

T0242
1972/3eC

1972.1
(043)3^e

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3^e CYCLE

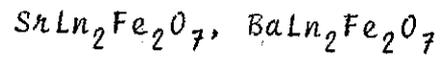
par

Dimitrios SAMARAS

SUJET :

Centre National de la Recherche Scientifique
Laboratoire de Minéralogie
Université de Grenoble
BIBLIOTHÈQUE

ETUDE STRUCTURALE ET PROPRIETES MAGNETIQUES D'UNE
SERIE NOUVELLE DE FERRITES MIXTES DE FORMULE



Soutenu le 24 Mars 1972, devant la commission d'Examen

JURY

- | | |
|------------------|---------------------|
| MM. R. PAUTHENET | <i>Président</i> |
| E. F. BERTAUT | } <i>Examineurs</i> |
| J. C. JOUBERT | |
| G. Le FLEM | |

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF

Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	AUBERT Guy	Physique
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrometallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSENEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique

MM.	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures

MM.	PEBAY-PFYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	RADHAKRISHNA Pidatala	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie

MM.	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Melle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
Melle	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRIERE Georges	Physique expérimentale
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHLAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique

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

MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

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

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Rayons-X du C.N.R.S. de Grenoble.

Je suis reconnaissant à Monsieur E.F. BERTAUT, Directeur Scientifique au C.N.R.S., de m'avoir accueilli au Laboratoire de Rayons-X.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait le Professeur PAUTHENET en acceptant de présider ce Jury de Thèse.

Je remercie vivement Monsieur J. C. JOUBERT, Maître de Conférences, pour l'aide, les conseils et l'encouragement qu'il m'a apportés au cours de ce travail.

Je remercie Monsieur G. Le FLEM, Chargé de Recherche au C.N.R.S. d'avoir bien voulu faire partie du Jury.

Je tiens à remercier Monsieur J. COING-BOYAT, Chargé de Recherche au C.N.R.S., à qui je dois mon initiation aux techniques de la recherche.

Mes remerciements vont aussi aux membres du Laboratoire de Diffraction Neutronique du C.E.N.-G. ainsi qu'à Messieurs CHEVALIER, MOLLARD, ALEONARD et LAFOREST.

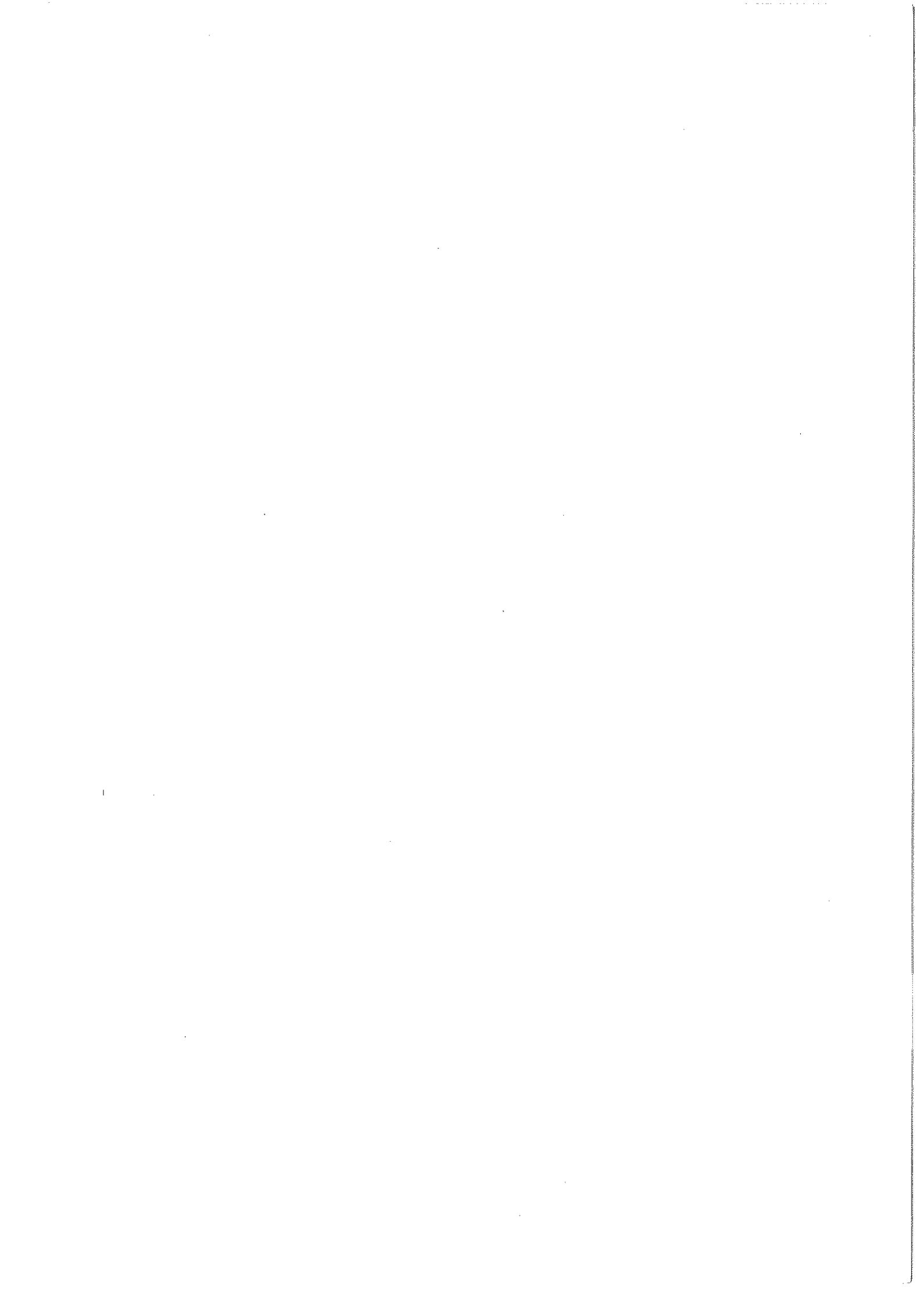
J'associe dans une même pensée amicale tous les chercheurs et techniciens qui ont contribué à la réalisation de ce travail ; je pense en particulier à A. COLLOMB.

S O M M A I R E

<i>INTRODUCTION</i>	1
<i>CHAPITRE I : MISE EN EVIDENCE DES COMPOSES</i>	3
A. <i>Synthèses</i>	3
B. <i>Caractéristiques cristallines</i>	5
<i>CHAPITRE II : DETERMINATION DES STRUCTURES</i>	8
A. <i>Mesure des intensités</i>	8
B. <i>Détermination de la structure de</i> <i>SrTb₂Fe₂O₇</i>	9
C. <i>Détermination de la structure de</i> <i>BaLa₂Fe₂O₇</i>	12
<i>CHAPITRE III : DESCRIPTION DES STRUCTURES</i>	
A. <i>Les empilements de blocs pérowskite</i>	15
B. <i>Discussion sur la structure des composés</i> <i>ALn₂Fe₂O₇</i>	17
<i>CHAPITRE IV : ETUDE MAGNETIQUE DE QUELQUES COMPOSES</i>	21
A. <i>Méthodes expérimentales</i>	21
B. <i>Résultats des mesures</i>	23
1. <i>Ordre du fer</i>	23
a) <i>SrTb₂Fe₂O₇</i>	23
b) <i>SrGd₂Fe₂O₇</i>	24
c) <i>SrNd₂Fe₂O₇</i>	27
d) <i>SrEu₂Fe₂O₇</i>	28
e) <i>SrLa₂Fe₂O₇ ; BaLa₂Fe₂O₇</i>	28
f) <i>Etude de BaLa₂Fe₂O₇ et SrTb₂Fe₂O₇</i> <i>par effet Mössbauer</i>	29

2. Ordre de la terre rare	30
a) $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	30
b) $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	31
c) Conclusion	31
CHAPITRE V : ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE	33
A. Methode expérimentale	33
B. Principe de la méthode macroscopique	34
C. Application au groupe $P4_2/mnm$	36
1. Recherche des représentations irréductibles	36
2. Vecteurs de base pour la position 8(j)	38
D. Structures magnétiques de $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	40
1. Facteur de structure magnétique pour la position 8(j)	
2. Structure magnétique de Fe^{3+} à la température ambiante	41
3. Structures magnétiques de Fe^{3+} et Tb^{3+} à 4,2K	42
E. Application de la méthode macroscopique au groupe $I4/mmm$ { $\vec{k} = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ }	44
1) Recherche des représentations irré- ductibles	44
2) Vecteurs de base pour la position 4(e)	46
F. Structure magnétique de $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ à 4,2K	46
G. Interactions magnétiques	47
RESUME ET CONCLUSION	50

BIBLIOGRAPHIE



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

Le but du présent travail est la recherche de nouveaux composés magnétiques, contenant des ions de terre rare et des ions de la première série de transition.

