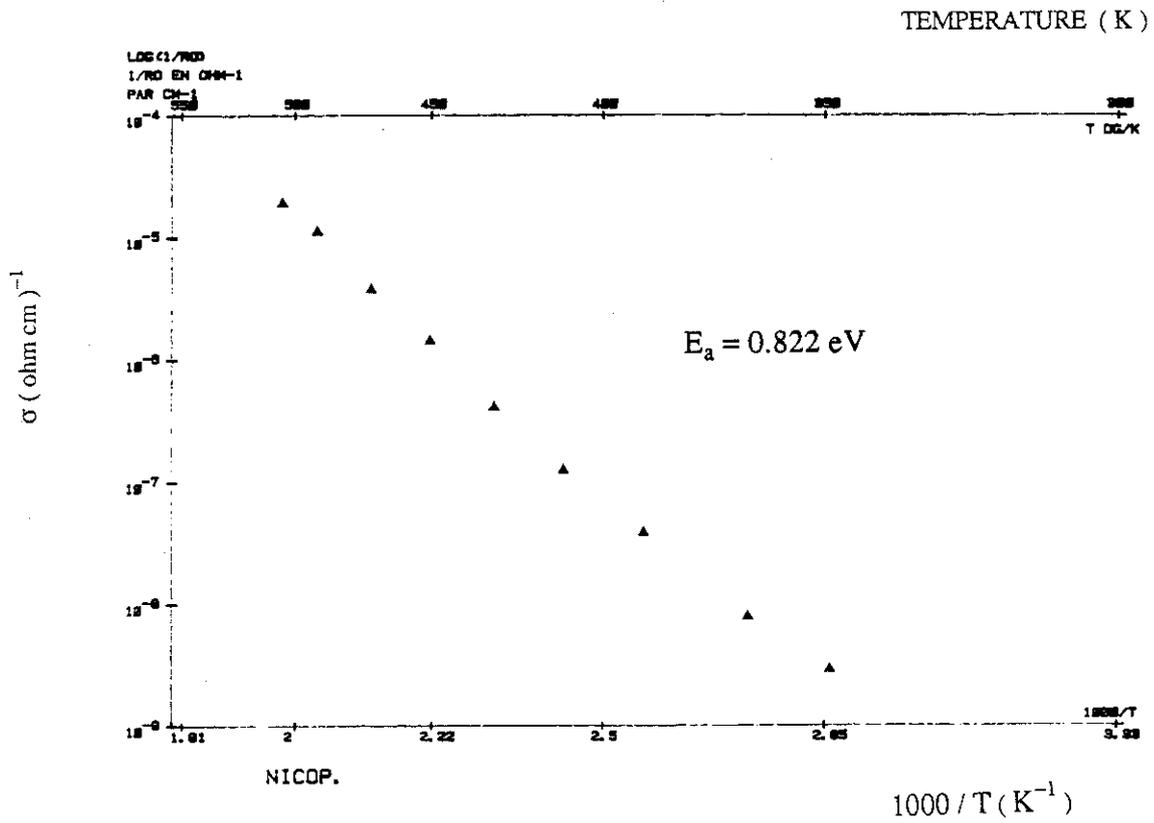


Fig (IV-13) Conductivité d'une poudre de ferrite  $\beta''$  -Na(H<sub>2</sub>O)



A la fig. (IV-13), une montée en température jusqu'à 420°C révèle l'existence de trois paliers distincts, avec des énergies d'activation différentes. Les températures de "transition" sont à  $T = 210(10)^\circ\text{C}$  et à  $340(10)^\circ\text{C}$  ; comme on verra plus loin à l'aide de l'étude thermogravimétrique et de la dilatométrie sur monocristaux à ces températures-là il y a un départ d'eau de structure. Nous pouvons supposer (par analogie au mécanisme de conduction ionique sur les alumines  $\beta''$ ) le mouvement de cations  $\text{Na}^+$  dans la région de conduction se facilite à cause du départ des molécules d'eau de structure. Ainsi, après la dernière désorption d'eau de structure à  $T = 340^\circ\text{C}$  l'énergie d'activation devient  $E_a = 0.036 \text{ eV}$ , valeur comparable à celle de l'alumine  $\beta''$  stabilisée au  $\text{Co}^{2+}$  (tableau (IV-8)).

Au même tableau nous pouvons voir à titre comparatif les valeurs de conductivité et d'énergie d'activations observées dans le cas des alumines et de ferrite  $\beta''$  réparties dans la littérature. Dans le cas de notre composé la valeur de la conductivité observé est faible :  $\sigma_{25^\circ\text{C}} = 1.27 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  et la valeur de la conductivité à l'origine est  $\sigma_0 = 1.033 \times 10^{-4} (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K})$

## IV-7 ETUDE MAGNETIQUE DU FERRITE $\beta''$ -Na ( $H_3O^+$ , $H_2O$ )

### A. COMPORTEMENT MAGNETIQUE DE FERRITES $\beta''$ (Na,K) DEJA ETUDIES

Une étude sur monocristaux de ferrites  $\beta''$  (K,Na) dopés au zinc (10) a montré l'existence des cristaux magnétiques (m) et non magnétiques (nm) à la température ambiante avec la même structure cristallographique, mais avec un taux de zinc différent. Le comportement magnétique des cristaux (m) est identique à celui des composés antiferromagnétiques auquel s'est superposé une composante faible ferro ou ferrimagnétique. Les cristaux (m) ont le plan (a,b) comme plan de facile aimantation ; le champ d'anisotropie est  $H_a = 8.3$  KOe à  $T = 4.2$  K et les constantes d'anisotropie à la même température sont  $K_1 = -1.1 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> et  $K_2 = 0.47 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>. La température d'ordre pour les cristaux (m) qui contiennent une grande quantité de zinc a été trouvée  $T = 470(5)^\circ\text{C}$  ; pour les cristaux (nm) qui contiennent moins de zinc, cette température est supérieure,  $T = 510(5)^\circ\text{C}$ .

Une étude des cristaux de ferrite  $\beta''$  (K,Na) (9) dopé au cobalt a aussi montré l'existence de cristaux (m) et (nm) à la température ambiante avec un rapport Na/K  $\sim 4$  pour les cristaux (m) et Na/K  $\sim 1$  pour les cristaux (nm). Toutefois la quantité du cation stabilisateur  $\text{Co}^{2+}$  était la même dans les deux cas. Le type de comportement magnétique pour ces composés était le même que celui observé par Bekka (10) ; toutefois, dans les composés (nm) deux températures d'ordre ont pu être mises en évidence avec  $T_c = 240(5)^\circ\text{C}$  et  $T_N = 500(5)^\circ\text{C}$ .

Bien que les deux auteurs (9,10) signalent que la présence de l'eau modifie considérablement les propriétés magnétiques de ce composé, aucune étude n'a été entreprise pour étudier ce phénomène.

### B - MESURES MAGNETIQUES

#### 1. ETUDE DE CRISTAUX $\beta''$ Na NON MAGNETIQUES A L'AMBIANTE

L'existence des cristaux (m) et (nm) à l'ambiante pour des cristaux de même phase a été vérifiée dans le cas de nos composés. En fait, dans une première vue, tous les cristaux extraits du flux et lavés à l'acide HCl apparaissaient fortement magnétiques avec une anisotropie planaire (c'est-à-dire avec la direction de la facile aimantation parallèle au plan de la plaquette). Toutefois, un recuit de plusieurs monocristaux de tailles différentes à  $480^\circ\text{C}$  pendant 24h a révélé qu'une partie des cristaux recuits n'étaient plus magnétiques à la température ambiante. En isolant ces cristaux, nous avons observé qu'après une exposition à l'air de 2-3 jours, ces derniers redevenaient magnétiques.

L'analyse au microsonde de Castaing  
la présence du Na mais pas du potassium.

des cristaux (nm) de taille importante, révèle

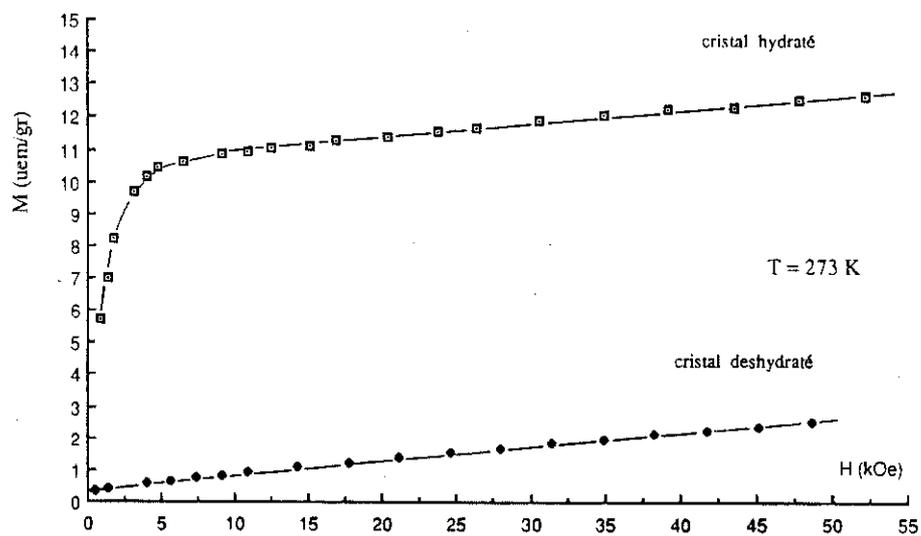
La fig. (IV-14(a)) montre le comportement du moment magnétique de ce type de cristaux avec la température. L'échantillon était composé d'une masse de 8.9 mg $\Gamma$  de quelques monocristaux - sélectionnés parmi les plus grands- qui étaient placés dans une ampoule de quartz vertical ; l'ampoule était fermée au bout avec de la laine de verre. Nous avons utilisé la balance ultra-sensible de Faraday (chap. II) avec un champ magnétique de 4.1 KOe. Etant donné que la position des cristaux dans l'ampoule était oblique par rapport à la direction du champ, la valeur du moment observé est un mélange de  $M_{//}$  et  $M_{\perp}$  un peu comme dans le cas d'une poudre.

Nous observons une chute continue de la valeur du moment  $m$  avec la température jusqu'à 200°C ; au retour, à la température ambiante, il y a disparition de la composante ferromagnétique. Le point d'ordre de la courbe est à  $T_c = 185(5)^\circ\text{C}$ , température à laquelle il y a un départ d'eau de la structure suivant nos expériences de thermogravimétrie ; d'autre part les conditions de la pression ambiante (pression de 4 Torr d'hélium gazeux) font qu'il est très peu probable que l'eau qui part de la structure y revienne ce qui pourrait expliquer la partie non réversible de la courbe  $M = ( )$  lors du refroidissement.

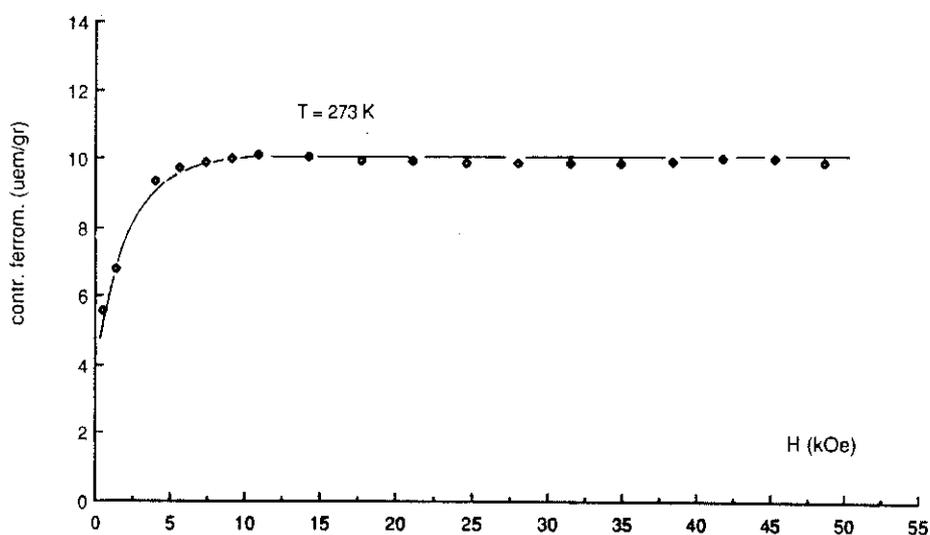
Pour vérifier le modèle selon lequel l'aimantation de ces cristaux dépend de l'eau de structure, nous avons effectué sur monocristal des mesures d'aimantation en fonction du champ pour des températures différentes, à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant du type FONER (description chap. II). Les mesures ont été effectuées avec le champ magnétique parallèle à l'axe du cristal (direction de facile aimantation) et répétées avec l'axe du monocristal orienté perpendiculairement au champ (direction de difficile aimantation).

A la fig. (IV-14(b,c)) on peut voir l'allure des courbes d'aimantation pour les deux directions. On peut constater, fig. (IV-14(c)) que le comportement magnétique du cristal est typiquement celui d'un composé antiferromagnétique auquel une composante ferro ou ferrimagnétique est superposée. On peut écrire pour l'aimantation  $M$  mesurée :  $M = M_0 + \chi H$  où  $M_0$  est l'aimantation à saturation et  $\chi$  est la susceptibilité antiferromagnétique superposée. La valeur de  $M_0$  à  $T = 4\text{K}$  est de  $M_0 = 11.95 \text{ uem/gr}$  ou  $2.03 \mu\text{B}$  par bloc (RS). La valeur de susceptibilité à  $T = 4\text{K}$  est  $\chi = 0.546 \times 10^{-4} \text{ uem/gr Oe}$ .

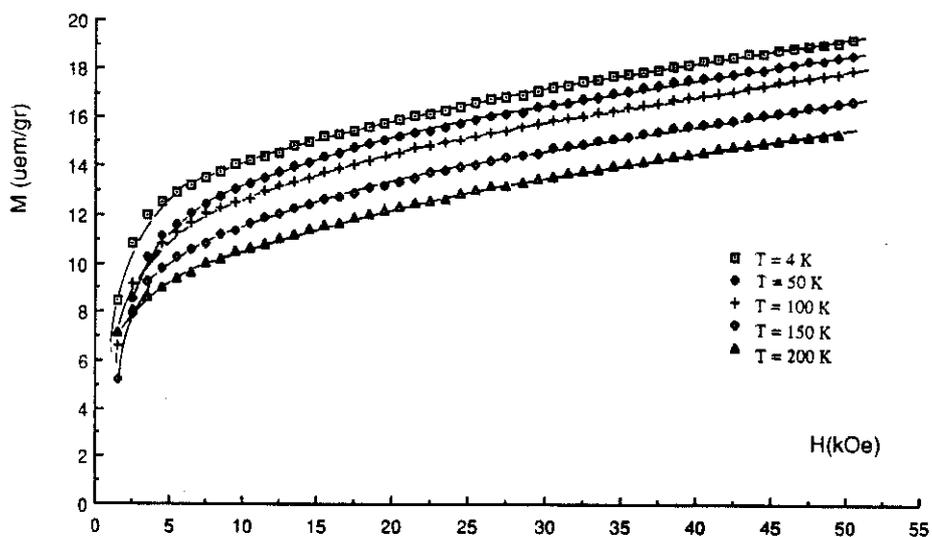
Nous avons chauffé le même monocristal pendant une nuit à  $T = 180^\circ\text{C}$  afin d'étudier les propriétés magnétiques après le départ de l'eau de la structure. Effectivement, l'allure de la courbe d'aimantation avec le champ suivant la direction facile et  $T = 273\text{K}$  montre que le composé est devenu antiferromagnétique avec une susceptibilité  $\chi = 0.66 \times 10^{-4} \text{ uem/gr Oe}$  valeur tout-à-fait comparable à celle que donne Bekka (10) pour ses composés ferrites  $\beta'' \text{ Na,K}$  antiferromagnétique. Si on soustrait les deux courbes d'aimantation à  $T = 243\text{K}$  avant et après déshydratation, fig. (IV-



(a)



(b)



(c)

Fig. IV-15(a) : Courbes d'aimantation en fonction du champ à  $T = 273$  K pour un monocristal (nm) de ferrite  $\beta'$ -Na suivant la direction de facile aimantation avant et après déshydratation.

(b) : Courbe différence des courbes d'aimantation avant et après déshydratation (contribution ferromagnétique dû à l'eau de structure) en fonction du champ magnétique.

(c) : Courbes d'aimantation en fonction du champ pour un échantillon polycristallin (m) de ferrite  $\beta'$ -Na à différentes températures.

15(a,b)), on observe la composante ferromagnétique qui est liée à la présence de l'eau ; ici  $M_0 = 10$  uem/gr.

## 2. ETUDE DES CRISTAUX $\beta''$ Na MAGNETIQUES A L'AMBIANTE

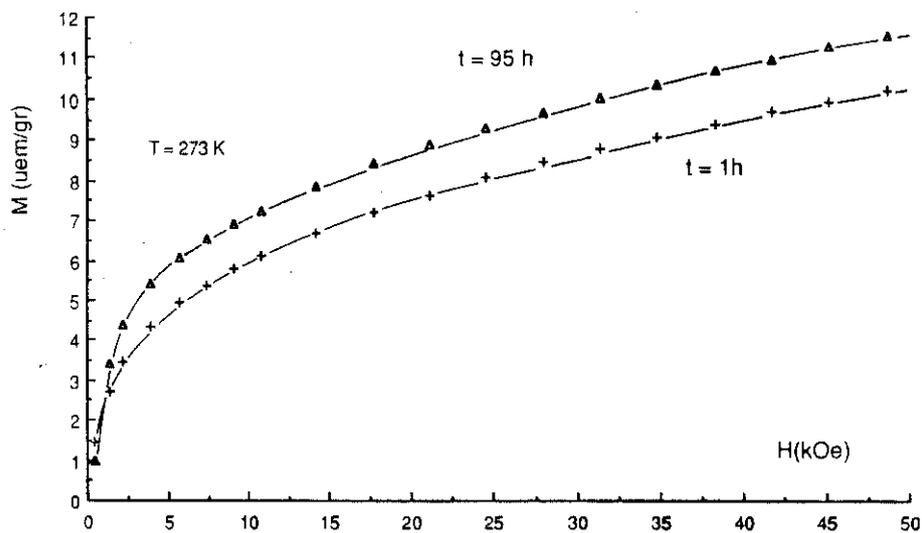
La majorité des cristaux  $\beta''$  Na que nous avons préparé étant magnétiques à l'ambiante, nous avons voulu étudier leur comportement en fonction de la température. Ainsi, un échantillon polycristallin de 69.1 mgr a été séché d'abord à  $180^\circ\text{C}$  pendant une nuit et ensuite mis au magnétomètre de FONER pour les mesures. A la fig. (IV-15(c)) on voit l'allure des courbes d'aimantation en fonction du champ ; ici aussi l'aimantation  $M$  est du type  $M = M_0 + \chi H$ . Nous pouvons remarquer que  $M_0 = 14,12$  uem/gr et la valeur de la susceptibilité superposée est de l'ordre  $\chi = 0.955 \times 10^{-4}$  uem/gr Oe à  $T = 4\text{K}$ .

Pour observer l'influence de l'hydratation sur l'aimantation sous des monocristaux nous avons sélectionné un échantillon polycristallin et magnétique à l'ambiante ; les cristaux une fois séchés à  $180^\circ\text{C}$  étaient exposés à une atmosphère humide pendant une heure et ensuite 95h (ces temps caractéristiques ont été choisis d'après le diagramme de gain du poids par hydratation, fig. (IV-22) ; ensuite, les échantillons étaient pesés et mesurés avec le magnétomètre de FONER, fig. (IV-16(a)) à  $T = 273\text{K}$ . Nous observons que la forme de la courbe d'aimantation en fonction du champ est toujours décrite par la relation :  $M = M_0 + \chi H$ . La prise de poids est de 2.34 % pour une heure d'hydratation et  $M_0 = 6.2$  uem/gr avec  $\chi$  de l'ordre  $\chi = 0.857 \times 10^{-4}$  uem/gr Oe ; d'autre part à un temps  $t = 95\text{h}$  la prise de poids est de 4.85 % avec  $M_0 = 7.2$  uem/gr et  $\chi = 0.934$  uem/gr Oe. Ces résultats montrent que même pour les cristaux magnétiques à l'ambiante, la prise d'eau change à la fois la composante ferro ou ferrimagnétique ainsi que leur susceptibilité antiferromagnétique.

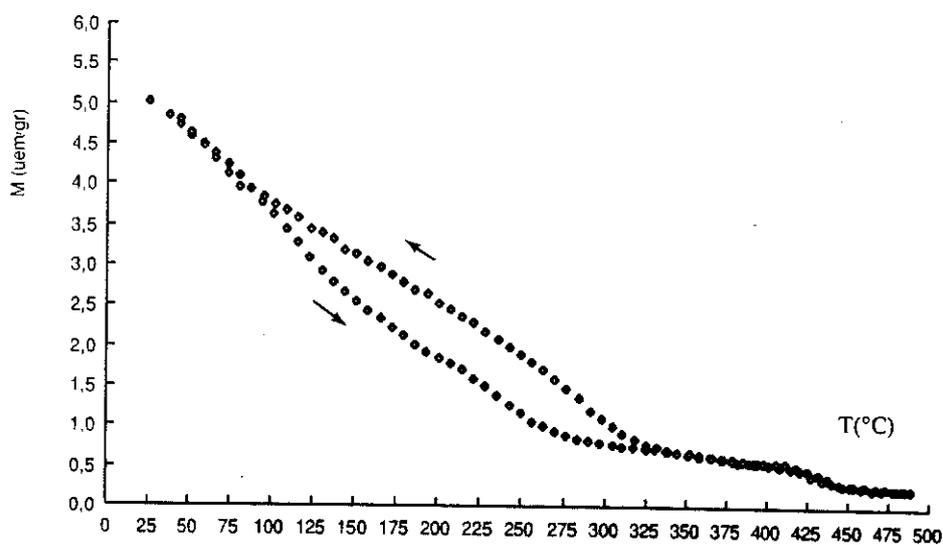
Un tel comportement est compréhensible dans le sens où l'introduction des molécules d'eau dans la région de conduction modifie les interactions de super-échange ; une étude de la structure magnétique en fonction de la température décrite plus loin nous donner plus d'informations sur ce sujet.

L'allure de la courbe d'aimantation magnétique en fonction de la température pour des cristaux magnétiques à l'ambiante nous révèle l'existence de deux températures d'ordre, l'une vers  $260^\circ\text{C}$ , et l'autre vers  $450^\circ\text{C}$ , (fig. IV-16(b)). La courbe de la susceptibilité inverse en fonction de la température révèle plus clairement l'existence de ces deux transitions :

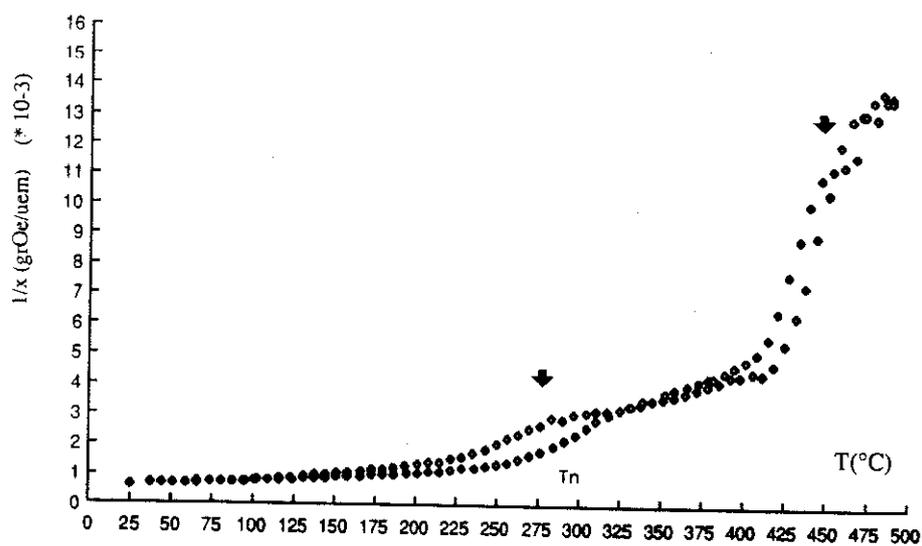
Un autre point d'ordre magnétique importante est observé à  $T = 450(5)^\circ\text{C}$  avec une hystérésis ; aucune de ces deux transitions n'est liée à la présence d'eau dans la structure. En effet,



(a)



(b)



(c)

Fig.IV-16(a) : Coubes d'aimantation en fonction du champ à  $T = 273$  K pour un échantillon ferrite  $\beta''$ -Na polycristallin et (m) à l'ambiante, pour des conditions différentes d'hydratation.

(b) : Moment magnétique en fonction de la température des cristaux de ferrite  $\beta''$ -Na (m) à l'ambiante.

(c) : Courbe de susceptibilité inverse en fonction de la température des cristaux de ferrite  $\beta''$ -Na(m) à l'ambiante.

l'expérience est faite avec la balance ultrasensible de Faraday décrites précédemment une hydratation pendant le retour à la température ambiante est très improbable. Ces deux températures d'ordre correspondent à des transitions magnétiques qui ont été mises en évidence lors de notre étude aux neutrons (chap. V). On discutera plus loin la nature de ces deux transitions.

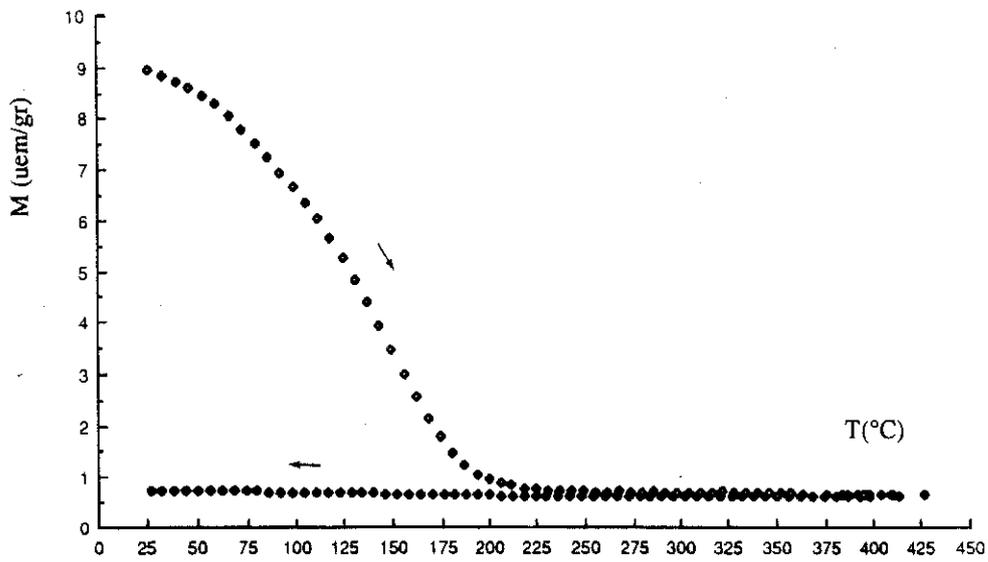
### C. ARRANGEMENT MAGNETIQUE DU FERRITE $\beta$ DU POTASSIUM SELON GORTER - DISCUSSION DES RESULTATS

Pour expliquer les propriétés magnétiques du ferrite  $\beta$  il faut se référer au modèle magnétique proposé par Gorter pour le ferrite  $\beta$  (29). Suivant le modèle fig. (IV-17(a)) nous avons un arrangement ferrimagnétique entre les cations  $\text{Fe}^{3+}$  octaédriques et tétraédriques dans les blocs S, et un arrangement antiferromagnétique entre les cations  $\text{Fe}^{3+}$  des tétraèdres et opposés par le sommet du bloc R. Ce dernier arrangement entraîne un couplage antiferromagnétique des moments résultants de deux blocs spinelles adjacents au bloc R.

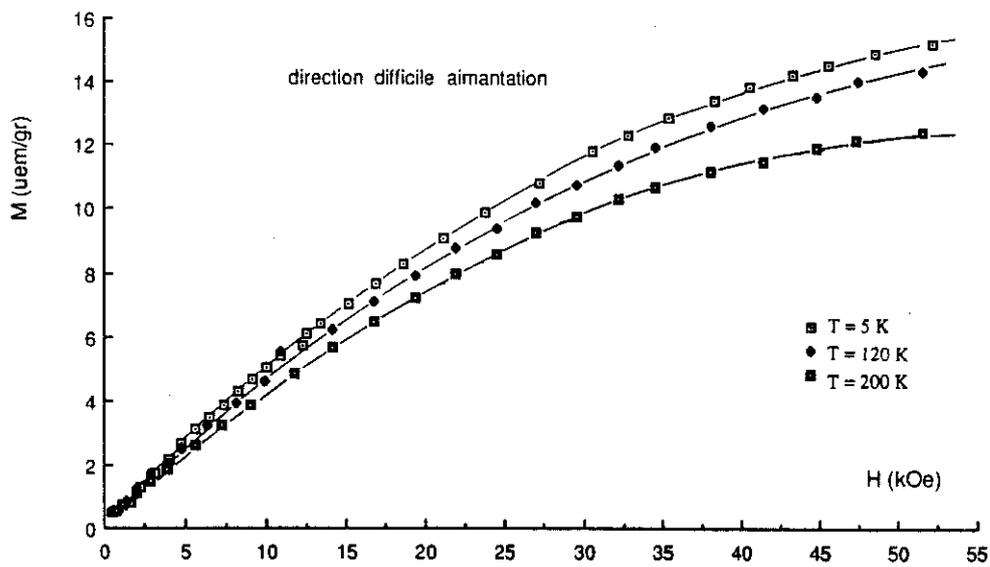
Nous pouvons étendre ce modèle au cas d'un ferrite  $\beta$  pour expliquer son caractère antiferromagnétique et la courbe de susceptibilité en fonction de la température. Comme le ferrite  $\beta$  est constitué d'un empilement de trois blocs structuraux de type R+S, il faut considérer une maille formée de 6 double-blocs structuraux du type R+S pour avoir une aimantation totale nulle fig. (IV-17). Notre étude aux neutrons confirme ce modèle (voir chap.V).

Nous reviendrons plus tard, au chap. V pour rediscuter les propriétés magnétiques à l'aide du diagramme aux neutrons.

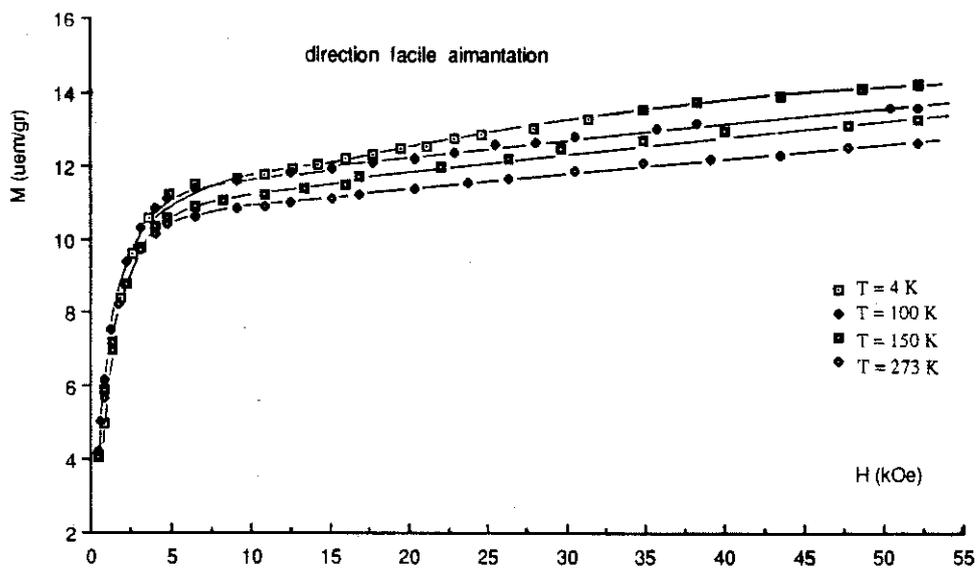
La nature de la transition magnétique à  $T_{or} = 450^\circ\text{C}$  semble être une transition magnétique du 1er ordre ; elle est probablement accompagnée d'une transition cristallographique. L'étude par A.T.D. que nous exposons plus loin est en accord avec cette hypothèse.



(a)



(b)



(c)

Fig.IV-14 (a) : Aimantation en fonction de la température des cristaux ferrite  $\beta''\text{-Na}$  (nm) à l'ambiante.

(b) : Coubes d'aimantation en fonction du champ magnétique d'un cristal ferrite  $\beta''\text{-Na}$  (nm) suivant les directions de difficile (b) et de facile (a) aimantation à différentes températures.

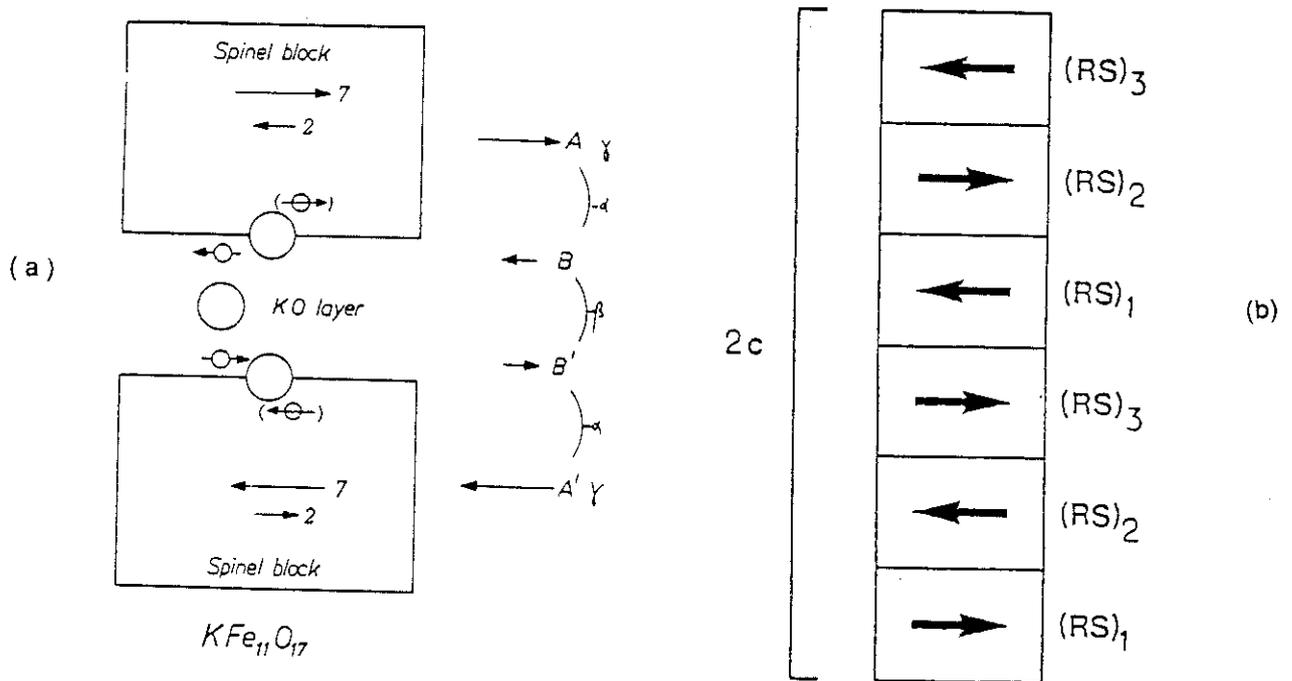
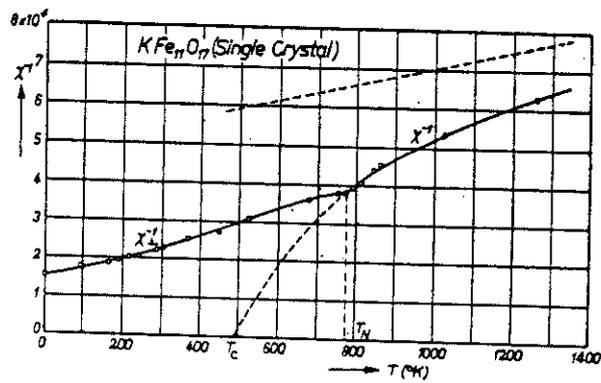


Fig IV-17 (a): Ferrite  $\beta$  de potassium; modèle de Gorter  
 (b): Maille cristalline double du ferrite  $\beta''$  Na  
 (l'aimantation résultante est nulle)  
 (c):  $\chi^{-1}$  en fonction de T pour le ferrite  $\beta$  de potassium ( $KFe_{11}O_{17}$ )



(c)

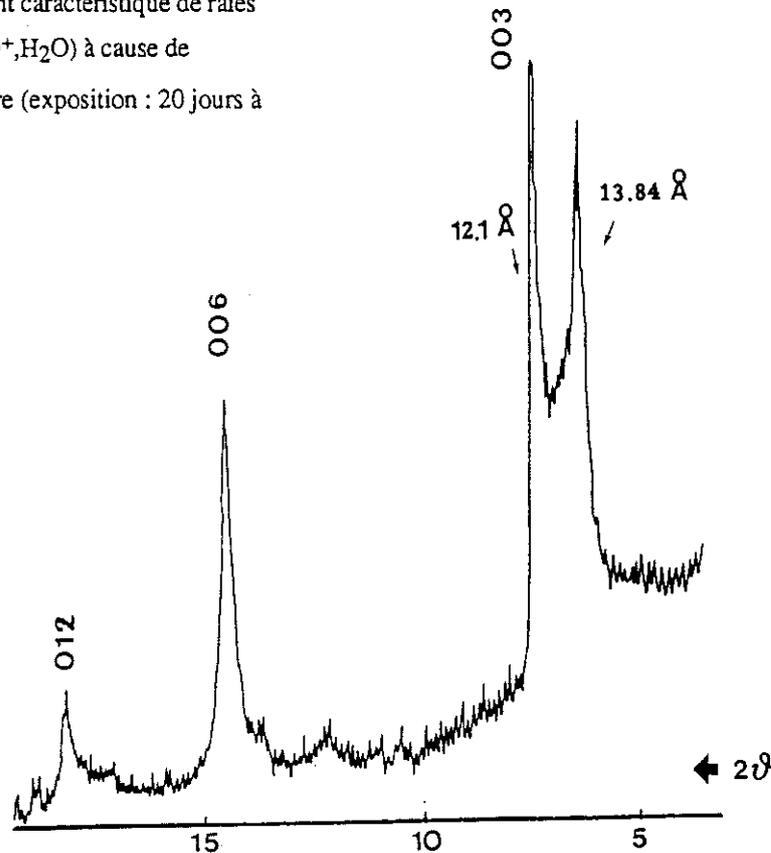
## IV-8 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

## A. INTRODUCTION

Depuis longtemps de nombreux auteurs ont signalé le **caractère hygroscopique des alumines  $\beta$  et  $\beta''$**  (18,40,41). L'eau se dépose non seulement à la surface des échantillons, mais diffuse aussi à une échelle moléculaire dans les plans de conduction. **La quantité d'eau absorbée dépend de facteurs différents**, comme la taille de monocristaux, la température et le taux d'humidité ambiants, et le type du cation conducteur. Une étude récente (18) montre des paliers distincts de désorption de l'eau avec la température dans les composés  $\beta''$  ( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) alumine-preuve de la position des espèces hydratées à des sites distincts dans la structure.

A notre connaissance, aucune étude n'a été faite pour étudier l'influence de l'eau dans la structure ferrite  $\beta''$ . En fait, nous avons observé une variation de l'intensité, et surtout de la forme de raies du ferrite  $\beta''$ , que nous avons préparé, avec le temps et le degré d'humidité ambiante. Un dédoublement caractéristique des réflexions (003), (006) de la structure accompagné d'un élargissement de ces raies et de l'existence d'un désordre structural, fig. IV-18, s'est avéré toujours avec plusieurs échantillons et avec des temps d'exposition différents à l'humidité ambiante (exposition de 1 à 50 jours à l'air).

Fig. IV-18 : Le doublement caractéristique de raies 003 du ferrite  $\beta''$ -Na ( $H_3O^+$ ,  $H_2O$ ) à cause de l'hydratation de la structure (exposition : 20 jours à l'air).



Le phénomène est réversible ; ces raies disparaissent après un simple recuit du matériau à 150° et réapparaissent quand le ferrite est exposé à l'air. Nous avons attribué donc ces nouvelles réflexions à l'entrée de l'eau (sous forme d'espèces protoniques) dans la structure ; ces raies ne s'indexent pas dans la maille du composé ferrite  $\beta''$  initiale.

Pour étudier les variations de masse d'échantillons de ferrite  $\beta''$ -hydraté avec la température, nous avons sélectionné de petits monocristaux que nous avons chauffé, soit à l'air ambiant, soit sous vide jusqu'à 1000°C, à une vitesse constante de 1° C/min. L'appareil utilisé est la thermobalance décrite au chap. II. Tous les échantillons venaient de la même préparation (§ IV-2). Les différentes conditions et les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau suivant :

TABLE IV-9  
PALIERS DE DESHYDRATATION DES FERRITES  $\beta''_{Na}$  ( $H_2O$ ,  $H_3O^+$ )

**Exp. 1 - Ferrite  $\beta''$ . exposé à l'air ambiant**

COND. EXPERIMENTALES	(PALIER A) 25°C-140°C	(PALIER B) 140°C-320°C	(PALIER C) 320°C-500°C
Chauffage sous atmosphère ambiante $M_0 = 266,4$ mgr vitesse chauffage : 1°C/min vitesse du défilement du papier : 1 mm/min	quantité eau/masse totale 0,45 % quantité de $H_2O$ par bloc spinelle (RS) : 0,24 $H_2O/RS$	1,8 % $H_2O/RS$  0,95 $H_2O/RS$	0,27 $H_2O/RS$  0,27 $H_2O/RS$
		1,22 $H_2O/RS$	

**Exp. 2 - Ferrite  $\beta''$  exposé dans une atmosphère saturée de  $H_2O$**

COND. EXPERIMENTALES	(PALIER A) 25°C-150°C	(PALIER B) 150°C-240°C	(PALIER C) 240°C-520°C
chauffage sous atmosphère ambiante $M_0 = 245,6$ mgr vitesse chauffage : 1°C/min vitesse du défilement du papier : 1 mm/min	8,02 % $H_2O$  4,22 $H_2O/RS$	2,20 % $H_2O$  1,16 $H_2O/RS$	1,22 % $H_2O$  0,64 $H_2O/RS$
		1,8 $H_2O/RS$	

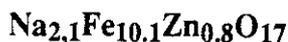
**Exp. 3 - Ferrite  $\beta''$  exposé dans une atmosphère saturée de  $H_2O$**

CONDITIONS EXPERIMENTALES	(PALIER A) 25°C-70°C	(PALIER B) 70°C-120°C	(PALIER C) 120°C-200°C	(PALIER D) 200°C-535°C
chauffage sous vide ( $10^{-3}$ mmHg) $M_0 = 237,4$ mgr vitesse chauffage: 1°C/mm vitesse du défilement de papier : 1 mm/min	10,11% $H_2O$  5.32 $H_2O/RS$	2.36% $H_2O$ 1.24 $H_2O/RS$	1.60% $H_2O$ 0.84 $H_2O/RS$	1.85% $H_2O$ 0.97 $H_2O/RS$
		1.81 $H_2O/RS$		



contre pour l'expérience 1 il n'y a que 0,45% d'eau piégée proche de la surface—valeur de même ordre de grandeur que dans les alumines  $\beta''$ .

Si on suppose que la formule unitaire par bloc spinelle d'un ferrite  $\beta''$ -Na (come celui du crystal affiné) est :



Cette formule permet d'établir la relation entre le pourcentage du poids et la quantité de moles  $\text{H}_2\text{O}$  par bloc spinelle pour chaque palier de désorption.

Dans le cas de l'échantillon chauffé sous vide ( $10^{-3}$  mm Hg) l'eau de surface désorbe vers  $50^\circ\text{C}$  voir fig. (IV-21(b)) dérivée. Nous observons qu'avec le vide, ce palier s'est déplacé entre l'ambiante et  $70^\circ\text{C}$ . Un autre palier entre  $70^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$  désorbe l'eau à  $90^\circ\text{C}$  (voir fig. (IV-21(b)) dérivée), correspond à une quantité de  $\text{H}_2\text{O}$  de 2,36% de la masse totale. Bien que l'existence du vide facilite le départ de l'eau à des températures plus basse qu'en atmosphère ambiante, nous pensons que, vu la température de désorption d'eau à  $90^\circ\text{C}$ , ce palier correspond plutôt à l'eau piégée proche de la surface qu'à l'eau venant de la structure.

**Dans le cas de composé chauffés sous l'atmosphère ambiante et hydratés différemment, (expérience 1 et 2) les paliers qui correspondent au départ de l'eau de la structure différent entre eux ;** dans le cas de l'échantillon faiblement hydraté, on observe un palier entre  $140^\circ\text{C}$  et  $320^\circ\text{C}$  avec l'eau qui désorbe vers  $250^\circ\text{C}$  (voir fig. (IV-19(b)) dérivée). Par contre pour l'expérience 2 ce palier se situe entre  $150^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$  (l'eau désorbe ici vers  $205^\circ\text{C}$  voir fig. (IV-20(b)) dérivée). Enfin l'existence d'un autre palier entre  $320^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  pour l'expérience 1 et entre  $250^\circ\text{C}$  et  $520^\circ\text{C}$  pour l'expérience 2 avec désorption de quantités d'eau différentes (0,5%  $\text{H}_2\text{O}$  pour l'expérience 1 et 1,22%  $\text{H}_2\text{O}$  pour l'expérience 2) montre aussi cette différence de comportements.