Nous nous sommes intéressés aux oxydes ternaires du système Fe_2O_3 - Ln_2O_3 -AO (où Ln représente une terre rare et A = Sr, Ba).

Sur le diagramme ternaire, nous signalons les différents composés déjà connus ;

- Système binaire Fe_2O_3 - Ln_2O_3 :

1. Fe_2O_3 - Ln_2O_3 : orthoferrites à structure pérowskite déformée (1), présentant une configuration antiferromagnétique avec une faible composante ferromagnétique, caractérisés par un point d'ordre élevé du fer ;

2. $5\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $3\text{Ln}_2\text{O}_3$: grenats ferrimagnétiques (2),(3),(4) ;

- Système binaire Fe_2O_3 - AO ;

3. $6\text{Fe}_2\text{O}_3$ - AO (A = Sr, Ba) : ferrites hexagonaux à forte anisotropie magnétique (5) ;

4. Fe_2O_3 - 2AO (6),(7) ;

- Système binaire Ln_2O_3 - AO ;

5. Ln_2O_3 - AO (A = Ba, Ca) (8), (9) ;

6. $2\text{Ln}_2\text{O}_3$ - 3AO (Ln = La, Nd ; A = Sr) (10).

Sur la diagonale binaire AO - LnFeO_3 se situent les composés de formule 7. ALnFeO_4 , qui ont déjà fait l'objet d'une étude dans le laboratoire des R.X. (11). Ils possèdent une structure en couches du type K_2NiF_4 et un point d'ordre antiferromagnétique relativement bas.

Nos recherches ont porté sur les composés situés sur la même diagonale, plus riches en orthoferrite que les composés précédents, de formule générale 8. $\text{ALn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$.

Nous avons mis en évidence les composés

$\text{BaLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ avec Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd et

$\text{SrLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ avec Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb.

On pourrait classer ces composés comme seconds membres de la série AO - $n\text{LnFeO}_3$.

Nos essais pour la mise en évidence des termes de la série avec $n > 2$ se sont avérés infructueux.

CHAPITRE I

MISE EN EVIDENCE DES COMPOSES

A - SYNTHESSES

Plusieurs méthodes de préparation, par réaction à l'état solide, ont été essayées pour l'obtention de ces composés sous forme polycristalline.

1. Synthèse directe à partir des oxydes Fe_2O_3 - Ln_2O_3 et du carbonate correspondant $SrCO_3$ ($BaCO_3$).

Les composants ont été mélangés intimement (par broyage sous alcool éthylique) en quantité stoechiométrique ou avec un léger excès de $SrCO_3$, pour compenser la volatilité de SrO à haute température et éviter la formation de l'orthoferrite. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des excès de carbonate de l'ordre de 5%.

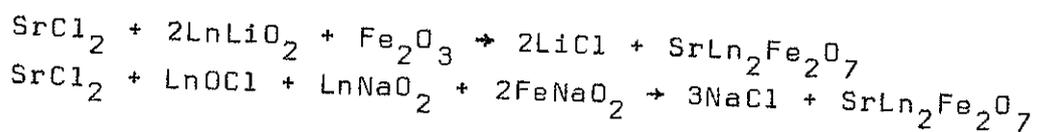
Le mélange a été porté rapidement à la température de $1350^\circ C$, ceci pour éviter la formation de l'orthoferrite aux environs de $1000^\circ - 1200^\circ C$. La réaction des oxydes de fer et de terre rare est en effet rapide et peut intervenir avant la décomposition complète du carbonate en oxyde.

Les cuissons ont été effectuées à l'air libre ou sous courant d'argon, suivant la terre rare, pendant 4 à 5 jours et entrecoupées de plusieurs broyages.

Cette méthode, qui a donné les produits les plus purs et les mieux cristallisés, a encore l'avantage d'être plus simple que les autres méthodes. Elle n'exclut pourtant pas une légère substitution des ions terre rare par des ions alcalinoterreux, ce qui pourrait expliquer les écarts des paramètres cristallins par rapport à une loi linéaire de contraction des lanthanides.

2. Réactions d'échange

Elles ont été essayées dans tube scellé de Pt à 1300°C suivant les deux schémas réactionnels :



Ces deux méthodes ont fourni, par évaporation du flux de chlorure alcalin, des cristaux de dimensions trop petites pour être exploitables aux rayons-X.

3. La synthèse directe a été essayée dans un bain de Bi_2O_3 fondu à 1300°C. Des monocristaux se sont formés en surface, sous forme de plaquettes, par évaporation du flux, mais ils contenaient une quantité indéterminée de Bi, probablement sur les sites des terres rares.

A l'aide de ces différentes méthodes, nous avons obtenu avec Sr, les composés pour la série des terres rares allant de La au Tb ; avec Ba pour la série des terres rares allant de La au Gd. Cependant, seuls les composés du strontium, ainsi que le composé Ba-La, ont été obtenus suffisamment purs pour pouvoir faire l'objet d'une étude de leurs propriétés magnétiques. Les autres composés de Ba contiennent des traces d'impuretés : soit de l'orthoferrite LnFeO_3 , soit

une phase pérowskite cubique de formule présumée $Ba_x Ln_{1-x} FeO_{3-y}$, dans laquelle une partie des cations fer se trouve à l'état tétravalent.

B - CARACTERISTIQUES CRISTALLINES

1. Les paramètres cristallins ont été déterminés à partir de clichés sur chambre à focalisation de circonférence 360 mm, fonctionnant à la longueur d'onde du fer $\lambda K\alpha_1 = 1,93597 \text{ \AA}$.

Dans la plupart des composés, les clichés ont été indexés dans une maille quadratique de dimensions $a \approx 5,5 \text{ \AA} = a_0 \sqrt{2}$ ($a_0 \approx 3,9 \text{ \AA}$ étant le paramètre de maille de la pérowskite), $c \approx 20 \text{ \AA}$. Le nombre d'unités de formule par maille est $Z = 4$. Seuls les composés $SrLa_2Fe_2O_7$, $BaLa_2Fe_2O_7$ et $BaNd_2Fe_2O_7$ ont pu être indexés dans une maille quadratique de base celle de la pérowskite avec $Z = 2$.

Dans le tableau I.1 sont consignés les paramètres des mailles des différents composés mis en évidence. On constate que le paramètre a ne varie pratiquement pas avec le rayon ionique de la terre rare, tandis que le paramètre c augmente régulièrement, résultat qui est caractéristique d'une structure en couches.

La loi de contraction des lanthanides n'est pas rigoureusement suivie. Ce phénomène pourrait être expliqué par une substitution en très faible quantité des ions de terre rare par des ions alcalinoterreux, compensée soit par une faible quantité de fer à l'état IV soit par une légère déféctuosité en oxygène.

Dans le tableau I.2 et I.3, nous donnons à titre d'exemple les indexations systématiques des composés $BaLa_2Fe_2O_7$ et $SrTb_2Fe_2O_7$. Dans ce dernier, on observe la prépondérance des raies du type

TABLEAU I.1

PARAMETRES DE MAILLES DES COMPOSES $\text{SrLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ET $\text{BaLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

Composé	a (Å)	c (Å)	$a\sqrt{2}$ (Å)	c/a	Z	V (Å ³)
$\text{SrLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	$3,9096 \pm 0,0006$	$20,454 \pm 0,003$	$5,5289 \pm 0,0008$	3,700	2	625,4
$\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	$5,5102 \pm 0,0007$	$20,161 \pm 0,003$		3,659	4	612,1
$\text{SrSm}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	$5,5122 \pm 0,0006$	$20,020 \pm 0,002$		3,631	4	608,3
$\text{SrEu}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	$5,4978 \pm 0,0005$	$19,860 \pm 0,002$		3,612	4	600,3
$\text{SrGd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	$5,5088 \pm 0,0005$	$19,796 \pm 0,002$		3,594	4	600,7
$\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	$5,5065 \pm 0,0004$	$19,659 \pm 0,002$		3,570	4	596,6
$\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	$3,9335 \pm 0,0005$	$20,853 \pm 0,003$	$5,5580 \pm 0,0007$	3,748	2	645,3
$\text{BaNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	$3,9400 \pm 0,0005$	$20,415 \pm 0,003$	$5,5703 \pm 0,0007$	3,665	2	633,7
$\text{BaSm}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	$5,5191 \pm 0,0009$	$20,117 \pm 0,004$		3,619	4	621,6
$\text{BaEu}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	$5,5561 \pm 0,0004$	$19,995 \pm 0,002$		3,599	4	618,3
$\text{BaGd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	$5,5560 \pm 0,0004$	$19,891 \pm 0,002$		3,580	4	614,0

TABLEAU I.2

DIFFRACTOGRAMME DE $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ EFFECTUE SUR CHAMBRE A FOCALISATION
 $\lambda\text{FeK}\alpha_1 = 1.93597 \text{ \AA}$

h k l	I	d _{obs.}	d _{cal.}
1 0 1	M	3,87	3,86
0 0 6	M-W	3,48	3,47
1 0 3	M-W	3,42	3,42
1 0 5	VS	2,86	2,86
1 1 0	VS-S	2,78	2,78
1 1 4	W	2,45	2,45
1 0 7	M-W	2,373	2,373
1 1 6	M	2,169	2,170
0 0 10	M-W	2,084	2,084
1 0 9	W	1,993	1,995
2 0 0	S	1,963	1,965
1 1 8	VW	1,900	1,901
2 1 1	VW	1,757	1,757
0 0 12	VW	1,737	1,737
2 0 6	W	1,711	1,710
1 0 11	W	1,707	1,707
1 1 10	M-W	1,668	1,667
2 1 5	M-S	1,619	1,620
2 1 7	W	1,515	1,514
1 1 12	W	1,472	1,472
2 0 10	M-W	1,430	1,430
2 1 9	VW	1,400	1,400

TABLEAU I.3

DIFFRACTOGRAMME DE $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ EFFECTUE SUR CHAMBRE A FOCALISATION
 $\lambda\text{FeK}\alpha_1 = 1,93597 \text{ \AA}$

h k l	I	d _{obs.}	d _{cal.}	h k l	I	d _{obs.}	d _{cal.}
0 0 2	M	9,83	9,83	3 0 1	VW	1,828	1,828
1 0 1	W	5,30	5,30	2 2 4	VW	1,809	1,810
0 0 4	W	4,92	4,92	3 0 3	M-W	1,768	1,768
1 0 3	M-W	4,21	4,21	2 1 8	VW	1,739	1,739
1 1 1	M-S	3,82	3,82	3 1 1	M-W	1,734	1,734
1 1 3	M-S	3,35	3,35	3 1 2	VW	1,714	1,714
0 0 6	M	3,28	3,28	1.0.11	VW	1,699	1,670
1 0 5	W	3,20	3,20	3 1 3	M-W	1,682	1,683
1 1 5	VS	2,77	2,77	2 2 6	M-W	1,673	1,674
2 0 0	VS-S	2,75	2,75	3 0 5	M-W	1,663	1,663
2 0 2	M-W	2,65	2,65	0.0.12	W	1,638	1,638
1 0 7	W	2,50	2,50	1.1.11	M	1,624	1,624
2 1 0	M	2,462	2,462	2 2 7	M	1,600	1,600
0 0 8	W	2,457	2,457	3 1 5	S	1,593	1,592
2 0 4	M-W	2,401	2,402	3 0 7	VW	1,536	1,536
2 1 3	M-W	2,303	2,305	3 2 0	W	1,527	1,527
1 1 7	M-W	2,277	2,278	2 2 8	VW	1,525	1,526
2 0 6	S	2,109	2,108	3 2 3	W	1,488	1,487
2 1 5	W	2,086	2,087	3 1 7	W	1,481	1,480
2 1 6	M	1,977	1,979	3 2 5	M-W	1,424	1,424
0.0.10			1,976	1.1.13	VW	1,410	1,410
2 2 0	S	1,946	1,947	2.0.12	M-W	1,408	1,408
1 1 9	M	1,904	1,905	3 0 9	VW	1,405	1,405
2 0 8	M	1,833	1,833	0.0.4			

"h,k,l de même parité" (indexables dans une maille de base pérowskite) sur les raies de surstructure. En négligeant ces dernières, tous les diagrammes présentent une très forte analogie avec celui de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (12).

2. Le groupe d'espace a été déterminé à partir d'une liste de toutes les raies observées, sur tous les clichés de chambre à focalisation des composés isomorphes, afin d'obtenir le plus grand nombre possible d'observations et de pouvoir trancher sur l'existence ou l'absence de certaines composantes dans les paquets de raies.

Les extinctions observées $h+k+l \neq 2n$ dans les diagrammes correspondant aux composés $\text{SrLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{BaNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ conduisent aux groupes d'espace $I4/m\text{mm}$, $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}m2$, $I4mm$, $I422$, $I4/m$, $I\bar{4}$ et $I4$; une isomorphie avec $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (12) cristallisant dans le groupe $I4/m\text{mm}$ n'est pas exclue.

Dans une note antérieure (13), nous avons suggéré la possibilité d'une maille non centrée pour les composés $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{BaNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et leur isomorphie possible avec les autres ; en effet la faible différence entre les pouvoirs diffusants des ions Ba^{2+} , La^{3+} et Nd^{3+} pourrait rendre les raies de surstructure extrêmement faibles. La mise en évidence entre temps du composé $\text{SrLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, isomorphe des précédents, dans lequel existe une grande différence entre les pouvoirs diffusants de Sr^{2+} et La^{3+} , exclut cette hypothèse.

Pour tous les autres composés, les extinctions observées :

h k l : sans condition
 h 0 l : $h + l \neq 2n$
 (h 0 0 : $h \neq 2n$)
 (0 0 l : $l \neq 2n$)

permettent de retenir comme seuls groupes d'espace possibles :
 $P4_{2/m}$, $P4_2nm$ et $P\bar{4}n2$. Le test de piézoélectricité s'est avéré négatif et ne nous a pas permis d'éliminer le groupe centrosymétrique. Les trois groupes possibles permettent la description d'une structure en couches du type $Sr_3Ti_2O_7$. Nous avons choisi le groupe $P4_{2/m}$, le plus symétrique pour la décrire.

C H A P I T R E I I

DETERMINATION DE LA STRUCTURE

A - MESURE DES INTENSITES

Le grand nombre d'atomes par maille ($Z = 4$ dans le cas des composés à maille non centrée), et l'existence de nombreuses raies de surstructure de faible intensité, nous ont obligé à renoncer aux méthodes courantes et relativement peu précises de mesure d'intensités.

Nous avons utilisé la technique du diffractomètre automatique pour poudres, développée dans le laboratoire des Rayons-X par De BERGEVIN et BRUNEL. Elle consiste en un défilement pas à pas du compteur proportionnel, avec mesure du nombre de photons diffractés à chaque point pendant un temps prédéterminé et enregistrement sur bande perforée. Les intervalles angulaires des régions à exploiter et le pas de déplacement dans chacune sont fixés à l'avance et introduits au lecteur du goniomètre sur ruban perforé également.