**Ces phases de déshydratation entre  $150^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  pour les expériences 1, 2 correspondent à des molécules ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ou des radicaux ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) liés de façon différente et appartenant à des sites cristallographiques différents.**

Nous remarquons que la localisation de 1,22 molécules d'eau par bloc spinelle dans le cas des cristaux faiblement hydratés (exp. 1) recoupe bien la valeur de 1,44  $\text{H}_2\text{O}/\text{RS}$  donné par l'affinement sur monocristal (table IV-7), cas 6. D'autre part, dans le cas des cristaux exposés dans une atmosphère saturée d'eau la localisation de 1,8  $\text{H}_2\text{O}/\text{RS}$  recoupe bien la valeur 1,68  $\text{H}_2\text{O}/\text{RS}$  donnée par l'affinement sur monocristal (table IV-7), cas 7.

Ceci montre le bon accord de nos résultats de l'A.T.G. avec l'affinement sur monocristal. Nous remarquons également le bon accord entre les valeurs de température de

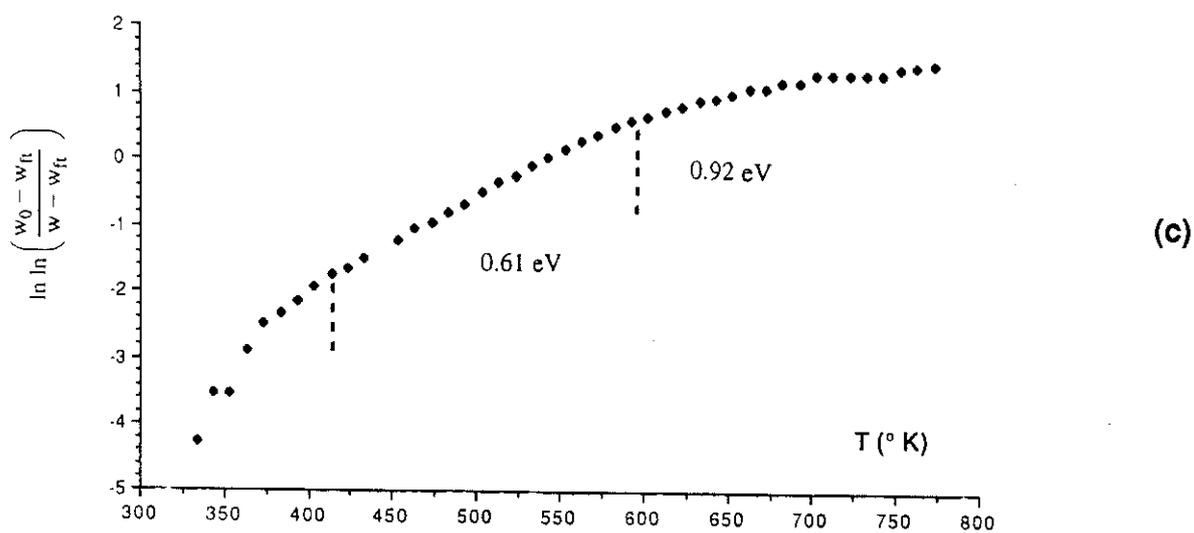
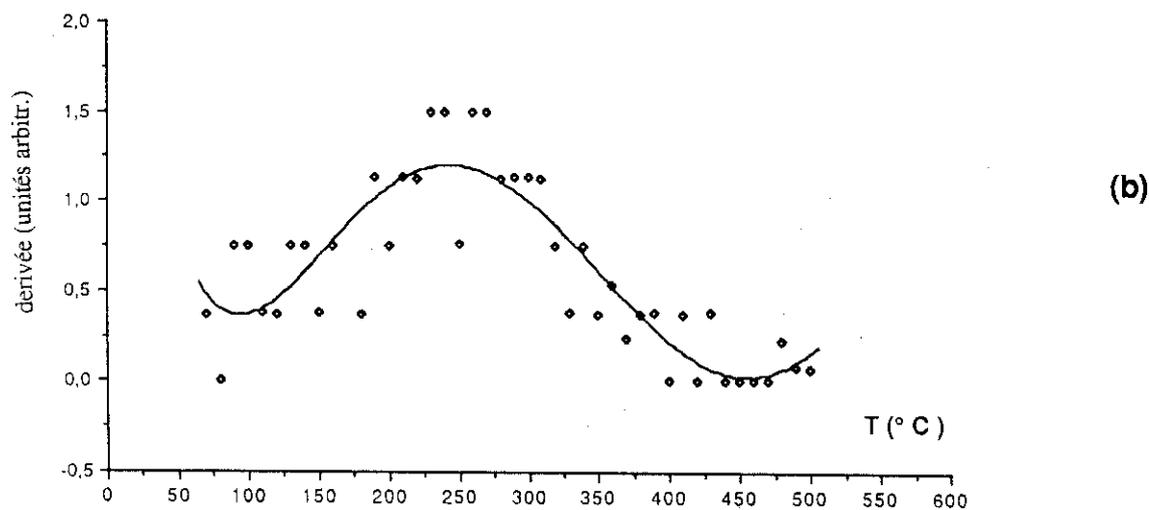
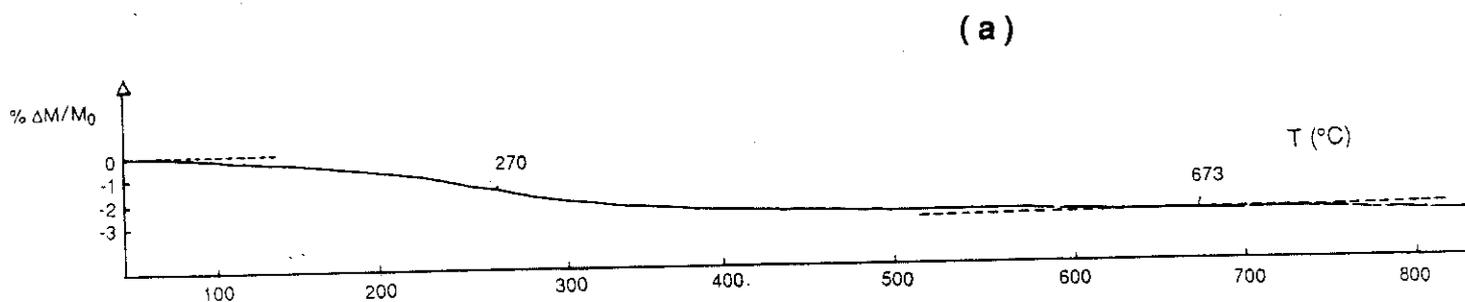


Fig.IV-19 (a) : Courbe de déshydratation en fonction de la température : cas du ferrite  $\beta''$ -Na(H<sub>2</sub>O) hydraté à l'air.

Fig.IV-19 (b) : Coube dérivée de la courbe de déshydratation.

Fig. IV-19 (c) : Tracé de la fonction  $\ln \ln \left( \frac{w_0 - w_x}{w - w_x} \right)$  en fonction de T. Nous remarquons les différents paliers de déshydratation avec les énergies d'activation correspondantes.

désorption d'eau mises en évidence à partir de nos mesures de conductivité ionique ( $T = 210(10^{\circ}\text{C})$  et  $T = 340(20^{\circ}\text{C})$ ) et les résultats de l'A.T.G. (table (IV-11))

En ce qui concerne l'eau de structure qui désorbe entre  $120^{\circ}\text{C}$  et  $535^{\circ}\text{C}$  sous vide on peut distinguer 2 paliers : palier C où l'eau désorbe vers  $180^{\circ}\text{C}$  et un palier entre  $200^{\circ}\text{C}$  et  $535^{\circ}\text{C}$ . Il faut remarquer que bien que ces paliers ne sont pas les mêmes que dans les expériences 1 et 2 (et ceci est logique compte tenu de l'existence du vide) l'eau de structure totale qui est désorbée entre  $120^{\circ}\text{C}$  et  $535^{\circ}\text{C}$  est de  $1,81\text{ H}_2\text{O}$  par bloc de spinelle donc le même que dans l'expérience 2, et pareil avec la quantité  $1,85\text{ H}_2\text{O}/\text{RS}$  qui entre dans la région de conduction des alumines  $\beta''\text{-Na}$  stabilisés au magnésium.

On peut donc conclure qu'il y a  $1,8$  molécules ( $\text{H}_2\text{O}$ ) par bloc RS quand le ferrite est saturé d'eau. Nous observons aussi les phénomènes suivants :

1. de  $530^{\circ}\text{C} \rightarrow 1000^{\circ}\text{C}$

A partir de  $600^{\circ}\text{C}$  et jusqu'à  $1000^{\circ}\text{C}$  (la plus haute température enregistrée) il y a une nouvelle perte de poids pour les échantillons 1,2, 3. Cette perte est de l'ordre de  $0,9\%$  en masse. Cette nouvelle perte de poids correspond à une décomposition lente du matériau vers  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

2. de  $1000^{\circ}\text{C} \rightarrow 25^{\circ}\text{C}$

Le retour en température est accompagné d'une reprise d'eau à  $265^{\circ}\text{C}$  pour l'échantillon 1 et vers  $275^{\circ}\text{C}$  pour le deuxième. Le composé donc reprend l'eau à une température un peu plus grande que celle de la désorption;

Comme la conductivité de nos matériaux est liée aussi à la présence et à la mobilité des différentes espèces protoniques dans la structure ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ) (comme dans le cas des alumines  $\beta''$ ) nous avons voulu exploiter davantage les courbes de perte du poids en étudiant plus en détail chaque processus de déshydratation, et mettre en évidence l'énergie d'activation de la pyrolyse.

### C- CINETIQUE DE DESHYDRATATION DU FERRITE $\beta''\text{Na}$ ( $\text{H}_3\text{O}^+$ , $\text{H}_2\text{O}$ )

L'analyse des courbes thermogravimétriques (43,44,45) peut nous fournir des informations quantitatives sur l'ordre de la réaction chimique qui intervient sur l'énergie d'activation de la pyrolyse et sur d'autres constantes intervenant pendant la perte de poids.

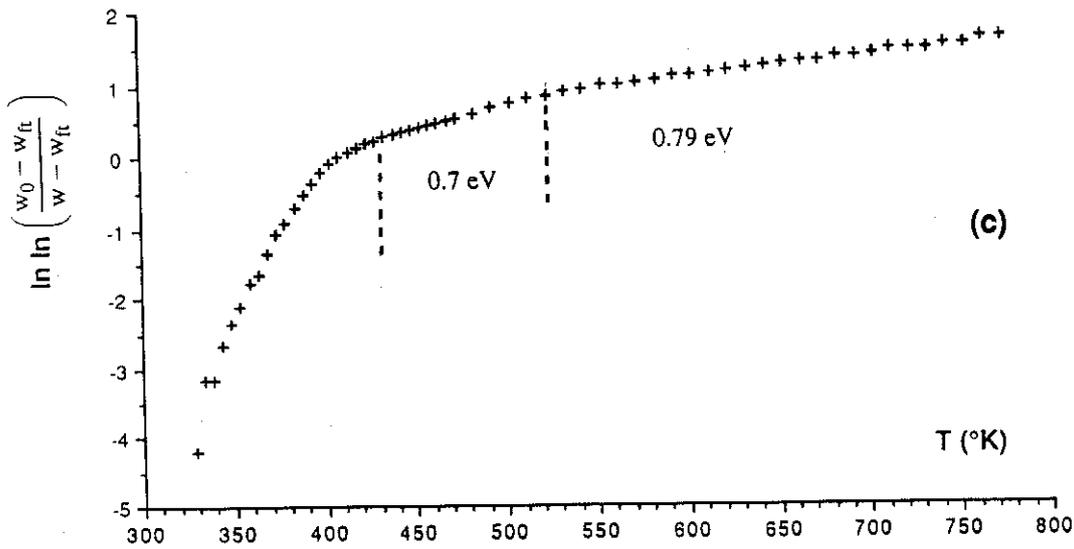
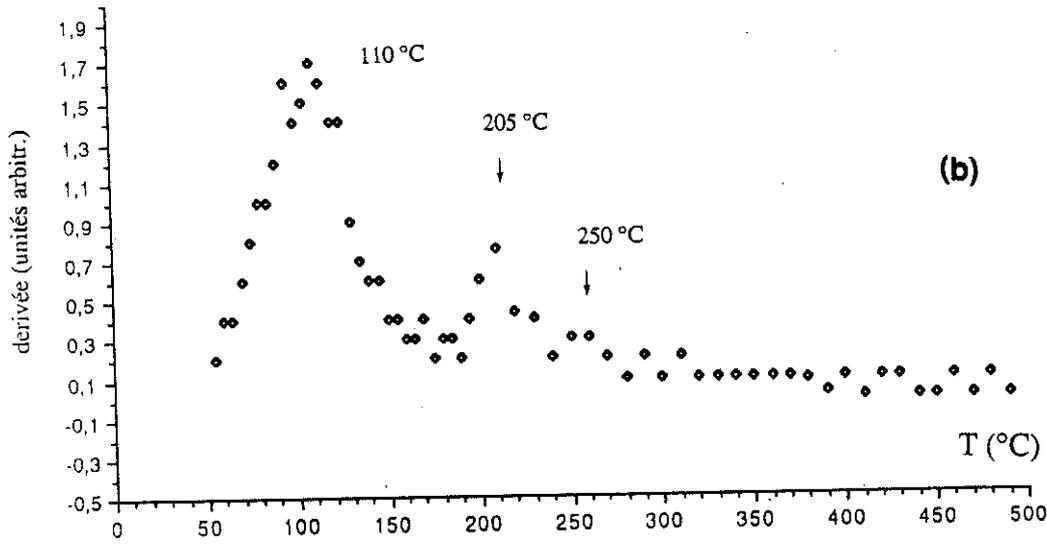
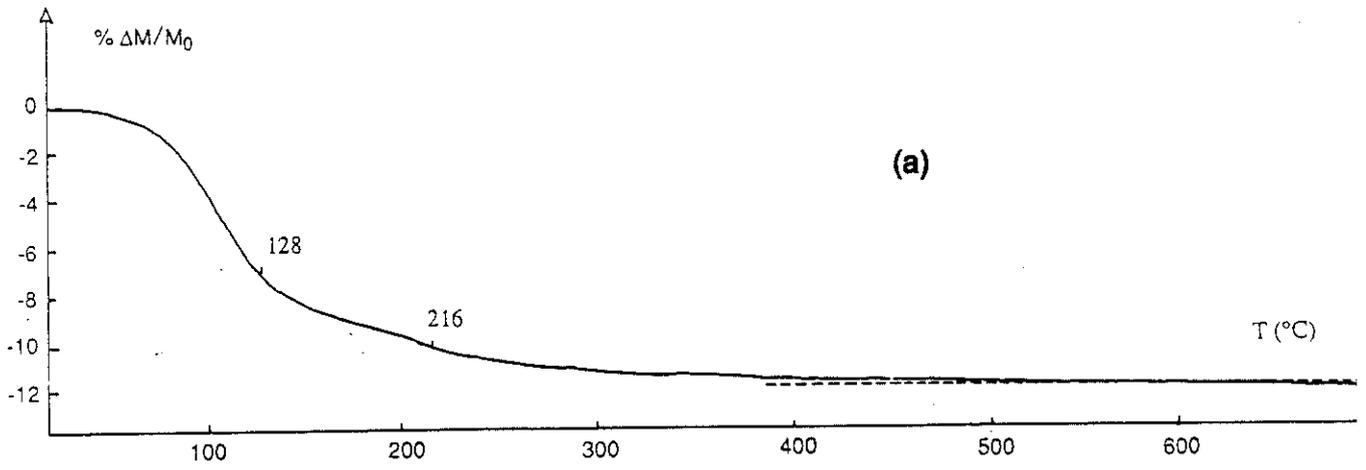


Fig. IV-20 (a) : Coube de déshydratation en fonction de la température : cas du ferrite  $\beta''$ -Na(H<sub>2</sub>O) exposé sous une atmosphère saturée d'eau.

Fig.IV-20 (b) : Courbe dérivée de la courbe de déshydratation.

Fig.IV-20 (c) : Tracé de la fonction  $\ln \ln \left( \frac{w_0 - w_{ft}}{w - w_{ft}} \right)$  en fonction de  $T$ .

Tous ces paramètres cinétiques définissent la forme de la courbe. Souvent une pyrolyse passe par de nombreux paliers où les plages de températures de chacun se chevauchent et donnent, un thermogramme difficile à analyser.

Nous avons suivi la méthode d'analyse proposée par Horowitz et al (43) qui utilise la courbe de perte du poids en fonction de la température.

En effet, au cours d'une déshydratation on a : (T)  $dC/dt = -kC^n$  où :

C est la concentration ou la quantité de produit en réaction, n est l'ordre de réaction chimique, k est une constante de vitesse où  $k = Z e^{-E^*/RT}$  (Z est le facteur de fréquence,  $E^*$  est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits et T la température absolue). L'équation (T) signifie que le taux de disparition du produit en réaction par unité de volume est une fonction de puissance n de la concentration du produit en réaction :  $\partial C/\partial t = kC^n$  (T<sub>1</sub>) où (∂c) se réfère à une perte de poids.

Dans notre cas nous avons utilisé des expressions valables seulement si une fraction du poids total disparaît comme c'est le cas de la perte d'eau d'un sel hydraté. Dans ce cas-là l'équation (T<sub>2</sub>) s'applique en considérant que  $C = \frac{W - W_{ft}}{W_0 - W_{ft}}$

Dans cette formule, w est le poids à une température donnée, W<sub>0</sub> et W<sub>ft</sub> étant les poids initial et final respectivement. Quand la réaction est de premier ordre on a la relation suivante :

$$(T_2) \quad \ln \ln \frac{W_0 - W_{ft}}{W - W_{ft}} = E^* \theta / RT_s^2 \quad \text{où } \theta \text{ est défini comme } T = T_s + \theta$$

T<sub>s</sub> est une température de référence et défini comme la température où  $\frac{W - W_{ft}}{W_0 - W_{ft}} = \frac{1}{e}$

Donc un tracé de la fonction (T<sub>2</sub>) en fonction de θ donne une droite et à partir de sa pente on peut calculer l'énergie d'activation de la réaction. Quand l'ordre de la réaction n'est pas 1 mais n, on choisit T<sub>s</sub> tel que  $d^2C/dT^2 = 0$  et on utilise la formule suivante :  $1 - C^{1-n} = (1-n)e^{E^*\theta/RT_s^2}$

La réaction est du premier ordre (n = 1) si pour T = T<sub>s</sub>, C = C<sub>s</sub> = 1/e = 0.368.

Nous avons utilisé la relation (T<sub>2</sub>) en considérant que les réactions de déshydratation sont du premier ordre chimique.

En prenant W<sub>0</sub> le poids du composé hydraté avant chauffage et W<sub>ft</sub> le poids du composé après déshydratation complète nous avons tracé la fonction  $\ln \ln \left[ \frac{W_0 - W_{ft}}{W - W_{ft}} \right]$  en fonction de la température T pour chaque courbe de perte de poids dans le cas des expériences 1, 2 et 3, fig. (IV-19(c) IV-20(c) IV-21(c)).

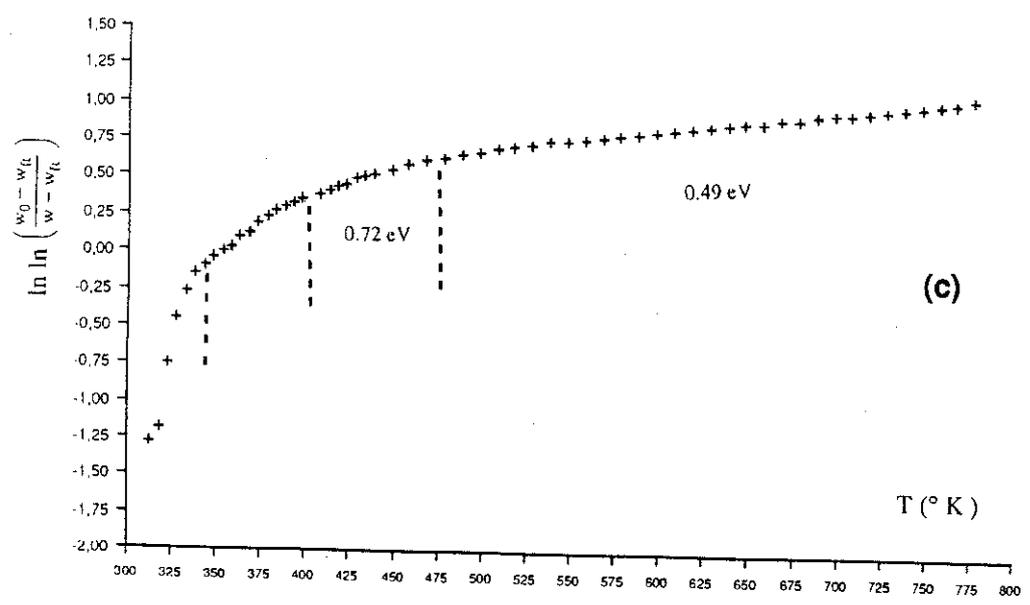
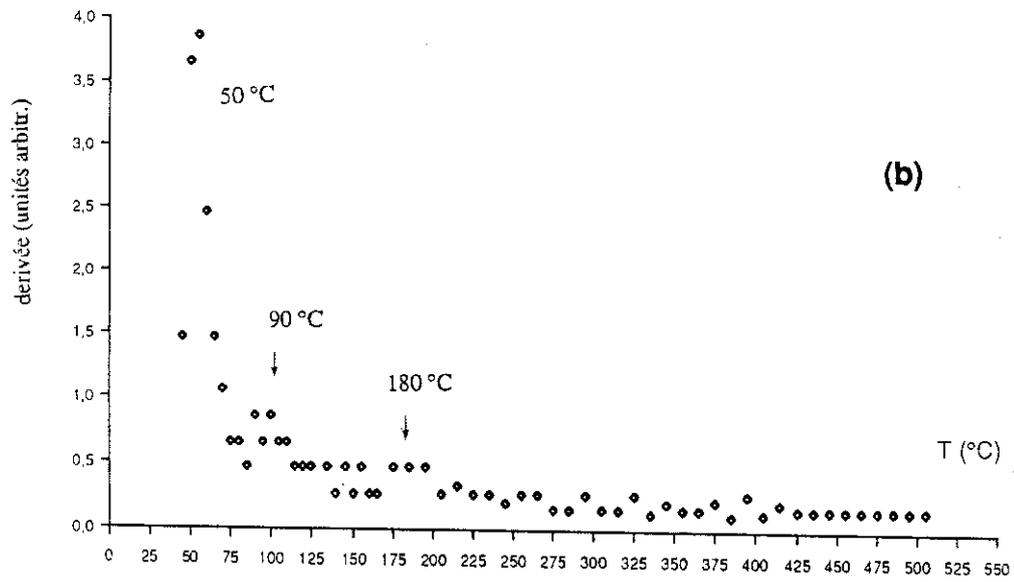
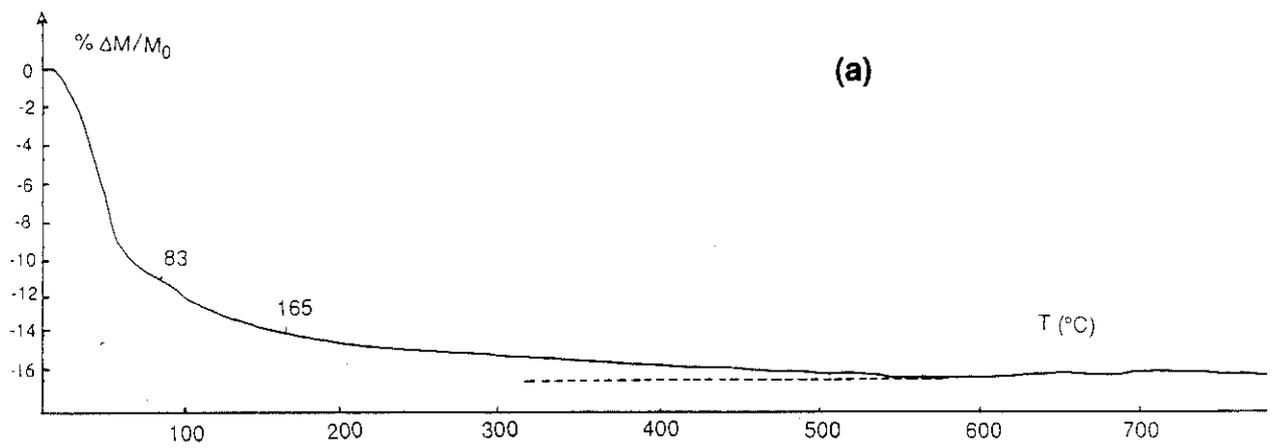


Fig.IV-21 (a) : Courbe de déshydratation (sous vide) avec la température : cas de ferrite  $\beta''$ - $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$  exposé sous une atmosphère saturée d'eau.

Fig.IV-21 (b) : Coube dérivée de la courbe de déshydratation.

Fig.IV-21 (c) : Tracé de la fonction  $\ln \ln \left( \frac{w_0 - w_x}{w - w_x} \right)$  en fonction de T.

On peut remarquer qu'avec cette méthode les différents processus de déshydratation qui correspondent au départ d'eau de surface et celui de la structure sont bien mis en évidence. Par exemple, dans le cas de ferrite exposé à l'air (expérience 1) on voit clairement les différents paliers, alors que la courbe thermogravimétrique montre une perte du poids continu.

Le calcul de l'énergie d'activation  $E^*$ , et de la température de référence  $T_s$  a été effectué pour chaque palier de départ d'eau de structure ; nous avons pris pour  $W_0$  le poids du matériau au début de chaque nouveau palier, et pour  $W_{ft}$  le poids à une température  $T$  et  $W_{ff}$  le poids à la fin du palier considéré.

Comme  $E^*/RT_s^2 = E^*(T-T_s)/RT_s^2 = (E^*/RT_s^2)T - E^*/RT_s$  le tracé de  $\ln \ln(W_0 - W_{ff}/W - W_{ff})$  en fonction de  $T(K)$  nous permet à partir de la pente de la courbe et de son ordonnée à l'origine de calculer  $E^*$  et  $T_s$  pour chaque processus de déshydratation.

Ces valeurs ont été calculées par une méthode de moindres carrés. On regroupe dans le tableau suivant les résultats de notre analyse:

**Tableau IV-10**  
**ENERGIE D'ACTIVATION CORRESPONDANT AUX DIFFERENTS PALIERS**  
**DE DESHYDRATATION POUR LES FERRITES  $\beta''_{Na}$  ( $H_2O$ ,  $H_3O^+$ )**

Exp. 1	Ferrite $\beta''$ exposé à l'ambiante	EAU-SURFACE 25°C-140°C	140°C-320°C $\epsilon_1^* = 0.61 \pm 0.2eV$ $T_s = 258.6^\circ C$	320°C-500°C $\epsilon_2^* = 0.92 \pm 0.2eV$ $T_s = 350^\circ C$
Exp. 2	Ferrite $\beta''$ atmosphère saturée $H_2O$	EAU-SURFACE 25°C-150°C	150°C-250°C $\epsilon_1^* = 0.7 \pm 0.2eV$ $T_s = 203^\circ C$	250°C-410°C $\epsilon_2^* = 0.79 \pm 0.2eV$ $T_s = 289^\circ C$
Exp. 3	Ferrite $\beta''$ atmosphère saturée $H_2O$ et chauffé sous vide	EAU PIEGEE-SURFACE 25°C-200°C	120°C-200°C $\epsilon_1^* = 0.72 \pm 0.2eV$ $T_s = 164^\circ C$	200°C-500°C $\epsilon_2^* = 0.49 \pm 0.2eV$ $T_s = 277^\circ C$

## D - DISCUSSION

Nous remarquons d'abord que le tracé de la droite  $\ln \ln \left[ \frac{W_0 - W_{ff}}{W - W_{ff}} \right]$  en fonction de la température, nous montre toujours l'existence de deux paliers correspondant à l'eau de structure avec des énergies d'activation légèrement différentes (mais sous réserve d'une large marge d'erreur).

Ce résultat, indépendant de conditions d'hydratation du composé initial, ou de l'existence du vide pendant le chauffage, nous fait penser à l'existence des espèces protonées ( $H_2O$ ,  $H_3O^+$  etc...) liées d'une manière différente dans la région de conduction.

Nous remarquons que dans tous les cas l'énergie d'activation de la pyrolyse déterminée ainsi est comparable à l'énergie d'activation déterminée à partir de nos mesures de conductivité ionique ( $\epsilon_a = 0.828$  eV entre l'ambiante et  $210^\circ\text{C}$ ,  $\epsilon_a = 0.58$  eV entre  $T = 210^\circ\text{C}$  et  $T = 340^\circ\text{C}$  suivant nos mesures de conductivité). C'est surtout dans le cas de l'expérience 3 que l'accord est très bon.

Il faut cependant rester prudent en ce qui concerne le calcul de l'énergie  $E^*$  quand l'expérience a lieu à l'air ambiant car la condensation de l'eau au-dessus du porte-échantillon peut fausser les mesures et l'équation ( $T_1$ ) ne peut plus être appliquée en toute rigueur. Il faut donc considérer les valeurs de l'énergie  $E^*$  avec réserve ; par contre les résultats des expériences faites sous vide sont plus dignes de confiance.

Nous remarquons aussi que les valeurs de  $T_s$  calculées pour chaque processus (voir table IV-11) sont en très bon accord dans la plupart des cas avec les valeurs de température  $T_m$  ou  $d^2C/dt^2/T_m = 0$  ( $T_m$  correspond aux maxima de dérivées de courbes de perte du poids). On peut regrouper dans le tableau suivant les valeurs de  $T_m$  observés et les températures de référence calculées.

TABLE IV-11 VALEUR DE  $T_s$  ET  $T_m$  POUR DES DIFFERENTS PALERS DE DESORPTION DANS LES FERRITES  $\beta''$  Na ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

Exp. 1	Ferrite $\beta''$ exposé à l'ambiante	140°C-320°C $T_m=250^\circ$ , $T_s=258.6$	320°C-500°C $T_s=350^\circ\text{C}$
Exp. 2	Ferrite $\beta''$ atmosphère saturée $\text{H}_2\text{O}$	150°C-250°C $T_m=205^\circ\text{C}$ , $T_s=203^\circ\text{C}$	250°C-410°C $T_m=250^\circ\text{C}$ , $T_s=289^\circ\text{C}$
Exp. 3	Ferrite $\beta''$ atmosphère saturée $\text{H}_2\text{O}$ chauffé sous vide	120°C-200°C $T_m=180^\circ\text{C}$ , $T_s=164^\circ\text{C}$	200°C-500°C $T_s=277^\circ\text{C}$

#### E VARIATION EN FONCTION DU TEMPS

L'échantillon de ferrite  $\beta''\text{Na}$ , K polycristallin utilisé pour cette étude était d'abord séché à  $120^\circ\text{C}$  pendant une journée, ensuite exposé à une atmosphère saturée d'eau et régulièrement pesé pendant plusieurs jours jusqu'à saturation fig. (IV-22)

La courbe d'augmentation du poids a une allure de fonction exponentielle retranchée d'une constante de saturation ; nous avons essayé de la décrire par une relation du type :

$$\Delta \frac{P}{P_0} = \Delta \frac{P_{\max}}{P_0} - \Delta \frac{P_1}{P_0} e^{-t/T_1} - \Delta \frac{P_2}{P_0} e^{-t/T_2}$$

où  $t$  = temps en heures,  $P_0$  = poids de l'échantillon avant hydratation,  $\Delta p$  = gain du poids à un temps  $t$ ,  $\Delta p/P_0$  = fraction du poids regagné (%) et  $\Delta P_{\max}$  est l'augmentation maximale de masse, valeur vers laquelle tend  $\Delta P$  pour des temps très élevés. La condition pour  $t = 0$  impose  $\Delta P_{\max} = \Delta P_1 + \Delta P_2$ .

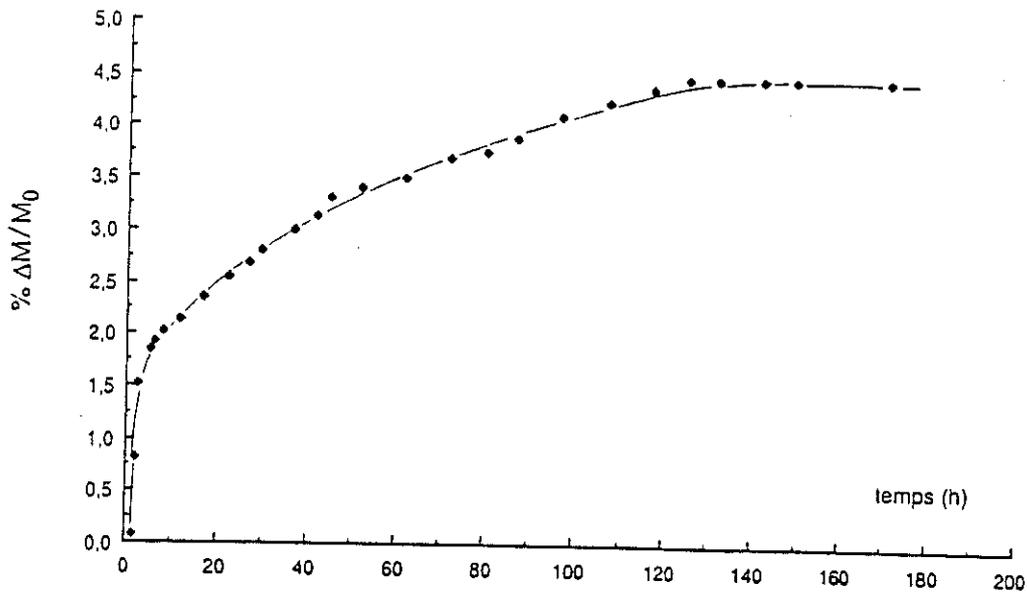


Fig. IV-22 : Courbe de réhydratation en fonction du temps, à température ambiante.

L'utilisation du programme FIT de P. Wolfers nous a permis d'affiner par moindres carrés les constantes  $T_1$ ,  $T_2$  et  $\Delta P_{\max}$ . On trouve :

$$\Delta \frac{P}{P_0} \% = 4.39 - 1.53(6) e^{-t/0.36(7)} - 2.85(5) e^{-t/49(2)}$$

$$\text{avec } R = \frac{\sum |\Delta m_{\text{obs}}| - |\Delta m_{\text{cal}}|}{\sum |\Delta m_{\text{obs}}|} = 2.65 \%$$

Après cinq heures d'hydratation on a une augmentation du poids de 35% ; cette augmentation correspond à l'eau pris par la surface de grains. On peut noter que ce processus est beaucoup plus rapide que celui des aluminés  $\beta$ " où  $T_1 = 9,4(2) \text{ h}$  (18).

Après un temps plus long, ( $t > 10h$ ) un deuxième processus plus lent commence où l'eau entre dans la région de conduction. **La constante du temps  $T_2 = 49(2)h$  est beaucoup plus petite que celle  $T_2 = 259(h)$  des alumines  $\beta''$ .** Ceci indique que le processus général d'hydratation dans le cas de ferrites  $\beta''$  est beaucoup plus rapide par rapport aux alumines. L'eau qui entre dans la structure après  $t = 10h$  correspond à 1,51 molécules par bloc RS quantité inférieure à 1,8  $H_2O/RS$  observé lors des expériences 2 et 3.

En fait l'échange entre les cations Na et les molécules d'eau trouvées dans l'atmosphère pourrait conduire à la réaction  $Na^+ + K_2O \rightarrow NaOH + H^+$ , après une longue hydratation de plusieurs jours et à la formation de composés comme NaOH,  $Na_2CO_3$  etc... sur la surface des échantillons et peuvent fausser les mesures de variation de masse.

#### F - CONCLUSION DE L'ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

Les expériences faites avec des échantillons différents mettent en évidence :

- a) **l'existence d'un palier correspondant à l'eau de surface et dans les craquelures**
- b) **l'existence de deux paliers correspondant à l'eau résidant dans la région résidant dans la conduction** : cela peut correspondre soit au même type de cations répartis sur des sites cristallographiquement non équivalents, soit à des cations de nature différente ( $H_2O, H_3O^+$ ). D'autre part la localisation de la quantité d'eau dans la région de conduction à l'aide de nos mesures A.T.G. est en bon accord avec l'affinement sur monocristal. **L'énergie d'activation de la pyrolyse est très proche des valeurs d'énergie d'activation déterminées par des mesures de conductivité ionique.**
- c) **Le processus d'hydratation sur les ferrites  $\beta''$  est beaucoup plus rapide que celui des alumines  $\beta''$ .**
- d) **La présence d'eau dans la région de conduction entraîne des dédoublements de raies 003, 006 et un désordre structurale.** Les raies nouvelles ne s'indexent pas dans la maille du ferrite  $\beta''$ -Na ( $H_3O^+H_2O$ ) ; le même phénomène de désordre structural et de dédoublement des raies a été observé sur les  $NH_4^+/H_3O^+$   $\beta''$  alumines et là une explication a été donnée.

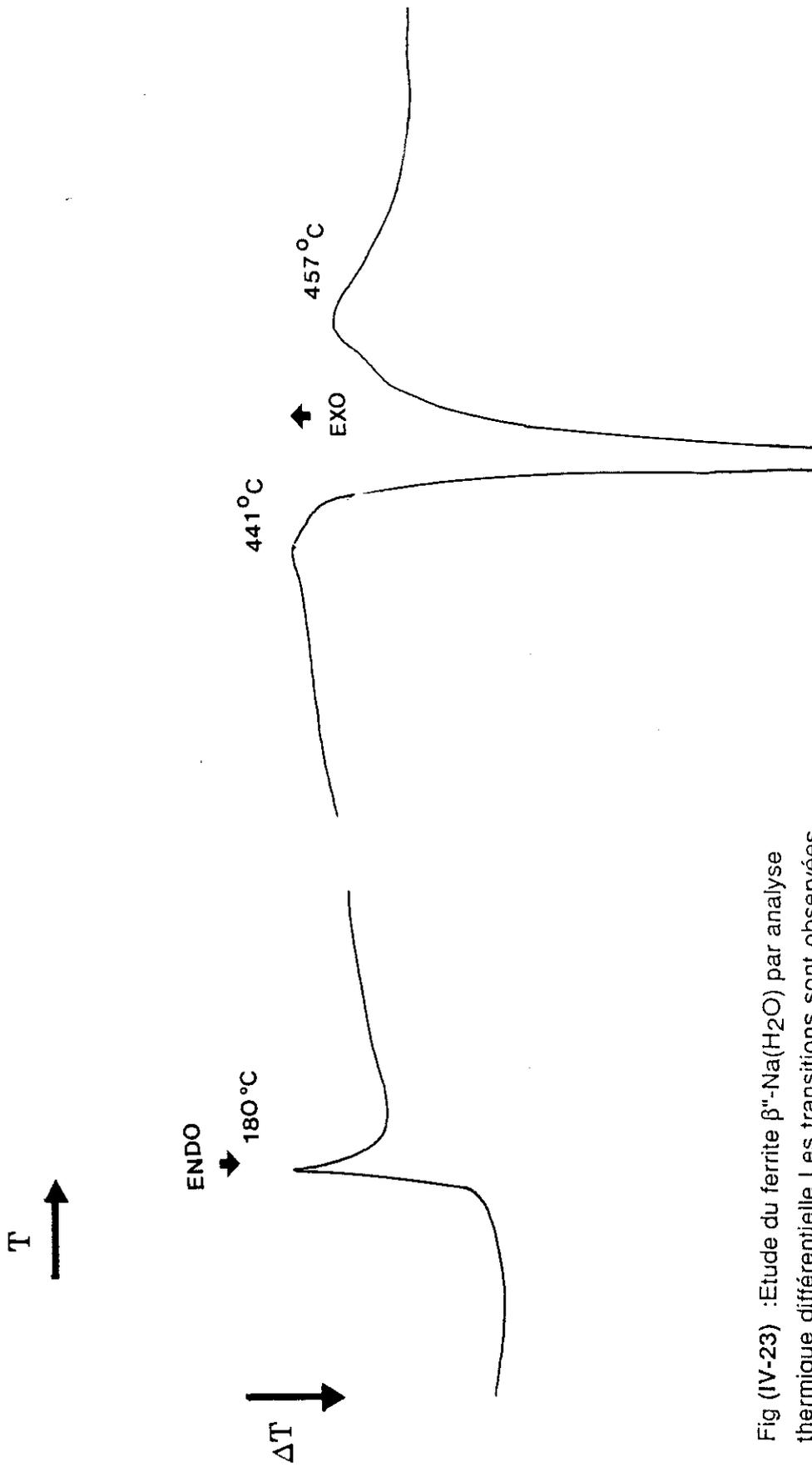


Fig (IV-23) :Etude du ferrite  $\beta$ -Na(H<sub>2</sub>O) par analyse thermique différentielle. Les transitions sont observées à T=180°C (endothermique) et à T=450°C (exothermique)

#### IV-9 ETUDE DU FERRITE $\beta''$ -Na ( $H_3O^+$ , $H_2O$ ) PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (A.T.D.)

L'analyse thermique différentielle peut être utilisée pour détecter tout type de transition de phase comme déshydratation, réduction, réactions de décompositions de cristallisation et d'oxydation, etc ... Des études antérieures sur différentes phases de ferrite  $\beta''$ -Na,K obtenues (10) (sur poudre ou cristaux broyés) ont révélé la présence d'une décomposition lente de l'échantillon entre 500°C et 600°C. Nous avons voulu répéter ces mesures avec nos échantillons pour mettre en évidence l'existence éventuelle de transitions de phase.

Nous avons utilisé un microanalyseur thermique différentiel BDL L'échantillon était composé de petits monocristaux broyés de ferrite  $\beta''$ -Na. Nous avons effectué une montée en température avec une vitesse de 150°C/heure. Nous avons observé (fig. IV-23), pendant cette montée en température, des pics de signes différents situés à 180(3)°C et à 450(10)°C. La première transition est de nature endothermique et liée au départ d'eau de structure. La deuxième transition est exothermique et semble être une transition du 1er ordre de type cristallographique (ou (et) magnétique). Nous signalons que la présence de deux transitions a également été mise en évidence dans notre étude aux neutrons (chap. V), par des mesures dilatométriques sur monocristal (§IV-10) ainsi que par les mesures magnéto-statiques (§IV-7) et par l'étude par thermogravimétrie.

#### IV-10 ETUDE DILATOMETRIQUE D'UN MONOCRISTAL DE FERRITE $\beta''\text{Na} (\text{H}^+, \text{H}_3\text{O}^+)$

Nous avons voulu suivre l'évolution des paramètres cristallins avec la température et mettre en évidence l'influence du départ de l'eau sur les paramètres  $a$  et  $c$  de la maille. D'autre part - vu l'ampleur de la transition à  $450^\circ\text{C}$  vérifiée par nos mesures magnétostatiques et par l'analyse thermique différentielle (A.T.D.), nous avons voulu examiner aussi la variation des paramètres de maille lors de cette transition.

Cette étude dilatométrique a été faite sur des monocristaux et à l'aide du diffractomètre automatique 4 cercles NONIUS équipé du dispositif haute température construit au laboratoire puis commercialisé (46). Il permet de chauffer un monocristal jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ , par l'intermédiaire d'un gaz chaud (ou de l'air comprimé et chaud), avec une précision d'environ 3 degrés. Le gaz (ou l'air dans notre cas) est amené après régulation dans une tête de chauffage et envoyé sur le cristal par l'intermédiaire d'une buse. Pour cette étude nous avons utilisé la radiation  $K_{\alpha 1}$  du molybdène.

Un groupe de 25 réflexions a été choisi à des angles  $\theta$  suffisamment élevés. Les paramètres cristallins sont obtenus à l'aide d'un programme d'affinement par moindres carrés.

##### 1 RESULTATS

Un monocristal de ferrite  $\beta''$  exposé à l'humidité ambiante a été monté sur le diffractomètre et chauffé jusqu'à  $550^\circ\text{C}$  en opérant par paliers successifs de  $25^\circ\text{C}$  en  $25^\circ\text{C}$  ; puis en conservant les mêmes paliers, un retour en température a été effectué jusqu'à l'ambiante.

Sur la fig. (IV-24) on peut voir la variation des paramètres  $a$ ,  $c$  et du volume  $V$  de la maille avec la température. Nous observons une augmentation du paramètre  $a$  avec toutefois des discontinuités qui se situent à  $110(10)^\circ\text{C}$ ,  $150(10)^\circ\text{C}$ ,  $290(10)^\circ\text{C}$  et  $470(10)^\circ\text{C}$  pendant l'aller en température ; pendant le retour en température nous observons une décroissance de paramètre  $a$  avec une hystérésis et une discontinuité à  $450(10)^\circ\text{C}$ . Comme il n'y a pas d'autres discontinuités de variations de  $a$  pendant le retour, nous pensons que celles à  $110^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$  et à  $290^\circ\text{C}$  sont liées au départ d'eau de la surface et de la structure de l'échantillon. D'autre part la transition à  $470(10)^\circ\text{C}$  en aller et à  $450(10)^\circ\text{C}$  en retour est probablement liée à la transition magnétique observée lors de notre étude de la susceptibilité inverse de  $1/\chi$  en fonction de  $T$ , fig.(IV-16(c)). Il faut noter qu'ici on observe pour cette transition, la même hystérésis que celle révélée par les mesures de  $1/\chi$  en fonction de  $T$ .

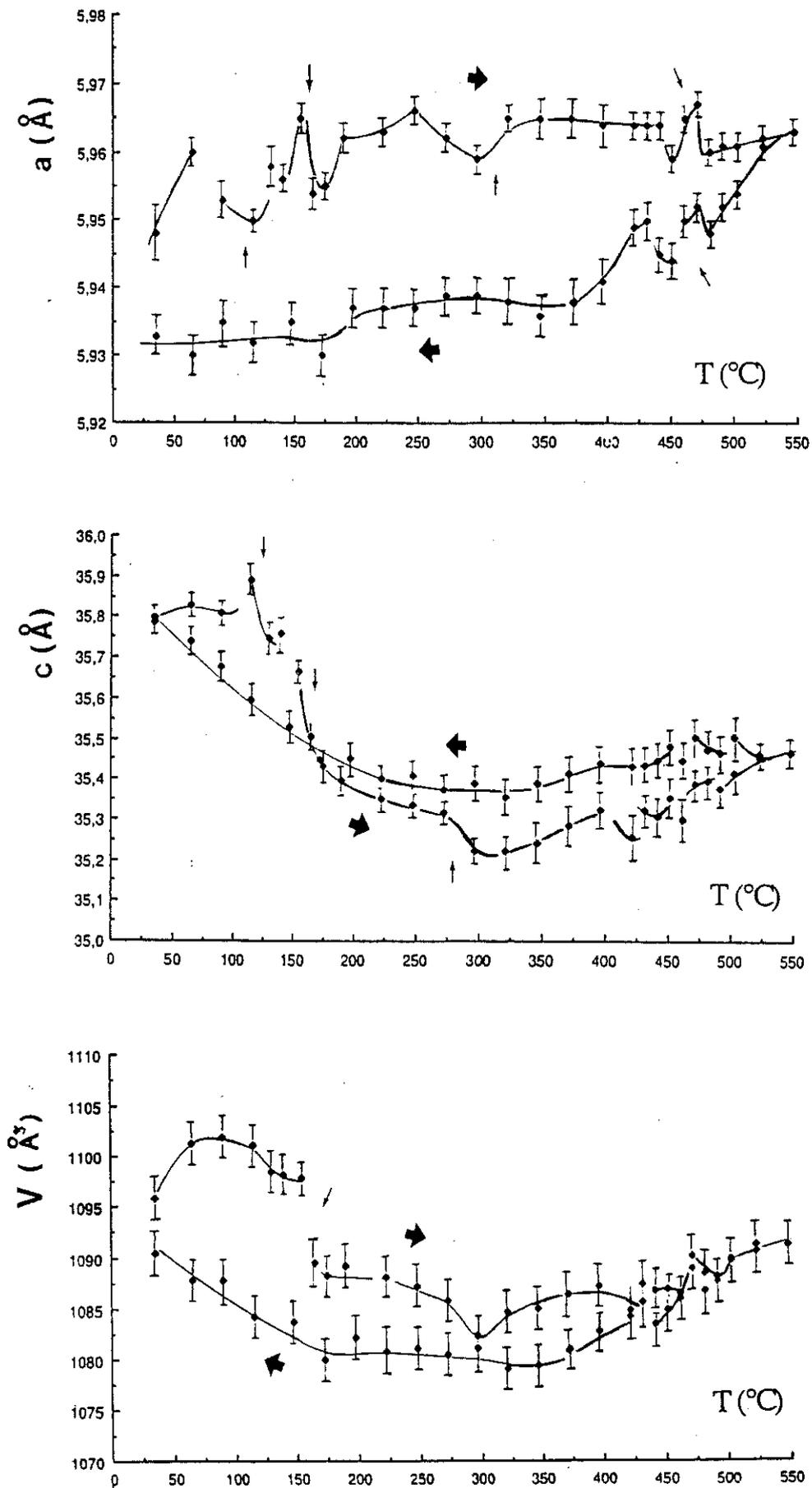


Fig. IV-24 : Variation de paramètres cristallins ( $a$ ,  $c$  et  $V$ ) avec la température. (1<sup>er</sup> monocristal).

La variation du paramètre  $c$  avec la température montre une décroissance de l'axe  $c$  avec  $T$  (qui est effectué par étapes successives entre  $110^{\circ}\text{C}$  et jusqu'à  $300^{\circ}\text{C}$  ; ensuite nous observons une croissance jusqu'à  $550^{\circ}\text{C}$ . Pendant le retour en température le paramètre  $c$  évolue d'une façon continue selon un autre chemin sans les discontinuités observées lors de la montée en température. Ceci montre que ces discontinuités sont dues au départ d'eau de structure. En résumé nous observons donc, un premier départ vers  $115(10)^{\circ}\text{C}$  et un deuxième plus important vers  $150(10)^{\circ}\text{C}$  qui peut correspondre à un départ d'eau de structure. Le troisième palier est à  $280^{\circ}\text{C}$ , température où suivant nos mesures de A.T.G. il y a un deuxième départ d'eau de structure. Par contre il n'y a pas une discontinuité notable du paramètre  $c$  aux environs de  $450^{\circ}\text{C}$  (dans la marge d'erreur observée).

La variation du volume de la maille avec la température confirme les observations précédentes; des discontinuités de volume à  $117(5)^{\circ}\text{C}$  (eau de surface), à  $155(5)^{\circ}\text{C}$  et à  $282(10)^{\circ}\text{C}$  températures où il y a désorption d'eau de structure suivant aussi nos mesures de A.T.G. (voir tableau plus loin).

Pour vérifier la reproductibilité de cette expérience nous avons monté un deuxième monocristal préalablement exposé à une atmosphère saturée d'eau pendant une nuit sur le diffractomètre automatique dans les mêmes conditions que précédemment. Sur la fig. (IV-25) on peut voir l'évolution de la maille avec la température. Nous observons une diminution continue de l'axe  $c$  (et du volume  $V$ ) pour des températures allant de  $85^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $250^{\circ}\text{C}$  (point d'inflexion à  $267^{\circ}\text{C}$ ), diminution due à l'eau qui part de la structure. L'évolution du paramètre  $a$  avec la température se fait d'une manière croissante et continue à part 3 discontinuités observées à  $192(5)^{\circ}\text{C}$ ,  $267(5)^{\circ}\text{C}$  et à  $392(5)^{\circ}\text{C}$ , probablement dues elles aussi au départ de l'eau de la structure. Nous observons donc une certaine similitude de l'évolution de la maille dans le premier et le deuxième monocristal, malgré des différences dues, peut-être, à une différence de stoechiométrie.

## 2 CONCLUSION

Nous récapitulons dans le tableau suivant les transition observées sur les paramètres cristallins qu'on a observé pendant notre étude dilatométrique en comparaison avec les résultats de notre étude thermogravimétrique.

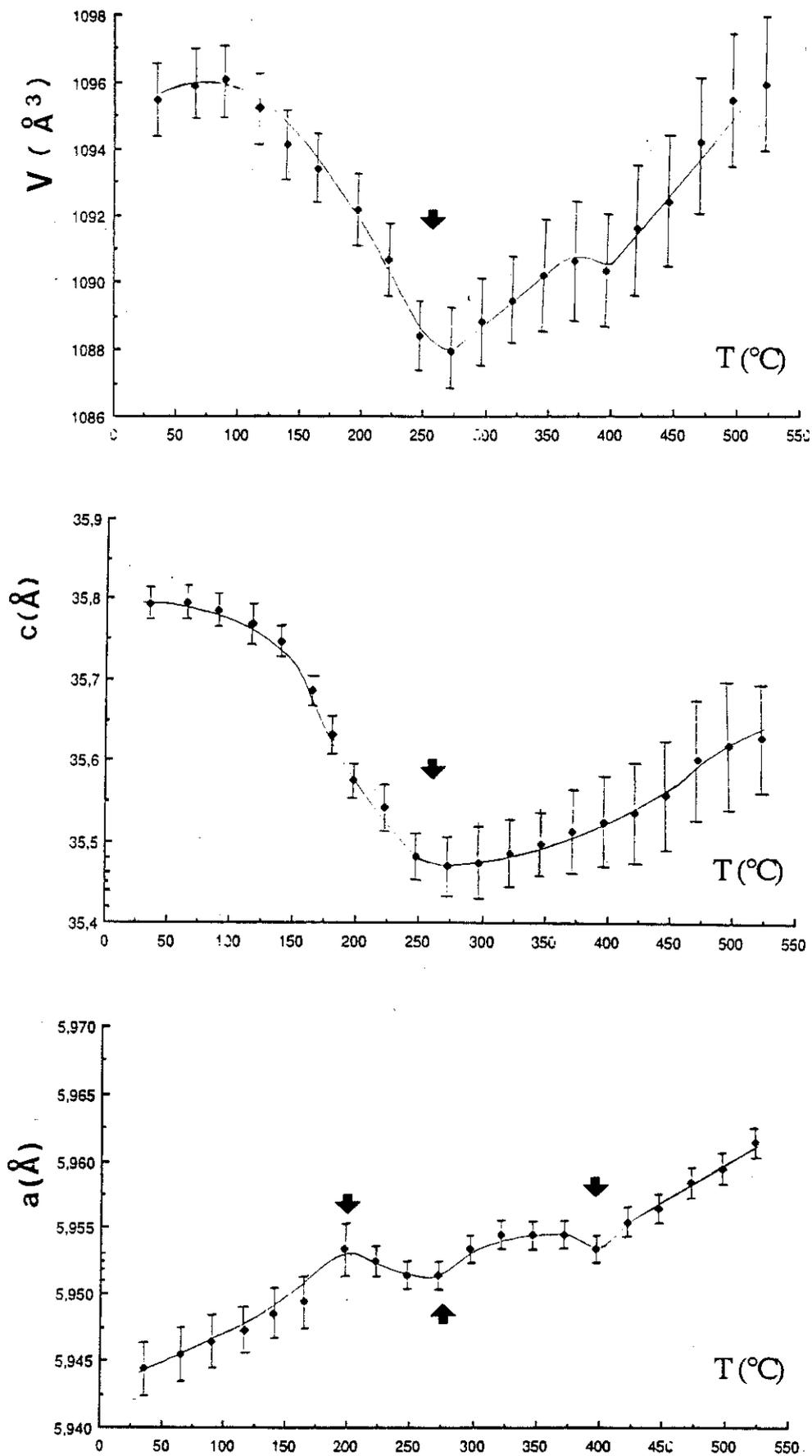


Fig.IV-2 : Variation des paramètres de maille avec la température. (2<sup>me</sup> monocristal).

**TABLEAU (IV-12)**  
**VARIATION DE PARAMETRES CRISTALLINS DE FERRITES**  
 $\beta''$  Na (H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)

	Paramètre cristallin	Mode	Discontinuités (ou transitions)
premier monocristal exposé à l'ambiante	a	aller	110°C 150°C 290°C 470°C
		retour	- - - 450°
	c	aller	115(10)°C 150(10)°C 280°C
		retour	- - -
	V	aller	117(5)°C 155(5)°C 282(10)°C
		retour	- - -
deuxième monocristal exposé dans atm. saturée H <sub>2</sub> O	a	aller	192°C 267°C 392°C
	c	aller	130°C - 270°C
	V	aller	130°C - 280°C

**PALIER DE DESHYDRATATION**  
**POUR LES FERRITES  $\beta''$  Na (H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) selon l'A.T.G**

Ferrite $\beta''$ exposé à l'ambiante	25°C - 140°C	140°C - 320°C T <sub>m</sub> = 250°C	320°C - 500°C
Ferrite $\beta''$ exposé dans atm. saturée H <sub>2</sub> O	T <sub>m</sub> = 110°C 25°C - 150°C	T <sub>m</sub> = 205°C 150°C - 250°C	T <sub>m</sub> = 250°C 250°C - 410°C
Ferrite $\beta''$ saturée H <sub>2</sub> O chauffé sous vide	25°C - 200°C T <sub>m</sub> = 50°C	120°C - 200°C T <sub>m</sub> = 180°C	200°C - 500°C T <sub>m</sub> = 277°C

(T<sub>m</sub> est la température de désorption de l'eau)

Nous pouvons constater que, bien que les expériences de A.T.G. qui ont été faites sur poudre et les études dilatométriques de monocristaux ne soient pas directement comparables vis-à-vis de la désorption d'eau de la structure, il y a un accord assez bon. Par contre la transition magnétique observée à 450°C, fig. (IV-16) n'a apparemment pas une grande influence sur l'évolution des paramètres cristallins. Une étude dilatométrique faite à l'aide de l'étude aux neutrons apporte quelque éclaircissement à ce phénomène, dont nous reparlerons plus loin dans notre étude.

## REFERENCES

- [1] C.J.M. ROOYMANS, C. LANGEREIS et J.A. SCHULLES  
Solid State Comm., 3(4), 85-87 (1965)
- [2] W.L. ROTH et R.J. ROMANCZUK  
J. Electrochem. Soc., 116 (7), 975-80 (1969)
- [3] T. TAKAHASHI, K. KUWABARA et Y. KASE  
Nippon Kagaku Kaishi, 1975 (8), 1305-10 (1975)
- [4] H.S. PORTER, R.S. ROTH, C.D. OLSON et E.R. PLANTE  
"A thermochemical study of corrosive reactions in oxide materials", pp. 84-100 in NBS : Properties of Electronic Materials. Edited by J.R. Manning & R.L. Parker, NBSIR 78-1483 (PB 283 707), National Technical Information Service, Spring-field, VA, 1978
- [5] M. BETTMAN et C.R. PETERS  
J. Phys. Chem. 73 (6), 1774-80 (1969)
- [6] A. IMAI et M. HARATA  
Jpn. Appl. Phys. 11(2), 180-85 (1972)
- [7] J.P. BOILOT et J. THERY  
Mater. Res. Bull. 11(4), 407-14 (1976)
- [8] SHINYA NARIKI, SHIGERY ITO et NOBORA YONEDA  
Ceramic bulletin, vol. 66, N° 8 (1987)
- [9] O. KALOGIROU  
Thèse, Thessalonique (1988)
- [10] A. BEKKA  
Thèse de Doctorat, Grenoble (1986)
- [11] G.M. BROWN, D.A. SCHWINN, J.B. BATES et W.E. BRANDAGE  
Solid State Ionics, 5, 147 (1981)

- [12] W.L. ROTH, W.C. HAMILTON et S.J. LAPLACA  
Am. Cryst. Assoc. Abstr., Ser. 2, 1, 169 (1973)
- [13] W.L. ROTH  
Trans. Am. Cryst. Assoc., 11, 51 (1975)
- [14] W. CARILLO-CABRERA, J.O. THOMAS et G.C. FARRINGTON  
Solid State Ionics 9 & 10, p. 245-248 (1983)
- [15] B. GHOSAL, E.A. MANGLE, M.R. TOPP, B. DUNN et G.C. FARRINGTON  
Solid State Ionics 9 & 10, 273-76 (1983)
- [16] P.K. DAVIES, A. PETFORD et M. O'KEEFE  
Solid State Ionics 18 & 19, 624-630 (1986)
- [17] M.J. BUERGER  
"The precession method", J. Wiley and Sons Edit., New York (1964)
- [18] M. ANNE  
Thèse d'état, Grenoble
- [19] J.A. KOHN, D.W. ECKART et C.F. COOK  
Science 172, 519 (1971)
- [20] J. VAN LANDUYT et al  
Mat. Res. Bull., Vol. 8, p. 1173-82 (1973)
- [21] J. VAN LANDUYT, S. AMENLINCKX, J.A. KOHN, D.W. ECKART  
Mat. Res. Bull., Vol. 8, p. 339-348 (1973)
- [22] J. VAN LANDUYT, S. AMENLINCKX, J.A. KOHN, D.W. ECKART  
Journal of Solid State Chem. 9, 103-119 (1977)
- [23] F.J.A. DEN BROEDER  
Journal of Solid State Chem. 37, 362-69 (1981)

- [24] J.R. BIRK  
Proc. Conf. Superionics, Shenectady, N.Y., P. 1-14 (1976)
- [25] Y. MATSUI, Y. BANDO et Y. KITAMI  
Acta Cryst., B41, 27 (1985)
- [26] J.O. BOVIN  
Acta Cryst., A35, 572 (1979)
- [27] J.M. COWLEY et A.F. MOODIE  
Acta Cryst., 10, 609 (1974)
- [28] P. GOODMAN et A.F. MOODIE  
Acta Cryst., A30, 280 (1974)
- [29] M.A. O'KEEFE  
Acta Cryst., A29, 389 (1973)
- [30] Y. MATSUI et SHIGEO HORIUCHI  
Acta Cryst., A37, 51-61 (1981)
- [31] Y. MATSUI, Y. BANDO et Y. KITAMI  
Acta Cryst., B41, 27 (1985)
- [32] L.C. DE JONGHE  
Mat. Res. Bull., 12, 667-674 (1977)
- [33] J.O. THOMAS, A. ENKSSON, J. KJEMS, A. PETFORD  
Solid State Ionics, 18 & 19, 612-18 (1986)
- [34] A.K. PETFORD, C.J. HUMPHREYS  
Acta Cryst., B42, 224-29 (1986)
- [35] G.C. FARRINGTON et J.L. BRANT  
Science, 204, 1371 (1979)

- [36] F.W. POULSEN  
An introduction to proton conduction in solids, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark (1980)
- [37] G.J. DUDLEY et B.C.H. STEELE  
Journal of Solid State Chemistry, 21, 1-12 (1977)
- [38] P.R. WHITE, S. CHEN, M. SANKARAMAN et H. SATO  
Solid State Ionics, 18 & 19, 608-611 (1986)
- [39] E.W. GORTER  
Procc. IEEE, 104B, 255 (1957)
- [40] J.E. GARBARCZYK et al  
Solid State Ionics, 18 & 19, 653-657 (1986)
- [41] J.E. GARBARCZYK, W. JAKUBOWSKI et M. WASIUCIONEK  
Solid State Ionics, 9 & 10, 249-254 (1983)
- [42] G.M. LUKASZEWSKI  
Nature, 194, 959 (1962)
- [43] H.H. HORC WITZ et G. METZGER  
Anal. Chemistry, Vol. 35, N° 10, p. 1465, Sept. 1963,
- [44] E.S. FREEMAN et B. CARROLL  
J. Phys. Chem., 62, 394-397 (1958)
- [45] A.E. NEWKIRK  
Anal. Chem., 32(12), 1558-1563 (1960)
- [46] R.ARGOUJ, J.J. CAPPONI  
J.Appl.Cryst., 17, 420-425 (1984)

## CHAPITRE V

### DIFFRACTION NEUTRONIQUE ET STRUCTURE MAGNETIQUE DU FERRITE $\beta''$

- Généralités
- Le diffractomètre de poudre D1B
- Indexation de la structure magnétique et nucléaire du ferrite  $\beta''$  à  $T = 220^\circ\text{C}$
- Vérification de la structure nucléaire à  $T = 400^\circ\text{C}$  et à  $T = 500^\circ\text{C}$
- Extension du modèle de Gorter pour le ferrite  $\beta''$  (modèle de structure antiferromagnétique)
- Justification du modèle de Gorter
- Modèle ferromagnétique du ferrite  $\beta''$
- Utilisation de la théorie de groupes pour la résolution de structures magnétiques
- Théorie des représentations de Bertaut
- Evolution thermique de la structure magnétique et nucléaire du ferrite  $\beta''$ -Na



## V-DIFFRACTION NEUTRONIQUE ET STRUCTURE MAGNETIQUE

### V-1. INTRODUCTION

Les neutrons sont avec les protons, les constituants des noyaux des atomes (nucléons). Les neutrons thermiques animés de vitesses analogues à celles données par l'agitation thermique restent relativement longtemps au voisinage des atomes et ont de grandes possibilités d'interaction avec ceux-ci. Leur moment magnétique associé est :

$\bar{\mu}_n = -\gamma\mu_N \bar{\sigma}$  ,  $\mu_N = e \hbar/2m_p = 1/1837 \mu_B$  où  $\mu_N$  = magnéton nucléaire et  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr

$\gamma = 1.913$  constante gyromagnétique et  $\sigma$  est l'opérateur de spin valeur propre  $\pm 1$ . Une cible porteuse de moments magnétiques va créer une induction magnétique locale  $\bar{B}$  ce qui donne avec les neutrons un simple couplage dipolaire :  $W_{Mj} = -\bar{\mu}_n \cdot \bar{B}$

**Les électrons porteurs de moments magnétiques sont des électrons célibataires de couches incomplètement remplies 3d, 4f et 5f et les électrons célibataires des radicaux libres ; ces électrons peuvent interagir avec le spin des neutrons.**

**Le neutron interagit avec le noyau via les forces nucléaires.** Ces forces sont à très courtes distances et à l'échelle atomique, on les représente par un pic  $\delta$ . Le potentiel d'interaction est représenté par :  $V_N(\vec{r}) = \frac{2n\hbar^2}{m} b\delta(\vec{r})$  où  $b$  est la "longueur de diffusion" ou longueur de Fermi et  $V_N$  est le pseudo potentiel de Fermi. La longueur d'onde associée au neutron est  $\lambda(\text{Å}) = 9.045/\sqrt{E}$  si l'énergie est exprimée en MeV.

En ce qui concerne donc la diffusion nucléaire des neutrons, l'amplitude diffusée est la transformée de Fourier du potentiel de Fermi :

$$a_{Nj} = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{2n\hbar^2}{m} b_j \delta(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} dV(\vec{r}) = b_j \text{ (longueur de Fermi)}$$

avec  $\vec{Q} = 2\pi/\lambda$

Contrairement à ce qui se passe avec les R.X, l'amplitude diffusée de diffusion neutronique  $a_{Nj}$  ne dépend pas de  $(\sin \theta/\lambda)$ .

**Diffusion magnétique :** Dans ce cas un neutron ( $n$ ) interagit avec un électron porteur du moment magnétique  $\bar{\mu}_j$ , fig.(V-1) et se développe au niveau du neutron une induction magnétique  $\bar{B}_j$  ;

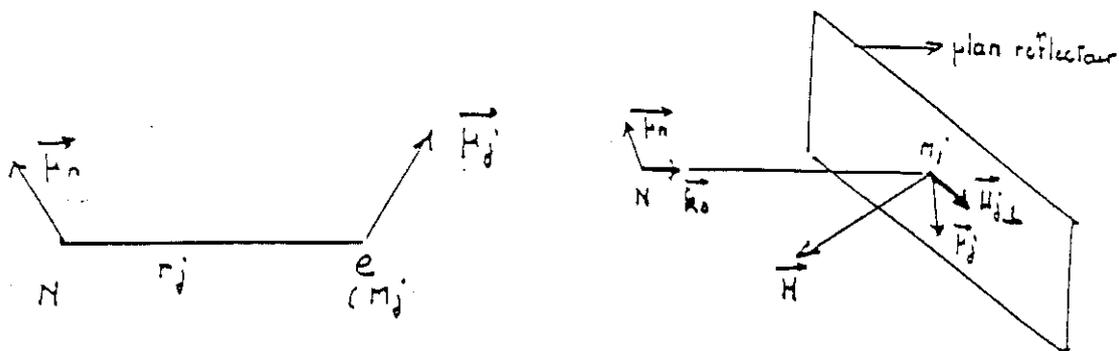


Fig. V-1 : Principe de la diffusion magnétique de neutrons

le potentiel d'interaction entre le neutron et l'électron est :  $V = -\bar{\mu}_n \cdot \bar{B}_j$  avec

$V_{Mj} = \mu_0/4\pi (\bar{\mu}_n \wedge \bar{\nu}) (\bar{\mu}_j \wedge \bar{\nu}) (1/r_j)$ . Là il s'agit d'une simple interaction magnétique dipolaire.

**L'amplitude magnétique diffusée par le moment de l'électron est proportionnelle à la transformée de Fourier de ce potentiel d'interaction. On montre que :**

(a) $_{j}$  $_{mag} = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \mu_0 \bar{\mu}_n \cdot \bar{\mu}_j \perp$  où  $\bar{\mu}_j \perp$  est la composante du moment  $\bar{\mu}_j$  de l'atome  $j$  perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\bar{Q} = 2\pi\bar{h}$ . ( fig(V-1))

Nous remarquons que comme pour les R.X les amplitudes diffusées sont des scalaires ; pour la diffusion magnétique seule la composante  $d\bar{\mu}_j$ , perpendiculaire au vecteur de diffusion intervient. Ainsi si le moment de l'électron  $\bar{\mu}_j$  est perpendiculaire au plan réflecteur, il n'y a pas de diffusion magnétique.

Il faut noter que l'ordre de grandeur des interactions nucléaires et magnétiques sont les mêmes. Aussi, comme pour les R.X diffusés par les électrons des atomes, la répartition spatiale de la densité de moment magnétique conduit à un facteur de forme magnétique. Ce facteur de forme magnétique traduit la variation d'amplitude diffusée suivant la direction  $\theta$ , et décroît plus rapidement en fonction de  $(\sin \theta/\lambda)$  que dans le cas de R.X ; les réflexions magnétiques ne sont visibles qu'aux petits angles. D'autre part la variation non linéaire de longueur de Fermi avec le nombre atomique  $Z$  des éléments permet dans un affinement de distinguer 2 éléments ayant des  $Z$  proches.

## V-2. ORDRE MAGNETIQUE

La périodicité des composés magnétiques est définie uniquement par les atomes porteurs de moments magnétiques ; **pour les composés magnétiques ordonnés la maille magnétique peut être la même que celle de la maille chimique ou bien différente.**

Si les spins sont orientés aléatoirement, il n'y a pas de périodicité, donc pas de maille magnétique. Comme la moyenne de composantes des spins perpendiculaires  $\bar{\alpha}/\bar{c}$  est nulle, c'est-à-dire  $\langle \bar{M}_L \rangle = \langle \bar{S}_L \rangle = 0$  la diffusion magnétique se fasse de façon incohérente et contribue au bruit de fond (cas de diffusion paramagnétique).

L'expression du facteur de structure magnétique est :

$$F_M(\bar{H}) = \eta \sum \bar{S}_j f_j(\bar{H}) \exp(2\pi i(hx_j + hy_j + lz_j)) \exp(-B_j \frac{|\bar{H}|^2}{2}) \quad \text{avec } f_j(\bar{H}) \text{ facteur}$$

de forme magnétique du spin  $\bar{S}_j$  et  $B_j$  le facteur de Debye-Waller de l'atome  $r_j$  dans la maille cristallographique pour un site donné et  $\eta = 0,2696 \times 10^{-1}$  cm la longueur de diffusion magnétique. Le facteur de structure magnétique est vectoriel.

L'expression du facteur de structure nucléaire est

$$F_N(\bar{H}) = \sum b_j \exp\{2\pi i(hx_j + hy_j + lz_j)\} \exp(-B_j \frac{|\bar{H}|^2}{2})$$

ici  $b_j$  représente la longueur de Fermi pour chaque atome ; la sommation porte sur l'ensemble des atomes de la maille chimique .

Une méthode largement adoptée et très utile pour le calcul de facteurs de structure magnétique est l'utilisation d'un vecteur de propagation . Ce vecteur  $\bar{k}$  définit les directions de spins des atomes magnétiques comme  $\bar{S}_i = \bar{S}_0 e^{i\bar{k}(\bar{r}_i - \bar{r}_0)}$  de telle manière que  $\bar{k}(\bar{r}_i - \bar{r}_0) = 2\pi$  alors  $\bar{S}_i = \pm \bar{S}_0$  pour chaque spin à une distance de  $\bar{r}_i$ .

Si le faisceau incident de neutrons n'est pas polarisé (l'orientation des spins des neutrons est distribuée au hasard dans toutes les directions) les rayons diffusés nucléaires et magnétiques sont incohérents et l'on mesure au-dessous de la température d'ordre  $T_c$  l'intensité totale, somme de l'intensité nucléaire  $I_N$  et de l'intensité magnétique  $I_M$  :  $I \propto F^2 = F_N^2 + F_M^2$

Au-dessus de  $T_c$  la contribution magnétique disparaît ; au-dessous de  $T_c$  on peut évaluer l'intensité magnétique  $I_M$  par différence à condition que  $I_M$  ne soit pas trop faible par rapport à  $I_N$ .

### V-3. VECTEURS AXIAUX ET POLAIRES

Les physiciens représentent beaucoup de grandeurs par des vecteurs qui sont : - soit des **vecteurs polaires**, ex. : force, champ électrique, vitesse ... qui sont représentés par une flèche, - soit des **vecteurs axiaux** qu'ils caractérisent la rotation autour d'un axe (exemple le champ magnétique). Les **vecteurs axiaux diffèrent des vecteurs polaires par le groupe de symétrie** ; le groupe de symétrie du vecteur axial est  $\infty/m$  et à la différence du groupe de symétrie du vecteur polaire  $\infty/m$ , il possède un centre de symétrie : **un vecteur axial est invariant par rapport à l'inversion** (de même que par rapport à un miroir qui lui est perpendiculaire).

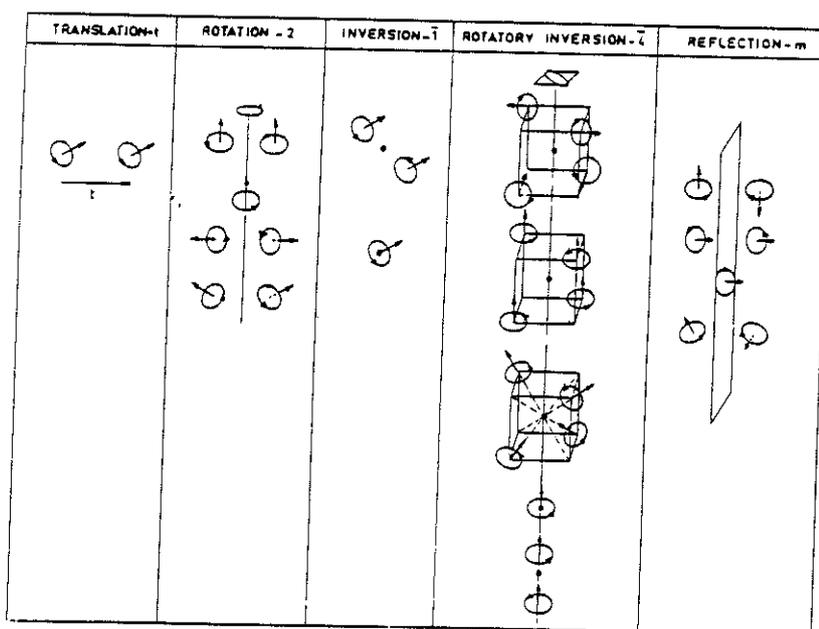


Fig. V-2 : Opérations de symétrie sur les vecteurs axiaux.

Dans une rotation les vecteurs axiaux et polaires ont le même comportement. La figure ci-après indique l'effet des différents opérateurs de symétrie (miroir, rotation  $\bar{i}$ , inversion, rotation 2 et translation  $\bar{t}$ ) sur les vecteurs axiaux.

#### V-4. ASPECT EXPERIMENTAL-DIFFRACTOMETRE DE POUDRE D1B

Les expériences de diffraction des neutrons ont été réalisées sur le détecteur 'PSD' (Position Sensitive Detector) D1B installé au réacteur "H.F.R." de l'Institut von Laüe-Langevin (I.L.L.) de Grenoble. Cet instrument, fig. (V-3) possède une bonne résolution aux petits angles ; le faisceau diffracté est recueilli par un multidétecteur avec 400 canaux disposés sur un arc de cercle de rayon  $\sim 1.5$  m et couvrant une zone angulaire  $2\theta = 80^\circ$ . Le multidétecteur est rempli avec  $^3\text{He}/\text{Xe}$  et la stabilité de chaque canal est meilleure que 0.5 % pour une période de 2 mois. Le détecteur est calibré avec un porte-échantillon de vanadium au début de chaque nouveau cycle du réacteur ; ce détecteur n'est pas sensible au rayonnement  $\gamma$  et son bruit de fond est de 5 coups/canal.heure. La courbe de résolution est donnée par la figure (V-3) pour  $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ . Une série de filtres de graphite est utilisé pour réduire la contamination due aux raies des harmoniques  $\lambda/2, \lambda/3$ .

Il y a deux conditions pour étudier des diagrammes de diffraction en temps réel :

a) avoir un flux important de neutrons au niveau de l'échantillon ; dans notre cas le flux est de  $6.5 \times 10^6 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  et ceci se fait en utilisant un monochromateur de graphite pyrolytique orienté (HOPG) (raie 002) qui filtre un rayonnement de  $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ .

b) avoir un PSD large et uniforme en sensibilité afin de mesurer simultanément des diagrammes de diffraction complets sans aucun mouvement du détecteur.

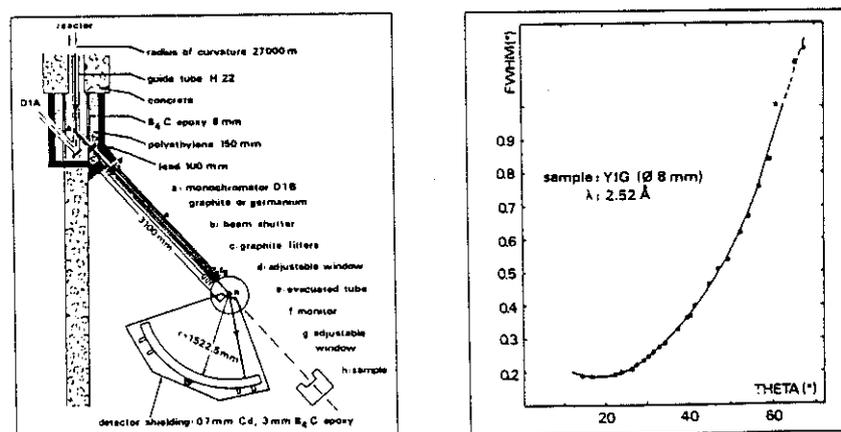


Fig.(V-3) (à gauche) : Vue schématique du D1B ; (à droite) : Courbe de résolution du D1B.

### V-5. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous avons voulu faire une étude complète de l'évolution magnétique et structurale du ferrite  $\beta''$  que nous avons préparé (chap.IV) de la température ambiante jusqu'à sa décomposition à haute température. Nous avons aussi voulu mettre en évidence à l'aide des neutrons la nature de la transition magnétique observée à 250°C et à 450°C.

L'échantillon de ferrite  $\beta''$  était composé de petits monocristaux broyés de tailles différentes placé dans un porte-échantillon composé de vanadium.

Un four pouvant aller jusqu'à 900°C a été utilisé pour chauffer avec une pente linéaire de 1°C/min fig. (V-4). L'échantillon pendant le cycle thermique était maintenu sous un vide de  $10^{-3}$  Torr. Le composé du départ a été exposé une nuit sous une atmosphère saturée d'eau ; nous avons voulu suivre et mettre en évidence le processus de départ d'eau de structure à l'aide des neutrons. Nous avons monté en température jusqu'à 833°C et effectué ensuite une descente rapide jusqu'à la température ambiante (en coupant l'alimentation du four). Pendant cette étude thermodiffractionométrique nous avons enregistré 346 diagrammes de diffraction dont 278 pendant notre montée en température (c'est-à-dire environ 1 diagramme chaque 3°C pour la montée).

### V-6 INDEXATION DES RAIES MAGNETIQUES ET NUCLEAIRES DE LA FERRITE $\beta''$

Sur les fig. (V-5(a),(b)) on peut voir une image tridimensionnelle de tous les diagrammes de diffraction observés pendant notre montée en température dans un domaine angulaire allant de 4,5° jusqu'à 23.5°, fig. (V-5(a)) et de 23.5° jusqu'à 42.4°, fig. (V-5(b)). L'image tridimensionnelle de diagrammes de diffraction des neutrons a été effectuée à l'aide du programme STRAP (1).

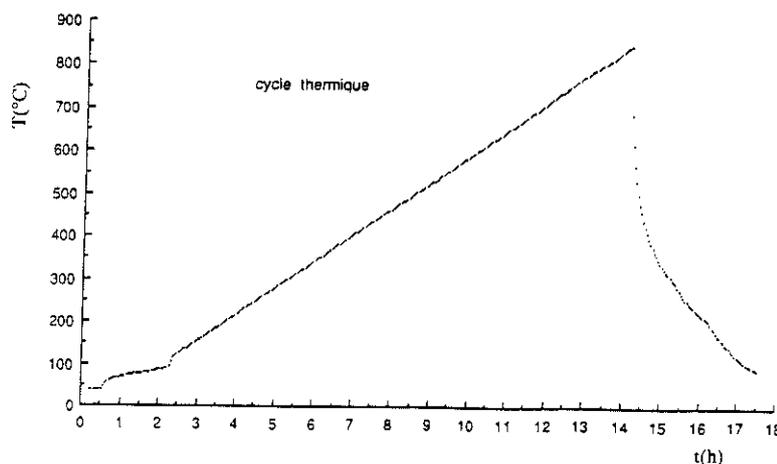


Fig. V-4 : Cycle thermique suivi pour mettre en évidence l'évolution magnétique et structurale du ferrite  $\beta''$ -Na.

Comme la présence de l'eau dans la structure entraîne un bruit de fond très important (à cause de la diffusion incohérente de l'hydrogène) ainsi qu'un désordre structural, nous avons indexé le diagramme enregistré à 220°C température où le fond incohérent (donc la présence de l'eau dans la structure) a disparu .

La plupart des raies s'indexent bien dans la maille cristallographique hexagonale, fig. (V-6). Un affinement de maille nous donne comme paramètres  $\langle a \rangle = 5.959(10)\text{\AA}$  et  $\langle c \rangle = 35.137(60)\text{\AA}$  pour  $T = 220^\circ\text{C}$ . D'autre part, étant donné que le composé est antiferromagnétique avec une composante ferrimagnétique superposée, on attend la présence de raies antiferromagnétiques distinctes des raies de la structure nucléaire .

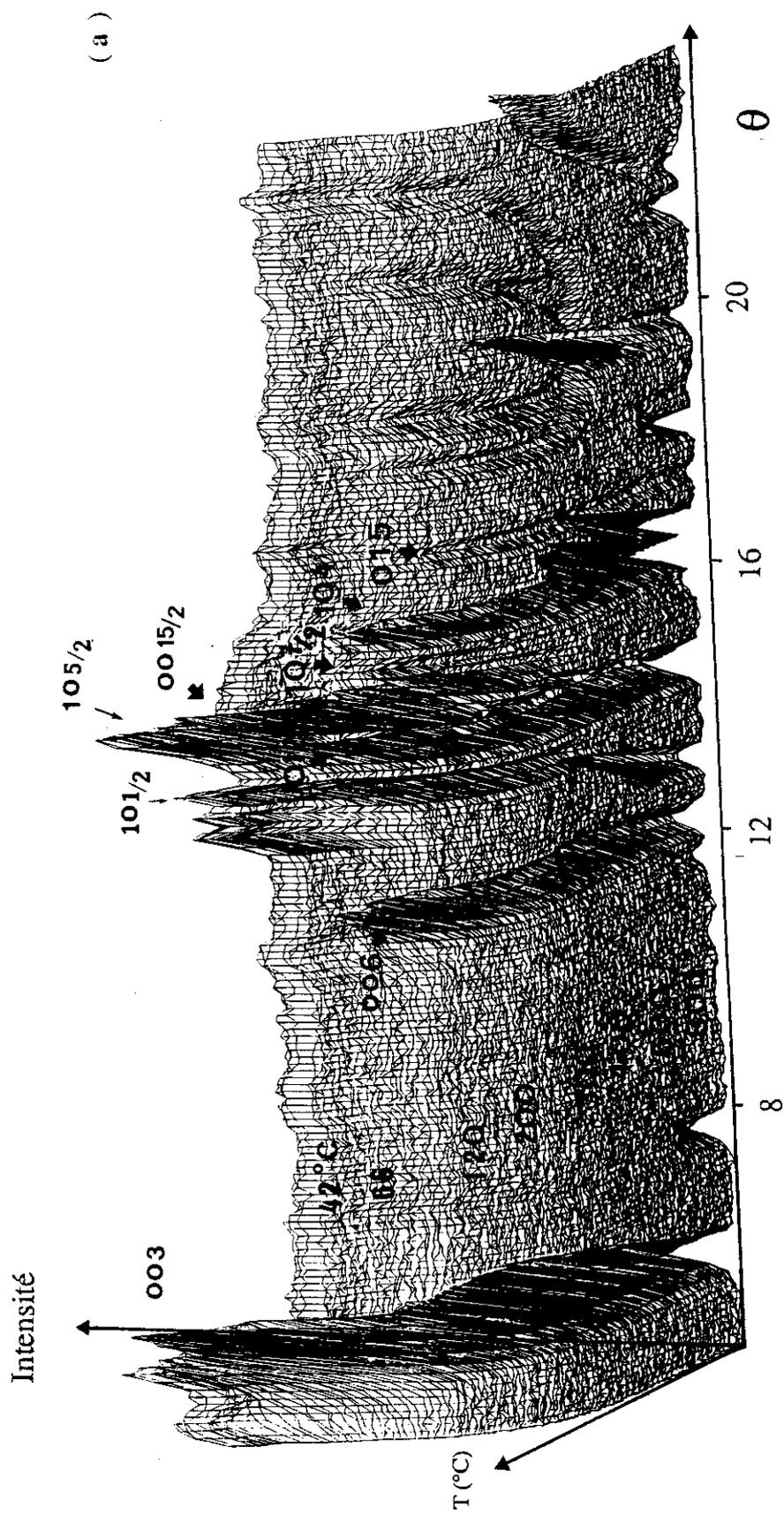
Suivant le modèle de Gorter , la maille antiferromagnétique du ferrite  $\beta''$  devrait être doublé suivant l'axe c par rapport à la maille cristallographique. Sur la fig. (V-6) on peut voir l'indexation de ces raies magnétiques dans la maille cristallographique montrant que l'axe c de la maille magnétique est effectivement doublé.

On note cependant l'existence de certaines raies ne pouvant pas s'indexer ni dans la maille nucléaire ni dans la maille magnétique (a, 2c) ; ces réflexions se trouvent à des angles  $\theta$  18.55°, 19.2°, 21.1°, 22.35°, 24.52°, 34.9° et 36.18°. Les cinq premières -indiquées par "x" sur le diagramme à  $T = 220^\circ\text{C}$ , sont des raies d'origine magnétique (ou nucléaire) incommensurables avec la maille cristalline, qui convergent vers une raie qui apparaît à une température de 450°C. D'autre part, la raie observée à 34.9° semble être d'origine antiferromagnétique puisqu'elle disparaît vers 280°C-320°C, température où (comme nous verrons plus loin) les raies antiferromagnétiques (AF) de la structure disparaissent. Cette raie-là ( $\theta=34.9^\circ$ ). peut s'indexer dans une maille magnétique doublée suivant l'axe a et c, c'est-à-dire ayant  $2\langle a \rangle = 11.92 \text{\AA}$  et  $2\langle c \rangle = 70.48 \text{\AA}$ . Le problème existant est qu'avec des mailles aussi grandes on peut indexer pratiquement n'importe quelle réflexion; ces raies supplémentaires, sont beaucoup plus faibles par rapport aux raies de structure , et on peut négliger la modulation par rapport à la structure moyenne.

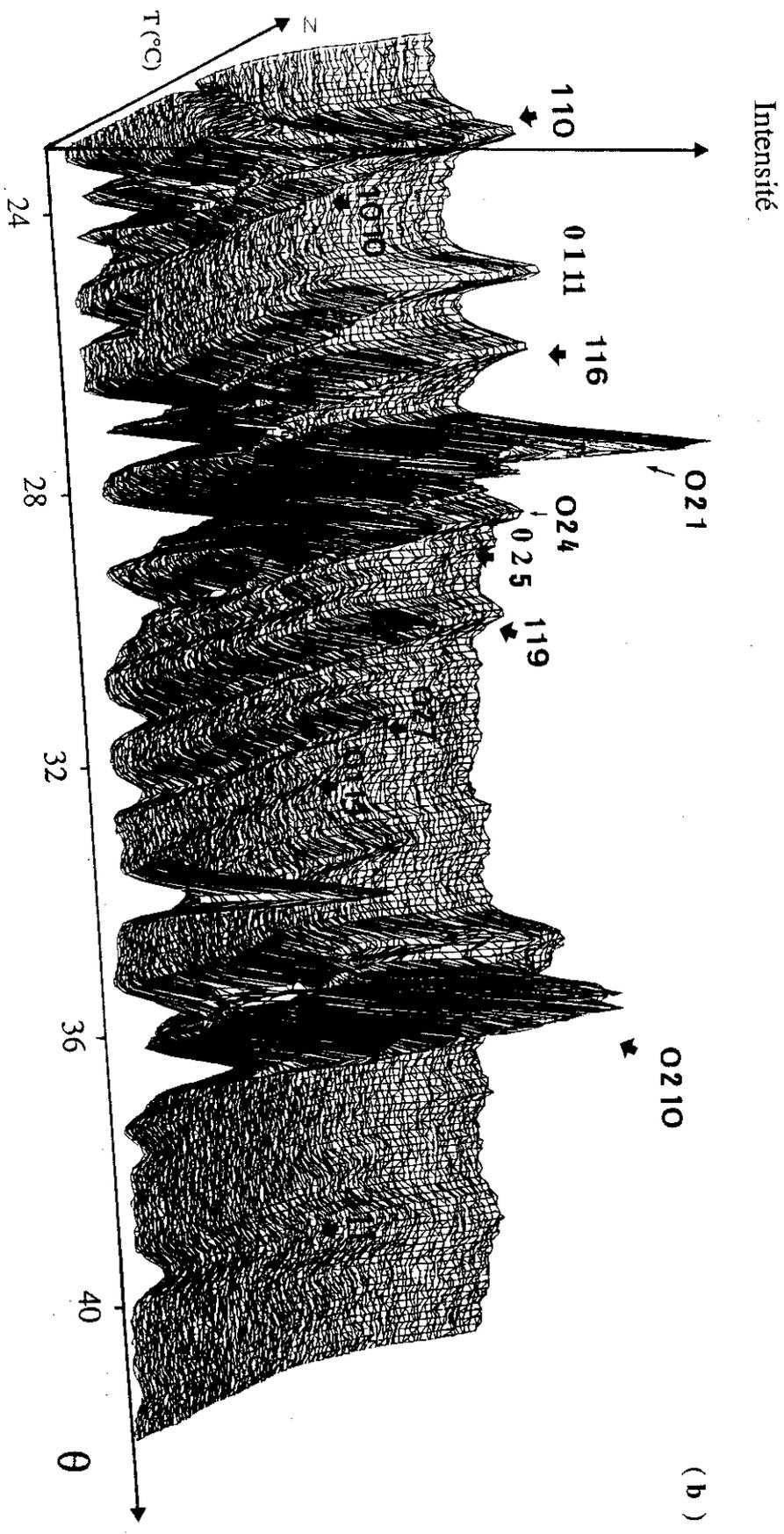
D'autre part la petite raie observée à  $\theta = 36.18^\circ$  correspond exactement à la position du pic parasite que donne le porte-échantillon de vanadium et qui est situé à  $\theta = 36.16^\circ$  pour  $\lambda = 2.52 \text{\AA}$ .