Les mesures ont été effectuées sur le diffractomètre CGR Théta-60 automatisé, en utilisant les radiations $K\alpha_1$ du fer et du cobalt, isolées à l'aide d'un monochromateur à cristal de quartz courbé.

Plusieurs diffractogrammes avec des pas de $0,01^\circ$ et des temps

de comptage allant de 30 s à 1 min par point ont été effectués.

Cette technique nous a fourni des intensités mesurées avec une précision de l'ordre de 5% pour les plus faibles raies du diagramme. La technique est limitée en précision par les légères fluctuations de l'alimentation stabilisée du tube à rayon-X, par les rayons cosmiques, mais surtout par l'erreur statistique elle-même pour des temps de comptage raisonnables.

B - DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE $SrTb_2Fe_{2-7}O_7$

Nous avons considéré les trois modèles suivants, en ce qui concerne la répartition des ions Sr et Tb dans les sites 8j (à coordination 9) et 4g (à coordination 12) du groupe d'espace $P4_{2/m}nm$:

1. Sr^{2+} dans site 12 ; $2Tb^{3+}$ dans site 9 : distribution ordonnée
2. Tb^{3+} dans site 12 ; Sr^{2+} , Tb^{3+} dans site 9 : distribution partiellement désordonnée.
3. Sr^{2+} et $2Tb^{3+}$ complètement désordonnés dans les sites 12 et 9.

Tous les atomes ont été placés, dans un premier temps, dans des positions idéales, comme si aucune déformation de la structure idéale de $Sr_3Ti_2O_7$ n'avait lieu.

Nous avons essayé d'affiner la structure à partir de ces positions pour les trois modèles de distribution des cations, mais, le résidu cristallographique étant très élevé ($\approx 40\%$) et les atomes trop écartés des vraies positions, le programme d'affinement n'a pu fonctionner.

Nous avons alors effectué une projection de Fourier sur le plan (100) à partir de phases calculées à l'aide du modèle idéal ; cela nous a permis de déterminer d'autres positions atomiques, considérablement différentes des initiales, quoique peu précises, en raison du petit nombre d'observations.

Avec les nouvelles phases calculées à partir de ces dernières positions, nous avons effectué une nouvelle projection de Fourier, qui nous a fourni des positions légèrement différentes des précédentes pour les atomes lourds ; les oxygènes ont été placés de façon à fournir un environnement raisonnable des atomes lourds.

Avec ces derniers paramètres de position comme valeurs initiales, nous avons repris les affinements sur les atomes lourds, en n'utilisant pas les raies de très grande intensité, raies fondamentales de la structure, qui avaient tendance à attirer les atomes vers les positions idéales.

A ce stade, nous avons écarté les modèles à répartition désordonnée des ions Sr^{2+} et Tb^{3+} , le modèle à répartition ordonnée étant le seul à donner un résidu cristallographique convergent. Pendant ce cycle, le résidu était tombé à 22%.

Un second cycle d'affinement des atomes lourds Sr, Tb et Fe a été entrepris, en utilisant toutes les observations, mais pondérées de $1/I$ (l'inverse de l'intensité) afin de pouvoir favoriser les raies faibles de surstructure ; le résidu cristallographique est descendu à 13 %.

A ce moment, nous avons débloqué les paramètres de positions atomiques des oxygènes en pondérant nos observations de $1/\sigma^2 = W =$ probabilité de la mesure, ce qui revient à affiner sur les espérances mathématiques des intensités observées.

Nous avons aussi introduit les raies visibles au cliché de la chambre à focalisation et non visibles au diffractomètre avec comme intensité celle du fond continu dans leur région angulaire, ainsi que les raies permises par le groupe d'espace et non visibles avec une intensité moitié de celle du fond continu. Le résidu est tombé à 10%.

Une comparaison entre intensités observées et calculées a montré que les intensités calculées aux petits angles étaient systématiquement plus faibles que les observées ; l'inverse se produisait aux grands angles. Ceci étant caractéristique d'une atténuation du faisceau diffracté due à la vibration des atomes, nous avons introduit des facteurs de température estimés approximativement, et égaux à la moyenne des facteurs de température observés pour les ions en question dans différentes structures ; nous n'avons toutefois pas pu les faire varier en raison du petit nombre d'observations. Nous avons ainsi réussi à faire descendre le résidu cristallographique à 7,7%.

A ce stade, nous avons continué l'affinement avec des observations sans pondération, une bonne concordance entre le résidu cristallographique à intensités pondérées et non pondérées étant un critère d'un affinement correct. Le résidu est légèrement descendu pour se stabiliser à 7%.

Afin de confirmer la structure déterminée, nous avons effectué un diagramme de diffraction neutronique à 450°C.

Nous n'avons pas affiné sur les raies à grande valeur de $\sin\theta/\lambda$, qui manifestement étaient considérablement atténuées par un phénomène important d'agitation thermique.

Nous avons confirmé le modèle de structure trouvé au moyen des rayons-X avec un résidu cristallographique de 1,5%. Les positions atomiques des oxygènes ont été mieux définies qu'aux rayons-X.

Pour les affinements aux rayons-X, nous avons utilisé les valeurs du facteur de diffusion atomique f_0 fournies par THOMAS et UMEDA (14) et les corrections de dispersion anormale $\Delta f'$ et $\Delta f''$ calculées par CROMER (15) pour la radiation du fer.

Pour les affinements aux neutrons, les valeurs des longueurs de Fermi utilisées sont :

$$\begin{aligned} \text{Sr} &: 0,65 \times 10^{-12} \text{ cm} ; \\ \text{Tb} &: 0,76 \times 10^{-12} \text{ cm} ; \\ \text{Fe} &: 0,951 \times 10^{-12} \text{ cm} ; \\ \text{O} &: 0,577 \times 10^{-12} \text{ cm} ; \end{aligned}$$

Dans le tableau II.1 sont rapportés les paramètres des positions atomiques aux rayons-X (à la température ambiante) et aux neutrons (à 450°C) fournis par les affinements et comparés aux paramètres d'une structure idéale du type $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Nous donnons dans les tableaux II.2 et II.3 une comparaison, entre les valeurs des intensités calculées et observées pour les diagrammes aux rayons-X et aux neutrons respectivement.

Dans le tableau II.4 sont consignées les distances interatomiques calculées.

C - DETERMINATION DE LA STRUCTURE DE $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

Supposant une isotypie complète avec $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, nous avons choisi le groupe $I4/m\ m\ m$ pour décrire la structure de $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$.

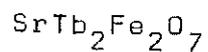
Les atomes ont été placés de la façon suivante :

TABLEAU II. I
PARAMETRES DES POSITIONS ATOMIQUES DE $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

Atome	Position	$\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$			z	T	$\text{Sr}_3\text{Tl}_2\text{O}_7$		
		x	y	z			x	y	z
Sr	4(f) x x 0	0,264±0,002	0,264±0,002	0,0	0,35	0,250	0,250	0,0	
		0,263±0,002	0,263±0,002						
Tb	8(j) x x z	0,276±0,001	0,276±0,001	0,1823±0,0003	0,30	0,250	0,250	0,188	
		0,276±0,001	0,276±0,001	0,1823±0,0003					
Fe	8(j) x x z	0,248±0,004	0,248±0,004	0,4006±0,0009	0,40	0,250	0,250	0,406	
		0,250±0,002	0,250±0,002	0,4020±0,0005					
O ₁	4(g) x x 0	0,784±0,016	0,216±0,016	0,0	0,50	0,750	0,250	0,0	
		0,808±0,010	0,192±0,010						
O ₂	8(j) x x z	0,207±0,008	0,207±0,009	0,285 ±0,003	0,50	0,250	0,250	0,312	
		0,179±0,004	0,179±0,004	0,292 ±0,001					
O ₃	8(h) 0 1 2 z	0,0	0,5	0,126 ±0,004	0,50	0,0	0,5	0,094	
				0,118 ±0,003					
O ₄	4(e) 0 0 z	0,0	0,0	0,108 ±0,009	0,50	0,0	0,0	0,094	
				0,118 ±0,003					
O ₅	4(e) 0 0 z	0,0	0,0	0,408 ±0,009	0,50	0,0	0,0	0,406	
				0,421 ±0,002					

1er Paramètre : déterminé aux R.X. à la température ambiante
2e " : déterminé aux neutrons à 450°C.

TABLEAU II.2



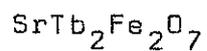
COMPARAISON ENTRE INTENSITES CALCULEES ET OBSERVEES AUX RAYONS-X

h k l	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$	h k l	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$
0 0 2	26	19	2 2 4	-	24
1 0 1	11	12	3 0 3	119	166
0 0 4	25	13	1.1.10	-	9
1 0 3	19	28	2 2 5	-	3
1 1 0	-	1	2 1 8 }		
1 1 1	137	124	3 1 1 }	186	237
1 1 2	-	1	3 1 3	250	263
1 1 3	273	286	3 1 2	-	11
0 0 6	246	174	1.0.11	-	24
1 0 5	36	39	2 2 6	360	357
1 1 4	-	2	3 0 5	180	180
1 1 5	2000	1950	3 1 4	-	~0
2 0 0	1270	1270	0.0.12	101	95
2 0 2	95	77	2 1 9	-	~0
1 0 7 }			1.1.11	749	695
1 1 6 }	28	13	2 2 7 }		
0 0 8 }			2.0.10 }	846	840
2 1 0 }	169	150	3 1 5	2281	2320
2 1 1	-	14	3 0 7 }		
2 0 4	53	41	2.1.10 }	51	77
2 1 2	-	14	3 1 6 }		
2 1 3	64	54	2 2 8 }		
1 1 7	113	100	3 2 0 }	186	150
2 1 4	-	~0	3 2 1	-	90
2 0 6	809	818	1.1.12	-	10
2 1 5	73	47	3 2 2	-	10
1 1 8	-	12	3 2 3	133	200
1 0 9	-	7	3 1 7	95	110
2 1 6 }			3 2 4	-	~0
0.0.10 }	621	582	1 0 13	-	~0
2 2 0	1565	1495	2 2 9	-	~0
2 2 1	-	1	2 1 11	-	25
2 2 2	-	20	3 2 5	239	271
1 1 9	448	438	3 1 8	-	~0
2 2 3	-	5	1.1.13 }		
2 1 7	-	~0	2.0.12 }		
2 0 8 }			3.0.9 }	601	556
3 0 1 }	325	334	0.0.14 }		

TABLEAU II.2
(suite)

h k l	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$	h k l	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$
2 3 6 } 2.2.10 }	962	913	4 2 2	-	7
4 0 0	744	795	2.1.14	-	69
4 0 2 } 3 1 9 }	364	436	4 2 3	-	25
3 2 7	-	9	3 3 6	-	9
4 1 0 } 4 1 1 }	197	244	4 1 7	-	1
4 0 4	-	16	3.2.10	-	27
4 1 2	-	45	4 0 8	-	37
1.1.14	-	~0	4 2 4	-	10
2.2.11	-	~0	2.2.18	-	3
4 1 3	-	~0	3.1.12	-	8
3.1.10	-	10	3 3 7	-	40
3 3 0	-	24	4 2 5	-	19
3 2 8	-	45	4 1 8	-	18
3 3 1	-	47	1.1.16	-	6
4 1 4	-	~0	3.0.13	-	45
2.1.13	-	18	3.2.11 }	170	236
332	-	7	2.1.15 }		
3.0.11	90	126	4 2 6 }	455	500
1.0.15	-	~0	3 3 8 }		
3 3 3	-	6	3.1.13	-	60
4 0 6	240	200	4.1.9 }	230	243
4 1 5	-	19	2 2 14 }		
3 3 4 }			4.0.10	360	516
2.2.12 }	510	506	2.0.16	300	292
3 2 9 }			3.2.12	-	35
2.0.14 }			3 3 9	-	120
3.1.11 }	890	930	1.1.17	639	642
1.1.15 }			4.1.10	-	100
4 1 6	400	430	4 3 0 }		
3 3 5 }			4 2 8 }		
4 2 0 }			4 3 1 }	478	550
4 2 1 }	1663	1657	5 0 1 }		
0.0.16 }			2.1.16 }		
			4 3 2	-	32
			3.1.14	-	~0
			0.0.18	-	7
			2.2.15	-	~0

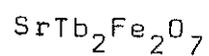
TABLEAU II.3



Comparaison entre intensités calculées et observées aux neutrons

h k l	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$	h k l	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$
0 0 2	3,6	3,8	1 1 6}	282	293
1 0 1	~0	3,1	1 0 7{		
0 0 4	107	103	0 0 8}	575	573
1 0 3	11	15	2 0 4{		
1 1 1	131	137	2 1 2}	540	542
1 1 2	5	2,5	2 1 3{		
1 1 3	~0	0,8	1 1 7{	536	532
0 0 6}	46	43	2 0 6}		
1 0 5{			37	35	2 1 5{
1 1 4	1240	1250			1 1 8}
1 1 5}			20	16	0.0.10}
2 0 0{	4210	4250			2 2 0
2 0 2			1035	1044	2 2 1
					2 2 2 {
			1 1 9		

TABLEAU II.4



DISTANCES INTERATOMIQUES (en Å)

Coordination de Sr^{2+}

Sr-O₁ : 2,88x2

Sr-O₁ : 2,88x2

Sr-O₅ : 2,58x2

Sr-O₄ : 2,96x2

Sr-O₃ : 3,15x4

Coordination de Tb^{3+}

Tb-O₂ : 2,45x2

Tb-O₂ : 2,45x1

Tb-O₅ : 2,55x1

Tb-O₃ : 2,24x2

Tb-O₄ : 2,64x1

Tb-O₂ : 3,20x2

Coordination de Fe^{3+}

Fe-O₁ : 1,97x1

Fe-O₃ : 2,02x2

Fe-O₄ : 1,96x1

Fe-O₅ : 1,96x1

Fe-O₂ : 2,28x1

2Ba^{2+}	en	2(b)		
2Fe^{3+}	"	4(e)	avec	$Z = Z_1 \neq 0.1$
4La^{3+}	"	4(e)	"	$Z = \frac{1}{2} - Z_1$
2O_1^{2-}	"	2(a)		
8O_2^{2-}	"	8(g)	"	$Z \neq Z_1$
4O_3^{2-}	"	4(e)	"	$Z = 2Z_1$

Le choix de ce composé nous a permis de négliger la question de répartition ordonnée ou non des ions Ba^{2+} et La^{3+} , les facteurs de diffusion atomiques de ces deux ions étant identiques.

Pour le calcul des intensités, nous avons utilisé les valeurs du facteur de diffusion atomique fournies par THOMAS et UMEDA (14) et pour les corrections de diffusion anormale les parties réelle et imaginaire $\Delta f'$ et $\Delta f''$ calculées par COOPER (16) pour la radiation du cobalt.

Les affinements ont été faits sur le calculateur CAE 510 du laboratoire.

Les paramètres affinés des positions atomiques ont permis au facteur de véracité de la structure de descendre à la valeur de $R = 6,8 \%$.

Le problème de la distribution des ions Ba^{2+} et La^{3+} sur les sites 2(b) et 4(e) du groupe $I4/m\ m\ m$ a été résolu au moyen d'un diagramme de diffraction neutronique à 450°C .

Les longueurs de Fermi de ces deux ions étant très différentes (Ba^{2+} : $0,52 \times 10^{-2}$ cm ; La : $0,83 \times 10^{-12}$ cm), nous avons pu choisir entre les trois modèles :

1. distribution ordonnée : 2Ba^{2+} en 2(b) ; 4La^{3+} en 4(e)
2. distribution désordonnée sur les sites 2(b) et 4(e)
3. distribution partiellement désordonnée.