Il est à noter qu'un examen attentif du diagramme aux neutrons pour vérifier (ou non) l'existence des impuretés à côté du composé telles que le flux ( $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ), ZnO, spinelle ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) ou bien du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (à cause de l'hydratation du composé) a absolument rien révélé. Partout où il devrait exister les raies intenses de ces impuretés tant sur le diagramme de neutrons, que sur le diagramme de R.X (de l'échantillon qui a été passé aux neutrons) on n'observe que le fond continu.

Fig.( V -5 (a) (b)) : Thermodiffractogramme de l'évolution de la structure magnétique et nucléaire du ferrite  $\beta''$  -Na.



( a )



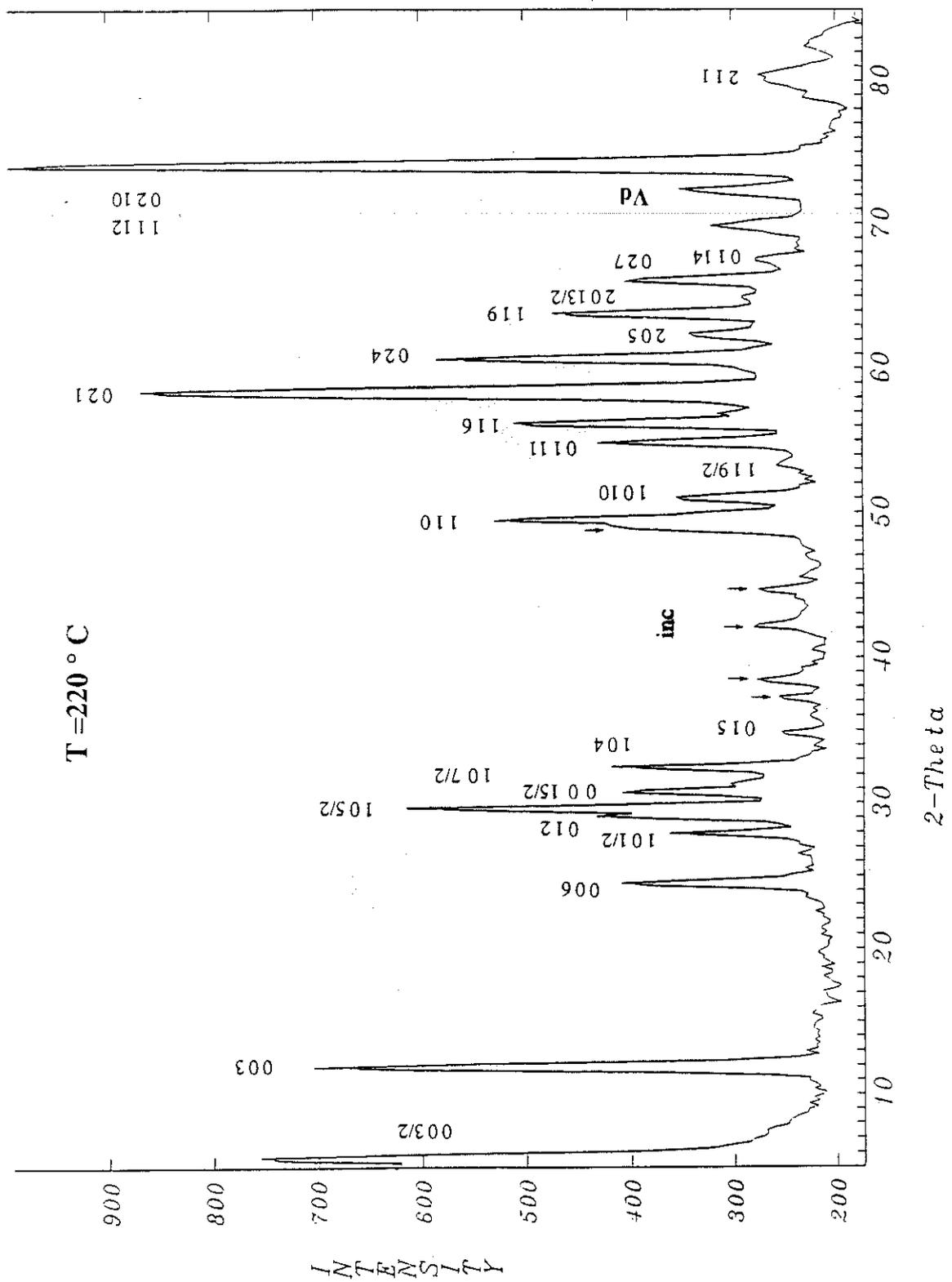


Fig. ( V-6 ) : Diagramme de diffraction neutronique de ferrite  $\beta''$ -Na à T = 220°C.

## V-7 EVOLUTION DU DIAGRAMME DE POUDRE AVEC LA TEMPERATURE

Nous avons suivi l'évolution de spectre de neutrons avec la température ; afin d'étudier les différentes transitions qui interviennent lors de la montée en température.

La fig.(V-7).montre l'évolution des différentes réflexions de structure avec la température. Les lignes de niveaux (contours) ont été dessinés à l'aide des programmes STRAP pour estimer la hauteur relative de chaque raie de diffraction.

Dans cette figure, les lignes de niveau ont été choisies telles que l'on puisse voir aussi l'évolution des raies relativement faibles; par contre avec le contour maximum choisi, on ne peut pas voir la position du maximum des raies fortes (contraste blanc dans la figure).

En choisissant d'autres clés pour les lignes de niveau, nous avons dessiné l'évolution des raies les plus importantes avec la température, fig. (V-8).

**Un examen attentif de l'évolution de toutes les raies, nous révèle les points suivants :**

**a) l'existence d'un fond incohérent très important à cause de l'hydratation du composé.**

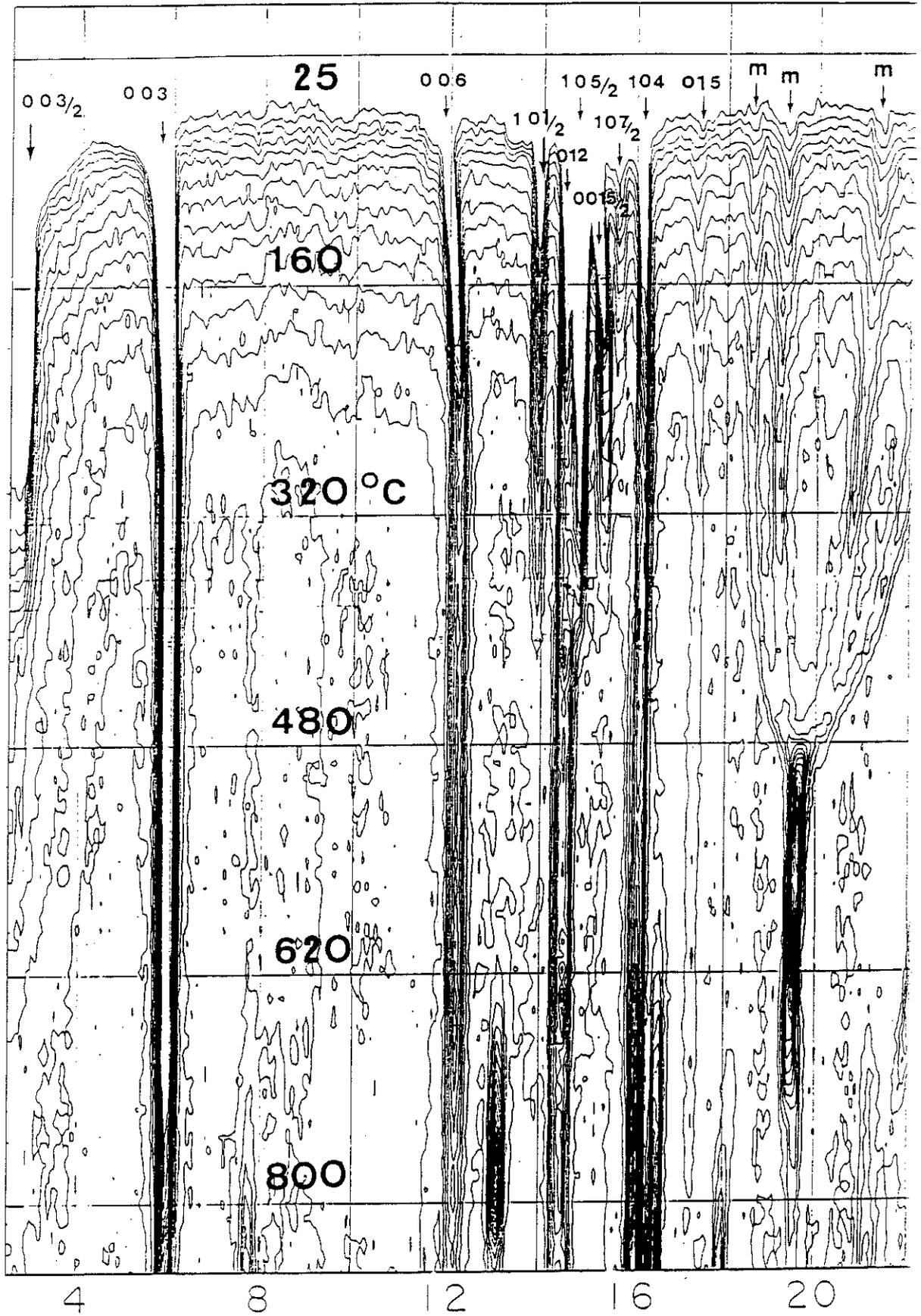
A l'aide du diagramme STRAP on a réalisé une coupe de l'ensemble des diagrammes allant de  $\theta = 8.5^\circ$  jusqu'à  $\theta = 10.5^\circ$  ; dans ce domaine angulaire il n'y a que le fond incohérent et aucune raie de diffraction (voir fig. (V-5(a))).

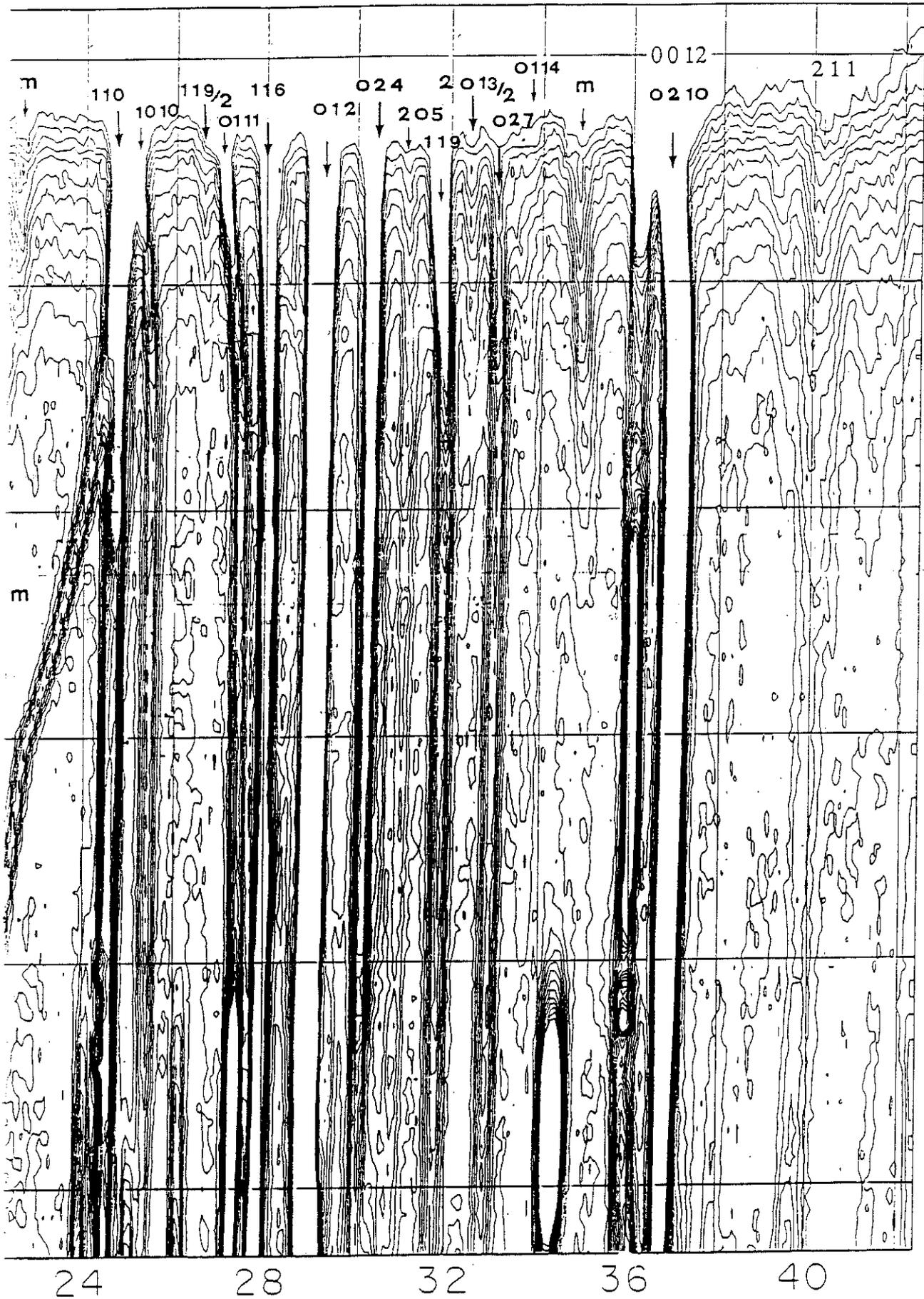
Cette coupe est projetée dans l'espace de façon à visualiser l'évolution du fond incohérent avec la température, fig. (V-9(a)).

Nous observons que le fond incohérent disparaît pratiquement en totalité après  $200^\circ\text{C}$  en bon accord avec nos expériences de A.T.G. sous vide.

**b) une diminution simultanée (et disparition ensuite).à des températures supérieures à  $300^\circ\text{C}$  de toutes les raies antiferromagnétiques (AF) de la structure :  $0\ 0\ 3/2$ ,  $1\ 0\ 1/2$ ,  $0\ 0\ 15/2$ ,  $1\ 0\ 5/2$ ,  $1\ 0\ 7/2$ ,  $1\ 1\ 9/2$ ,  $2\ 0\ 13/2$**

Temperature ( ° C )





Temperature ( ° C )

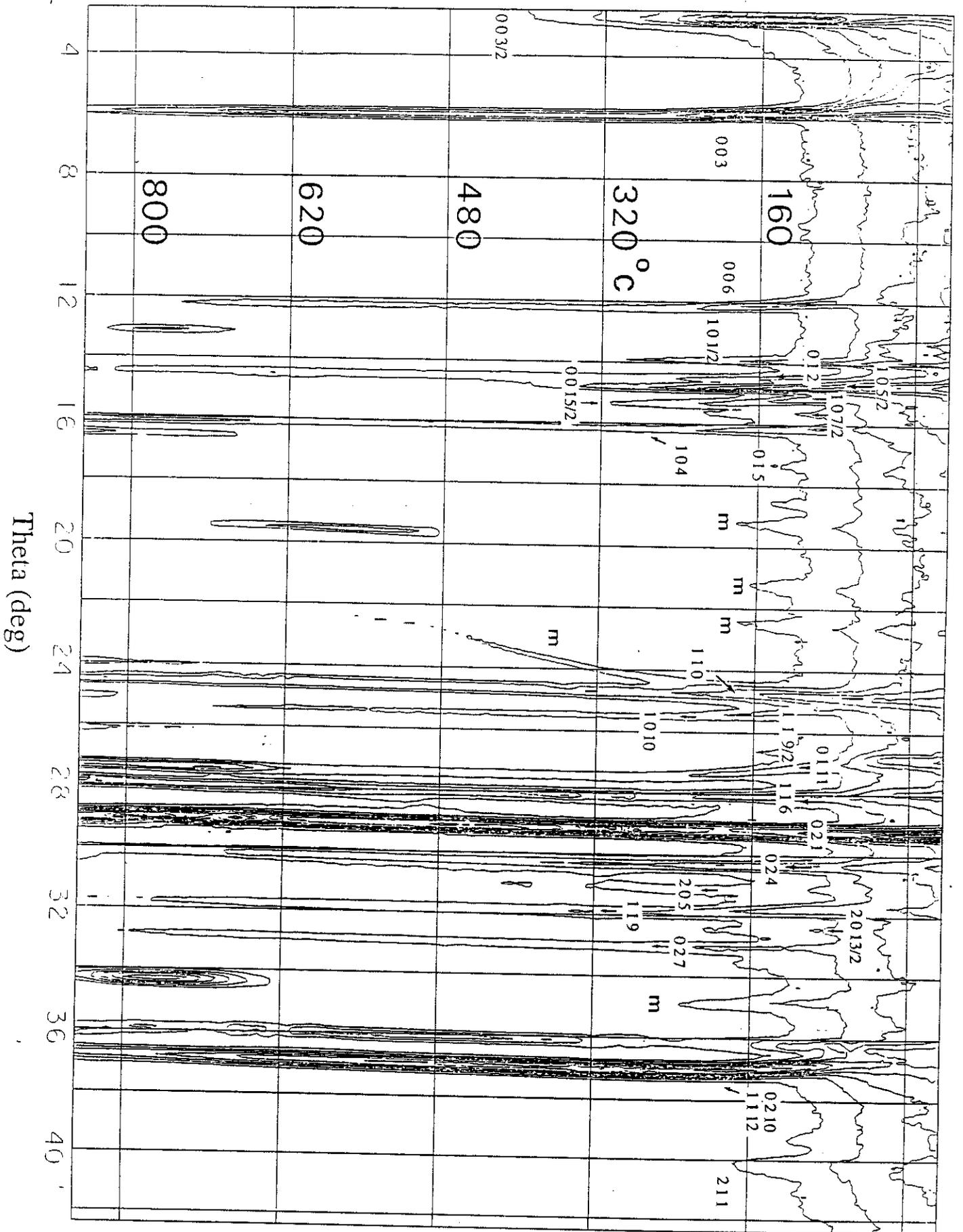


Figure (V-8)

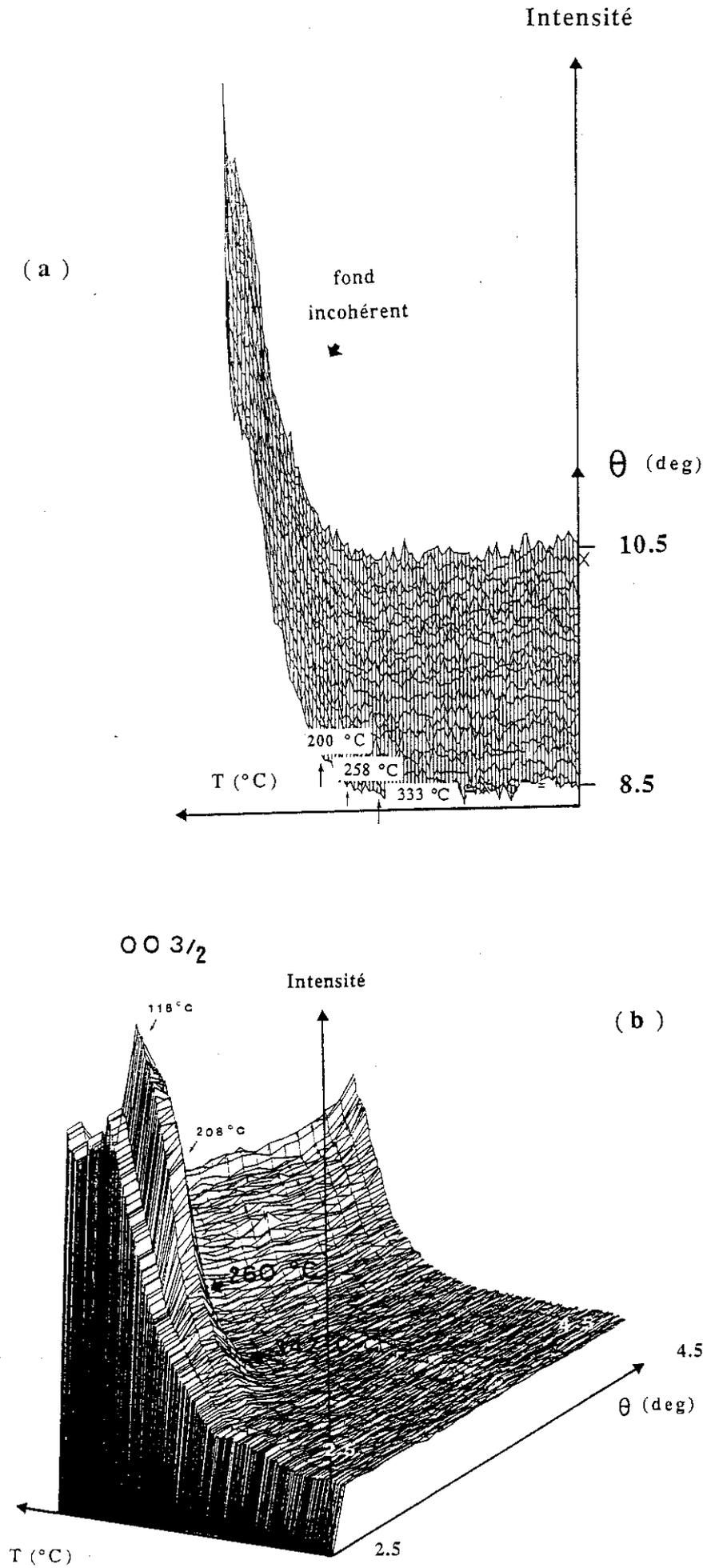


Fig. V-9 (a) (b) Régions de diffractogrammes aux neutrons montrant l'évolution du fond incohérent à la suite du départ d'eau de structure (a) et la diminution progressive de la raie anti-ferromagnétique (00 3/2) avec la température (b).

Une coupe des diagramme de neutrons réalisé avec STRAP dans un domaine angulaire de  $\theta = 2.5^\circ$  jusqu'à  $\theta = 4.5^\circ$  afin de visualiser l'évolution de la raie (AF) 0 0 3/2 avec la température, montre plus clairement, fig. (V-9(b)) que la raie disparaît à  $T > 300^\circ\text{C}$ .

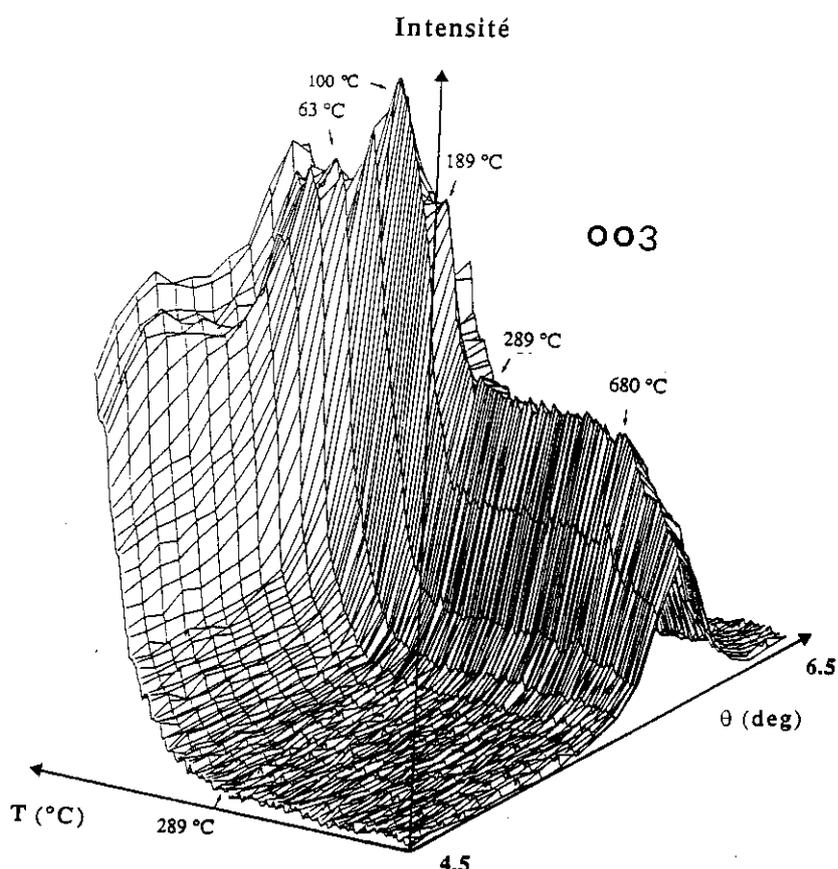


Fig.(V-10): Thermodiffractogramme montrant l'évolution de la composante nucléaire et ferromagnétique de la raie de structure 003 avec la température.

c) une diminution simultanée de la hauteur de nombreuses raies de structure vers  $T = 250^\circ\text{C}$  (ex. 003, 006, 012, 104, etc..) (voir évolution des contours de ces raies-là de la fig(V-7). Dans un composé ferrimagnétique la composante ferri- est superposée aux raies de structure ; cela laisse penser que la composante ferri- ou ferromagnétique de la structure pourrait disparaître à  $289^\circ$ . Une coupe de diagramme réalisé pour un domaine allant de  $\theta = 4.5^\circ$  jusqu'à  $\theta = 6.5^\circ$  afin de visualiser l'évolution de la raie (003) avec la température, montre clairement la disparition de la composante ferromagnétique superposée à la raie d'origine nucléaire pour

$T > 289^{\circ}\text{C}$ , fig. (V-10). Nous rappelons qu'une transition à cette température est également observée lors de nos mesures magnétiques de  $1/\chi$  en fonction de la température, fig.(IV-16(c)).

d) la présence de raies incommensurables avec la structure pour un domaine angulaire allant de  $\theta = 18^{\circ}$  jusqu'à  $\theta = 24^{\circ}$ .

Ces raies-là pourraient s'indexer à basse température dans une maille (2a, 2c) ; cependant à des températures plus élevées ces raies ne peuvent pas s'indexer toutes dans la même maille et deviennent incommensurables avec la structure.

Ces quatre raies convergent vers une autre raie à  $480^{\circ}\text{C}$ , cette raie s'indexe également dans une maille hexagonale double (2a,2c). Rappelons que la courbe  $1/\chi$  en fonction de  $T$ , fig.(IV-16(c)), l'A.T.D révèlent une transition magnétique à cette température.

e) l'apparition des raies nouvelles n'appartenant pas à la structure initiale pour une température supérieure à  $620^{\circ}\text{C}$ .

Suivant nos mesures de A.T.G. une perte de poids est enregistrée à  $T > 600^{\circ}\text{C}$ . Une décomposition du ferrite  $\beta''$  commence à apparaître aux environs de cette température-là.

## V-8 CONCLUSION

Dans ce premier stade de l'étude diffractométrique nous récapitulons les cinq points les plus importants : 1) le désordre structural avec la présence de l'eau de la structure, 2) la disparition de raies (AF) pour  $T > 300^{\circ}\text{C}$ , 3) la disparition probable de la composante ferrimagnétique pour les raies de structure à  $T > 250^{\circ}\text{C}$ , 4) l'évolution des raies d'origine magnétique (ou nucléaire) incommensurables avec le réseau et la transition observée vers  $480^{\circ}\text{C}$  et enfin 5) la présence de nouvelles raies au-dessus de  $620^{\circ}\text{C}$  révélant la dégradation probable de la structure.

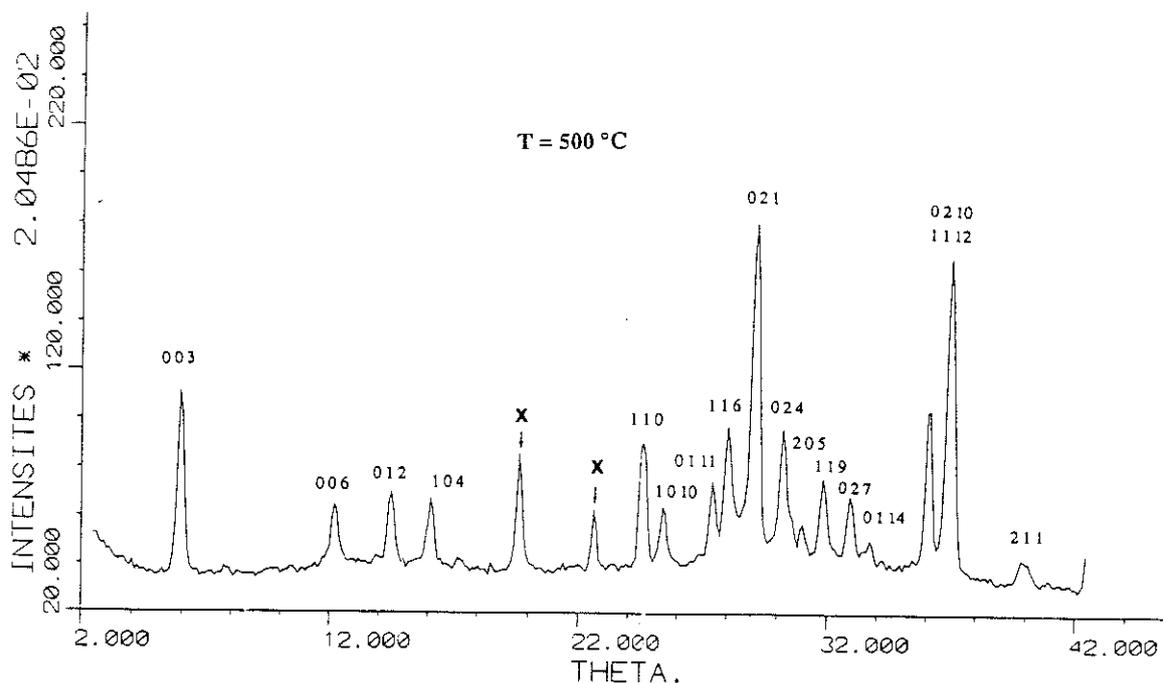


Fig. (V-11): Diagramme de diffraction neutronique du ferrite  $\beta''$ -Na. à  $T = 500^\circ\text{C}$ .

Notre but étant de déterminer la structure magnétique de ce composé nous avons déterminé le facteur d'échelle et vérifié en même temps la structure cristallographique (chap. IV). Etant donné que -suivant nos observations- la contribution des raies (AF) ou (F) cesse au-dessus de  $300^\circ\text{C}$  nous avons utilisé le diagramme enregistré à  $500^\circ\text{C}$ .

### V-9 STRUCTURE NUCLEAIRE A $500^\circ\text{C}$

Le diagramme de diffraction à  $T = 500^\circ\text{C}$  est révélé à la fig. (V-11). Nous remarquons que les raies à  $\theta = 19.61^\circ$  et  $\theta = 22.5^\circ$  marqués "x" sont les raies nouvelles apparues à  $480^\circ\text{C}$ . D'autre part, la raie observée à  $\theta = 36.05^\circ$  correspond à une raie de diffraction due au porte-échantillon.

L'intensité intégrée des pics de diffraction a été calculée en utilisant le programme ABFIT de la série de programmes STRAP. Ce programme cherche à définir une gaussienne en chaque pic observé ; il affine l'angle de diffraction  $\theta$ , la hauteur et la largeur à mi-hauteur de la raie. La valeur de l'intensité est corrigée du facteur de Lorentz ; on obtient ainsi l'intensité observée de la façon suivante :

$I_{\text{obs}} = \frac{N \cdot f_c}{L}$  N est le nombre d'impulsions total sur l'étendue angulaire de la raie ;  $f_c$  est le nombre d'impulsions dues au fond continu, sur la même étendue angulaire  $L = \frac{1}{\sin\theta \sin 2\theta}$  est le facteur de Lorentz.

**Pour vérifier la structure déterminée à partir d'un monocristal et déterminer le facteur d'échelle, nous avons utilisé le programme d'affinement MXD écrit par P. Wolfers (2).**

Nous avons pris comme paramètres atomiques (positions atomiques, paramètres thermiques isotropes et populations) les valeurs données après notre affinement sur monocristal du ferrite  $\beta''$ , (voir chap.IV).

Comme nous pouvons l'observer au tableau (V-1) l'accord entre intensités observées et intensités calculées est très bon, sauf pour la raie (021) où l'accord entre l'intensité observée et calculée est mauvais; une explication possible est l'existence d'une raie superposée provenant soit de la nouvelle phase (magnétique?) apparue à 480°C soit d'une impureté. Pour cette raison nous n'avons pas tenu compte de cette raie lors de nos affinements.

**Il faut bien signaler que compte tenu du faible nombre de données (14 raies de structure) et du grand nombre de paramètres atomiques, l'affinement à 500°C ne nous permet qu'une vérification de la structure obtenue à partir d'un monocristal ; c'est pourquoi les nouvelles positions atomiques pour les atomes de fer et d'oxygène révélées par l'affinement sont à considérer avec précaution .**

En fait, un affinement de structure à 500°C sur monocristal pourrait nous permettre de trouver toutes les nouvelles positions atomiques avec précision. Sur la fig. (V-12) nous pouvons voir le sens des déplacements possibles des atomes de fer et d'oxygène à  $T = 500^\circ\text{C}$  par rapport à leur position à l'ambiante.

TABLEAU (V-1)  
 Positions atomiques du ferrite  $\beta''$  à  $T = 500^\circ\text{C}$   
 Facteur d'échelle = 0.598(8)  $wR = 4.03\%$

$R\bar{3}m$

Atome	Site	x	y	z
Fe(1)	18h	0.157(2)	-0.157(2)	-0.0663(5)
Fe(2)	6c	0.0	0.0	0.381(1)
Fe(3)	6c	0.0	0.0	0.465(1)
Fe(4)	3a	0.0	0.0	0.0
O(1)	18h	0.139(5)	-0.139(5)	0.038(1)
O(2)	18h	0.098(4)	-0.098(4)	0.214(1)
O(3)	6c	0.0	0.0	0.324(3)
O(4)	6c	0.0	0.0	0.098(7)
O(5)				
Na(1)	non affinés	non affinés	non affinés	non affinés
Na(2)				

TABLEAU (V-2)  
 Intensités nucléaires observés et calculées du ferrite  $\beta''$  à  $T = 500^\circ\text{C}$   
 $\langle a \rangle = 5.983(6)\text{\AA}$   $\langle c \rangle = 35.217(4)\text{\AA}$   $wR = 4.03\%$

hkl	$I_{\text{obs}}$	$\sigma_{\text{obs}}(I)$	$I_{\text{calc}}$	$\theta_{\text{obs}}$
003	5.14	0.14	5.08	5.93
006	6.21	0.88	6.42	12.21
101	0.0	2.5	2.13	14.22
012	11.23	1.07	11.32	14.49
104	12.31	2.91	13.49	16.12
018	0.0	2.5	0.60	22.08
110	64.65	5.35	66.14	24.59
0012				
1010	26.66	5.26	30.09	25.42
0111	23.54	6.37	26.48	27.41
116	59.61	9.02	55.87	28.02
024	63.37	8.94	74.99	30.22
119	47.42	9.82	46.10	31.82
027	47.61	10.8	29.34	32.93
1112				
0210	292.7	6.18	292.51	36.92

### V-10 STRUCTURE NUCLEAIRE A 400°C

Compte tenu de l'apparition de nouvelles raies non expliquées à 480°C nous avons aussi voulu vérifier la structure nucléaire observée à  $T = 400^\circ\text{C}$  et avoir ainsi un facteur d'échelle plus proche de celui à qui nous intéresse à  $T = 220^\circ\text{C}$  température où nous avons effectué la détermination de l'arrangement magnétique. Effectivement, suivant nos diagrammes STRAP, fig(V-7) même à  $T = 400^\circ\text{C}$ , il n'y a pas de contribution ferromagnétique importante aux raies de structure. L'accord obtenu est très bon comme le montre le tableau V-3.

D'autre part, l'apparition de nouvelles raies aux environs de 480°C ne correspond pas apparemment à une modification significative la structure cristallographique puisque la structure proposée se vérifie aussi bien à  $T = 500^\circ\text{C}$  que à  $T = 400^\circ\text{C}$

Ce fait a été confirmé d'autre part en étudiant un monocristal de ferrite  $\beta''$  -Na de notre préparation (chap.IV) avec une chambre de précession à  $T = 550^\circ\text{C}$ . Un examen des plans réciproques h0l, hk0 a révélé que le groupe d'espace et la symétrie du cristal était la même qu'à l'ambiante, c'est-à-dire rhomboédrique et de groupe d'espace  $R\bar{3}m$

**TABLEAU (V-3)**  
**Intensités du ferrite  $\beta''$  à  $T = 400^\circ\text{C}$**   
 $\langle a \rangle = 5.9904(70)$   $\langle c \rangle = 35.1271(30)$   $wR = 2.93 \%$   
**facteur d'échelle = 0.635(5)**

hkl	$I_{\text{obs}}$	$\sigma_{\text{obs}}(I)$	$I_{\text{calc}}$	$\theta_{\text{obs}}$
003	5.35	0.15	5.33	5.934
006	8.09	0.69	8.19	12.218
101	0.0	2.5	1.75	14.22
012	13.73	1.25	13.56	14.547
104	11.92	1.33	12.01	16.135
018	0.0	2.5	0.2	22.10
110	65.15	4.39	64.86	24.637
0012				
1010	29.74	4.28	30.69	25.436
0111	25.47	9.28	28.39	27.440
116	62.63	10.47	50.83	28.030
024	68.06	15.15	84.15	30.26
119	45.94	5.94	46.69	31.855
027	43.55	4.28	41.59	32.974
1112				
0210	314.44	7.45	315.11	36.980

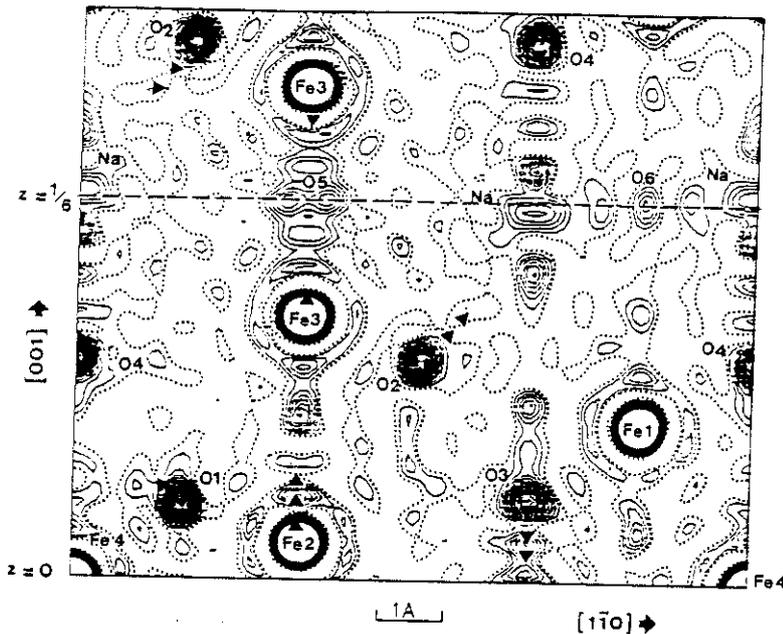


Fig.(V-12): Carte de Fourier représentant les densités et les positions atomiques suivant la section  $(1\bar{1}0)$  à  $T = \text{amb}$  et  $T = 500^\circ\text{C}$  indiquant les mouvements possibles de atomes (les flèches indiquent le sens de déplacement à haute température).

### V-11 ETUDE DU MODE ANTIFERROMAGNETIQUE EXTENSION DU MODELE DE GORTER AU FERRITE $\beta''$

Comme nous l'avons constaté à l'aide de nos mesures magnétostatiques, le ferrite  $\beta''$  est un composé antiferromagnétique avec une faible composante ferri- ou ferromagnétique superposé. Les raies de structure (AF) étant séparées des raies de structure nucléaire, nous avons voulu trouver le modèle (AF) dans un premier temps en utilisant le facteur d'échelle obtenu par l'étude de la structure nucléaire à  $400^\circ\text{C}$ .

Le ferrite  $\beta''$  a un plan de facile aimantation (3), d'après notre étude magnétostatique. Nous avons proposé un modèle (AF) colinéaire dans le plan hexagonal. La détermination de l'arrangement (AF) a été effectuée à  $220^\circ\text{C}$ . Nous avons négligé la présence de raies incommensurables avec le réseau; la détermination de structure (AF) a été faite dans la maille cristallographique hexagonale en introduisant dans un premier temps le vecteur de propagation  $k = [0\ 0\ 1/2]$ .

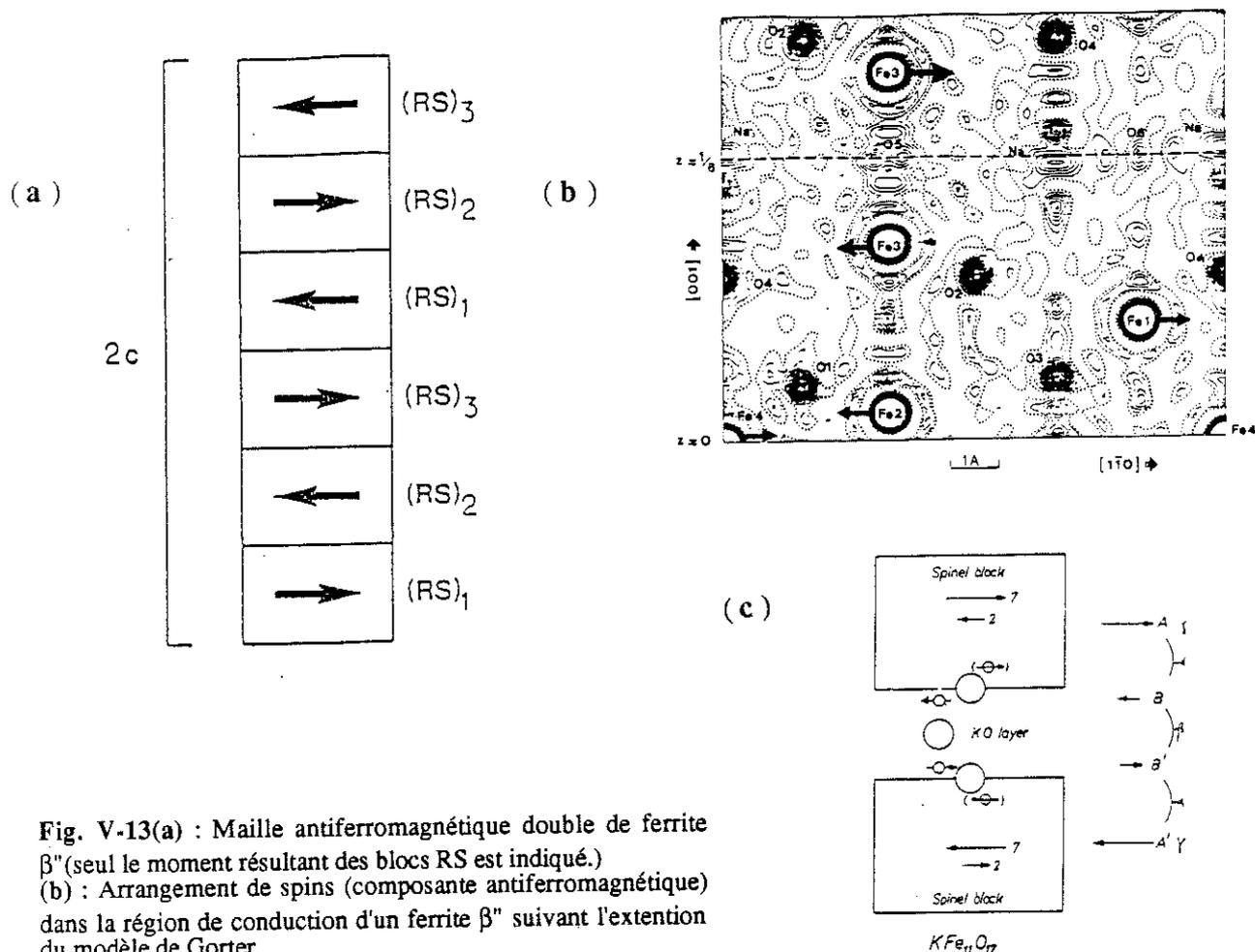


Fig. V-13(a) : Maille antiferromagnétique double de ferrite  $\beta''$  (seul le moment résultant des blocs RS est indiqué.)  
 (b) : Arrangement de spins (composante antiferromagnétique) dans la région de conduction d'un ferrite  $\beta''$  suivant l'extension du modèle de Gorter.  
 c) : Modèle de Gorter pour le ferrite  $\beta$  de potassium.

Nous avons voulu extrapoler le modèle magnétique proposé par Gorter pour le composé ferrite  $\beta(4)$ , au ferrite  $\beta''$ , compte tenu de l'analogie entre les deux structures ; comme nous avons signalé, le modèle de Gorter peut expliquer l'allure de la courbe de susceptibilité inverse  $1/\chi$  en fonction de la température, chap (IV) du ferrite  $\beta''$ -Na. que nous avons préparé.

L'extension de ce modèle à la structure magnétique du ferrite  $\beta''$  conduit au modèle suivant :

a) dans les blocs spinelles ( $S_1, S_2, S_3$ ) l'arrangement ferrimagnétique entre les cations de sites tétraédriques (T) et octaédriques (O): tous les atomes magnétiques qui se trouvent en site T sont couplés parallèlement entre eux, il en est de même pour les atomes qui se trouvent en site O; les spins des atomes en site T sont couplés antiparallèlement à ceux des sites octaédriques. Nous pouvons voir par exemple sur la fig. (V-13(b)) du bloc  $S_1$ , que les atomes  $Fe(4)$ ,  $F(1)$  (en sites O) sont couplés -suivant ce modèle- antiparallèlement à l'atome  $Fe(2)$ (en site(T))

TABLEAU (V-4)

sous-réseau considéré	Atome considéré **	Positions atomiques		
Fe(1)	'FE11'	XFE1,	-XFE1,	ZFE1
	'FE12'	XFE1,	2*XFE1,	ZFE1
	'FE13'	-2*XFE1,	-XFE1,	ZFE1
	'FE14'	-XFE1,	XFE1,	-ZFE1
	'FE15'	-XFE1,	-2*XFE1,	-ZFE1
	'FE16'	2*XFE1,	XFE1,	-ZFE1
	'FE17'	XFE1+1/3,	-XFE1+2/3,	ZFE1+2/3
	'FE18'	XFE1+1/3,	2*XFE1+2/3,	ZFE1+2/3
	'FE19'	-2*XFE1+1/3,	-XFE1+2/3,	ZFE1+2/3
	'FE110'	-XFE1+1/3,	XFE1+2/3,	-ZFE1+2/3
	'FE111'	-XFE1+1/3,	-2*XFE1+2/3,	-ZFE1+2/3
	'FE112'	2*XFE1+1/3,	XFE1+2/3,	-ZFE1+2/3
	'FE113'	XFE1+2/3,	-XFE1+1/3,	ZFE1+1/3
	'FE114'	XFE1+2/3,	2*XFE1+1/3,	ZFE1+1/3
	'FE115'	-2*XFE1+2/3,	-XFE1+1/3,	ZFE1+1/3
	'FE116'	-XFE1+2/3,	XFE1+1/3,	-ZFE1+1/3
	'FE117'	-XFE1+2/3,	-2*XFE1+1/3,	-ZFE1+1/3
	'FE118'	2*XFE1+2/3,	XFE1+1/3,	-ZFE1+1/3
Fe(2)	'FE21'	0,	0,	ZFE2
	'FE22'	0,	0,	-ZFE2
	'FE23'	1/3,	2/3,	ZFE2+2/3
	'FE24'	1/3,	2/3,	-ZFE2+2/3
	'FE25'	2/3,	1/3,	ZFE2+1/3
	'FE26'	2/3,	1/3,	-ZFE2+1/3
Fe(3)	'FE31'	0,	0,	ZFE3
	'FE32'	0,	0,	-ZFE3
	'FE33'	1/3,	2/3,	ZFE3+2/3
	'FE34'	1/3,	2/3,	-ZFE3+2/3
	'FE35'	2/3,	1/3,	ZFE3+1/3
	'FE36'	2/3,	1/3,	-ZFE3+1/3
	Fe(4)	'FE41'	0,	0,
'FE42'		1/3,	2/3,	2/3
'FE43'		2/3,	1/3,	1/3

\* : Nomenclature utilisée pendant l'affinement de la structure cristallographique du ferrite  $\beta$ "

\*\* Nomenclature utilisée pendant l'affinement de la structure magnétique du ferrite  $\beta$ "

b) l'arrangement entre les cations  $Fe^{3+}$  tétraédriques (en site T) et opposés par le sommet dans les blocs  $R_1, R_2, R_3$  est antiferromagnétique (exemple : les deux atomes Fe(3) de part et d'autre de O(5) dans le bloc  $R_1$ , ( fig. (V-13(b))

c) ce couplage entraîne un couplage antiferromagnétique entre les moments résultants de deux blocs spinelle adjacents à chaque bloc de type R ( $R_1, R_2, R_3$ ) (exemple : l'atome de type Fe(1) qui appartient au bloc S1 est de sens opposé au Fe(3) (en site T) qui appartient au bloc  $R_1$ , fig. (V-13(b)). Suivant ce couplage, chaque bloc  $(RS)_i$  se trouve lié antiferromagnétiquement au bloc  $(RS)_{i+1}$  suivant ; ainsi, pour avoir une aimantation totale nulle il faut considérer une maille formée de 6 double-blocs (RS), voir fig. (V-13(a)).

Tous ces couplages s'expliquent très bien en considérant les interactions de superéchange d'Anderson; voir § suivante.

TABLEAU (V-5)

Vecteur de propagation  $\vec{k} = [0 \ 0 \ 3/2]$ ;  $Fe_{ij}' = Fe_{ij} + \vec{c}$ 

Modèle antiferromagnétique suivant Gorter	Atome(s) considéré(s)	cote	bloc	site
←	Fe <sub>41</sub> '	1.0	S1	O
→	Fe <sub>26</sub> '	0.983	S1	T
←	Fe <sub>11</sub> ', Fe <sub>12</sub> ', Fe <sub>13</sub> '	0.931	S1	O
→	Fe <sub>36</sub> '	0.884	R3	T
←	Fe <sub>35</sub>	0.7828	R3	T
→	Fe <sub>110</sub> , Fe <sub>111</sub> , Fe <sub>112</sub>	0.7363	S3	O
→	Fe <sub>42</sub>	0.666	S3	O
←	Fe <sub>22</sub> '	0.650	S3	T
→	Fe <sub>17</sub> , Fe <sub>18</sub> , Fe <sub>19</sub>	0.596	S3	O
←	Fe <sub>32</sub> '	0.551	R2	T
→	Fe <sub>31</sub>	0.449	R2	T
←	Fe <sub>116</sub> , Fe <sub>117</sub> , Fe <sub>118</sub>	0.403	S2	O
→	Fe <sub>21</sub>	0.350	S2	T
←	Fe <sub>43</sub>	0.333	S2	O
→	Fe <sub>24</sub>	0.315	S2	T
←	Fe <sub>113</sub> , Fe <sub>114</sub> , Fe <sub>115</sub>	0.263	S2	O
→	Fe <sub>34</sub>	0.216	R1	T
←	Fe <sub>33</sub> '	0.115	R1	T
→	Fe <sub>14</sub> , Fe <sub>15</sub> , Fe <sub>16</sub>	0.069	S1	O
←	Fe <sub>23</sub> '	0.016	S1	T
→	Fe <sub>41</sub>	0.0	S1	O

Dans le tableau (V-5) nous pouvons voir les positions atomiques de tous les atomes magnétiques (dans la maille cristallographique) qui ont été introduits dans l'affinement magnétique ; les spins des atomes de fer ont été disposés suivant les règles que nous avons énoncé précédemment. A cause du vecteur de propagation  $k = [001/2]$ , les atomes de fer qui se trouvent avec une cote  $Z+1$  inversent leur spin par rapport au mêmes atomes qui se trouvent à la cote  $z$ .

D'autre part, comme suivant ce modèle, chaque bloc RS est lié antiferromagnétiquement avec le suivant, nous avons la règle suivante :  $S_j + T_R = -S_j$  et  $S_j + T_{2R} = S_j$  où  $S_j$  est le spin d'un atome de fer quelconque dans la maille,  $T_R = (2/3 \ 1/3 \ 1/3)$  et  $T_{2R} = (1/3 \ 2/3 \ 2/3)$ .

Selon cette règle, l'arrangement magnétique observé peut être décrit dans la maille primitive rhomboédrique avec le vecteur de propagation  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ , c'est à dire dans la maille hexagonale avec un vecteur de propagation  $k = (0 \ 0 \ 3/2)$ .

Un examen plus attentif des raies AF observés (voir tableau V-6) confirme tout à fait ce modèle. En effet, toutes ces raies indexées dans la maille hexagonale d'indices  $H, K, L+1/2$  satisfont à la relation  $-H+K+L = 3n+1$ . En considérant le vecteur de propagation  $(0 \ 0 \ 3/2)$  elles s'indexent maintenant  $H, K, L'+3/2$  avec  $L'=L-1$  et satisfont à la relation  $-H+K+L'=3n$  comme les raies nucléaires.

La vérification du modèle magnétique a été effectuée à l'aide du programme MXD ; les paramètres de maille ont été affinés par moindres carrés à partir de toutes les raies de structure nucléaire et les positions atomiques à 220°C pour les atomes de fer ont été prises en interpolant entre les paramètres déterminés à l'ambiante après affinement sur monocristal (chap IV) et les paramètres déterminés à 400°C.

Nous avons pris comme facteur d'échelle pour nos affinements magnétiques le facteur d'échelle, déterminé à partir de l'étude de la structure nucléaire à 400°C.

Le tableau V-6 donne les résultats de l'affinement du modèle magnétique proposé par Gorter; l'accord entre les raies magnétiques observées et calculées est assez bon.

Les valeurs des composantes antiferromagnétiques des moments observées sur chaque site sont respectivement:  $\mu_{AF}(\text{Fe1}) = 2.19(6) \mu_B$ ,  $\mu_{AF}(\text{Fe2}) = 2.46(15) \mu_B$ ,  $\mu_{AF}(\text{Fe3}) = 2.64(15) \mu_B$  et  $\mu_{AF}(\text{Fe4}) = 2.04(24) \mu_B$ .

TABLEAU (V-6)

Modèle antiferromagnétique de Gorter pour le ferrite  $\beta''$  $\langle a \rangle = 5.959(10) \text{ \AA}$   $\langle c \rangle = 35.137(60) \text{ \AA}$   $T = 220^\circ\text{C}$ 

facteur d'échelle = 0.63586

 $\vec{k} = [0\ 0\ 3/2]$ 

wR = 11,9 %

hkl	$I_{\text{obs}}$	$\sigma_{\text{obs}} (I)$	$I_{\text{calc}}$	$\theta_{\text{obs}}$
0 0 3/2	3.80	0.34	3.85	2.75
0 0 5/2	0.0	0.23	0.0	4.93
0 0 7/2	0.0	0.23	0.0	6.99
0 0 9/2	0.0	0.23	0.22	9.07
0 0 11/2	0.0	0.23	0.0	11.16
0 0 13/2	0.0	0.23	0.0	13.27
1 0 1/2	6.98	1.08	4.96	13.97
1 0 3/2	0.0	0.23	0.0	14.27
1 0 5/2	21.37	1.61	21.92	14.83
0 0 15/2	11.15	1.71	11.02	15.33
1 0 7/2	4.42	2.21	6.06	15.58
1 0 9/2	0.0	0.23	0.0	16.81
1 0 11/2	0.0	0.23	0.16	18.08
1 0 15/2	0.0	0.23	0.0	21.09
1 1 9/2	5.55	2.65	3.13	26.67
2 0 13/2	10.01	5.17	9.12	32.53

## V-12 JUSTIFICATION DU MODELE ANTIFERROMAGNETIQUE EXTRAPOLE DE GORTER

Le modèle colinéaire de Gorter proposé pour le ferrite  $\beta$  du potassium peut être justifié en examinant le signe des interactions de super-échange à l'intérieur du bloc spinelle S et dans le plan de conduction.

Il en est de même pour le ferrite  $\beta''$ . En effet les réactions de super-échange sont d'autant plus fortes et négatives que l'angle  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$  est proche de  $180^\circ$  et que la distance  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$  est la plus courte. L'hypothèse de Gorter que les deux cations Fe(3) tétraédriques opposés par le sommet à l'intérieur du bloc R sont couplés antiferromagnétiquement, est donc justifié puisque l'angle  $\text{Fe}(3)\text{-O}(5)\text{-Fe}(3)$  est  $\theta = 163,19(1)^\circ$  et la distance  $\text{Fe}(3)\text{-Fe}(3)$  est  $3,589 \text{ \AA}$  à la température ambiante ;

D'autre part, la deuxième hypothèse selon laquelle il existe un couplage antiferromagnétique entre deux blocs  $(\text{RS})_i$  et  $(\text{RS})_{i+1}$  successifs est justifiée par le signe de l'interaction entre le cation Fe(1) du bloc S avec le cation proche voisin Fe(3) du bloc R. En effet l'angle  $\text{Fe}(1)\text{-O}(2)\text{-Fe}(3)$  est de  $173,76^\circ$  et la distance  $\text{Fe}(1)\text{-Fe}(3)$  est de  $5,39 \text{ \AA}$ , fig. (V-13(b)) ; donc un couplage antiferro- des moments est probable.

## V-13 CONCLUSION

L'application du modèle antiferromagnétique de Gorter étendu au ferrite  $\beta''$  semble être en bon accord avec les résultats expérimentaux et conforme donc aux interactions de super-échange. L'affinement des données de diffraction neutronique sur poudre nous a donc permis de déterminer un modèle de l'arrangement antiferromagnétique satisfaisant ; il serait toujours souhaitable de confirmer et préciser ces résultats par une étude sur monocristal. Cette étude sur monocristal suppose cependant des tailles de monocristaux plus importantes par rapport aux cristaux de notre préparation.

## V-14 ETUDE DU MODE FERROMAGNETIQUE DU FERRITE $\beta''$

### A. INTRODUCTION

Le comportement magnétique macroscopique des cristaux de ferrite  $\beta''$  se résume ainsi : a) il existe des cristaux non magnétiques (antiferromagnétiques) à l'ambiante ; l'introduction de l'eau dans la région de conduction de ces cristaux donne naissance à une composante ferro- ou ferrimagnétique importante (voir chap.IV).

b) Il existe des cristaux ferri- ou ferromagnétiques à l'ambiante avec une composante antiferromagnétique importante. L'introduction de l'eau dans la région de conduction de ces cristaux fait généralement augmenter la composante ferromagnétique ainsi que la susceptibilité antiferromagnétique. L'étude effectuée aux neutrons va pouvoir nous permettre de trancher entre les modèles ferro- ou ferrimagnétique de la structure.

### B MODELES MAGNETIQUES POUR LE FERRITE $\beta''$

Nous avons admis que l'arrangement antiferromagnétique tant pour les cristaux faiblement magnétiques à l'ambiante, que pour les cristaux non-magnétique (uniquement antiferromagnétiques), était le même et donc était celui décrit plus haut. Plusieurs hypothèses sont à priori possibles pour expliquer la composante ferro- du ferrimagnétisme observée.

La fig. (V-14) montre la maille cristalline double du ferrite  $\beta''$ . En l'absence du zinc dans le composé, l'aimantation résultante est nulle ; dans le cas où 1 bloc S contient un atome de zinc en site tétraédrique, le modèle conduit à une aimantation du bloc S plus grande. De cette manière l'aimantation résultante est non nulle, d'où le comportement ferrimagnétique du composé. En faisant ainsi varier le taux du zinc dans le bloc spinelle S, nous pouvons théoriquement faire varier l'aimantation. Ce modèle est pourtant peu probable parce que ce type d'arrangement

doit être cohérent à l'intérieur d'un domaine suffisamment grand (plusieurs dizaines de mailles) pour pouvoir expliquer l'allure de courbes d'aimantation.

D'autre part un cristal de ferrite  $\beta''$  qui présente des défauts d'empilement des blocs R et S, le long de l'axe c, peut avoir aussi une composante d'aimantation non nulle dans le plan (a,b) (voir fig. (V-14)). Ce phénomène pourrait coexister avec le phénomène d'antiferromagnétisme non compensé précédent. Signalons cependant que l'étude de cristaux de ferrite  $\beta''$  au M.E.T. et à la précession chap. (IV) n'a pas révélé une grande densité de défauts d'empilement suivant c, nous pensons donc que ce modèle est seulement complémentaire au vrai modèle ferromagnétique du ferrite  $\beta''$ .

Comme nous avons signalé au chapitre (I) le couplage antisymétrique de Dzialoshinski-Moriya permet d'expliquer le phénomène du ferromagnétisme faible dans le cas des hexaferrites. Dans ce cas, les moments de deux sous-réseaux du fer ne sont plus antiparallèles ; cet écart à la colinéarité est lié à l'existence d'un cation non magnétique (dans notre cas c'est le zinc dans les sites tétraédriques du bloc S) parmi les cations magnétiques, ce qui diminue le nombre des moments en

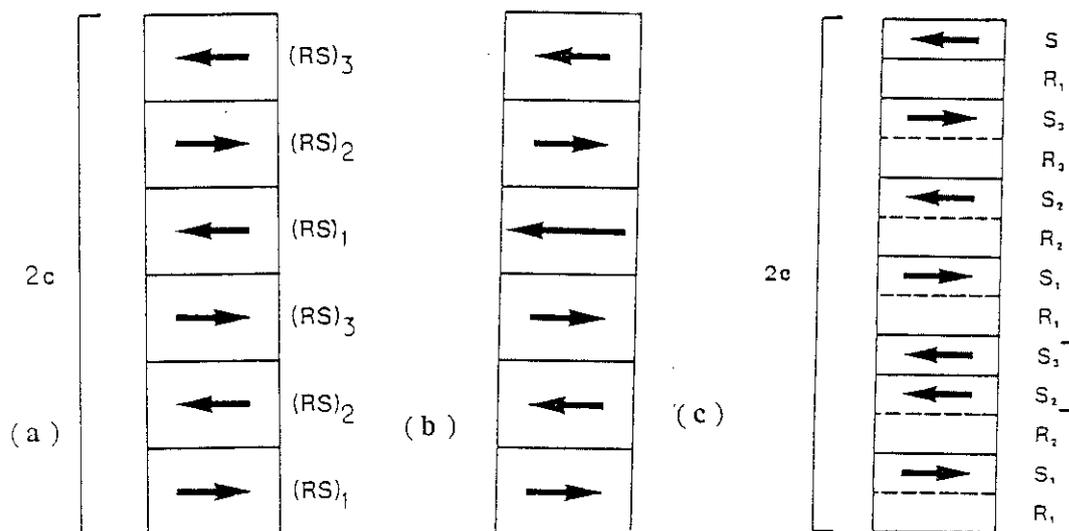


Fig (V-14):(a) Maille cristalline double du ferrite  $\beta''$ -Na. En l'absence du zinc dans le composé, l'aimantation résultante est nulle (antiferromagnétisme) (b):Lorsque 1 atome de zinc occupe un site tétraédrique du bloc spinelle, il apparaît une composante non nulle de l'aimantation (ferrimagnétisme) (c):Défaut d'empilement des blocs R et S créant une composante non nulle de l'aimantation résultante

interaction ; les interactions de super-échange se trouvent ainsi affaiblies et deviennent comparables à des interactions antisymétriques à l'intérieur d'un bloc. Nous pouvons donc supposer que dans le

cas de ferrite  $\beta''$  il y a une faible composante ferro ou ferrimagnétique perpendiculaire à la composante antiferromagnétique du composé. Cette faible composante ferromagnétique dépend de la présence et de la quantité du cation diamagnétique substitué (Zn).

D'autre part, l'introduction des molécules d'eau dans la région de conduction modifie les intégrales d'échange des atomes de fer Fe(3) proche-voisins et provoque l'apparition d'une composante ferromagnétique perpendiculaire.

Sur le tableau (IV-6) du chap. IV nous pouvons voir que les oxygènes O(6), O(7) qui appartiennent aux différentes espèces protoniques qui sont rentrées dans la structure, forment des angles  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$  proches de  $60^\circ$  avec les atomes de fer de la région (ou proches de la région) de conduction.

Suivant la littérature, (5) dans le cas des oxydes spinelle contenant du  $\text{Fe}^{3+}$  le signe de telles interactions de superéchange doit être positif, et ceci conduit à l'apparition de la composante ferromagnétique dans la structure.

D'autre part, l'introduction d'atomes d'oxygène supplémentaires O (6) et O(7) dans la zone de conduction provoque un déplacement de O(5) qui s'écarte de l'axe 3 pour occuper statistiquement 3 positions autour de cet axe. Ce déplacement tend à diminuer l'angle du superéchange  $\text{Fe(3)-O(5)-Fe(3)}$  et donc à réduire cette interaction magnétique négative.

Nous pensons donc que la structure magnétique du ferrite  $\beta''$  est cantée avec une composante ferro ou ferrimagnétique perpendiculaire à la composante antiferromagnétique, cette dernière étant disposée suivant le modèle extrapolé de Gorter.

Nous avons voulu déterminer d'une part les caractéristiques de cette composante faible (ferri- ou ferromagnétique) et d'autre part avoir son ordre de grandeur afin de la comparer avec nos mesures magnétiques macroscopiques.

### C AFFINEMENT DU MODELE MAGNÉTIQUE

Nous avons affiné le mode ferro- (ou ferri-) magnétique à l'aide du programme MXD à  $T = 220^\circ\text{C}$ , à la même température que celle où nous avons effectué l'affinement de la composante antiferromagnétique. A cette température-là il n'y a pas de contribution de l'eau aux raies de structure nucléaire. Comme nous avons signalé à l'introduction de ce chapitre, l'intensité des raies de structure est la somme de l'intensité nucléaire et de l'intensité magnétique. Nous avons calculé la contribution magnétique de raies de structure en soustrayant de l'intensité totale des raies à  $220^\circ\text{C}$  l'intensité des mêmes raies à  $400^\circ\text{C}$  où il n'y a plus de contribution magnétique ( celle-ci est quasiment nulle d'après nos courbes d'aimantation, fig.

(IV-16(c))). Nous supposons évidemment que la structure nucléaire n'évolue pas beaucoup entre 220°C et 400°C, c'est-à-dire que la contribution nucléaire aux raies de structure est essentiellement la même aux deux températures. D'autre part, comme la contribution ferromagnétique est faible et que le facteur de forme magnétique diminue en fonction de  $\sin \theta/\lambda$  nous n'avons pas considéré dans l'affinement que de raies de structure aux bas angles ( $\theta < 25^\circ$ )

Nous avons imposé (conformément au dernier modèle proposé pour la structure magnétique) que la composante ferro- ou ferrimagnétique du moment affiné soit perpendiculaire à la composante antiferromagnétique de la structure et toujours dans le plan (a,b). Le vecteur de propagation de ce mode est  $\vec{k} = [000]$  ( la maille ferromagnétique coïncide avec la maille chimique) et en supposant que les moments de chaque sous-réseau de fer (Fe<sub>1</sub>, Fe<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub> et Fe<sub>4</sub>) sont parallèles (composante ferromagnétique). nous avons affiné la valeur du moment de chaque sous-réseau ; les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU (V-8)

Modèle de structure ferromagnétique de ferrite  $\beta''$  T = 220°C  
 $k = [000]$  R<sub>w</sub> = 11,8 %

hkl	I <sub>obs</sub>	$\sigma_{obs}(I)$	I <sub>cal</sub>	$\theta_{obs}$
003	0,85	0,31	0,78	6,09
006	1,35	0,78	1,49	12,44
101	0,0	0,23	0,09	14,29
012	2,15	1,16	2,40	15,29
104	2,46	0,67	2,39	16,44
107	0,0	0,23	0,0	20,51
108	0,0	0,23	0,07	22,15

Les valeurs de composantes ferromagnétiques des moments observés sur chaque site sont respectivement :  $\mu_F(\text{Fe1}) = 0.47(1) \mu_B$  ,  $\mu_F(\text{Fe2}) = 0.20(2) \mu_B$  ,  $\mu_F(\text{Fe3}) = 0.50(2) \mu_B$  et  $\mu_F(\text{Fe4}) = 0.67(2) \mu_B$  .

**Le modèle d'arrangement ferrimagnétique est exclu;** (en effet, un modèle où les moments de la composante ferromagnétique des atomes appartenant aux sites T sont disposés antiparallèlement aux moments des sites O a été essayé;l'affinement les remis immédiatement tous parallèles entre eux.

Suivant le modèle d'arrangement ferromagnétique l'aimantation macroscopique doit atteindre 17.78 uem/gr, valeur plus grande que la valeur de l'aimantation à saturation observée à 300 K ( $M_0 = 11$  uem/gr) . **Le désaccord peut venir du fait qu'en réalité la contribution nucléaire sur l'intensité de raies de structure a changé considérablement entre 200°C et 400°C ,contrairement à notre hypothèse du départ;** pour résoudre ce problème, seule une étude sur monocristal à l'aide de diffraction de neutrons et de R.X pourra nous permettre d'évaluer la valeur

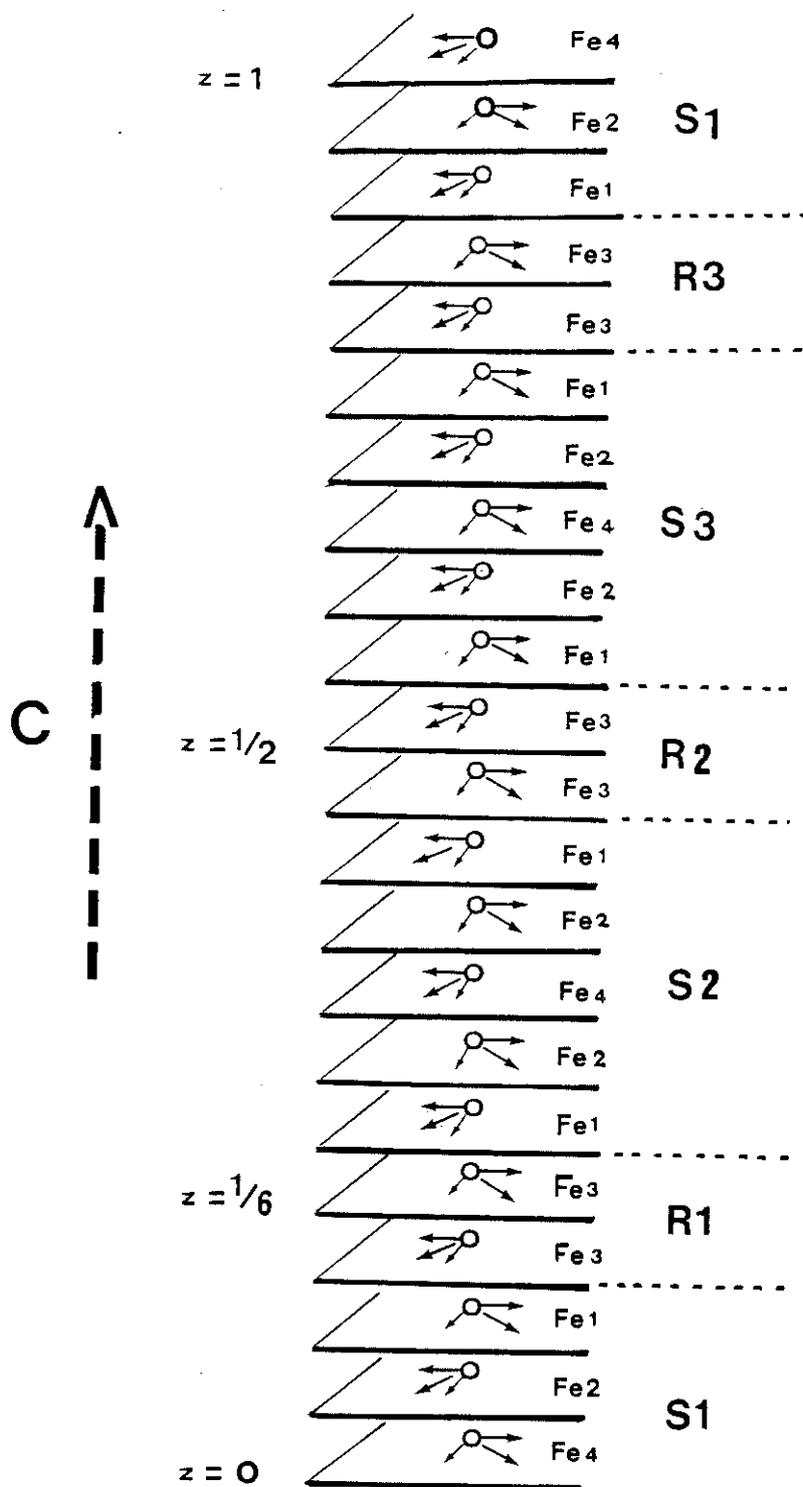


Fig (V-15) Modèle de structure magnétique (composante antiferromagnétique + composante ferromagnétique) de ferrite  $\beta'$  (Représentation dans la maille chimique)

exacte de la composante ferromagnétique de chaque sous-réseau de fer. Sur la fig. (V-15) nous pouvons voir la disposition schématique des moments de chaque atome de fer dans la maille chimique (composante antiferromagnétique couplée avec la composante ferromagnétique)

Enfin, les moments observés sur chaque site sont :  $\mu(\text{Fe1}) = 2.24 \mu_B$ ,  $\mu(\text{Fe2}) = 2.46 \mu_B$ ,  $\mu(\text{Fe3}) = 2.68 \mu_B$  et  $\mu(\text{Fe4}) = 2.15 \mu_B$ .

Si on considère  $M_s = \mu(\text{Fe3}) = 2.68 \mu_B$  comme l'aimantation spontanée du Fe3 à  $T = 220^\circ\text{C}$ , suivant la relation  $M_s/M_0 = B_J(x)$  ou  $B$  est la fonction de Brillouin et  $M_0$  est l'aimantation à saturation absolue du  $\text{Fe}^{3+}$ , ( $M_0 = 5\mu_B$  et  $J = 5/2$ ) nous avons:

$$B_J(x) = 0.536 \quad \text{avec} \quad x = \frac{3J}{J+1} \frac{M_s}{M_0} \frac{T_C}{T} \quad \text{Ici } T_C \text{ représente la température d'ordre}$$

que dans notre cas vaut  $T_C = 723 \text{ K}$ . La valeur de  $x$  peut être déterminé à partir des abaques ; pour  $B_J(x) = 0.536$ ,  $x = 1.35$ . On peut donc écrire  $x = 1.35 = 15/7 M_s/M_0$  1.466; alors  $M_s/M_0 = 0.429$ , donc  $M_s = 2.148 \mu_B$ .

Cette valeur "théorique" du  $M_s$  est du même ordre de grandeur que la valeur du  $M_s$  observé ( $2.68 \mu_B$ ).

Il faut considérer cependant ce calcul avec beaucoup de précaution, puisque les différents sous-réseaux de fer dans la maille ne sont pas équivalents, et en général la composante ferromagnétique et antiferromagnétique du même sous-réseau ne varient pas de la même manière avec la température.

## V-15 - UTILISATION DE LA THEORIE DE GROUPE POUR LA RESOLUTION DE STRUCTURES MAGNETIQUES

Tout cristal non magnétique est invariant relativement à un des 230 groupes d'espace, c'est-à-dire les atomes conservent le même arrangement après chacune des opérations de symétrie du groupe. Ceci n'est correct que si on considère les positions moyennes des atomes, c'est-à-dire que les coordonnées sont décrites dans un espace qui reste invariant non seulement dans un groupe d'espace  $G$  mais aussi sous les opérations de translation du temps et du renversement du temps.

Le groupe le plus général qui laisse le cristal invariant n'est plus  $G$  mais  $G'$  qui est le produit direct de  $G$  par le groupe  $K$  qui est formé par les opérations de translation et de renversement du temps.  $G' = G \times K$ .

L'introduction de  $G'$  n'apporte rien de plus pour un cristal non magnétique ; dans le cas d'un cristal magnétique, chaque moment étant équivalent à un courant particulaire, le renversement du sens du temps revient à faire circuler le courant dans le sens opposé et inverse ainsi tous les moments magnétiques.

Le cristal magnétique qui "appartient" à un groupe  $G'$  doit être invariant par rapport au retournement de tous les moments magnétiques. On peut noter que la symétrie "magnétique" est au plus égale, mais généralement inférieure à la symétrie nucléaire.

Historiquement, de nouvelles opérations de symétrie ont été introduites appelées anti-éléments (anti-axes, anti-plans, anti-translations) qui sont les produits des éléments de symétrie conventionnels  $R$  de  $G$  par l'élément  $E'$  opérateur du renversement du temps (ou du courant). Ainsi à chaque élément  $R$  de  $G$  est associé l'élément de symétrie  $R'$  de  $G'$ . On a :  $R' = R.E' = E'.R$ ,  $E'^2 = 1$ .

Ces nouveaux "anti-éléments" augmentent beaucoup le nombre de groupes possibles. Les 32 classes de symétrie deviennent 90 et les 230 groupes d'espace augmentent à 1651 appelés "groupes de Shubnikov" [réf. 6,7,8].

On connaît plusieurs exemples de structures qui cependant ne sont pas invariantes dans aucun groupe de Shubnikov ; ces groupes décrivent seulement des structures magnétiques appartenant à des représentations réelles unidimensionnelles et dont les caractères ne peuvent être que  $\pm 1$ .

Pour résoudre ces problèmes, Bertaut (9,10,11,12,13,14,15) a développé une méthode macroscopique en utilisant seulement des arguments de symétrie et une théorie microscopique qui met en jeu également les interactions élémentaires entre spins.

Soit le groupe d'espace  $G$  d'un cristal ou son sous-groupe  $G(\mathbf{k})$  dans lequel se décrit sa structure magnétique. Le "vecteur d'onde"  $\bar{\mathbf{k}}$  caractérise les translations magnétiques et est déduit expérimentalement de l'indexation de diagramme de diffraction de neutrons. Les équations de transformation linéaires induisent une représentation  $\Gamma$  de  $G$  ou de  $G(\mathbf{k})$  réductible. On peut réduire la représentation  $\Gamma$  en représentations irréductibles.

A partir d'un groupe d'espace  $G$  d'un cristal, on peut analyser tous les couplages magnétiques compatibles avec cette symétrie. Si on considère que des interactions purement magnétiques (interactions qui ne sont pas couplées avec d'autres formes d'énergie élastique, électrique, etc...) on construit un hamiltonien de spin qui est invariant dans les opérations de symétrie de  $G(\mathbf{k})$  et le renversement de tous les spins.

L'idée physique derrière cette dernière hypothèse est que l'énergie magnétique d'un monodomaine ne doit pas changer (en négligeant les effets de frontières) avec le renversement de spins. Cela oblige encore l'expression de l'hamiltonien de spin à être paire (d'ordre 2,4,6) et en se limitant aux termes d'ordre deux, elle peut avoir l'expression pour un cristal ionique :

$$H = -2 \sum_{\substack{\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}' \\ \alpha, \beta}} A_{\alpha\beta}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') S_{\alpha}(\bar{\mathbf{R}}) S_{\beta}(\bar{\mathbf{R}}') \quad (\alpha, \beta = x, y, z)$$

Ici  $S_{\alpha}(\bar{\mathbf{R}})$  est la composante  $\alpha$  d'un spin  $\bar{S}$  localisé à un point  $\bar{\mathbf{R}}$ ;  $A_{\alpha\beta}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}')$  est une matrice 3x3 qui représente un tenseur d'ordre deux tenant compte de toutes les interactions isotropes et anisotropes.

Il est à souligner que pour cet hamiltonien  $H$  soit invariant dans les opérations de symétrie  $R$  du groupe  $G(\mathbf{k})$  il faut que les vecteurs de base entrant dans un même terme bilinéaire appartiennent à la même représentation irréductible du groupe.

### V-16. THEORIE DE REPRESENTATION DE BERTAUT

On considère d'abord le groupe d'espace  $G$  d'un cristal, son groupe ponctuel  $G_0$  et  $T$  son groupe de translations primitives. Chaque opération de symétrie  $C_\alpha$  peut être écrite sous la forme  $C_\alpha = \{\alpha / \bar{\tau}_\alpha\}$  suivant la notation Koster-Seitz (16,17) où  $\alpha$  est une rotation propre ou impropre et  $\tau_\alpha$  est une translation  $\{E / \bar{\tau}_\alpha\}$  où  $E$  est l'élément identité. Chacun des 32 groupes ponctuels  $G_0$  est constitué par l'ensemble des éléments  $\{\alpha / 0\}$  et la loi de multiplications est :

$$C_\alpha C_\beta = \{\alpha / \bar{\tau}_\alpha\} \{\beta / \bar{\tau}_\beta\} = \{\alpha\beta / \alpha \bar{\tau}_\beta + \bar{\tau}_\alpha\}$$

Tout cristal est invariant dans les opérations des translations primitives  $\{E / \bar{\tau}_n\}$  définies par  $\bar{\tau}_n = \sum_j n_j \bar{a}_j$  ( $j = 1,2,3$ )  $n_j$  entiers et  $a_j$  vecteurs de base du réseau direct.

L'ensemble des éléments  $\{E / \bar{\tau}_n\}$  forment un groupe  $T$  des translations primitives qui est un sous-groupe invariant de  $G$ . Chaque élément de symétrie de  $G$  se met sous la forme :

$$\{\alpha / \bar{\tau}\} = \{\alpha / \bar{\tau}_\alpha + \bar{\tau}_n\} = \{E / \bar{\tau}_n\} \{\alpha / \bar{\tau}_\alpha\}$$

( $\bar{\tau}$  vecteur de translation du réseau direct)

Les représentations irréductibles du groupe  $T$  sont unidimensionnelles et elles sont caractérisées par le vecteur d'onde  $\bar{k}$ . Le caractère d'une translation primitive  $\{E / \bar{\tau}_n\}$  est :  $\chi\{E / \bar{\tau}_n\} = \exp\{2\pi i \bar{k} \bar{\tau}_n\}$  et  $\bar{k} = \sum_{j=1,2,3} k_j \bar{b}_j$  ;  $\bar{a}_i \bar{b}_j = \delta_{ij}$  où  $\bar{b}_j$  sont les vecteurs de base du réseau réciproque et  $k_j$  des nombres fractionnaires. On peut noter que si  $\{E / \bar{\tau}_n\}$  est une translation primitive du réseau cristallin, alors  $\chi\{E / \bar{\tau}_n\} = +1$  et si  $\chi\{E / \bar{\tau}_n\} = -1$  alors  $\{E / \bar{\tau}_n\}$  est une anti-translation magnétique.

Lorsque le vecteur d'onde  $\bar{k}$  observé est non nul, le groupe d'invariance de la structure magnétique n'est plus nécessairement  $G$  mais un nouveau groupe  $G(\bar{k})$  (étant un sous-groupe de  $G$ ). Le groupe  $G(\bar{k})$  est constitué d'éléments de symétrie  $\{\beta / \bar{\tau}_\beta\}$  qui conservent le vecteur  $\bar{k}$  au vecteur du réseau réciproque près  $\bar{k}_\beta$  :

$$\beta \bar{k} = \bar{k} + \bar{k}_\beta \text{ avec } \bar{k}_\beta = \sum_{j=1,2,3} k_j \cdot \bar{b}_j \quad k_j \text{ entiers}$$

L'ensemble des opérations  $\beta$  forme le groupe ponctuel de  $\bar{k}$  dénoté  $G_0(\bar{k})$ . Pour déterminer les représentations irréductibles de  $G(\bar{k})$  on considère deux cas :

- a)  $\bar{k}$  est à l'intérieur de la première zone de Brillouin
- b)  $\bar{k}$  est sur la surface de la première zone de Brillouin.

a) si  $\bar{k}$  est à l'intérieur de la première zone de Brillouin, alors  $\bar{k}_\beta = 0$ . Si  $\nu$  caractérise les différentes représentations irréductibles de  $G(\bar{k})$  pour un  $\bar{k}$  donné, les matrices représentatives  $D^{(\nu)}(\beta/\tau_\beta)$  de  $\Gamma^{(\nu)}$  sont données par :

$$D^{(\nu)}(\beta/\tau_\beta) = D^{(\nu)}(\beta) \exp(2\pi i \bar{k} \cdot \tau_\beta) \quad (T)$$

$\bar{k}$  dans la première zone de Brillouin peut prendre 2 valeurs :

-  $\bar{k} = (000)$ , dont la maille magnétique coïncide avec la maille chimique. Dans ce cas les représentations irréductibles de  $G(\bar{k})$  sont les mêmes que celles du groupe  $G$  et du groupe ponctuel  $G_0$

-  $\bar{k} \neq (000)$  est un vecteur quelconque de l'espace réciproque (structures hélimagnétiques (13))

b) si  $\bar{k}$  est sur la surface de la première zone de Brillouin dans ce cas  $k_\beta \neq 0$  et (T) est valable seulement si  $\tau_\beta$  devient une translation du réseau ( $G(\bar{k})$  est alors un groupe symmorphique). Cependant, quand le vecteur d'onde  $\bar{k}$  est invariant dans le groupe ponctuel  $G_0$ , pour trouver les représentations irréductibles de  $G(\bar{k})$  on applique la méthode d'Olbrychski (19).

Soit  $C_g$  un élément de symétrie du groupe d'espace  $G(\bar{k})$  agissant sur une composante du spin de l'atome magnétique que l'on note:  $S_{i\alpha} = S_j$ , avec  $\alpha = x, y, z$  et  $i = 1, 2, \dots, n$  le nombre d'ions équivalents d'un site donné, et  $j = 1, 2, \dots, 3n$ . Il faut noter toutefois que  $\vec{S}$  est un vecteur axial qui se transforme comme un vecteur polaire dans les opérations de rotations mais qui reste invariant dans l'opération d'inversion. Nous pouvons écrire:

$$C_g S_j = \sum_k D(C_g)_{kj} S_k$$

où l'ensemble des matrices  $D(C_g)$  forme une représentation  $\Gamma$  du groupe  $G(\bar{k})$ .

Cette représentation étant souvent réductible, il faut donc la décomposer en représentations irréductibles. Pour réduire une représentation réductible  $\Gamma$  il faut connaître les différentes représentations irréductibles  $\Gamma^{(kv)}$  du groupe d'espace  $G(\bar{k})$  où :

$$\Gamma = \sum_{\nu} a_{\nu} \Gamma^{(kv)} \quad k \text{ fixé}$$

$a_{\nu}$  montre combien de fois les différentes représentations irréductibles  $\Gamma^{(kv)}$  sont contenus dans  $\Gamma$ .

On a aussi :  $a_{\nu} = \bar{g}^{-1} \sum_{C_g} \chi^{\Gamma}(C_g) \chi^{\Gamma^{(kv)*}}(C_g)$  où  $\chi^{\Gamma}(C_g), \chi^{\Gamma^{(kv)}}(C_g)$  sont respectivement les caractères des représentations  $\Gamma$  et  $\Gamma^{(kv)}$ . La sommation s'étend aux  $g$  éléments de symétrie  $C_g$  du groupe  $G(\bar{k})$ . Il faut noter que si  $\bar{k} = (000)$ , les représentations irréductibles  $\Gamma^{(kv)}$  de  $G(\bar{k})$  coïncident avec celles du groupe ponctuel  $G_0$ .

Si les représentations irréductibles  $\Gamma^{(kv)}$  du groupe  $G(\bar{k})$  sont connues explicitement, les techniques des opérateurs de projection appliquées à une composante du spin, ou bien à une combinaison linéaire adéquate de composantes de spin  $\Psi$  vont "projeter" ces combinaisons linéaires  $\Psi_{ij}$  qui forment une base pour la représentation irréductible  $\Gamma^{(kv)}$ . **Cependant le problème ne consiste pas à trouver une seule base, mais l'ensemble complet des bases. L'opérateur de projection est défini**

par :  $\Psi_{ij}^{(kv)} = \sum_{C_g} D_{ij}^{*(kv)}(C_g) C_g \Psi$  Ici, la somme est définie sur toutes les opérations de symétrie  $g$  du groupe;  $D_{ij}^{(kv)}(C_g)$  est la matrice représentative de  $C_g$  à la représentation  $\Gamma^{(kv)}$  et  $D_{ij}^{*(kv)}(C_g)$  est un élément de matrice.

**Il est souvent suffisant de considérer successivement pour  $\Psi$  les composantes du spin  $S_{1x}, S_{1y}, S_{1z}$  pour trouver un ensemble adéquat de  $\Psi_{ij}$ .**

**La connaissance de tous les vecteurs de base permet de décrire la structure magnétique, et ensuite il est facile de construire des combinaisons bilinéaires de ces vecteurs de base qui sont invariantes et représentent les couplages magnétiques permis pour le groupe dans l'hamiltonien du spin effectif (11).**

**Il suffit donc de former les produits de deux vecteurs de base appartenant soit à la même représentation irréductible réelle, soit à deux représentations irréductibles conjuguées du groupe  $G(\bar{k})$ .**



## B. LE GROUPE PONCTUEL $D_{3d}$

Le groupe  $D_{3d}$  est formé de l'ensemble des opérations qui laissent invariant un rhomboèdre ; il est le groupe d'invariance d'un octaèdre déformé selon un de ses axes ternaires. Ce groupe  $D_{3d}$  est le produit direct du groupe  $D_3$  avec le groupe de réflexion  $C_i$  :  $D_{3d} = D_3 \times C_i$ . Il contient douze éléments de symétrie qui sont engendrés à partir de trois d'entre eux : un axe ternaire 3, un axe binaire  $2a\bar{b}$  et le centre d'inversion I. Ces éléments sont définis par les matrices de transformation des coordonnées rhomboédriques d'un atome :

$$\text{- Axe ternaire } 3 \text{ (rotation de } 2\pi/3 \text{ autour de } [aaa] \text{ ; } (3) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{- Axe binaire } 2a\bar{b} \text{ (rotation de } \pi \text{ autour de } [a\bar{a}0] \text{ ; } (2a\bar{b}) = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

$$\text{- Le centre d'inversion } I = (\bar{1}/0) \text{ ; } (I) = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

Les 12 opérations de symétrie du groupe ponctuel  $D_{3d}$  s'obtiennent à partir de ces définitions ; les relations suivantes lient entre eux les éléments générateurs :

$$3^3 = 2a\bar{b}^2 = I^2 = E \quad 3 \cdot I = I \cdot 3 \quad \text{avec } E = (1/0) \text{ l'élément identité}$$

$$2a\bar{b} \cdot 3 = 3^1 \cdot 2a\bar{b} \quad 2a\bar{b} \cdot I = I \cdot 2a\bar{b}$$

Nous avons reporté aux tableaux ci-dessous les classes ainsi que les caractères des six représentations irréductibles du groupe  $D_{3d}$ .

TABLEAU (V-10)

GROUPE PONCTUEL $D_{3d}$	
classe	éléments dans chaque classe
{E}	{E}
{ $2C_3$ }	{ $2C_3$ } = {3, $3^2$ }
{ $3C_2$ }	{ $2a\bar{b}$ , $2a\bar{b}^3$ , $2a\bar{b}^3$ }
{I}	{I}
{ $2IC_3 = 2S_6$ }	{I, 3, $3^2$ }
{ $3\sigma_d$ }	{ $I \cdot 2a\bar{b}$ , $I \cdot 2a\bar{b}^3$ , $I \cdot 2a\bar{b}^3$ }

TABLEAU (V-11) Caractères du groupe  $D_{3d}$ 

$D_{3d}$	E	$2C_3$	$3C_2$	I	$2iC_3$	$3\sigma_d$
$\Gamma_{1g} = A_{1g}$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_{2g} = A_{2g}$	1	1	-1	1	1	-1
$\Gamma_{3g} = E_g$	2	-1	0	2	-1	0
$\Gamma_{1u} = A_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_{2u} = A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	1
$\Gamma_{3u} = E_u$	2	-1	0	-2	1	0

Nous voyons donc que le groupe  $D_{3d}$  contient 6 classes et 6 représentations dont 4 à une dimension et 2 à deux dimensions ( $E_g$  et  $E_u$ ).