Seul, le modèle de distribution désordonnée a donné un accord satisfaisant entre les intensités observées et calculées avec un résidu $R = 3,9\%$. Ce fait confirme une conclusion tirée par une expérience en effet Mössbauer, selon laquelle dans le composé $BaLa_2Fe_2O_7$, les ions Ba^{2+} et La^{3+} sont désordonnés autour de l'ion Fe^{3+} , tandis que dans le composé $SrTb_2Fe_2O_7$, les ions Sr^{2+} et Tb^{3+} sont ordonnés.

Dans le tableau II.5 sont groupés les paramètres de position atomiques affinés, ainsi que ceux de $Sr_3Ti_2O_7$.

Une comparaison entre les intensités observées et calculées est donnée dans le tableau II.6 pour les rayons X et II.7 pour les neutrons.

Les distances interatomiques calculées sont consignées dans le tableau II.8

TABLEAU II.5

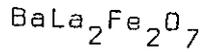
PARAMETRES DES POSITIONS ATOMIQUES DE $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

Atome	Position	$\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$			$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$			
		x	y	z	T	x	y	z
$\frac{1}{3}(\text{Ba}, 2\text{La})$	2(b) 0 0 $\frac{1}{2}$	0,0	0,0	0,5	0,3	0,0	0,0	0,5
$\frac{2}{3}(\text{Ba}, 2\text{La})$	4(e) 0 0 z	0,0	0,0	$0,3181 \pm 0,0003$ $0,323 \pm 0,004$	0,3	0,0	0,0	0,312
Fe	4(e) 0 0 z	0,0	0,0	$0,0967 \pm 0,001$ $0,103 \pm 0,003$	0,4	0,0	0,0	0,094
O_1	2(a) 0 0 0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0
O_2	8(g) 0 $\frac{1}{2}$ z	0,0	0,5	$0,107 \pm 0,0005$ $0,105 \pm 0,003$	0,5	0,0	0,5	0,094
O_3	4(e) 0 0 z	0,0	0,0	$0,204 \pm 0,004$ $0,216 \pm 0,006$	0,5	0,0	0,0	0,188

Commentaire : 1er Paramètre : déterminé aux RX à la température ambiante

2° Paramètre : déterminé aux neutrons à 450°C

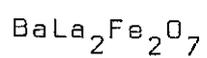
TABLEAU II.6



COMPARAISON DES INTENSITES OBSERVEES ET CALCULEES AUX RAYONS-X

h k l	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$	h k l	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$
0 0 2	-	∞0	3 0 1	-	50
0 0 4	-	∞0	0.0.16}		
1 0 1	4	7	2.0.12}	174	177
0 0 6	41	60	2 2 6 }		
1 0 3	22	29	2.1.11}	480	520
1 0 5	610	577	3 0 3	-	18
1 1 0	429	408	3 0 5	303	314
1 1 2	-	4	3 1 0	424	417
0 0 8	-	5	3 1 2	-	3
1 1 4	51	41	2 2 8	-	15
1 0 7	98	74	3 1 4	-	29
1 1 6	383	343	3 0 7	-	35
0.0.10	147	145	2.0.14	-	64
1 0 9	37	55	2.1.13	-	4
2 0 0	578	514	1.1.16	130	160
2 0 2	-	∞0	3 1 6 }		
1 1 8	66	62	1.0.17}	658	677
2 0 4	-	1	0.0.18	-	7
2 1 1	134	115	2.2.10	246	268
0.0.12	60	47	3 0 9	-	23
2 0 6	192	175	3 1 8	-	63
1.0.11}			2.1.15}		
2 1 3 }	288	275	3 2 1 }	127	157
1.1.10	280	263	2.0.16}		
2 1 5	845	812	2.2.12}	232	244
2 0 8	-	∞0	3.0.11}		
2 1 7	103	96	3 2 3 }	169	192
0.0.14	-	22	1.1.18	-	5
1.0.13	-	3	3.1.10	294	312
1.1.12	166	185	1.0.19}		
2.0.10	358	366	3 2 5 }	633	568
2 1 9	-	67	0.0.20	-	3
2 2 0	382	342	3 2 7	-	57
2 2 2	-	∞0	2.2.14	-	51
2 2 4	-	∞0	3.0.13	-	2
1.1.14	-	22	3.1.12	175	236
1.0.15	-	42	2.1.17	516	499
			2.0.18	-	22

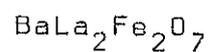
TABLEAU II.7



COMPARAISON DES INTENSITES CALCULEES ET OBSERVEES AUX NEUTRONS

h k l	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$
0 0 2	2,0	1,7
0 0 4	35	41
1 0 1	44	29
0 0 6}	4,4	3,5
1 0 3}		
1 0 5}	340	342
1 1 0}		
1 1 2	20	14
1 1 4	136	139
1 0 7	102	102
1 1 6	194	198
0.0.10	288	299

TABLEAU II.8



DISTANCES INTERATOMIQUES (en Å)

Coordination de l'ion en 2(b)

A-O₁ : 2,78x4

A-O₂ : 2,93x8

Coordination de l'ion en 4(e)

A-O₂ : 2,52x4

A-O₃ : 2,80x4

A-O₃ : 2,37x1

Coordination de Fe³⁺

Fe-O₂ : 1,97x4

Fe-O₁ : 1,99x1

Fe-O₃ : 2,25x1

C H A P I T R E I I I

DESCRIPTION DES STRUCTURES

A - LES EMPILEMENTS DE BLOCS PEROWSKITE

La pérowskite, que nous représentons par la formule ABX_3 , est un empilement cubique compact d'atomes d'oxygène et de gros cations A, dans les interstices octaédriques duquel se placent les petits cations B. Les cations A ont un voisinage de 12 anions.

Nous pouvons aussi décrire la structure pérowskite comme une succession de couches bidimensionnelles de composition AX et BX_2 .

Nous appelons "bloc bidimensionnel de type pérowskite" une succession de trois plans AX - BX_2 - AX de composition A_2BX_4 .

La structure de K_2NiF_4 est un empilement de tels blocs bidimensionnels pérowskite, translatés l'un par rapport à l'autre de

$$\frac{\vec{a}_0 + \vec{b}_0}{2},$$

\vec{a}_0 et \vec{b}_0 étant les paramètres de périodicité dans le plan xy (fig. 1a).

Ce glissement amène des cations A en face des anions et crée ainsi un plan de raccordement des blocs bidimensionnels dont la structure est du type NaCl. Il en résulte une structure quadratique centrée de base pérowskite (17) (fig. 2).

Les petits cations B se trouvent toujours au milieu d'octaédres liés par des sommets dans un bloc pérowskite et forment des couches bidimensionnelles perpendiculaires à l'axe Oz.

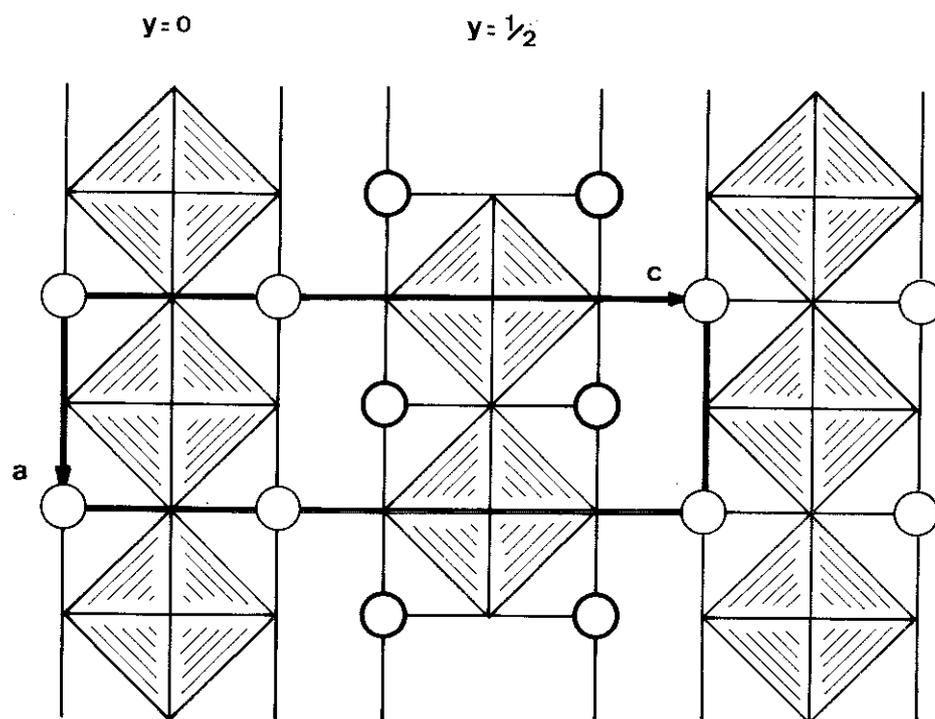
Les gros cations A, se trouvant toujours sur un plan de raccordement, ont comme polyèdre de coordination, du côté du bloc bidimensionnel la moitié du cuboctaèdre qu'ils ont dans la pérowskite, et du côté du plan de raccordement la moitié de l'octaèdre de la structure NaCl ; ils se trouvent ainsi dans un site à coordination 9.