Pour un vecteur  $\vec{k} = (0,0,0)$  les représentations irréductibles du groupe d'espace  $R\bar{3}m$  sont celles du groupe ponctuel  $D_{3d}$ . D'autre part, le groupe  $D_{3d}$  conserve également le vecteur  $k = [0 \ 0 \ 3/2]$  (mode antiferromagnétique) à un vecteur  $(0 \ 0 \ 3)$  du réseau réciproque près. Nous avons donc les mêmes représentations irréductibles du groupe  $D_{3d}$  pour le mode ferromagnétique et pour la mode antiferromagnétique.

### C. FONCTIONS DE BASE

On cherche les vecteurs de base des représentations irréductibles du groupe, dont les composantes sont des combinaisons linéaires des composantes  $S_{ja}$  des spins des atomes magnétiques  $a = x, y, u$  exprimés dans la maille hexagonale.

Les fonctions de base sont obtenues par la méthode de l'opérateur de projection :

$$\Psi_{ij}^{(k)} = \sum_{R_g} D_{ij}^{*(k)}(C_g) C_g \Psi$$

la somme est définie sur toutes les opérations de symétrie  $g$  du groupe;  $D^{(kv)}(C_g)$  est la matrice représentative de  $C_g$  à la représentation  $\Gamma^{(k)}$  et  $D_{ij}^{(k)}(C_g)$  est un élément de matrice. Pour les représentations qui sont à une dimension nous avons une fonction de base pour chaque représentation  $\Gamma^k$ .

Les atomes sont numérotés de la façon suivante :

(Fe<sub>1</sub>) site (18h) (1)  $x, \bar{x}, z$ ; (2)  $x, 2x, z$ ; (3)  $2\bar{x}, \bar{x}, z$ ;  
 (4)  $\bar{x}, x, \bar{x}$ ; (5)  $\bar{x}, 2\bar{x}, \bar{z}$ ; (6)  $2x, x, \bar{z}$

(Fe<sub>2</sub>), (Fe<sub>3</sub>) site (6c) (1)  $0, 0, z$ ; (2)  $0, 0, \bar{z}$

classe	E	2C3	3C2	I	2IC3	3σd	
Eléments de R3m	E	3 32	2d 2d.3 2d.32	I	I.3 I.32	I.2d I.2d.3 I.2d.32	
Matrice de transformation	$\begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$	
x	x	$\bar{y}$	y	$\bar{x}$	y	y-x	x
y	y	x-y	$\bar{y}$	$\bar{y}$	y-x	y	x-y
z	z	z	$\bar{z}$	$\bar{z}$	$\bar{z}$	z	z
$\Gamma_{1g} = A_{1g}$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
$\Gamma_{2g} = A_{2g}$	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-1
$\Gamma_{3g} = E_g$	$\begin{pmatrix} 1 & \\ & i \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \epsilon & \\ & \epsilon^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} i & \\ & 1 \end{pmatrix}$	+α	+β	+γ	+ζ
	α	β	γ	η	δ	ζ	
$\Gamma_{1u} = A_{1u}$	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma_{2u} = A_{2u}$	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1
$\Gamma_{3u} = E_u$	+α	+β	+γ	-α	-β	-γ	-ζ

$x(\alpha) = 2, x(\beta) = x(\gamma) = -1$  et  $x(\delta) = x(\zeta) = x(\eta) = 0, \epsilon = e^{2\pi i/3}$

TABLE DE CARACTERES DU GROUPE PONCTUEL D3d

$k = [0 0 0], k = [0 0 3/2]$

TABLEAU V-12

(Fe<sub>4</sub>)            site (3a)            (1) 0,0,0

Nous choisissons successivement pour  $\psi(x,y,u$  dans la maille hexagonale) ou  $\bar{S}_u = -\bar{S}_x - \bar{S}_y$

site (18h) :  $S_{1x}, S_{1y}$  ; site 6c :  $S'_{1x}, S'_{1y}$

site (3a) :  $S''_{1x}, S''_{1y}$  ;

Conformément à nos mesures magnétostatiques, nous supposons aussi que l'aimantation est planaire (donc la composante de spins suivant l'axe z est nulle). Sur le tableau ci-dessous sont réunies les propriétés de transformation de spin  $\bar{S}_1, \bar{S}'_1$  et  $\bar{S}''_1$  sous les opérations du groupe  $R\bar{3}m$  et les fonctions de base.

TABLEAU (V-13) TRANSFORMATION DE COMPOSANTES  $\bar{S}_1, \bar{S}'_1, \bar{S}''_1$

	E	3	3 <sup>2</sup>	2d	2d.3	2d.3 <sup>2</sup>	I	I.3	I.3 <sup>2</sup>	I2d	I2d.3	I2d3 <sup>2</sup>
$S_{1x}$	$S_{1x}$	$S_{2y}$	$S_{3u}$	$S_{4y}$	$S_{6x}$	$S_{5u}$	$S_{4x}$	$S_{5y}$	$S_{6u}$	$S_{1y}$	$S_{3x}$	$S_{2u}$
$S_{1y}$	$S_{1y}$	$S_{2u}$	$S_{3x}$	$S_{4x}$	$S_{6u}$	$S_{5y}$	$S_{4y}$	$S_{5u}$	$S_{6x}$	$S_{1x}$	$S_{3u}$	$S_{2y}$
$S'_{1x}$	$S'_{1x}$	$S'_{1y}$	$S'_{1u}$	$S'_{2y}$	$S'_{2x}$	$S'_{2u}$	$S'_{2x}$	$S'_{2y}$	$S'_{2u}$	$S'_{1y}$	$S'_{1x}$	$S'_{1u}$
$S'_{1y}$	$S'_{1y}$	$S'_{1u}$	$S'_{1x}$	$S'_{2x}$	$S'_{2u}$	$S'_{2y}$	$S'_{2y}$	$S'_{2u}$	$S'_{2x}$	$S'_{1x}$	$S'_{1u}$	$S'_{1y}$
$S''_{1x}$	$S''_{1x}$	$S''_{1y}$	$S''_{1u}$	$S''_{1y}$	$S''_{1x}$	$S''_{1u}$	$S''_{1x}$	$S''_{1y}$	$S''_{1u}$	$S''_{1y}$	$S''_{1x}$	$S''_{1u}$
$S''_{1y}$	$S''_{1y}$	$S''_{1u}$	$S''_{1x}$	$S''_{1x}$	$S''_{1u}$	$S''_{1y}$	$S''_{1y}$	$S''_{1u}$	$S''_{1x}$	$S''_{1x}$	$S''_{1u}$	$S''_{1y}$

Dans les tableaux (V-11,12) nous pouvons voir aussi les caractères des différentes représentations dans le groupe ponctuel  $D_{3d}$ . Dans les tableaux (V-14), (V-15) nous avons construit les vecteurs de base des représentations irréductibles pour les atomes magnétiques des différents sites (à l'aide de l'opérateur de projection). Nous pouvons remarquer que dans le cas de représentations unidimensionnelles ( $\Gamma_{1g}, \Gamma_{2g}, \Gamma_{1u}, \Gamma_{2u}$ ) pour former le vecteur de base d'une représentation et pour un site donné il suffit de multiplier le caractère de chaque opérateur du groupe avec la composante de spin transformée par cet opérateur ; on forme ainsi une base de fonctions linéaires indépendantes de spin.

TABLEAU V-14  $k = [0\ 0\ 0]$ ,  $k = [0\ 0\ 3/2]$

VECTEURS DE BASE DU SITE 18h (Fe <sub>1</sub> )	
$\Gamma_{1g} = A_{1g}$  $\Psi_{m(x)} = +[S_1+S_3+S_4+S_6]_x + [S_1+S_2+S_4+S_5]_y$ $+ [S_2+S_3+S_5+S_6]_{lu}$  $\Psi_{m(y)} = +[S_1+S_3+S_4+S_6]_x$ $+ [S_1+S_2+S_4+S_5]_y + [S_2+S_3+S_5+S_6]_{lu}$  $\Psi_{m(x)} = +[S_1-S_3+S_4-S_6]_x + [-S_1+S_2-S_4+S_5]_y$ $+ [-S_2+S_3-S_5+S_6]_{lu}$  $\Psi_{m(y)} = -[S_1-S_3+S_4-S_6]_x - [-S_1+S_2-S_4+S_5]_y$ $- [-S_2+S_3-S_5+S_6]_{lu}$  $\Psi_{m(x)} = -[S_1-S_3-S_4+S_6]_x + [-S_1+S_2+S_4-S_5]_y$ $+ [-S_2+S_3+S_5-S_6]_{lu}$  $\Psi_{m(y)} = -[S_1-S_3-S_4+S_6]_x - [-S_1+S_2+S_4-S_5]_y$ $- [-S_2+S_3+S_5-S_6]_{lu}$	$\Psi_{11}[S_1x] = \sum_{c_g} D_{11}^*(c_g)c_g[S_1x] = D_{11}^*(E)S_{1x}$ $+ D_{11}^*(3)S_{2y} + D_{11}^*(3^2)S_{3u} + D_{11}^*(2d)S_{4y} + D_{11}^*(2d.3)S_{6x}$ $+ D_{11}^*(2d.3^2)S_{5u} + D_{11}^*(l)S_{4x} + D_{11}^*(l.3)S_{5y} + D_{11}^*(l.3^2)S_{6u}$ $+ D_{11}^*(l2d)S_{1y} + D_{11}^*(l2d.3)S_{3x} + D_{11}^*(l2d.3^2)S_{2u}$ $= [S_1+S_4]_x + \epsilon^2[S_2+S_5]_y + \epsilon[S_3+S_6]_{lu}$ $= [S_1+S_4]_x + [S_3+S_6]_y + [S_2+S_5]_{lu}$  $\Psi_{21}[S_1x] = \sum_{c_g} D_{21}^*(c_g)c_g[S_1x] = \epsilon^2[S_3+S_6]_x$ $+ [S_4+S_1]_y + \epsilon[S_2+S_5]_{lu} = [S_1+S_2+S_3+S_4+S_5+S_6]_y$  $\Psi_{12}[S_1x] = \sum_{c_g} D_{12}^*(c_g)c_g[S_1x] = \epsilon[S_3+S_6]_x + [S_1+S_4]_y$ $+ \epsilon^2[S_2+S_5]_{lu} = [S_2+S_5]_x + [S_1+S_4]_y + [S_3+S_6]_{lu}$  $\Psi_{22}[S_1x] = \sum_{c_g} D_{22}^*(c_g)c_g[S_1x] = [S_1+S_4]_x + \epsilon[S_2+S_5]_y$ $+ \epsilon^2[S_3+S_6]_{lu} = [S_1+S_2+S_3+S_4+S_5+S_6]_x$  $\Psi_{11}[S_1x] = \sum_{c_g} D_{11}^*(c_g)c_g[S_1x] = [S_1-S_4]_x + \epsilon^2[S_2-S_5]_y$ $+ \epsilon[S_3-S_6]_{lu} = [S_1-S_4]_x + [S_3-S_6]_y + [S_2-S_5]_{lu}$ $\Psi_{21}[S_1x] = \sum_{c_g} D_{21}^*(c_g)c_g[S_1x] = \epsilon^2[S_6-S_3]_x + [S_4-S_1]_y$ $+ \epsilon[S_5-S_2]_{lu} = [S_4+S_5+S_6-S_1-S_2-S_3]_y$ $\Psi_{12}[S_1x] = \sum_{c_g} D_{12}^*(c_g)c_g[S_1x] = \epsilon[S_6-S_3]_x + [S_4-S_1]_y$ $+ \epsilon^2[S_5-S_2]_{lu} = (S_5-S_2)_x + (S_4-S_1)_y + (S_6-S_3)_{lu}$ $\Psi_{22}[S_1x] = \sum_{c_g} D_{22}^*(c_g)c_g[S_1x] = [S_1-S_4]_x + \epsilon[S_2-S_5]_y$ $+ \epsilon^2[S_3-S_6]_{lu} = [S_1+S_2+S_3-S_4-S_5-S_6]_x$
$\Gamma_{2g} = A_{2g}$  $\Psi_{m(x)} = +[S_1-S_3-S_4-S_6]_x + [-S_1+S_2-S_4-S_5]_y$ $+ [-S_2+S_3-S_5+S_6]_{lu}$  $\Psi_{m(y)} = -[S_1-S_3+S_4-S_6]_x - [-S_1+S_2-S_4-S_5]_y$ $- [-S_2+S_3-S_5+S_6]_{lu}$  $\Psi_{m(x)} = -[S_1-S_3-S_4+S_6]_x + [-S_1+S_2+S_4-S_5]_y$ $+ [-S_2+S_3+S_5-S_6]_{lu}$  $\Psi_{m(y)} = -[S_1-S_3-S_4+S_6]_x - [-S_1+S_2+S_4-S_5]_y$ $- [-S_2+S_3+S_5-S_6]_{lu}$	$\Gamma_{3g} = E_g$  $\Psi_{11}[S_1x] = \sum_{c_g} D_{11}^*(c_g)c_g[S_1x] = [S_1-S_4]_x + \epsilon^2[S_2-S_5]_y$ $+ \epsilon[S_3-S_6]_{lu} = [S_1-S_4]_x + [S_3-S_6]_y + [S_2-S_5]_{lu}$ $\Psi_{21}[S_1x] = \sum_{c_g} D_{21}^*(c_g)c_g[S_1x] = \epsilon^2[S_6-S_3]_x + [S_4-S_1]_y$ $+ \epsilon[S_5-S_2]_{lu} = [S_4+S_5+S_6-S_1-S_2-S_3]_y$ $\Psi_{12}[S_1x] = \sum_{c_g} D_{12}^*(c_g)c_g[S_1x] = \epsilon[S_6-S_3]_x + [S_4-S_1]_y$ $+ \epsilon^2[S_5-S_2]_{lu} = (S_5-S_2)_x + (S_4-S_1)_y + (S_6-S_3)_{lu}$ $\Psi_{22}[S_1x] = \sum_{c_g} D_{22}^*(c_g)c_g[S_1x] = [S_1-S_4]_x + \epsilon[S_2-S_5]_y$ $+ \epsilon^2[S_3-S_6]_{lu} = [S_1+S_2+S_3-S_4-S_5-S_6]_x$
$\Gamma_{2u} = A_{2u}$  $\Psi_{m(x)} = +[S_1+S_3-S_4-S_6]_x + [S_1+S_2-S_4-S_5]_y$ $+ [S_2+S_3-S_6-S_5]_{lu}$  $\Psi_{m(y)} = +[S_1+S_3-S_4-S_6]_x + [S_1+S_2-S_4-S_5]_y$ $+ [S_2+S_3-S_6-S_5]_{lu}$	$\Gamma_{3u} = E_u$  $\Psi_{11}[S_1x] = \sum_{c_g} D_{11}^*(c_g)c_g[S_1x] = [S_1-S_4]_x + \epsilon^2[S_2-S_5]_y$ $+ \epsilon[S_3-S_6]_{lu} = [S_1-S_4]_x + [S_3-S_6]_y + [S_2-S_5]_{lu}$ $\Psi_{21}[S_1x] = \sum_{c_g} D_{21}^*(c_g)c_g[S_1x] = \epsilon^2[S_6-S_3]_x + [S_4-S_1]_y$ $+ \epsilon[S_5-S_2]_{lu} = [S_4+S_5+S_6-S_1-S_2-S_3]_y$ $\Psi_{12}[S_1x] = \sum_{c_g} D_{12}^*(c_g)c_g[S_1x] = \epsilon[S_6-S_3]_x + [S_4-S_1]_y$ $+ \epsilon^2[S_5-S_2]_{lu} = (S_5-S_2)_x + (S_4-S_1)_y + (S_6-S_3)_{lu}$ $\Psi_{22}[S_1x] = \sum_{c_g} D_{22}^*(c_g)c_g[S_1x] = [S_1-S_4]_x + \epsilon[S_2-S_5]_y$ $+ \epsilon^2[S_3-S_6]_{lu} = [S_1+S_2+S_3-S_4-S_5-S_6]_x$

TABLEAU V-15 k = [000], k = [003/2]

VECTEURS DE BASE DU SITE 6c (Fe2) (Fe3)		VECTEURS DE BASE DU SITE 3a (Fe4)	
$\Gamma_{1g} = A_{1g}$	$\Psi_{m(x)} = 2[S_1 + S_2]_x + 2[S_1 + S_2]_y + 2[S_1 + S_2]_z = 0$ $\Psi_{m(y)} = 2[S_1 + S_2]_x + 2[S_1 + S_2]_y + 2[S_1 + S_2]_z = 0$	$\Gamma_{1g} = A_{1g}$	$\Psi_{m(x)} = 4[S_{1x} + S_{1y} + S_{1z}] = 0$ $\Psi_{m(y)} = 4[S_{1x} + S_{1y} + S_{1z}] = 0$
$\Gamma_{2g} = A_{2g}$	$\Psi_{m(x)} = [S_1 + S_2 - S_1 - S_2]_x + [S_1 + S_2 - S_1 - S_2]_y + [S_1 + S_2 - S_1 - S_2]_z = 0$ $\Psi_{m(y)} = [S_1 + S_2 - S_1 - S_2]_x + [S_1 + S_2 - S_1 - S_2]_y + [S_1 + S_2 - S_1 - S_2]_z = 0$	$\Gamma_{2g} = A_{2g}$	$\Psi_{m(x)} = 2[S_{1x} + S_{1y} + S_{1z}] - 2[S_{1x} + S_{1y} + S_{1z}] = 0$ $\Psi_{m(y)} = 2[S_{1x} + S_{1y} + S_{1z}] - 2[S_{1x} + S_{1y} + S_{1z}] = 0$
$\Gamma_{1u} = A_{1u}$	$\Psi_{m(x)} = [S_1 + S_2 - S_1 - S_2]_x + [S_1 + S_2 - S_1 - S_2]_y + [S_1 + S_2 - S_1 - S_2]_z = 0$ $\Psi_{m(y)} = [S_1 + S_2 - S_1 - S_2]_x + [S_1 + S_2 - S_1 - S_2]_y + [S_1 + S_2 - S_1 - S_2]_z = 0$	$\Gamma_{1u} = A_{1u}$	$\Psi_{m(x)} = 2[S_{1x} + S_{1y} + S_{1z}] - 2[S_{1x} + S_{1y} + S_{1z}] = 0$ $\Psi_{m(y)} = 2[S_{1x} + S_{1y} + S_{1z}] - 2[S_{1x} + S_{1y} + S_{1z}] = 0$
$\Gamma_{2u} = A_{2u}$	$\Psi_{m(x)} = 2[S_1 - S_2]_x + 2[S_1 - S_2]_y + 2[S_1 - S_2]_z = 0$ $\Psi_{m(y)} = 2[S_1 - S_2]_x + 2[S_1 - S_2]_y + 2[S_1 - S_2]_z = 0$	$\Gamma_{2u} = A_{2u}$	$\Psi_{m(x)} = 2[S_{1x} + S_{1y} + S_{1z}] - 2[S_{1x} + S_{1y} + S_{1z}] = 0$ $\Psi_{m(y)} = 2[S_{1x} + S_{1y} + S_{1z}] - 2[S_{1x} + S_{1y} + S_{1z}] = 0$
$\Gamma_{3g} = E_g$	$\Psi_{11}[S_{1x}] = \sum_{cg} D_{11}(cg) \psi[S_{1x}] = [S_1 + S_2]_x + \epsilon^2[S_1 + S_2]_y + \epsilon[S_1 + S_2]_z = [S_1 + S_2]_x + [S_1 + S_2]_y + [S_1 + S_2]_z = 0$ $\Psi_{21}[S_{1x}] = \epsilon^2[S_1 + S_2]_x + [S_1 + S_2]_y + \epsilon[S_1 + S_2]_z = 3(S_1 + S_2)_y$ $\Psi_{12}[S_{1x}] = \epsilon[S_1 + S_2]_x + [S_1 + S_2]_y + \epsilon^2[S_1 + S_2]_z = [S_1 + S_2]_x + [S_1 + S_2]_y + [S_1 + S_2]_z = 0$ $\Psi_{22}[S_{1x}] = [S_1 + S_2]_x + \epsilon[S_1 + S_2]_y + \epsilon^2[S_1 + S_2]_z = 3(S_1 + S_2)_x$	$\Gamma_{3g} = E_g$	$\Psi_{11}[S_{1x}] = 2[S_{1x} + \epsilon^2 S_{1y} + \epsilon S_{1z}] = 2[S_{1x} + S_{1y} + S_{1z}] = 0$ $\Psi_{21}[S_{1x}] = 2[S_{1y} + \epsilon^2 S_{1x} + \epsilon S_{1z}] = 6S_{1y}$ $\Psi_{12}[S_{1x}] = 2[S_{1y} + \epsilon S_{1x} + \epsilon^2 S_{1z}] = 2[S_{1x} + S_{1y} + S_{1z}] = 0$ $\Psi_{22}[S_{1x}] = 2[S_{1x} + \epsilon S_{1y} + \epsilon^2 S_{1z}] = 6S_{1x}$
$\Gamma_{3u} = E_u$	$\Psi_{11}[S_{1x}] = [S_1 - S_2]_x + \epsilon^2[S_1 - S_2]_y + \epsilon[S_1 - S_2]_z = 0$ $\Psi_{21}[S_{1x}] = \epsilon^2[S_2 - S_1]_x + [S_2 - S_1]_y + \epsilon[S_2 - S_1]_z = 3(S_2 - S_1)_y$ $\Psi_{12}[S_{1x}] = \epsilon[S_2 - S_1]_x + [S_2 + S_1]_y + \epsilon^2[S_2 - S_1]_z = [S_2 - S_1]_x + [S_2 - S_1]_y + [S_2 - S_1]_z = 0$ $\Psi_{22}[S_{1x}] = [S_1 - S_2]_x + \epsilon[S_1 - S_2]_y + \epsilon^2[S_1 - S_2]_z = 3(S_1 - S_2)_x$	$\Gamma_{3u} = E_u$	$\Psi_{11}[S_{1x}] = [S_{1x} + \epsilon^2 S_{1y} + \epsilon S_{1z}] - [S_{1x} + \epsilon^2 S_{1y} + \epsilon S_{1z}] = 0$ $\Psi_{21}[S_{1x}] = [S_{1y} + \epsilon^2 S_{1x} + \epsilon S_{1z}] - [S_{1y} + \epsilon^2 S_{1x} + \epsilon S_{1z}] = 0$ $\Psi_{12}[S_{1x}] = [S_{1y} + \epsilon S_{1x} + \epsilon^2 S_{1z}] - [S_{1y} + \epsilon S_{1x} + \epsilon^2 S_{1z}] = 0$ $\Psi_{22}[S_{1x}] = [S_{1x} + \epsilon S_{1y} + \epsilon^2 S_{1z}] - [S_{1x} + \epsilon S_{1y} + \epsilon^2 S_{1z}] = 0$

TABLEAU (V-16)  
 CONFIGURATION DE SPIN DES ATOMES MAGNETIQUES (SITES 18h, 6c, 3a)  
 $k = [000], k = [0\ 0\ 3/2]$

Atome Représentation	Sous-réseau Fe <sub>1</sub> (site 18h)	Sous-réseau Fe <sub>2</sub> (site 6c)	Sous-réseau Fe <sub>3</sub> (site 6c)	Sous-réseau Fe <sub>4</sub> (site 3a)
$\Gamma_{1g} = A_{1g}$	configuration triangulaire	configuration triangulaire (0)	configuration triangulaire (0)	configuration triangulaire (0)
$\Gamma_{2g} = A_{2g}$	configuration triangulaire	0	0	0
$\Gamma_{1u} = A_{1u}$	configuration triangulaire	0	0	0
$\Gamma_{2u} = A_{2u}$	configuration triangulaire	configuration triangulaire (0)	configuration triangulaire (0)	0
$\Psi_{11}$	configuration triangulaire	configuration triangulaire (0)	configuration triangulaire (0)	configuration triangulaire (0)
$\Psi_{21}$	ferromagnétique ( $ \bar{S} // \bar{y}$ )	ferromagnétique ( $ \bar{S} // \bar{y}$ )	ferromagnétique ( $ \bar{S} // \bar{y}$ )	ferromagnétique ( $ \bar{S} // \bar{y}$ )
$\Psi_{12}$	configuration triangulaire	configuration triangulaire (0)	configuration triangulaire (0)	configuration triangulaire (0)
$\Psi_{22}$	ferromagnétique ( $ \bar{S} // \bar{x}$ )	ferromagnétique ( $ \bar{S} // \bar{x}$ )	ferromagnétique ( $ \bar{S} // \bar{x}$ )	ferromagnétique ( $ \bar{S} // \bar{x}$ )
$\Psi_{11}$	configuration triangulaire	configuration triangulaire (0)	configuration triangulaire (0)	0
$\Psi_{21}$	antiferromagnétique ( $ \bar{S} // \bar{y}$ )	antiferromagnétique ( $ \bar{S} // \bar{y}$ )	antiferromagnétique ( $ \bar{S} // \bar{y}$ )	0
$\Psi_{12}$	configuration triangulaire	configuration triangulaire (0)	configuration triangulaire (0)	0
$\Psi_{22}$	antiferromagnétique ( $ \bar{S} // \bar{x}$ )	antiferromagnétique ( $ \bar{S} // \bar{x}$ )	antiferromagnétique ( $ \bar{S} // \bar{x}$ )	0

Dans le cas de représentations bidimensionnelles, l'opérateur de projection (voir paragr.V-16) nous permet de trouver un ensemble adéquat de  $\psi_{ij}$  qui forme un vecteur de base. L'aimantation étant dans le plan de base nous avons choisi comme origine de phase un spin  $S_{1x}$ ; on arrive ainsi pour les représentations  $\Gamma_{3g}$ ,  $\Gamma_{3u}$  de sites 18h, 6c et 3a à avoir 4 vecteurs de base :  $\psi_{11}$ ,  $\psi_{21}$ ,  $\psi_{12}$  et  $\psi_{22}$ . On constate d'ailleurs qu'en prenant la composante  $S_{1y}$  on obtient le même résultat à une rotation près.

Au tableau (V-16) on voit les configurations de spins dans la structure magnétique formées à partir de vecteurs de base des représentations irréductibles pour les sites 18h, 6c et 3a.

**Pour décrire la structure magnétique (ferro- ou antiferromagnétique) on construit des combinaisons linéaires de ces vecteurs de base; elles doivent être invariantes et représentent les couplages magnétiques permis pour le groupe dans l'hamiltonien du spin effectif.**

**Dans cette hypothèse, il ne faut combiner que les vecteurs de base appartenant à la même représentation irréductible. Dans ce cas-là seulement une configuration colinéaire des spins (parallèle soit à x soit à y) est possible (vecteurs de base  $\psi_{21}$  ou  $\psi_{22}$  dans  $\Gamma_{3g}$ ).**

**La mode antiferromagnétique observé (ainsi que la mode ferromagnétique) correspond à ces vecteurs de base, dans la représentation  $\Gamma_{3g}$ .**

Bien que la théorie nous indique que tous les spins d'un site donné sont parallèles entre eux (ex. spins du sous-réseau  $Fe_1$ ), nous ne pouvons pas cependant dire si par exemple les spins du sous-réseau  $Fe_2$  sont parallèles ou antiparallèles à ceux du sous-réseau  $Fe_1$  par exemple.

**Le modèle antiferromagnétique extrapolé de Gorter, est un modèle colinéaire est donc en accord avec les résultats de l'analyse par la théorie de groupes. Un autre point aussi très important, est que selon la théorie des groupes, une configuration triangulaire de spins dans la structure est peu probable.**

## V-18 EVOLUTION THERMIQUE DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE ET NUCLEAIRE DU FERRITE $\beta''$ -Na

### A. INTRODUCTION

Comme nous l'avons signalé, notre étude de diagrammes neutroniques nous a révélé les résultats suivants : 1) l'existence d'un désordre structural avec la présence de l'eau de structure, 2) la disparition du mode ferromagnétique et du mode antiferromagnétique étudié pour  $T > 300^\circ\text{C}$  ; 3) l'évolution des raies incommensurables avec le réseau et une transition observée vers  $480^\circ\text{C}$  puis 4) l'apparition des raies nouvelles au-dessus de  $620^\circ\text{C}$  révélant la décomposition du ferrite  $\beta''$ .

Sur les fig. (V-16,...,21) nous pouvons observer l'évolution du diffractogramme de ferrite  $\beta''$  à des températures différentes. Nous avons voulu étudier d'abord l'évolution de la structure nucléaire avec la température ; cette étude nous a permis de révéler l'influence du départ d'eau (ainsi que la présence et l'influence d'autres transitions) sur les paramètres de maille. Nous avons pu ainsi comparer nos résultats à ceux de l'A.T.G., A.T.D. et de l'étude dilatométrique sur monocristal.

Un autre point aussi très intéressant, est l'évolution de la structure magnétique avec la température. A l'aide de l'évolution des raies (AF) de la structure nous avons mis en évidence un certain effet de la présence et du départ de l'eau sur la structure magnétique de notre composé.

Nous avons examiné aussi la nature des raies nouvelles apparaissant à  $T > 620^\circ\text{C}$  ainsi que les effets de l'eau à basses températures sur les raies de structure. Par contre, le problème de la modulation de l'arrangement magnétique que révèle la présence de raies incommensurables vu la complexité qu'il représente pour être résolu avec les données d'une poudre, n'a pas été abordé ; une étude ultérieure aux neutrons sur un monocristal de taille suffisante pourrait nous permettre de résoudre ce problème.

**B) EVOLUTION THERMIQUE DE LA STRUCTURE NUCLEAIRE.** Nous avons calculé les paramètres cristallins à partir d'un affinement par moindres carrés et à partir de toutes les raies de la structure nucléaire que nous avons indexé dans chaque diagramme de diffraction. Nous avons ainsi affiné les paramètres de maille à 18 températures différentes pendant la montée en température du four et à 7 températures pendant la descente (voir tableau (V-17)). Bien que la pente de la descente en température ne fût pas linéaire (voir fig. (V-4)) nous pouvons quand même retirer des

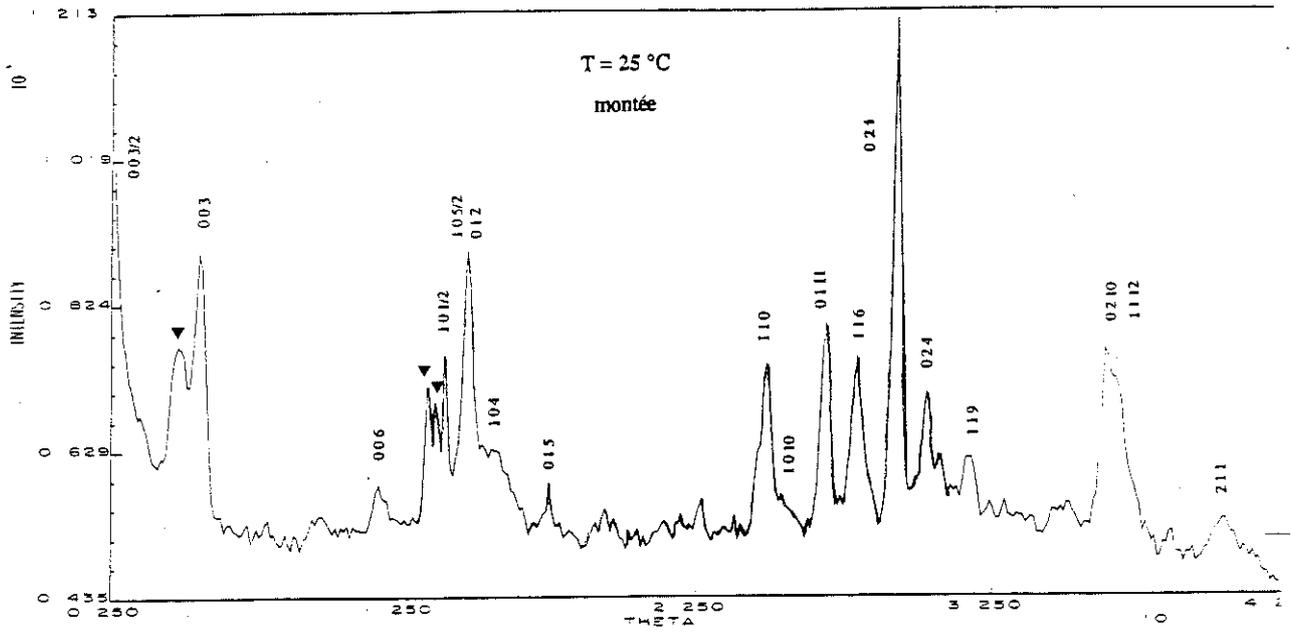
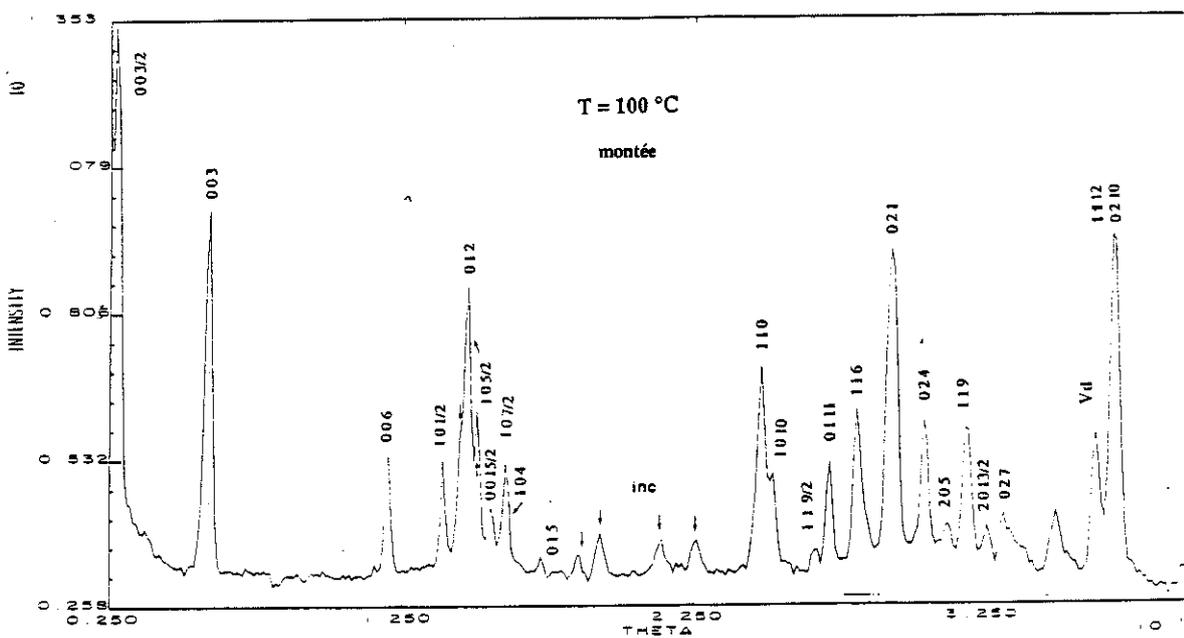


Fig.(V-16): Comparaison de diagramme de neutrons de ferrite  $\beta'_{Na}$  à  $25^\circ\text{C}$  et à  $100^\circ\text{C}$  ( $\lambda=2.52 \text{ \AA}$ ) pendant la montée en température du four.



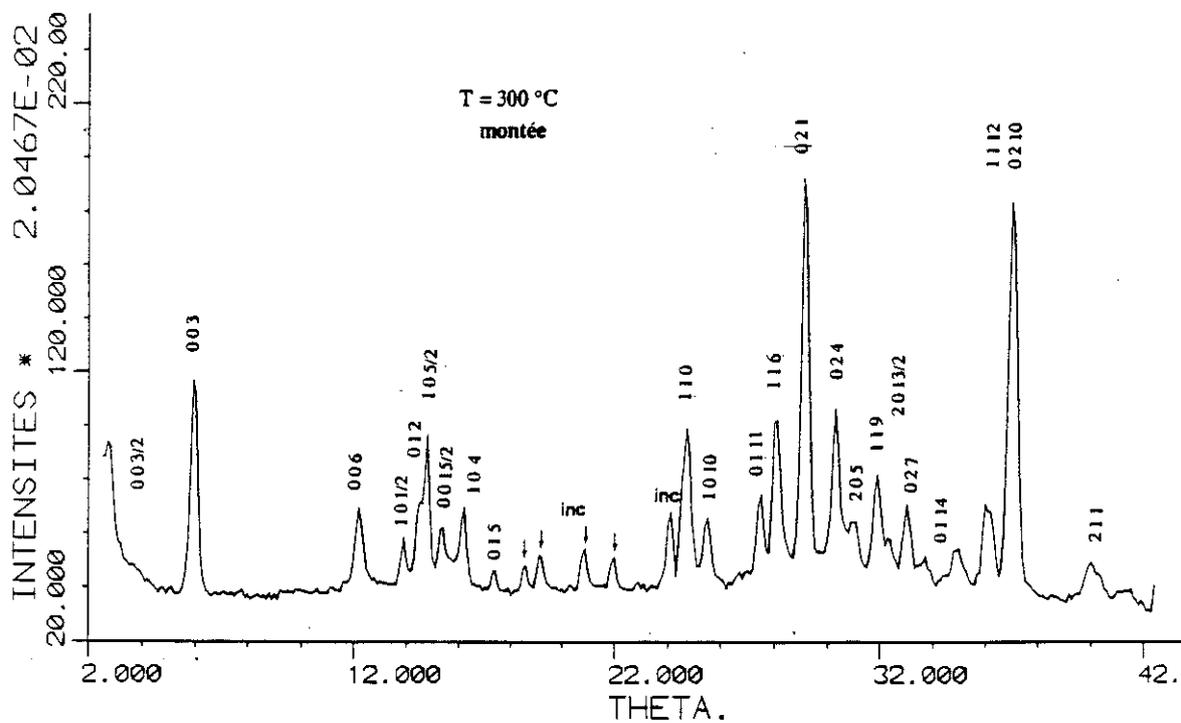
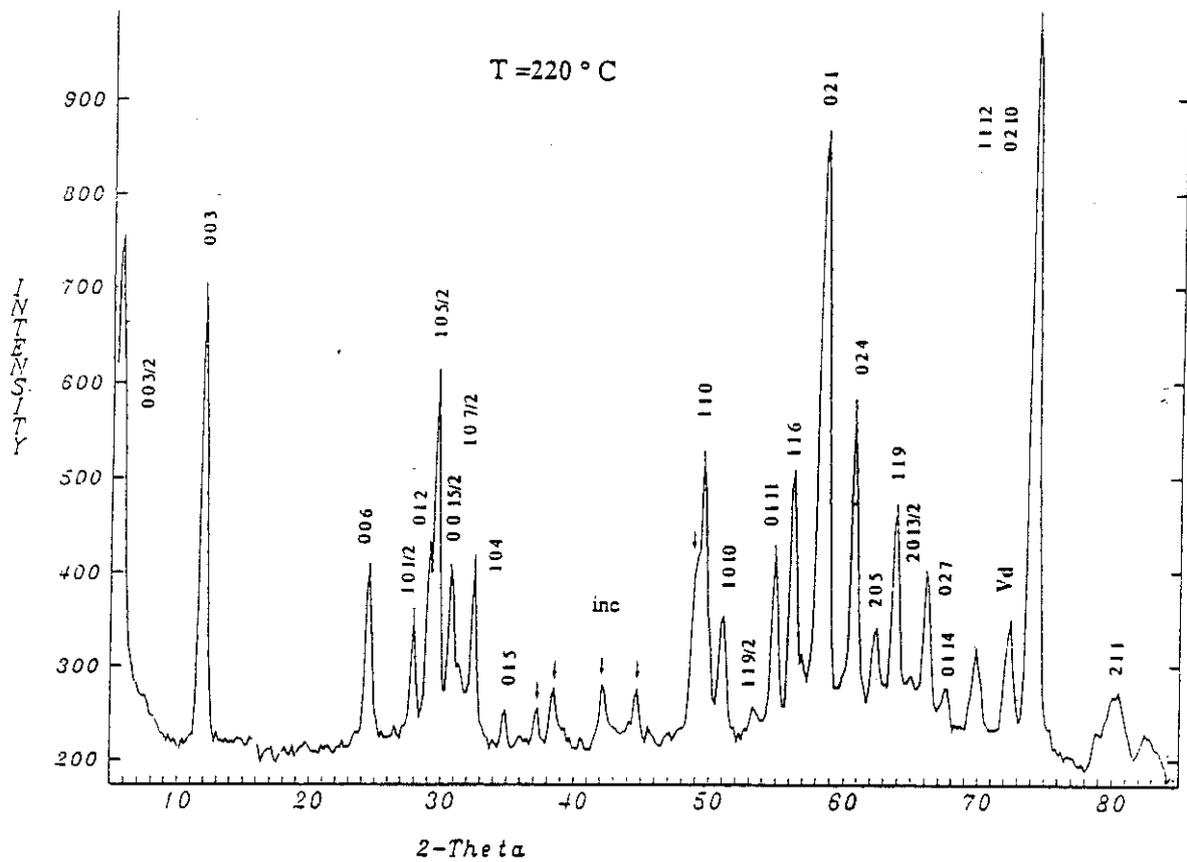


Fig. (V-17) : Comparaison de diagrammes de neutrons de ferrite  $\beta''_{Na}$  à 220°C et à 300°C ( $\lambda=2.52 \text{ \AA}$ ) pendant la montée en température.

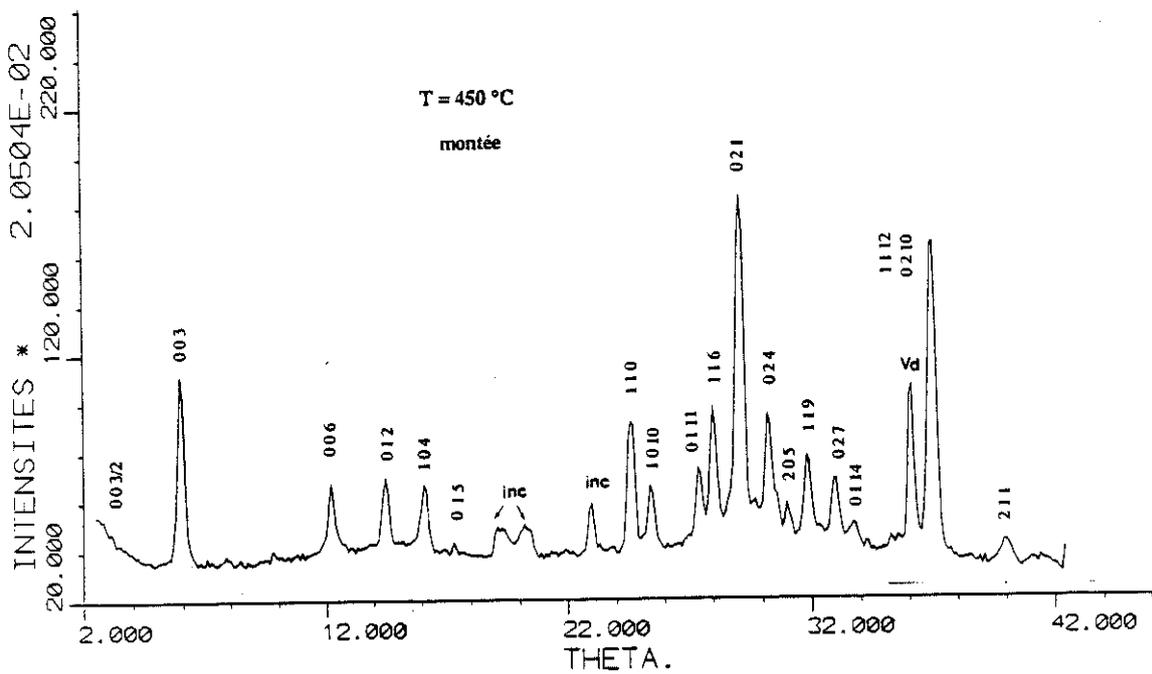
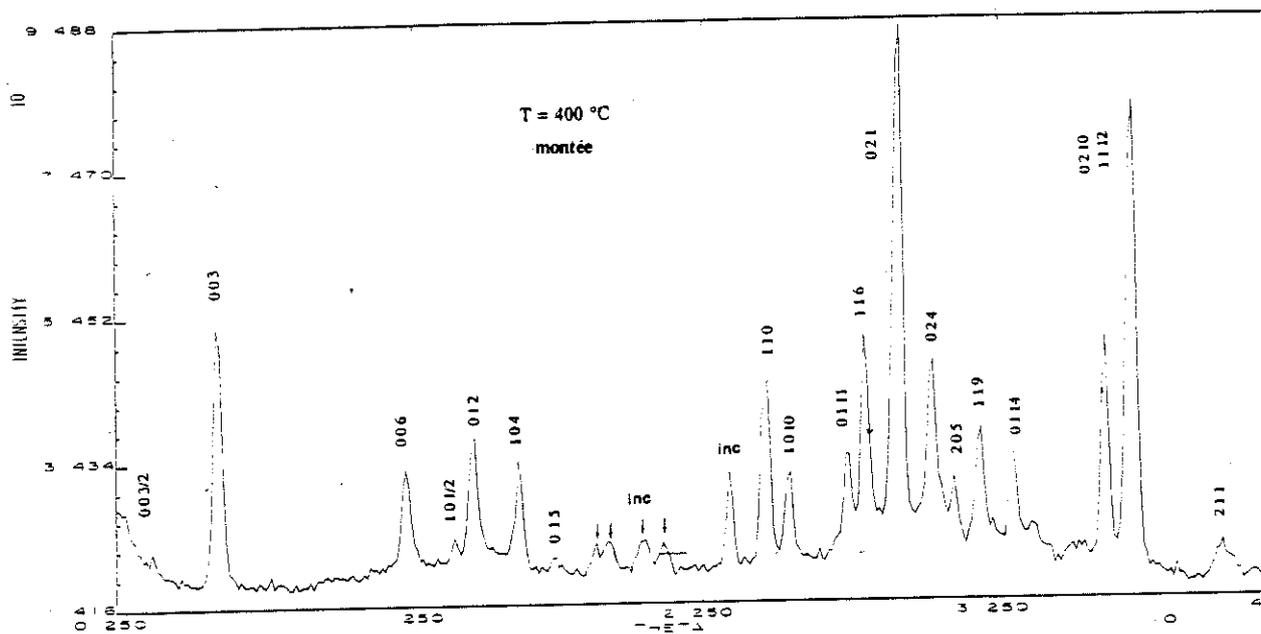


Fig.(V-18): Comparaison de diagrammes de neutrons de ferrite  $\beta''_{Na}$  à 400°C et à 450°C ( $\lambda=2.52 \text{ \AA}$ ) pendant la montée en température du four.