La structure de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ est un empilement comparable de blocs bidimensionnels, celui du type pérowskite, étant constitué cette fois de deux couches accolées. Il en résulte toujours une structure quadratique centrée (12). Toutefois, les sites à coordination 12 pour les gros cations A du milieu du double bloc sont conservés, tandis que sur le plan de raccordement, on retrouve les sites à coordination 9 (fig. 1b, 3).

On rapporte aussi l'existence du composé $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (12), qui serait un empilement de blocs d'épaisseur trois mailles pérowskite.

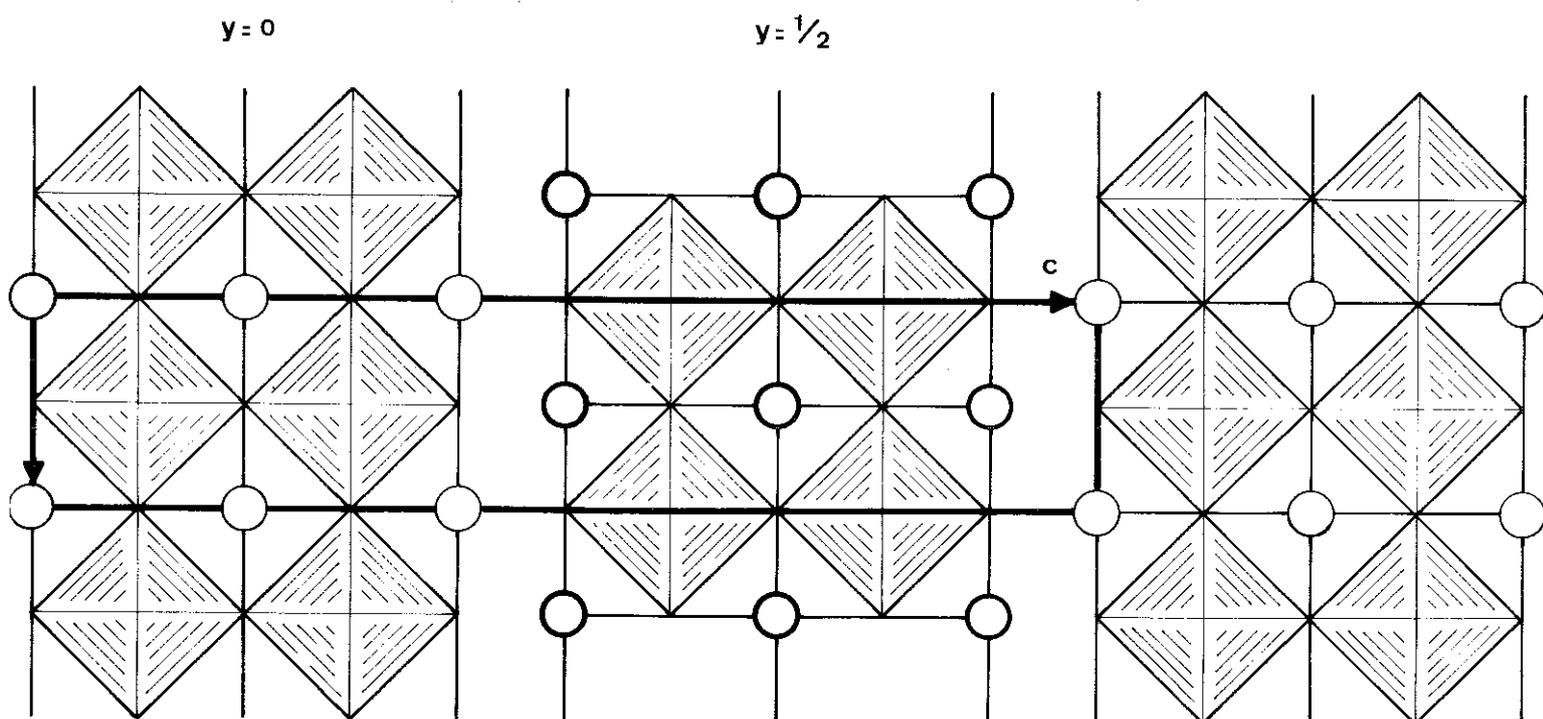
Nous signalons aussi l'existence d'empilements de blocs dimensionnels du type pérowskite taillés de façon différente. C'est le cas des composés BaZnF_4 (18) et NaNbO_2F_2 (19), où les blocs sont taillés suivant une diagonale de face de la maille pérowskite, avec formation de sites à coordination 8 dans le cas idéal, plus ou moins déformés dans les structures réelles. Le composé $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (20) est un autre exemple d'empilement du même type avec des blocs d'épaisseur double des précédents.

bloc perovskite



a.

double bloc perovskite



b.