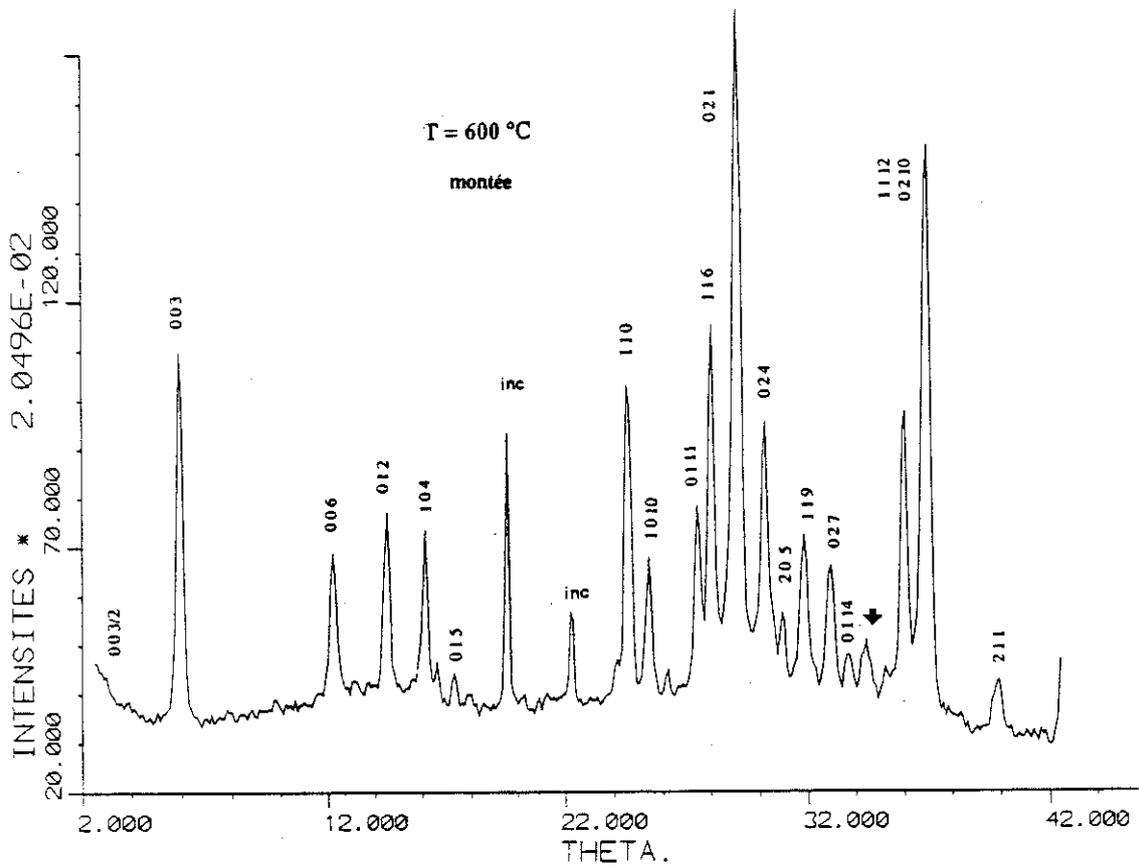
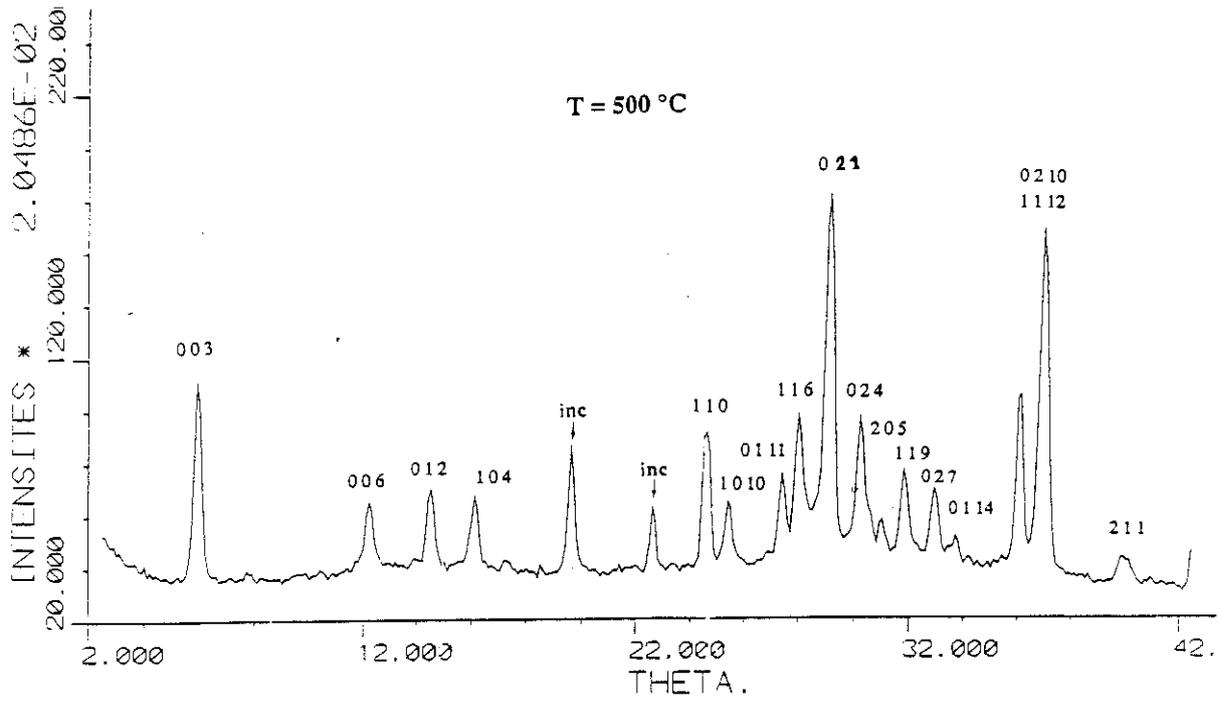


Fig.(V-19) : Comparaison de diagrammes de neutrons de ferrite  $\beta''\text{Na}$  à 500°C et à 600°C ( $\lambda=2.52 \text{ \AA}$ ) pendant la montée en température.

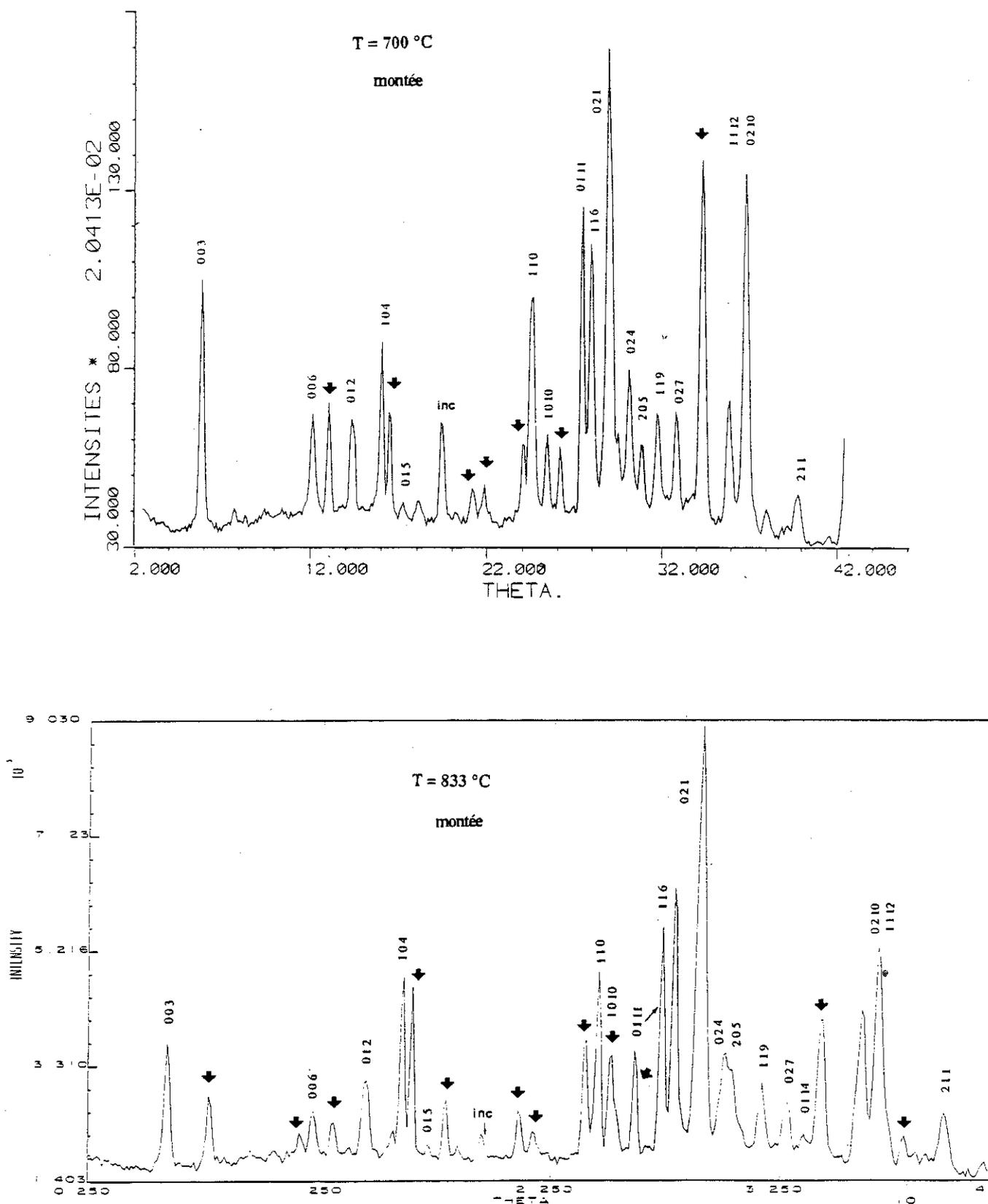


Fig. (V-20) : Comparaison de diagrammes de neutrons de ferrite  $\beta$ Na à  $700^\circ\text{C}$  et à  $833^\circ\text{C}$  ( $\lambda=2.52 \text{ \AA}$ ) pendant la montée en température du four.

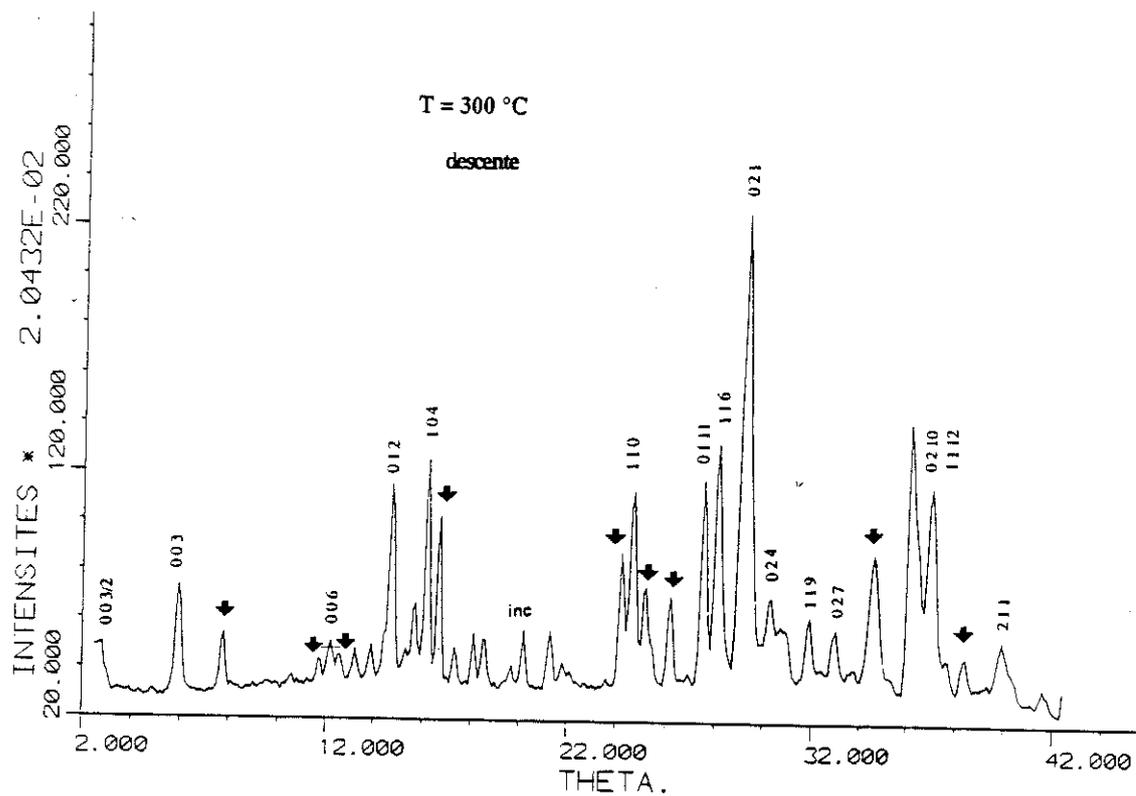
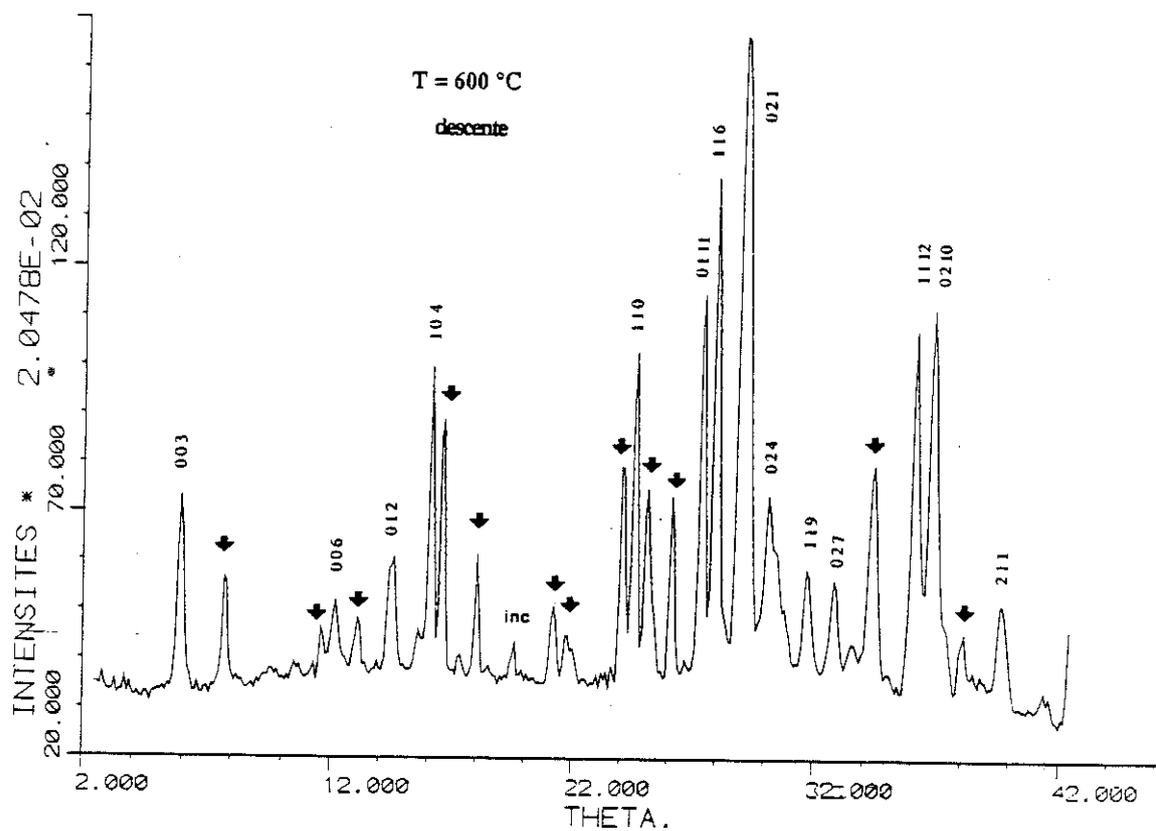


Fig.(V-21): Comparaison de diagrammes de neutrons de ferrite  $\beta''_{Na}$  à 300°C et à 600°C ( $\lambda=2.52 \text{ \AA}$ ) pendant la descente rapide en température du four.



informations, en dessinant l'évolution thermique des paramètres a et c et le volume v de la maille pendant l'aller et le retour en température, fig. (V-22).

Nous observons une augmentation de la paramètre a avec toutefois des discontinuités (ou transitions) qui se situent à 160(10)°C et à 450(20)°C. Il est probable que l'anomalie observé à T = 160(20)°C est liée à un départ d'eau de structure en bon accord avec l'expérience de A.T.G. sous vide et les résultats de l'analyse thermique différentielle (discontinuité à 180°C à cause du départ d'eau).

D'autre part une diminution continue du volume V et de l'axe c de la maille de l'ambiante jusqu'à T = 220(10)°C. montrent l'influence du départ d'eau de structure qui s'effectue jusqu'à cette température-là en bon accord avec la diminution du fond continu incohérent avec T, fig. (V-9(a)). La discontinuité (ou transition) observée seulement sur l'évolution thermique du paramètre a à T = 450(20)°C peut être liée à la transition du type incommensurable-commensurable de nature magnétique (ou cristallographique) à T > 450°C. Sur le tableau ci-dessous nous récapitulons les caractéristiques de l'évolution thermique de la structure en comparaison avec d'autres expériences effectuées.

TABLEAU (V-18)

1. VARIATION DES PARAMETRES CRISTALLINS DE FERRITE  $\beta''$ -Na

Paramètres de maille	Mode	Discontinuités (ou transitions)	
a	aller	160(20)°C	450(20)°C
	retour	-	525(20)°C (?)
c	aller	220°C	
	retour	- (pas de discount. observé)	
V	aller	220°C	
	retour	-	

2. PALIERS DE DESHYDRATATION POUR LE FERRITE  $\beta''$ -Na (A.T.G.)

Ferrite $\beta''$ chauffé sous vide (p = 10 <sup>-3</sup> Torr)	25°C - 120°C T <sub>m</sub> = 50°C	120°C - 200°C T <sub>m</sub> = 180°C	200°C - 500°C T <sub>m</sub> = 277°C
---	---------------------------------------	---	---

(T<sub>m</sub> est la température de désorption de l'eau)

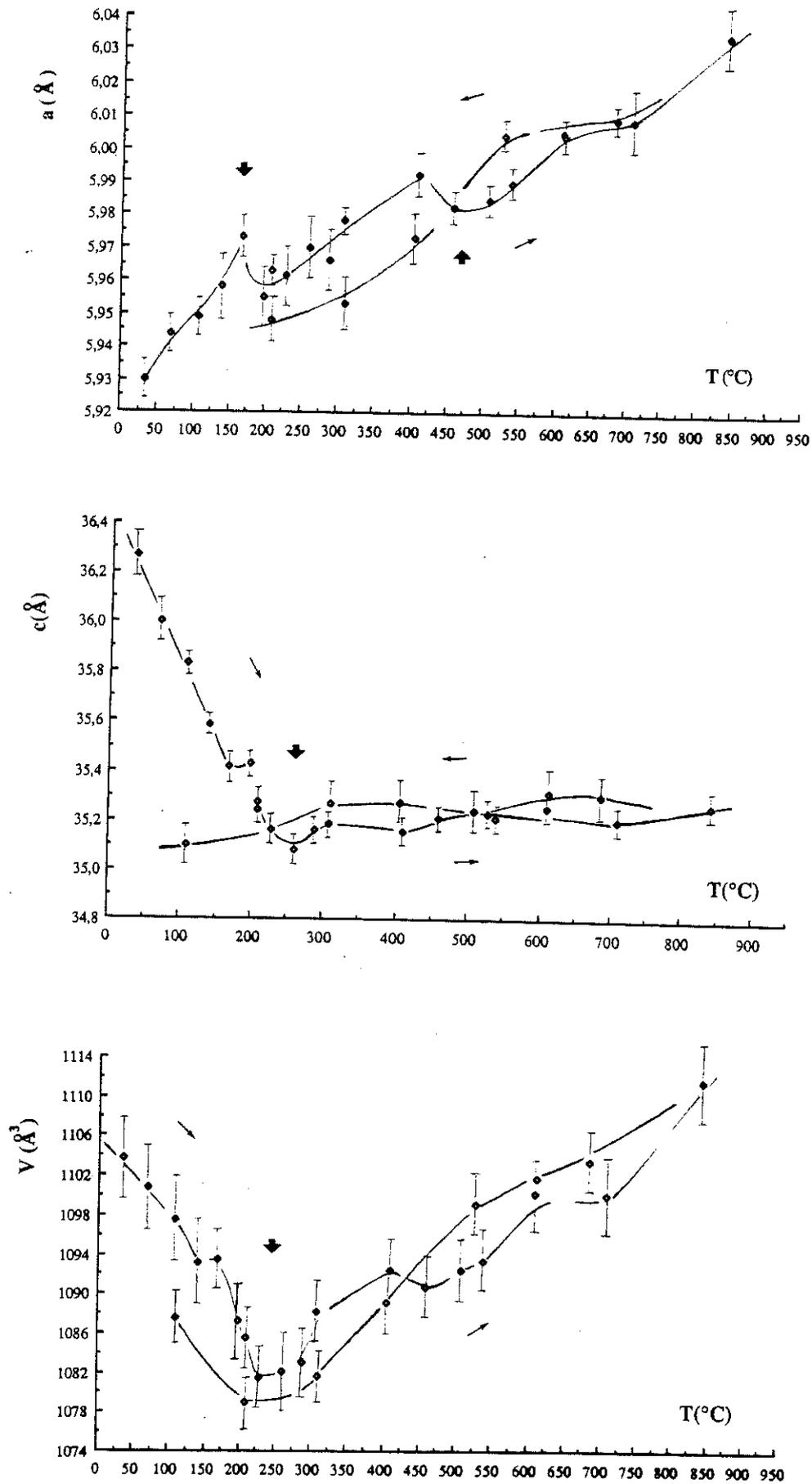


Fig.(V-22): variation de paramètres cristallins ( $a$ ,  $c$  et  $V$ ) avec la température. Les paramètres de maille ont été affinés par moindres carrés à partir des raies de structure.

TABLEAU (V-17)

## Evolution de la structure nucléaire

Variation de paramètres de maille avec la température ( $P = 10^{-3}$  Torr)

a(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	T(°C)
MONTEE EN TEMPERATURE			
5.928(12)	36.24	1103,1	25
5.942(19)	35.97	1100,1	60
5.947(6)	35.80	1096,8	100
5.956(12)	35.55	1092,4	131
5.971(6)	35.39	1092,8	160
5.953(10)	35.40	1086,5	189
5.961(4)	35.25	1084,8	200
5.959(10)	35.13	1080,8	220
5.968(9)	35.05	1081,4	252
5.964(11)	35.13	1082,4	280
5.976(4)	35.15	1087,5	300
5.990(7)	35.12	1091,7	400
5.9809(54)	35.18	1090,1	450
5.983(6)	35.21	1091,7	500
5.988(5)	35.18	1092,6	530
6.003(6)	35.22	1099,6	600
6.005(7)	35.17	1098,5	700
6.003(15)	35.24	1110,9	833
DESCENTE EN TEMPERATURE			
6.008(7)	35.27	1102,8	676
6.003(6)	35.28	1101,1	604
6.003(5)	35.20	1098,5	519
5.971(12)	35.24	1088,5	397
5.951(17)	35.24	1081,0	301
5.946(17)	35.22	1078,4	200
5.982(15)	35.07	1086,9	100

Nous pouvons donc constater l'accord entre nos expériences de l'analyse thermogravimétrique sous vide avec celles de la diffraction neutronique concernant l'évolution thermique de la maille.

#### C EVOLUTION THERMIQUE DE LA COMPOSANTE ANTIFERROMAGNÉTIQUE, ET INFLUENCE DE L'EAU DE LA STRUCTURE.

Nous avons voulu suivre l'évolution thermique de la structure antiferromagnétique, ainsi que mettre en évidence les effets du départ de l'eau sur le comportement magnétique du ferrite  $\beta''$  entre 100°C et 280°C, températures où les raies (AF) sont bien définies. Dans le tableau (V-19) nous pouvons voir l'évolution des intensités des raies antiferromagnétiques entre 100°C et 280°C (voir aussi fig. (V-23)).

En supposant le modèle antiferromagnétique extrapolé de Gorter valable, nous avons affiné la composante antiferromagnétique des atomes de fer de sous-réseaux  $Fe_1, Fe_2, Fe_3, Fe_4$  à chaque température à l'aide du programme MXD. Ensuite, nous avons représenté l'évolution de la composante antiferromagnétique de chaque sous-réseau ( $\mu Fe_1, \mu Fe_2, \mu Fe_3, \text{ et } \mu Fe_4$ ) en fonction de la température.

Nous pouvons observer fig. (V-24) dans la marge d'erreur calculée -la nette présence de certaines discontinuités lors de l'évolution de la composante antiferro- avec la température. Ces discontinuités se situent vers 160°C et 220°C (voir flèches noires sur la fig. (V-24)), températures où il y a désorption d'eau de structure (ce qui a été mis en évidence avec la variation des paramètres de maille).

L'eau de structure influence donc, d'une façon très nette le comportement magnétique de chaque sous-réseau de fer. Les espèces protoniques, quand ils se trouvent dans la région de conduction modifient les interactions de superéchange Fe-O-Fe (voir tableau chap. 4) et influencent aussi la composante antiferromagnétique du composé.

#### D. EVOLUTION THERMIQUE DE LA COMPOSANTE FERROMAGNÉTIQUE ET INFLUENCE DE L'EAU SUR LA STRUCTURE NUCLÉAIRE

Le comportement des raies de structure nucléaire avec la température montre une influence possible de l'eau de structure sur l'intensité de ces raies ; en effet, sur deux raies de structure (003) et (006) l'intensité à  $T = 30^\circ\text{C}$  est plus petite que à  $T = 100^\circ\text{C}$  ( $I_{003} = 5.65$  et  $I_{006} = 6.87$  à 30°C,  $I_{003} = 8.56$  et  $I_{006} = 9.58$  à 100°C). D'autre part la contribution magnétique de

TABEAU (V-19)

1. Evolution des raies de structure antiferromagnétique avec la température

T(°C)	100	130	160	190	220	250	280
hkl							
0 0 3/2	6,79±0,77	6,4±0,55	5,62±0,42	4,36±0,38	3,0±0,34	2,74±0,3	3,26±0,3
1 0 1/2	4,26±1,98	9,68±1,25	10,6±1,98	8,64±1,69	6,98±1,08	7,79±1,28	6,57±0,84
1 0 5/2	28,22±3,76	27,32±4,95	35,59±4,45	25,09±2,68	21,37±1,61	14,96±2,18	17,25±2,83
0 0 15/2	14,91±2,6	16,07±2,21	19,67±4,72	14,55±3,01	11,15±1,71	11,45±2,33	9,10±1,26
1 0 7/2	7,86±2,76	7,09±2,34	9,07±4,95	5,76±1,04	4,42±2,21	3,44±2,04	5,64±2,61
1 1 9/2	8,102±3,52	8,99±4,0	7,85±1,24	7,03±1,4	5,55±2,65	10,12±3,37	6,35±1,58
2 0 13/2	23,68±11,8	13,48±6,74	11,72±1,95	11,67±2,33	10,01±5,17	8,76±2,92	7,72±2,57

2. Evolution thermique de la composante antiferromagnétique

T(°C)	100	130	160	190	220	250	280
μAF (μB)							
μ(Fe1)	2,64(9)	2,31(9)	2,55(12)	2,22(9)	2,19(6)	1,74(12)	1,71(9)
μ(Fe2)	2,49(21)	1,83(21)	2,28(21)	1,92(21)	2,46(15)	1,65(21)	1,59(18)
μ(Fe3)	2,85(21)	3,36(27)	3,96(21)	3,51(18)	2,64(15)	2,73(24)	2,76(21)
μ(Fe4)	2,13(27)	3,72(36)	3,63(33)	3,21(30)	2,04(24)	2,70(39)	3,33(33)

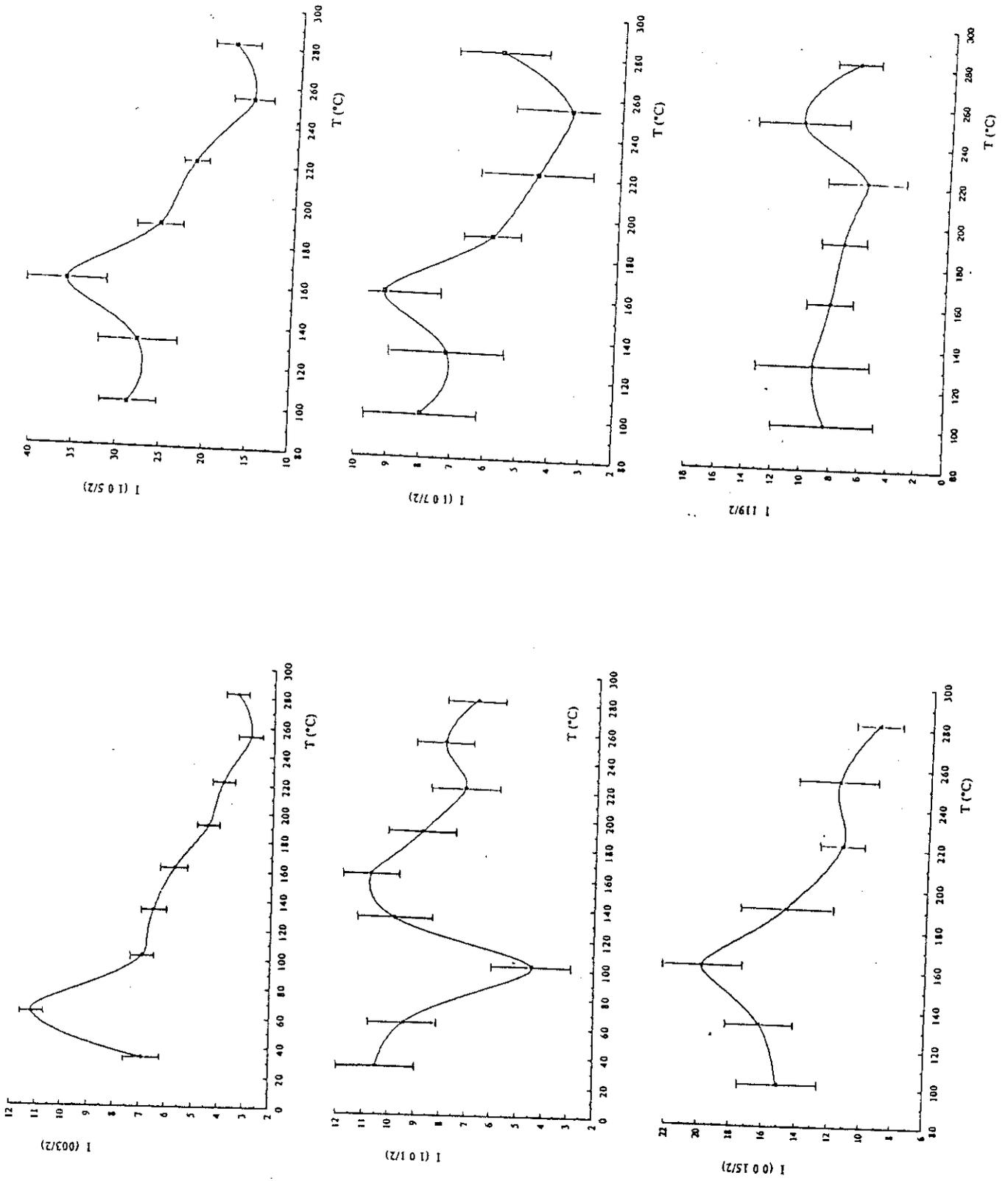


Fig.(V-23) : Evolution avec la température de raies antiferromagnétiques.

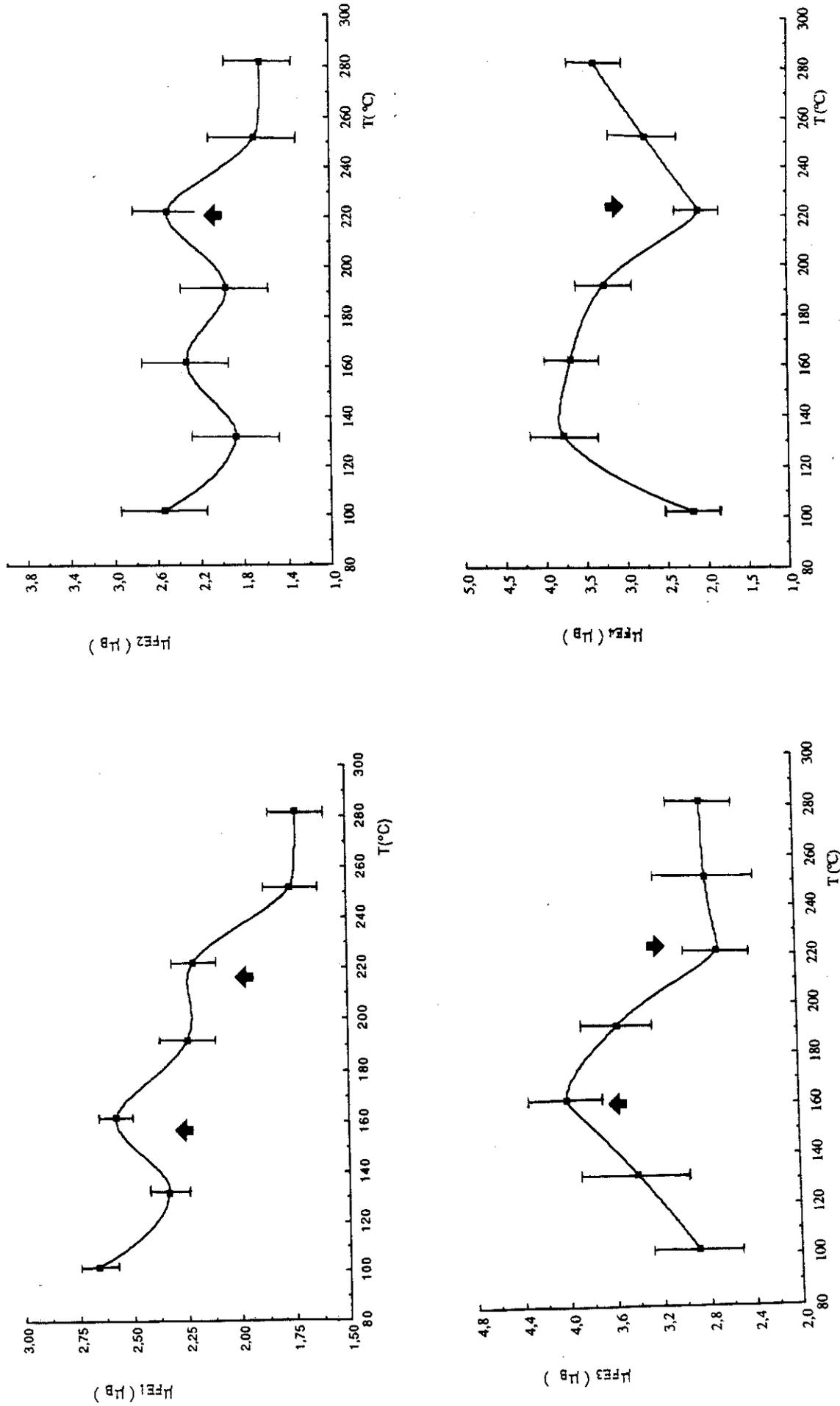


Fig.(IV-24) : Evolution de la composante antiferromagnétique avec la température, des différents sous-réseaux de fer dans la maille.

ces raies-là à  $T = 30^{\circ}\text{C}$  est presque nulle (contr. magn. = intensité de la raie nucléaire à  $T = 30^{\circ}\text{C}$  - intensité de la même raie à  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ). Parallèlement, le fait qu'à  $T = 60^{\circ}\text{C}$  l'intensité de la raie (006) est plus petite ( $I_{006} = 5.11$ ) que à  $T = 500^{\circ}\text{C}$  ( $I_{006} = 6.21$ ) montre clairement que comme une contribution magnétique doit exister sur les raies de structure nucléaire à  $T = 60^{\circ}\text{C}$ , très vraisemblablement la contribution nucléaire est modifiée par la présence d'eau de structure.

Si la structure nucléaire n'évolue pas beaucoup avec la température, il est probable que l'hydrogène des protons hydratés avec leur longueur de Fermi  $b$  négative modifie considérablement le facteur de structure (en diminuant l'intensité des raies nucléaires).

Pour cette raison, il a été donc impossible d'affiner la composante ferromagnétique de la structure et observer son évolution avec la température.

D'après l'allure de diagramme de neutrons à basse température (ex. fig. (V-16) à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ) à part la présence d'un fond incohérent important, nous observons aussi un désordre structural ; nous avons déjà signalé ce phénomène (chap. (IV) ; le dédoublement de la raie 003 qui ne peut s'indexer dans la maille cristallographique.

D'autre part, nous observons aussi la présence de deux autres raies à des angles  $\theta = 14.08^{\circ}$  et  $\theta = 13.75^{\circ}$  (voir fig. (V-16) raies fléchées) qui disparaissent en même temps que le fond incohérent (donc quand l'eau s'en va). Ces raies-là qui sont aussi liées à la présence d'eau de structure ne peuvent pas s'indexer non plus dans la maille chimique ; d'autre part elles ne sont pas visibles dans les diagrammes de R.X de la structure  $\beta''$  ; elles sont peut-être d'origine magnétique. Ce problème pourra être résolu par un affinement sur monocristal hydraté

## E . EVOLUTION ET DÉCOMPOSITION DE LA STRUCTURE FERRITE $\beta''$ -Na AU-DESSUS DE $620^{\circ}\text{C}$

Comme nous pouvons observer sur les diagrammes de diffraction neutronique à  $T = 600^{\circ}\text{C}$  et à  $T = 700^{\circ}\text{C}$ , il y a apparition de nouvelles raies (raies fléchées dans la fig.(V-19,..21)) d'origine nucléaire (puisque c'est très improbable qu'une raie d'origine magnétique puisse exister à ces températures).

Ces nouvelles raies appartiennent à une (ou à plusieurs) nouvelles phases qui peuvent se former lors de la décomposition du ferrite  $\beta''$  --Na..à hautes températures (comme nous avons déjà signalé, la décomposition du ferrite  $\beta''$  -Na..suivant nos expériences de A.T.D. et A.T.G. a lieu à des températures au-dessus de  $550-600^{\circ}\text{C}$ , résultat en bon accord avec la diffraction de neutrons.

Il faut cependant noter que, tant que dans le diagramme de diffraction de neutrons à hautes températures, tant qu'au cliché de R.X effectué après la décomposition du ferrite  $\beta''$  (pendant l'expérience de diffraction neutronique) il n'y a pas de trace de l'existence du  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Par contre un recuit à  $900^\circ\text{C}$  pendant deux jours de la phase ferrite  $\beta''$  montre clairement l'existence de raies appartenant à  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ceci laisse penser que l'apparition des raies nouvelles aux neutrons pour  $T > 600^\circ\text{C}$ , est due à la formation de produits métastables.

### CONCLUSION

L'étude de l'évolution thermique de la structure magnétique et nucléaire de ferrite  $\beta''$  à l'aide du diagramme de diffraction de neutrons a mis en évidence le départ d'eau de structure vers  $160^\circ\text{C}$  et  $220^\circ\text{C}$  en très bon accord avec nos expériences de A.T.G., A.T.D. et dilatométrie sur monocristal. D'autre part, les effets du départ d'eau sur le comportement magnétique du composé ont été vérifiées, ainsi que la décomposition de la structure à haute température.

Reste pourtant à éclaircir dans une étude ultérieure sur monocristal, le problème de la présence et de l'évolution de la structure incommensurable magnétique (ou nucléaire) avec la température.

## REFERENCES

- [1] J. RODRIGUEZ, J. PANNETIER, M. ANNE  
STRAP (System for time resolved data analysis-powder diffraction data)  
ILL Internal report 87R014T
- [2] P. WOLFERS  
MXD Programme (à paraître)
- [3] A. BEKKA  
Thèse de Doctorat, Grenoble (1986)
- [4] E.W. GORTER  
Procc. IEEE **104B**, 255 (1957)
- [5] KIYOSI MOTIDA, SYOHEI MIYAHARA  
Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 28, N° 5, Mai 1970
- [6] N.V. BELOV, NERONOVA.N.N., Z. SMIRNOVA  
T.S. (1954) Soviet Phys. Cryst. 2, 311
- [7] G. DONNAY, L.M. CORLISS, J.D.H. ELLIOTT, et N. HASTINGS  
J.M. (1958) Phys. Rev. 112, 1917
- [8] W. OPECHOVSKI, R. GUCCIONE  
(1965) Treatise on Magnetism, Suhl & Rado, Vol. IIA, chap. 3, p. 105, New York : Academic Press.
- [9] E.F. BERTAUT  
J. de Phys. et du Radium **22**, 321 (1961)
- [10] E.F. BERTAUT  
Magnetism III, Suhl & Rado, ed. Academic Press, New York, chap. 4, 149 (1963)
- [11] E.F. BERTAUT  
Acta Cryst. **A24**, 227 (1968)
- [12] E.F. BERTAUT  
J. Phys., Colloque C1, **32**, 462 (1971)

- [13] E.F. BERTAUT  
Ann. Phys., 7, 203 (1972)
  
- [14] E.F. BERTAUT  
J.M.M.M., 24, 267 (1981)
  
- [15] E.F. BERTAUT  
Cours de l'Ecole sur l'Utilisation des Neutrons en Métallurgie, Aussois (1981)
  
- [16] G.F. KOSTER  
Notes on Group Theory, Technical Report n° 8, Solid State and Molecular Theory Group, M.I.T. (1956)
  
- [17] G.F. KOSTER  
Space groups and their representations, in F. Seitz and D. Turnbull, Solid State Physics, vol. 5, Academic Press Inc., New York (1957)
  
- [18] A. KALLEL, H. BOLLER & E.F. BERTAUT  
J. Phys. Chem. Solids, 35, 1139 (1974)
  
- [19] K. OLBRYCHSKI  
Phys. Stat. Sol., 3, 1868 (1963)



## CONCLUSION



Nous avons étudié dans ce travail les propriétés cristallographiques et magnétiques, de ferrites  $\beta''$  au Na matériaux isomorphes des aluminés  $\beta''$  connues du fait de leur grande conductivité ionique. Nous avons aussi étudié l'influence de l'eau de la structure sur ces propriétés, ainsi que l'arrangement magnétique de ces ferrites. Nous avons également étudié un spinelle nouveau dont les cristaux sont des plaquettes, obtenu à partir d'échange ionique.

En améliorant les conditions d'échange ionique (par rapport aux conditions décrites dans la bibliographie) dans un sel fondu de  $\text{LiNO}_3$  à  $T=370^\circ\text{C}$  nous avons réussi à synthétiser une poudre et des monocristaux d'une nouvelle phase spinelle (Li-Zn) pure en utilisant comme matériaux de départ un ferrite  $\beta''$  de formule  $\text{Na}_{1,3}\text{K}_{0,6}\text{Fe}_{10,1}\text{Zn}_{0,9}\text{O}_{17}$ .

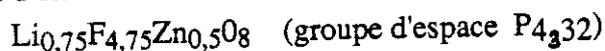
Les cristaux échangés gardent bien la morphologie des cristaux du départ et se préparent sous forme de plaquettes de taille différente ( $0.1\ \mu\text{m}$ - $0.3\ \text{mm}$ ).

C'est la première fois -à notre connaissance- qu'un spinelle sous forme des plaquettes a été préparé.

L'analyse par absorption atomique effectuée sur les monocristaux échangés donne comme formule  $\text{Li}_{0,9}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{4,9}\text{O}_8$  pour le composé obtenu après échange.

L'examen des monocristaux à la précession montre que le cristal échangé est isomorphe du spinelle  $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$  cubique de paramètre  $a=8.33\ \text{\AA}$ ; le groupe d'espace déterminé est  $P4_332$  (ou son enantiomorphe  $P4_132$ ).

La détermination de la structure a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à 4 cercles, à partir d'un monocristal. La formule chimique ainsi déterminée est



L'examen par microscopie électronique à haute résolution (220KV) des cristaux échangés révèle l'existence de domaines de deux types, appartenant à des phases spinelles cubiques P et F avec, aux incertitudes près, les mêmes paramètres cristallins. Il est probable qu'une transformation structurale de type cubique P  $\rightarrow$  cubique F a lieu sous l'effet du faisceau électronique. D'autre part la présence des traînées de diffusion intenses selon la direction  $[111]$  \* révèle des défauts d'empilement suivant cette direction.

Les mesures magnétiques effectuées à l'aide de champs magnétiques intenses, au SNCI à Grenoble, sur poudre de cette phase spinelle (Li-Zn) montrent qu'il n'y a pas de saturation de l'aimantation. La valeur de la susceptibilité "antiferromagnétique" observée est  $\chi=3,96 \times 10^{-5}$ .



uem/grOe. Un recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$  modifie cette dureté apparente, probablement en faisant disparaître les défauts de structure qui bloquaient les parois des domaines. Ainsi pour un échantillon polycristallin l'aimantation se sature pour des champs magnétiques élevés ( $H=180\text{ KOe}$ ) ( $M=86,23\text{ uem/gr}$  à  $T=4\text{K}$ ). La température de Curie observée est  $T_c=575(5)^{\circ}\text{C}$  (dans le cas d'une poudre) et  $T_c=578^{\circ}\text{C}$  dans le cas des monocristaux échangés.

Les mesures magnétiques effectuées sur des monocristaux de spinelle Li-Zn obtenus après échange montrent que l'aimantation se comporte de la même façon ; avec un recuit à  $T=600^{\circ}\text{C}$  il y a également saturation de l'aimantation. D'autre part du fait de leur morphologie en plaquettes, l'anisotropie de forme des cristaux introduit une anisotropie planaire. La valeur de l'aimantation à  $T=4\text{K}$  extrapolée à champ nul (cas du cristal recuit) est plus faible que dans le cas d'une poudre:  $M=46,92\text{ uem/gr}$ .

Une étude aux neutrons serait utile pour préciser la structure magnétique.

L'étude que nous avons effectuée de la variation du champ coercitif en fonction de la taille de grains pour des échantillons polycristallins, montre que le champ coercitif atteint  $134\text{ Oe}$  pour des cristaux de taille de l'ordre  $0,2\mu$ . Cette valeur relativement importante du champ coercitif rend ce spinelle (Li-Zn) intéressant dans le domaine des applications.

Parallèlement à l'échange ionique du ferrite  $\beta''$  avec le Li, nous avons examiné les différentes possibilités d'échange ionique afin d'obtenir un spinelle (Ni-Zn).

Nous avons synthétisé des monocristaux de ferrite  $\beta''$  de formule chimique  $\text{Na}_{0,9(1)}(\text{H}_3\text{O})_{0,6(1)}\text{Fe}_{10,0(1)}\text{Zn}_{1,0(1)}\text{O}_{17,0,78}\text{H}_2\text{O}$ . L'étude de ce composé aux rayons X montre que la symétrie du composé est rhomboédrique, son groupe d'espace est  $R\bar{3}m$  les paramètres de maille :  $a=5,940\text{ \AA}$ ,  $c=35,729\text{ \AA}$ . La détermination structurale a été réalisée à partir des mesures d'intensité faites à l'aide d'un diffractomètre à 4 cercles. Nous avons localisé les différentes espèces protoniques dans la zone de conduction, ainsi que les cations  $\text{Zn}^{2+}$  dans les sites tétraédriques des blocs spinelles.

L'étude de ce ferrite  $\beta''\text{Na}(\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O})$  à l'aide de la microscopie électronique à haute résolution ( $V=220\text{KV}$ ) a montré l'existence de défauts de structure (denotés P et Q) de même nature que ceux qui ont été trouvés et interprétés par Matsui dans le cas des alumines  $\beta''$  isotopes. Utilisant les images à haute résolution du microscope nous avons proposé une interprétation de la structure de ces défauts. Nous avons également mis en évidence et interprété des autres types de défauts (non signalés dans le cas des alumines  $\beta''$ ) en proposant un modèle d'empilement.

Les mesures de conductivité ionique sur poudre de ferrite  $\beta''\text{Na}(\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O})$  (par la méthode des impédances complexes) nous ont permis de mettre en évidence trois paliers distincts avec des énergies d'activation différentes ( $E_a = 0,828$  eV entre l'ambiante et  $T = 210(10)^\circ\text{C}$ ,  $E_a = 0,580$  eV entre  $T = 210(10)^\circ\text{C}$  et  $T = 340(10)^\circ\text{C}$  et  $E_a = 0,034$  eV au dessus de  $T = 340(10)^\circ\text{C}$ ).

Chaque température caractéristique ( $210^\circ\text{C}, 340^\circ\text{C}$ ) correspond à un départ d'eau de structure ce qui peut expliquer la diminution de l'énergie d'activation. La conductivité ionique à l'ambiante est faible ( $\sigma_{25^\circ\text{C}} = 1.27 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )

Comme dans le cas de ferrites  $\beta''\text{K}, \text{Na}$  étudiés par Bekka, des cristaux  $\beta''\text{Na}$  d'une même préparation, apparemment identiques aux rayons X, sont différents du point de vue magnétique; certains sont magnétiques en présence d'un l'aimant, et d'autres restent inertes. L'eau de structure contribue aussi aux propriétés magnétiques de ces cristaux. Après exposition à l'air de cristaux non magnétiques au départ le deviennent; l'étude du moment magnétique de ces cristaux en fonction de la température montre un point d'ordre  $T = 185(5)^\circ\text{C}$  correspondant à un départ d'eau de structure. La variation de l'aimantation d'un monocristal en fonction du champ, avant et après hydratation montre que les cristaux "non magnétiques" à l'ambiante sont antiferromagnétiques ( $\chi = 0.66 \times 10^{-4}$  uem/grOe) et la composante ferromagnétique existe sous l'influence de l'eau.

Dans le cas des cristaux magnétiques à l'ambiante, les mesures magnétiques montrent qu'il s'agit des composés antiferromagnétiques ( $\chi = 0.99 \times 10^{-4}$  uem/grOe à  $T = 4$  K) avec une composante ferromagnétique superposée; l'aimantation extrapolée au champ nul est  $M = 14.12$  uem/gr à  $T = 4$  K. Une longue exposition à l'air de ces cristaux (95 h) montre là aussi une augmentation de la composante ferromagnétique et de la susceptibilité antiferromagnétique due à l'entrée de l'eau dans la structure.

L'allure de la courbe de la susceptibilité inverse en fonction de la température montre l'existence de deux points d'ordre ( $T_1 = 260^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 450^\circ\text{C}$ ) correspondant probablement aux températures de Néel et de Curie du ferrite  $\beta''$  étudié. Aucune de ces deux transitions n'est liée à l'existence de l'eau de structure. La transition à  $T = 450^\circ\text{C}$  semble être une transition magnétique du 1er ordre (accompagné éventuellement d'une transition cristallographique).

L'analyse thermogravimétrique sur des échantillons polycristallins de ferrite  $\beta''\text{Na}(\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O})$  montre l'existence des paliers distinctes de désorption d'eau de la structure; dans

le cas des cristaux hydratés à l'air ambiant notre étude montre qu'il existe 1,2 molécules d'eau par bloc spinelle. Dans le cas de cristaux exposés à une atmosphère saturée d'eau l'A.T.G. montre la présence de 1.8 molécules d'eau par bloc RS. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs obtenues par affinement de la structure d'un monocristal.

L'étude cinétique que nous avons effectuée sur les courbes de l'A.T.G. nous a permis de déterminer l'énergie d'activation de la pyrolyse correspondante à chaque processus de perte d'eau ; ainsi les énergies d'activation déterminées ( $E_a = 0.72$  eV et  $E_a = 0.49$  eV) pour deux paliers distinctes sont proches des valeurs d'énergie d'activation déterminé à partir de mesures des conductivité ionique. Les températures où il y a un départ d'eau de structure sont  $T = 205^\circ\text{C}$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$  et  $T = 320^\circ\text{C}$ .

Le processus d'hydratation des ferrites  $\beta''$  est beaucoup plus rapide que celui des alumines  $\beta''$  ; l'eau, en rentrant dans la structure provoque un désordre structural, visible aux R.X.

L'analyse thermique différentielle (A.T.D) des échantillons polycristallins de ferrite  $\beta''_{\text{Na}} (\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O})$  a révélé l'existence de deux transitions ; l'une endothermique à  $T = 180^\circ\text{C}$  correspondant au départ d'eau de structure et l'autre à  $T = 450^\circ\text{C}$  exothermique, qui coïncide avec la transition magnétique observée à  $T = 450^\circ\text{C}$ . D'autre part, nous avons observé une décomposition lente de la phase initiale à partir de  $500^\circ\text{C}$  favorisant la formation du  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

L'étude dilatométrique effectuée sur monocristaux de ferrite  $\beta''_{\text{Na}} (\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O})$  à l'aide du diffractomètre automatique 4 cercles montre des "discontinuités" de variation des paramètres cristallins a et c et du volume V entre l'ambiante et  $270^\circ\text{C}$ . Ces "discontinuités" se situent à des températures où il y a désorbition d'eau de structure en bon accord avec les résultats de l'A.T.G.

L'étude à haute température par diffraction de neutrons du ferrite  $\beta''_{\text{Na}} (\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O})$  polycristallin a révélé un comportement magnétique et structural complexe jusqu'à sa décomposition . La structure de ce ferrite est assez complexe ; la maille magnétique (antiferromagnétique) peut être décrite à partir d'une maille hexagonale doublée suivant l'axe c de la maille chimique (vecteur de propagation  $k = [003/2]$ ). Cependant, à côté des raies de structure (magnétique) il y a des raies d'origine magnétique (ou nucléaire) incommensurables avec la maille magnétique. Nous nous sommes limités à l'étude de la structure magnétique moyenne dans la maille magnétique (a,2c).

Nous avons vérifié la structure cristallographique du composé à  $T = 400^{\circ}\text{C}$  (et  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ) et nous avons ainsi déterminé un facteur d'échelle pour l'affinement de la structure magnétique à  $T = 220^{\circ}\text{C}$ . Conformément aux mesures magnétiques l'aimantation est situé dans le plan de la plaquette. L'extension du modèle antiferromagnétique de Gorter pour le ferrite  $\beta$  au ferrite  $\beta''$  est en bon accord avec les résultats de l'affinement ; ce modèle se justifie en considérant les interactions d'échange dans la structure.

La présence de zinc sur les sites tétraédriques du bloc S de la structure  $\beta''$ , ainsi que l'existence de défauts de structure peuvent expliquer l'existence du ferromagnétisme superposé observé dans le cas du ferrite  $\beta''$ . D'autre part, la présence des anions d'oxygène venant de l'eau de la structure ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) font varier les interactions de superéchange dans la région de conduction, et peuvent conduire à un ferro- ou ferrimagnétique superposé perpendiculaire au mode antiferromagnétique précédent.

Nous avons étudié ce mode de vecteur de propagation  $k = [000]$ . L'affinement a montré que pour ce mode, l'arrangement des moments est ferromagnétique; cependant du fait de l'incidence de l'eau sur les raies nucléaires, variable avec la température, nous n'avons pas pu donner avec précision l'ordre de grandeur des moments ferromagnétiques.

En utilisant la théorie des groupes, nous avons construit les vecteurs de base des représentations irréductibles du groupe  $D3d$ . La mode antiferromagnétique observé (ainsi que la mode ferromagnétique) correspond à une configuration ferromagnétique des spins, dans la représentation  $\Gamma_{3g}$ . Le modèle antiferromagnétique extrapolé de Gorter, est en accord avec les résultats de l'analyse de la théorie de groupes.

L'étude dilatométrique faite à partir de l'évolution des raies de structure nucléaire, montre des discontinuités des paramètres  $a$ ,  $c$  et  $V$  avec la température, mettant en évidence le départ d'eau de structure. Ainsi à  $T = 160(20)^{\circ}\text{C}$  et jusqu'à  $T = 220^{\circ}\text{C}$  il y a un départ d'eau en bon accord avec l'expérience de A.T.G. sous vide et l'étude dilatométrique sur monocristal. L'étude de la composante antiferromagnétique de chaque sous-réseau de fer dans la structure avec la température montre des discontinuités que se situent également vers  $160^{\circ}\text{C}$  et  $220^{\circ}\text{C}$ . L'eau provoque un désordre structural à basse température. A haute température, au-dessus de  $620^{\circ}\text{C}$  il y a une décomposition de la phase initiale ferrite  $\beta''$  avec l'apparition de raies nouvelles appartenant à des produits métastables qui donnent à plus haute température  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Etant donné de la complexité de la structure magnétique, une étude à basse température sur poudre ou mieux sur monocristal serait souhaitable pour compléter notre travail.

ANNEXE I



Tableau (A-1)

Liste des facteurs de structure observés et calculés du spinelle  $\text{Li}_{0.75}\text{Fe}_{4.75}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_8$ 

## VALUES OF FOBS AND FCALC

H	K	L	Fobs	Fcalc	SigF	H	K	L	Fobs	Fcalc	SigF
1	1	0	5	15	2	2	2	2	73	89	1
2	2	0	184	179	1	3	3	2	5	10	3
2	4	0	7	0	2	0	5	2	7	18	3
3	4	0	5	7	1	5	5	2	8	7	2
6	6	0	92	94	1	0	6	2	120	117	1
6	7	0	8	10	2	1	6	2	6	9	3
7	7	0	6	12	5	6	6	2	72	69	2
5	8	0	7	6	2	7	7	2	6	4	3
7	8	0	8	5	2	0	8	2	7	0	3
8	8	0	202	200	2	6	8	2	75	73	2
3	9	0	6	9	5	0	9	2	7	13	3
4	9	0	7	3	2	1	9	2	8	6	3
6	9	0	8	12	3	2	9	2	7	3	4
9	9	0	8	10	3	3	9	2	6	7	3
1	10	0	7	11	3	7	9	2	7	7	3
6	10	0	65	59	1	8	9	2	10	11	2
9	10	0	10	11	3	9	9	2	7	3	5
10	10	0	50	56	2	0	10	2	74	75	1
1	12	0	8	6	3	1	10	2	7	7	2
6	12	0	9	0	3	2	10	2	58	57	1
2	14	0	52	48	1	3	10	2	9	7	2
3	14	0	8	8	4	8	10	2	56	57	2
1	1	1	34	30	2	10	10	2	39	37	2
0	2	1	7	21	2	1	11	2	7	5	2
1	2	1	7	15	2	2	11	2	7	2	4
2	2	1	5	8	2	5	11	2	10	6	3
0	3	1	5	14	1	0	12	2	9	0	3
1	3	1	245	248	2	6	13	2	10	4	3
2	3	1	5	13	1	1	14	2	11	7	3
3	3	1	8	3	2	0	16	2	9	0	3
0	4	1	7	8	2	1	16	2	9	8	7
1	4	1	4	11	3	2	16	2	42	42	2
2	4	1	6	17	2	3	16	2	10	7	2
5	5	1	24	22	3	0	2	3	5	16	2
0	6	1	7	15	3	2	2	3	6	6	1
5	6	1	9	9	2	0	3	3	5	15	2
6	6	1	8	8	2	3	3	3	180	180	3
4	7	1	8	10	2	1	4	3	6	11	2
5	7	1	128	126	2	2	4	3	7	14	2
6	7	1	7	8	2	3	4	3	7	12	2
7	7	1	11	12	3	0	5	3	6	11	2
0	8	1	7	7	2	1	5	3	16	13	3
1	8	1	6	7	4	0	6	3	8	13	2
2	8	1	7	13	2	1	6	3	6	11	3
3	8	1	5	7	4	6	6	3	9	7	2
4	8	1	8	7	2	1	7	3	132	133	2
6	8	1	7	11	2	2	7	3	6	7	3
8	8	1	8	6	4	6	7	3	6	7	3
0	9	1	9	10	3	7	7	3	84	87	1
6	9	1	8	7	3	0	8	3	7	7	3
9	10	1	9	7	3	1	9	3	120	122	2
10	10	1	9	6	3	4	9	3	6	8	4
0	11	1	8	9	3	9	9	3	86	87	1
7	11	1	63	65	1	0	10	3	7	10	3
5	12	1	9	5	2	8	10	3	7	8	3
7	12	1	8	5	3	9	10	3	9	7	3
0	13	1	10	9	4	2	11	3	6	4	4
1	13	1	85	88	2	5	11	3	75	76	1
2	13	1	9	4	4	6	11	3	7	4	3
7	13	1	69	70	1	7	11	3	18	15	3
0	14	1	8	9	3	8	11	3	9	8	2
4	14	1	8	9	4	1	12	3	9	4	2
1	15	1	6	10	5	2	12	3	10	9	2
5	15	1	51	54	2	1	13	3	11	7	3
6	15	1	11	4	3	2	13	3	8	5	3
0	16	1	9	5	3	4	13	3	10	7	2

VALUES OF FOBS AND FCALC

H	K	L	Fobs	Fcalc	SigF	H	K	L	Fobs	Fcalc	SigF
6	13	3	8	5	4	4	6	5	8	13	3
2	14	3	9	7	4	0	7	5	8	9	2
3	14	3	8	8	3	2	7	5	9	8	3
1	15	3	49	52	1	3	7	5	7	3	2
2	15	3	11	2	2	4	7	5	8	8	3
3	15	3	9	14	6	7	7	5	87	88	2
6	15	3	9	3	3	1	8	5	7	7	2
0	16	3	6	5	1	3	8	5	7	6	2
1	16	3	10	3	2	4	8	5	7	6	5
0	0	4	251	240	2	6	8	5	9	11	3
2	2	4	143	140	3	7	8	5	9	6	2
0	4	4	432	433	2	8	8	5	9	6	2
1	4	4	6	8	4	0	9	5	7	10	2
2	4	4	6	3	4	1	9	5	113	118	1
3	4	4	6	7	1	2	9	5	9	5	3
4	4	4	148	138	2	3	9	5	12	10	4
0	5	4	7	5	2	5	9	5	13	16	3
3	5	4	7	9	2	0	10	5	8	11	3
2	6	4	105	104	2	3	10	5	7	9	3
3	6	4	7	12	3	4	10	5	7	11	4
4	6	4	6	2	3	5	10	5	8	7	2
6	6	4	83	78	2	6	10	5	8	7	2
0	7	4	7	4	2	0	11	5	8	8	5
7	7	4	8	11	4	1	11	5	7	4	4
0	8	4	103	98	1	4	11	5	9	7	2
6	8	4	7	2	3	2	12	5	9	10	4
7	8	4	7	6	4	3	12	5	9	4	2
1	9	4	6	9	3	4	12	5	7	6	3
2	9	4	8	12	2	5	12	5	7	5	2
5	9	4	8	9	3	6	12	5	8	10	2
7	9	4	8	7	2	0	13	5	8	9	2
0	10	4	8	0	4	1	13	5	10	11	4
1	10	4	8	11	3	3	13	5	77	78	2
2	10	4	69	66	2	4	13	5	8	9	2
3	10	4	8	9	2	5	13	5	73	79	2
0	11	4	7	3	3	1	14	5	7	8	-7
2	11	4	7	8	2	2	14	5	13	6	-5
3	11	4	7	10	4	3	14	5	9	8	4
4	11	4	7	4	3	4	14	5	5	9	6
6	11	4	8	8	3	5	14	5	8	7	-4
0	12	4	176	174	3	6	14	5	9	6	7
3	12	4	8	6	2	0	15	5	15	7	2
7	12	4	8	6	5	2	15	5	4	4	6
1	13	4	9	8	2	3	15	5	11	9	4
2	13	4	9	10	3	4	15	5	7	7	2
0	14	4	8	0	3	1	1	6	7	12	3
4	15	4	15	3	3	2	2	6	87	85	2
0	16	4	31	37	2	2	3	6	7	8	2
1	16	4	8	5	3	3	3	6	6	9	1
2	16	4	7	3	1	0	4	6	7	0	2
0	1	5	7	12	2	1	4	6	7	14	3
1	1	5	215	217	2	5	5	6	7	7	3
1	2	5	7	10	2	5	6	6	8	7	3
2	2	5	7	5	2	6	6	6	59	57	3
2	3	5	7	10	2	2	7	6	7	6	2
3	3	5	168	167	2	7	7	6	9	5	3
1	4	5	7	10	3	0	8	6	8	0	3
2	4	5	6	16	3	3	8	6	8	10	2
4	4	5	6	6	2	8	8	6	7	4	2
0	5	5	8	11	3	3	9	6	8	7	4
3	5	5	155	155	2	5	9	6	10	5	3
4	5	5	8	10	2	8	9	6	8	11	3
5	5	5	143	146	1	9	9	6	8	3	4
0	6	5	8	14	3	1	10	6	8	7	3
2	6	5	7	7	2	2	10	6	51	48	1
3	6	5	7	9	2	3	10	6	7	7	2

## VALUES OF FOBS AND FCALC

H	K	L	Fobs	Fcalc	SigF	H	K	L	Fobs	Fcalc	SigF
7	10	6	8	6	3	6	6	8	63	65	1
5	11	6	7	6	3	7	7	8	8	8	2
1	12	6	8	9	3	2	8	8	9	5	3
2	12	6	54	53	2	3	8	8	4	6	7
3	12	6	8	8	3	4	8	8	66	64	2
4	12	6	9	3	2	7	8	8	9	6	3
0	13	6	7	10	3	8	8	8	156	153	2
1	13	6	9	5	4	0	9	8	8	5	3
1	14	6	9	6	4	1	9	8	8	7	2
2	14	6	36	34	2	3	9	8	8	6	2
3	14	6	9	6	2	5	9	8	7	7	3
4	14	6	44	39	1	8	9	8	8	5	5
6	14	6	31	31	2	0	10	8	10	0	3
4	15	6	9	7	4	1	10	8	9	9	3
0	1	7	8	11	3	4	10	8	8	2	2
1	1	7	8	3	3	5	10	8	9	10	3
0	2	7	6	11	2	6	10	8	53	47	2
1	2	7	7	8	2	7	10	8	8	7	4
2	2	7	7	3	3	0	11	8	7	5	2
0	3	7	7	12	2	1	11	8	9	7	3
3	3	7	16	14	2	2	11	8	8	7	2
2	4	7	7	10	2	4	11	8	9	5	5
3	4	7	7	11	2	0	12	8	48	47	2
4	4	7	9	5	3	1	12	8	10	5	3
5	5	7	8	4	4	2	12	8	10	5	4
4	6	7	6	9	3	2	14	8	41	41	2
5	6	7	7	8	3	3	14	8	11	7	3
6	6	7	7	6	2	4	14	8	10	1	5
7	7	7	21	17	3	1	1	9	16	14	5
1	8	7	8	7	3	3	3	9	10	5	3
2	8	7	8	9	2	4	4	9	7	4	2
3	8	7	9	8	3	2	6	9	8	5	2
6	8	7	7	8	2	4	6	9	7	11	3
0	9	7	8	7	3	6	6	9	7	6	3
5	9	7	87	87	2	1	7	9	9	3	3
8	9	7	8	6	3	3	7	9	88	88	2
1	10	7	9	8	3	6	7	9	7	7	3
2	10	7	8	6	2	7	7	9	7	4	3
3	10	7	8	7	3	4	8	9	8	5	4
4	10	7	7	8	4	1	9	9	11	13	3
5	10	7	9	8	3	4	9	9	7	9	4
2	11	7	8	2	3	5	9	9	82	88	2
4	11	7	8	10	3	7	9	9	9	5	6
5	11	7	9	9	3	4	10	9	9	10	3
6	11	7	8	3	3	5	10	9	6	5	5
7	11	7	46	50	2	6	10	9	10	6	2
0	12	7	8	6	4	2	11	9	9	5	2
2	12	7	8	7	2	4	11	9	8	6	3
3	12	7	9	6	3	1	1	10	7	10	4
5	12	7	9	4	3	1	3	10	8	9	3
0	13	7	9	7	2	3	3	10	8	8	2
2	14	7	12	6	5	4	4	10	9	1	3
3	14	7	6	7	4	1	5	10	8	9	2
4	14	7	11	6	5	2	5	10	8	7	3
5	14	7	10	8	3	4	6	10	60	63	2
0	15	7	10	10	1	6	6	10	44	42	1
1	15	7	12	13	5	0	7	10	8	8	2
0	0	8	303	306	3	7	7	10	9	5	3
2	2	8	92	91	1	2	9	10	8	6	3
2	3	8	6	11	2	3	10	10	9	6	3
3	3	8	7	8	2	4	10	10	51	42	2
2	4	8	8	3	2	1	1	11	85	87	1
3	4	8	7	6	3	0	2	11	9	9	3
4	4	8	244	240	2	0	3	11	8	10	3
2	5	8	7	13	2	1	3	11	11	11	3
5	5	8	6	7	4	3	3	11	71	74	1

## VALUES OF FOBS AND FCALC

H	K	L	Fobs	Fcalc	SigF
-	-	-	----	-----	-----
1	4	11	7	9	3
5	5	11	77	76	2
0	6	11	10	8	3
1	6	11	8	6	3
2	6	11	9	4	3
6	6	11	8	5	2
0	7	11	7	11	5
5	8	11	9	6	4
0	9	11	9	7	3
1	9	11	69	68	1
3	9	11	8	4	3
0	0	12	64	64	2
1	1	12	10	4	2
1	2	12	8	10	3
2	2	12	61	59	2
0	3	12	7	6	3
3	3	12	8	5	3
1	4	12	9	6	3
2	4	12	9	3	3
4	4	12	55	54	3
0	5	12	8	6	3
6	6	12	50	46	1
3	8	12	9	5	4
0	2	13	9	10	3
2	2	13	8	2	3
0	3	13	10	8	4
3	3	13	79	78	1
0	4	13	9	2	3
4	4	13	7	3	4
2	5	13	10	3	4
1	1	14	9	9	4
2	2	14	41	37	2
1	3	14	9	9	2
2	4	14	48	49	2
0	6	14	45	50	1
0	7	14	14	6	-5
1	7	14	8	8	3
0	8	14	7	0	8
1	8	14	10	8	7
0	9	14	5	9	9
0	1	15	4	9	10
0	2	15	8	8	3
1	2	15	9	3	3
2	2	15	8	2	7
0	3	15	9	10	6
0	4	15	10	2	2
1	4	15	8	8	6
2	4	15	14	7	4
3	4	15	2	9	8
5	5	15	11	5	6
0	6	15	9	7	7
2	6	15	9	3	4
0	0	16	122	124	1
1	1	16	13	3	3
3	3	16	9	3	2

ANNEXE II



Tableau (A-2)

Liste des facteurs de structure observés et calculés du ferrite  $\beta''$ -Na ( $H_2O.H_3O$ )

VALUES OF FOBS AND FCALC

H	K	L	Fobs	Fcalc	SigF	H	K	L	Fobs	Fcalc	SigF
1	1	0	532	475	3	8	0	5	158	170	5
2	2	0	1380	1327	4	0	1	5	121	126	2
0	3	0	376	335	4	3	1	5	104	103	4
3	3	0	234	225	3	1	2	5	101	100	3
1	4	0	258	239	3	4	2	5	258	245	3
1	4	0	248	239	3	2	3	5	62	63	11
4	4	0	623	625	6	0	4	5	336	295	3
2	5	0	165	166	4	6	4	5	147	154	5
5	5	0	121	130	7	1	5	5	58	60	12
0	6	0	747	737	6	2	6	5	182	187	4
3	6	0	126	130	6	0	0	6	466	482	3
1	7	0	136	143	5	3	0	6	344	321	3
2	8	0	405	435	4	6	0	6	215	206	3
0	9	0	93	103	8	1	1	6	517	519	3
4	0	1	502	482	5	4	1	6	325	310	3
2	1	1	72	69	4	7	1	6	166	173	5
0	2	1	798	727	3	2	2	6	362	334	4
6	2	1	257	265	3	5	2	6	143	145	4
2	4	1	407	378	4	8	2	6	131	128	6
0	5	1	49	49	8	0	3	6	492	447	4
4	6	1	205	209	5	3	3	6	243	245	3
0	8	1	235	229	4	6	3	6	185	184	4
2	0	2	426	396	3	1	4	6	251	231	2
5	0	2	125	123	3	4	4	6	173	171	4
8	0	2	145	139	5	2	5	6	252	249	3
0	1	2	186	180	2	5	5	6	123	132	6
3	1	2	120	117	3	0	6	6	221	209	3
1	2	2	169	154	2	3	6	6	103	111	6
4	2	2	231	218	3	1	7	6	134	134	5
7	2	2	71	76	15	2	8	6	127	132	6
2	3	2	77	63	5	0	9	6	167	173	5
0	4	2	306	265	3	1	0	7	56	64	5
3	4	2	82	86	13	4	0	7	282	262	3
6	4	2	125	127	7	2	1	7	104	98	3
1	5	2	84	75	5	0	2	7	410	373	4
2	6	2	159	155	4	6	2	7	144	133	5
0	0	3	487	489	2	1	3	7	54	47	8
6	0	3	207	197	3	4	3	7	64	60	12
1	1	3	52	59	5	2	4	7	197	192	3
4	1	3	119	114	4	0	5	7	102	96	4
7	1	3	84	82	7	4	6	7	96	105	11
2	2	3	375	325	4	0	8	7	111	120	6
8	2	3	149	121	6	1	2	8	48	46	8
0	3	3	147	135	2	0	0	9	82	79	4
3	3	3	85	70	5	3	0	9	471	446	4
6	3	3	89	90	7	9	0	9	167	179	5
4	4	3	184	160	4	1	1	9	531	524	3
2	5	3	105	107	5	4	1	9	372	348	4
0	6	3	214	196	3	7	1	9	206	205	4
2	8	3	126	119	6	5	2	9	259	255	3
0	9	3	89	92	7	0	3	9	501	471	4
1	0	4	269	261	3	3	3	9	312	298	3
4	0	4	431	413	4	6	3	9	199	193	4
7	0	4	114	131	5	1	4	9	358	342	4
2	1	4	123	116	3	2	5	9	260	256	3
5	1	4	64	67	11	5	5	9	171	173	5
0	2	4	691	586	3	3	6	9	201	199	4
3	2	4	184	174	3	1	7	9	207	209	4
6	2	4	227	223	4	0	9	9	150	169	5
1	3	4	182	174	2	1	0	10	571	591	3
2	4	4	337	309	3	4	0	10	489	456	5
5	4	4	99	109	7	7	0	10	220	221	4
3	5	4	77	76	10	2	1	10	488	459	4
1	6	4	107	109	5	5	1	10	269	259	3
4	6	4	175	178	5	8	1	10	156	154	5
0	8	4	194	197	4	0	2	10	815	796	4
2	0	5	291	267	3	3	2	10	369	352	4
5	0	5	66	70	6	6	2	10	228	227	4

## VALUES OF FOBS AND FCALC

H	K	L	Fobs	Fcalc	SigF	H	K	L	Fobs	Fcalc	SigF
1	3	10	401	370	4	4	4	15	164	160	5
4	3	10	250	243	3	0	6	15	191	187	3
7	3	10	143	145	6	1	0	16	187	193	2
2	4	10	343	337	3	4	0	16	501	460	5
5	4	10	198	197	4	2	1	16	220	214	2
0	5	10	295	288	3	5	1	16	122	119	4
3	5	10	205	201	4	0	2	16	635	627	4
1	6	10	226	227	3	3	2	16	94	85	4
4	6	10	171	176	5	6	2	16	277	265	4
2	7	10	168	174	5	1	3	16	159	152	3
0	8	10	197	196	4	4	3	16	135	130	4
5	0	11	400	383	4	2	4	16	378	361	4
0	1	11	708	724	3	0	5	16	173	172	3
3	1	11	504	467	5	4	6	16	224	219	4
6	1	11	275	275	3	2	7	16	115	110	6
1	2	11	617	603	4	0	8	16	253	244	4
7	2	11	228	229	4	2	0	17	556	533	4
2	3	11	430	411	4	8	0	17	196	197	5
5	3	11	259	259	3	0	1	17	65	58	4
3	4	11	319	320	3	1	2	17	88	88	4
1	5	11	341	340	3	4	2	17	315	304	3
4	5	11	229	227	4	0	4	17	395	395	4
0	7	11	245	251	3	6	4	17	185	178	5
3	7	11	188	197	5	2	6	17	234	222	4
1	8	11	204	209	4	0	0	18	117	127	3
0	0	12	383	411	3	3	0	18	174	163	3
3	0	12	46	48	8	1	1	18	245	245	2
6	0	12	145	145	4	4	1	18	160	148	3
4	1	12	86	85	5	7	1	18	94	83	7
2	2	12	246	234	2	2	2	18	74	69	7
0	3	12	97	92	4	0	3	18	216	205	2
3	3	12	61	60	10	3	3	18	125	116	4
6	3	12	78	71	9	6	3	18	101	95	7
4	4	12	126	129	5	1	4	18	119	111	4
2	5	12	79	79	8	2	5	18	134	128	4
0	6	12	144	142	4	1	0	19	128	127	2
4	0	13	113	117	4	4	0	19	371	341	4
7	0	13	82	47	8	2	1	19	104	98	4
0	2	13	167	163	2	0	2	19	492	490	4
2	4	13	75	79	6	3	2	19	78	71	5
2	0	14	205	182	2	6	2	19	210	198	4
5	0	14	293	278	3	1	3	19	97	101	4
8	0	14	69	73	10	2	4	19	291	276	3
0	1	14	321	350	3	0	5	19	76	71	5
3	1	14	278	263	3	4	6	19	167	162	5
6	1	14	131	124	5	0	8	19	184	178	4
1	2	14	360	357	4	2	0	20	1244	1237	4
4	2	14	112	107	4	5	0	20	170	164	3
7	2	14	190	183	5	8	0	20	472	456	5
2	3	14	180	170	3	0	1	20	284	297	3
5	3	14	150	141	5	3	1	20	251	242	3
0	4	14	148	144	3	6	1	20	164	155	4
3	4	14	226	219	3	1	2	20	247	242	2
1	5	14	213	209	3	4	2	20	745	698	6

## VALUES OF FOBS AND FCALC

H	K	L	Fobs	Fcalc	SigF	H	K	L	Fobs	Fcalc	SigF
2	2	21	516	486	5	2	5	27	83	78	11
4	4	21	303	280	3	0	6	27	214	201	3
0	6	21	331	316	3	4	0	28	134	123	3
1	0	22	103	99	3	2	1	28	78	70	5
4	0	22	405	379	4	0	2	28	156	150	3
7	0	22	74	59	9	6	2	28	83	74	7
2	1	22	69	64	8	2	4	28	105	97	5
0	2	22	527	514	5	2	0	29	114	104	3
3	2	22	79	73	5	5	0	29	229	221	3
6	2	22	252	238	4	0	1	29	359	348	4
1	3	22	75	77	7	3	1	29	271	255	3
2	4	22	337	314	3	6	1	29	181	171	4
4	6	22	204	196	4	1	2	29	316	301	3
0	8	22	216	212	4	4	2	29	82	77	6
2	0	23	198	183	3	7	2	29	161	156	5
0	1	23	207	199	2	2	3	29	253	240	3
3	1	23	147	137	3	5	3	29	171	163	4
6	1	23	114	119	6	0	4	29	94	94	5
1	2	23	133	124	3	3	4	29	213	196	4
4	2	23	105	103	5	1	5	29	211	203	3
2	3	23	170	163	3	4	5	29	160	145	5
5	3	23	92	96	7	0	7	29	176	161	4
0	4	23	136	138	3	0	0	30	395	407	4
3	4	23	59	56	9	3	0	30	311	300	3
1	5	23	93	88	5	6	0	30	190	180	4
4	5	23	121	117	6	1	1	30	313	306	3
2	6	23	78	74	13	4	1	30	231	219	3
0	7	23	128	126	5	7	1	30	153	144	5
0	0	24	169	180	3	2	2	30	286	273	3
3	0	24	141	133	3	5	2	30	229	209	4
6	0	24	137	127	5	0	3	30	276	270	3
1	1	24	119	115	3	3	3	30	218	204	3
2	2	24	188	172	3	6	3	30	153	135	5
5	2	24	103	105	6	1	4	30	255	244	3
1	4	24	97	99	4	4	4	30	176	159	4
4	4	24	119	108	6	2	5	30	189	172	4
0	6	24	132	126	4	0	6	30	190	178	4
3	6	24	77	80	8	3	6	30	177	166	5
4	0	25	238	219	3	1	7	30	168	161	4
0	2	25	261	235	3	1	0	31	459	453	4
6	2	25	161	153	5	7	0	31	273	254	4
2	4	25	200	188	3	2	1	31	393	379	4
0	8	25	147	144	5	5	1	31	286	270	3
2	0	26	438	403	4	3	2	31	357	344	3
5	0	26	156	152	4	1	3	31	366	350	4
8	0	26	181	176	5	4	3	31	272	247	3
0	1	26	292	294	3	5	4	31	248	232	4
3	1	26	251	239	3	0	5	31	283	274	3
6	1	26	175	168	4	3	5	31	251	236	4
1	2	26	235	224	2	1	6	31	274	259	3
4	2	26	274	255	3	2	0	32	278	277	3
7	2	26	95	91	7	8	0	32	155	146	5
2	3	26	245	231	3	0	1	32	137	137	3
5	3	26	146	142	5	3	1	32	103	103	4

## VALUES OF FOBS AND FCALC

H	K	L	Fobs	Fcalc	SigF	H	K	L	Fobs	Fcalc	SigF
5	1	34	130	117	5	2	0	41	333	339	3
0	2	34	84	82	4	4	2	41	272	255	3
3	2	34	210	200	3	0	4	41	297	285	3
1	3	34	200	190	3	0	0	42	407	411	4
4	3	34	87	81	7	6	0	42	279	273	3
5	4	34	159	153	5	1	1	42	45	40	8
0	5	34	107	95	5	2	2	42	351	342	3
3	5	34	133	123	5	4	4	42	266	252	4
1	6	34	169	153	4	0	6	42	287	271	3
2	0	35	168	151	3	1	0	43	101	109	4
5	0	35	50	45	9	2	1	43	122	126	4
4	2	35	126	120	5	5	1	43	98	104	6
0	4	35	148	139	3	3	2	43	69	70	7
2	6	35	110	104	6	1	3	43	89	93	5
0	0	36	400	401	4	4	3	43	121	116	5
3	0	36	102	93	4	0	5	43	119	123	5
6	0	36	276	261	3	0	0	45	115	131	5
1	1	36	144	134	3	6	0	45	113	109	5
4	1	36	113	112	5	2	2	45	133	127	4
2	2	36	356	343	4	0	6	45	119	112	6
0	3	36	143	135	3	1	0	46	163	158	3
3	3	36	98	90	5	4	0	46	210	202	3
1	4	36	82	78	8	2	1	46	160	161	3
4	4	36	255	235	4	5	1	46	125	124	5
2	5	36	113	105	5	0	2	46	225	226	3
0	6	36	279	265	3	3	2	46	125	117	5
4	0	37	320	313	3	1	3	46	152	140	4
0	2	37	372	368	4	4	3	46	132	128	5
6	2	37	226	217	4	2	4	46	193	182	4
2	4	37	283	269	3	0	5	46	160	146	4
2	0	38	102	101	4	2	0	47	255	249	3
5	0	38	95	100	6	0	1	47	63	65	11
0	1	38	162	159	3	3	1	47	66	57	7
3	1	38	145	139	4	4	2	47	199	192	4
6	1	38	116	108	6	0	4	47	226	219	4
1	2	38	138	133	3	0	0	48	185	191	3
4	2	38	76	69	11	6	0	48	143	137	5
2	3	38	145	137	4	1	1	48	75	74	8
5	3	38	105	89	6	4	1	48	70	67	7
0	4	38	86	85	5	2	2	48	174	171	4
3	4	38	69	81	8	0	3	48	71	76	7
1	5	38	101	95	5	3	3	48	61	55	9
0	7	38	120	117	5	0	6	48	143	137	5
0	0	39	226	227	3	1	0	49	152	160	4
3	0	39	94	88	5	4	0	49	110	116	5
6	0	39	140	128	5	2	1	49	143	147	4
1	1	39	118	107	4	5	1	49	108	117	6
4	1	39	85	83	6	0	2	49	114	123	5
2	2	39	182	173	3	3	2	49	140	138	4
0	3	39	101	92	4	1	3	49	135	137	5
3	3	39	77	79	13	2	4	49	105	106	6
1	4	39	80	75	6	0	5	49	118	122	6
4	4	39	122	118	6	2	0	50	100	97	5
0	6	39	133	128	5	5	0	50	173	174	4

4	5	14	69	82	15	7	2	20	85	96	14
2	6	14	84	77	7	2	3	20	216	205	3
0	7	14	87	93	6	5	3	20	155	146	5
3	7	14	126	129	6	0	4	20	893	872	5
1	8	14	150	155	5	3	4	20	144	136	4
0	0	15	123	136	2	6	4	20	450	415	4
3	0	15	123	119	3	1	5	20	169	164	3
6	0	15	188	185	4	4	5	20	133	130	5
1	1	15	167	170	2	2	6	20	538	511	5
4	1	15	84	78	5	0	7	20	154	145	4
2	2	15	249	232	2	1	8	20	111	110	6
0	3	15	117	108	3	0	0	21	685	707	4
3	3	15	84	83	5	6	0	21	340	320	4
1	4	15	86	86	5	1	1	21	53	56	6
0	4	26	337	317	3	6	1	32	81	91	7
3	4	26	140	126	4	1	2	32	108	107	4
1	5	26	163	154	4	4	2	32	209	197	3
4	5	26	169	156	5	2	3	32	112	111	4
2	6	26	217	198	4	5	3	32	73	82	8
0	7	26	196	177	4	0	4	32	237	222	3
0	0	27	350	346	4	1	5	32	75	81	10
3	0	27	67	59	6	4	5	32	88	87	7
6	0	27	216	198	3	2	6	32	170	158	4
1	1	27	125	111	3	0	7	32	89	89	7
4	1	27	87	79	5	2	5	33	81	70	7
2	2	27	305	286	3	1	0	34	231	226	2
0	3	27	122	110	3	7	0	34	181	171	4
4	4	27	188	171	4	2	1	34	173	161	3
1	0	40	203	199	3	3	1	50	156	158	4
4	0	40	533	522	5	1	2	50	194	189	4
7	0	40	100	98	6	2	3	50	150	142	4
2	1	40	210	199	3	1	5	50	149	148	5
5	1	40	163	157	4	3	0	51	264	271	3
0	2	40	635	628	6	1	1	51	271	267	3
3	2	40	147	141	4	4	1	51	218	216	4
6	2	40	378	367	4	0	3	51	247	238	4
1	3	40	189	177	3	3	3	51	227	218	4
4	3	40	160	153	4	1	4	51	260	244	4
2	4	40	485	455	5	4	0	52	183	187	4
0	5	40	190	172	4	2	1	52	77	85	6
3	5	40	137	129	5	0	2	52	229	208	4
1	6	40	132	119	5	2	4	52	185	172	4
2	3	53	75	69	8						
0	4	53	65	60	9						
3	0	54	116	122	5						
1	1	54	109	102	5						
4	1	54	63	64	8						
2	2	54	145	144	5						
0	3	54	80	67	7						
1	4	54	114	111	6						
2	0	56	215	214	4						
3	1	56	68	72	8						
0	4	56	215	197	4						
2	2	57	250	241	4						
4	0	58	115	115	5						
2	1	58	133	126	5						
0	2	58	122	125	5						
1	3	58	129	115	6						
2	0	59	69	69	8						
3	1	59	87	81	6						
1	2	59	83	80	8						
3	0	60	124	123	5						
1	1	60	159	147	4						
0	3	60	169	153	5						
2	1	61	62	38	8						
0	2	61	224	199	4						
2	0	62	277	268	4						



AUTORISATION DE SOUTENANCE

DOCTORAT 3ème CYCLE, DOCTORAT INGENIEUR,  
DOCTORAT DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1

Vu les dispositions de l'Arrêté du 16 avril 1974,

Vu les dispositions de l'Arrêté du 5 juillet 1984,

Vu les rapports de Monsieur *E. F. Bedaut* .....

Monsieur *D. Samaras* .....

M. *Nicolas Stavrinos* ..... est autorisé(e)  
à présenter une thèse en vue de l'obtention du *Doctorat de l'Université*  
*Grenoble I (mention Physique)* .....

**09 MARS 1988**

Grenoble, le .....



Le Président de l'Université  
Joseph Fourier - Grenoble 1

L'Administrateur Provisoire,  
Michel SOUTIF



## RESUME

Des monocristaux d'un nouveau ferrite de sodium hydraté de type alumina beta seconde ont été préparés. Leur structure cristalline précise ainsi que leur composition chimique exacte ont été déterminés aux rayons X. Les défauts d'empilement de la structure locale ont été étudiés par microscopie électronique. Leur conductivité ionique, et leur aimantation en fonction de la température ont été mesurées. Les analyses thermique différentielle et thermogravimétrique, ainsi que l'étude dilatométrique sur monocristal permettent de corréler les différents dépôts d'eau de la structure aux transitions des propriétés physiques observés.

L'étude de ce composé par diffraction neutronique en fonction de la température a permis d'établir sa structure magnétique à 200°C. Deux modes magnétiques sont superposés: un mode est ferromagnétique, l'autre est antiferromagnétique avec un vecteur de propagation  $k=(0\ 0\ 3/2)$ . L'arrangement antiferromagnétique observé peut être considéré comme une extrapolation du modèle proposé par Gorter pour le ferrite beta du potassium. Toutes les modes observés sont en accord avec l'analyse par la théorie de groupes.

A l'aide de réactions d'échange ionique en sel fondu nous avons synthétisé une poudre et des monocristaux sous forme de plaquettes d'une nouvelle phase spinelle de lithium zinc à partir d'un ferrite beta seconde de sodium, potassium et zinc isotype de l'alumine beta seconde. Ces cristaux ont été étudiés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission. Leurs propriétés magnétiques ont été étudiées: aimantation sous champs magnétiques intenses, l'influence du recuit, ainsi que variation du champ coercitif avec la taille de grains.

### Mots-clés

spinelle (Li-Zn)

champ coercitif

ferrite beta seconde

défauts de structure

Analyse thermogravimétrique

propriétés magnétiques

diffraction de neutrons

Théorie de représentations (Bertaut)