Fig. 2a

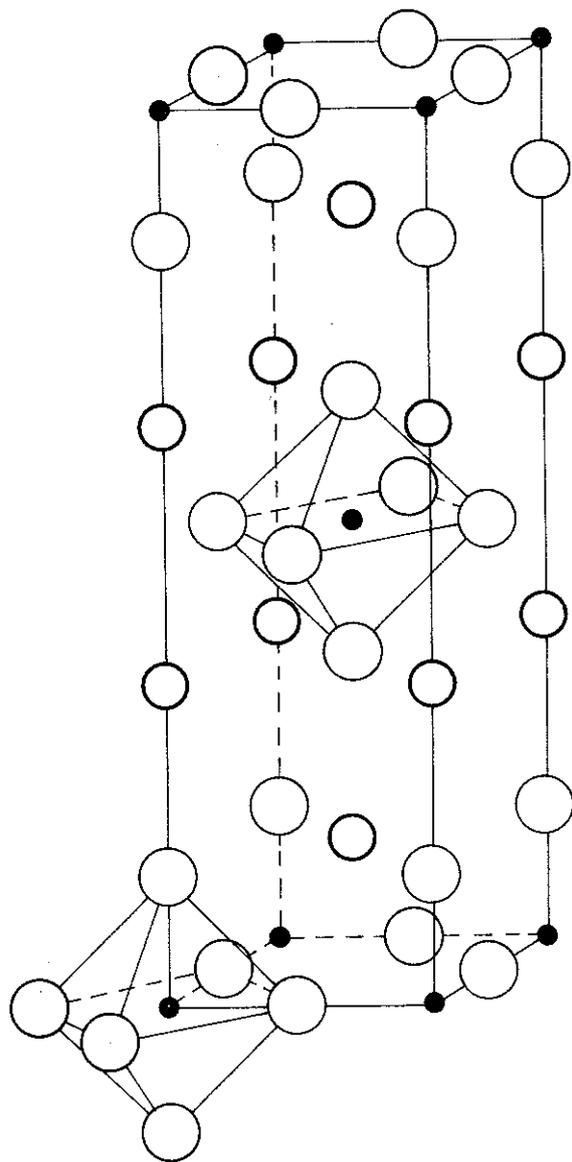
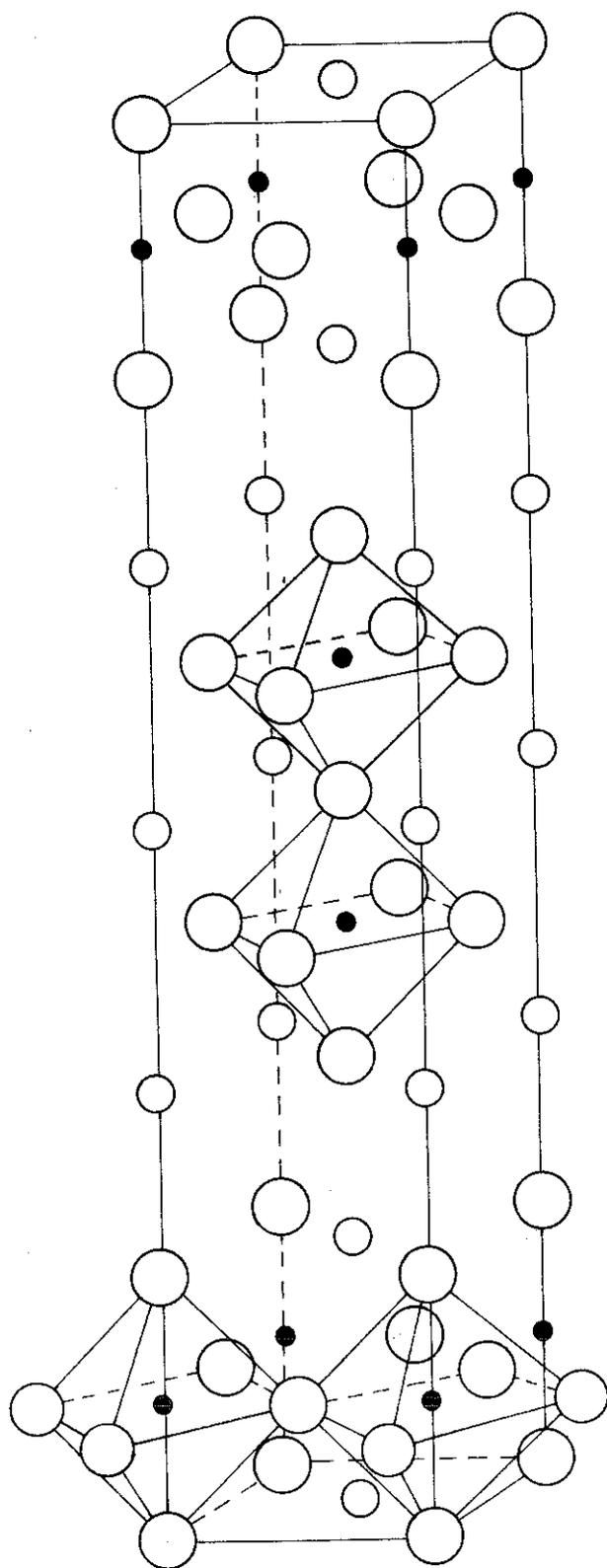


Fig. 2 b



B - DISCUSSION SUR LA STRUCTURE DES COMPOSÉS $Al_n Fe_{2-7} O_7$

Les composés étudiés lors du présent travail, ont une structure présentant une forte ressemblance avec celle de $Sr_3Ti_2O_7$, une structure à empilement de blocs bidimensionnels, d'épaisseur deux mailles pérowskite. Les ions alcalinoterreux et de terre rare occupent les sites du strontium, les ions de titane étant remplacés par des ions Fe^{3+} .

a) Les composés $BaLa_2Fe_2O_7$, $BaNd_2Fe_2O_7$ et $SrLa_2Fe_2O_7$ se rapprochent beaucoup plus de la structure idéale de $Sr_3Ti_2O_7$. La maille quadratique centrée, a comme paramètre de base $a \neq 3,95 \text{ \AA}$, à savoir celui de la pérowskite.

Les ions Ba^{2+} et La^{3+} sont désordonnés sur les positions 2b et 4e du groupe $I4/mmm$. Cette distribution est à comparer à celle trouvée pour les ions Sr^{2+} et Ln^{3+} dans la structure des composés $SrLnFeO_4$ et $SrLnCrO_4$ (11).

L'ion en position 2b est entouré de 12 voisins oxygènes formant un cuboctaèdre, le polyèdre de coordination classique de la structure pérowskite. Ce polyèdre est légèrement déformé suivant l'axe Oz : les quatre O_1 en $Z = 0$ sont plus rapprochés du cation (2,78 Å) que les 8 O_2 en $Z = \pm 0,106$ (2,93 Å)

L'ion en position 4e, est entouré de 9 voisins oxygènes. Le polyèdre est légèrement aplati : les quatre voisins O_2 et l' O_3 situés de part et d'autre du plan $Z = 0,318$ se trouvent à des distances de 2,52 et 2,37 Å respectivement ; les quatre O_3 du plan de A^{3+} se trouvent à une distance de 2,80 Å (Fig. 4).

Les ions Fe^{3+} ne se trouvent pas dans un voisinage octaédrique : en effet l'ion Fe^{3+} ne se situe pas à la même cote que les

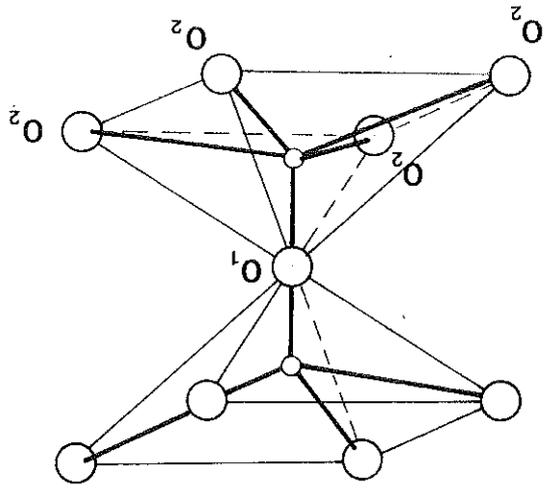


Fig. 5

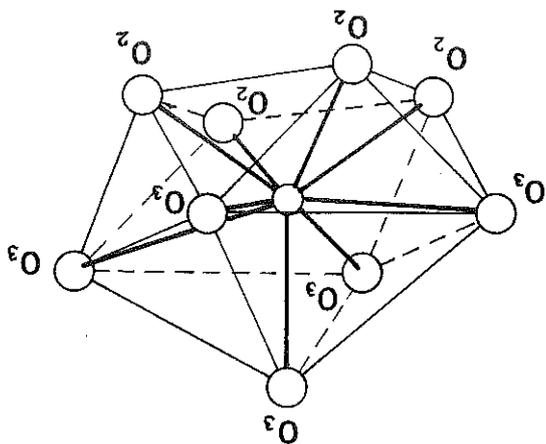


Fig. 4

quatre voisins O_2 (Fig. 5) ; il se déplace vers le sommet O_1 de l'octaèdre de la structure idéale, en se rapprochant de l'autre ion fer du double bloc pérowskite. Cette disposition l'éloigne considérablement du sixième voisin O_3 , qui se trouve à une distance de 2,25 Å, les cinq autres se situant à des distances de 1,97 à 1,99 Å. Le polyèdre de coordination est devenu une pyramide tétragonale.

La structure de $Sr_3Ti_2O_7$ n'ayant pas vraiment été affinée à l'aide d'un ordinateur, les positions données dans la littérature sont très approximatives. Une isomorphie complète entre $Sr_3Ti_2O_7$ et $BaLa_2Fe_2O_7$ avec le titane 5-coordonné, comme dans les composés $K_2Ti_2O_5$ (21) ou La_2TiO_5 (22), ne peut donc à priori être complètement exclue.

b. Pour les composés cristallisant dans le groupe $P4_{2/m}$, la structure se déforme et donne lieu à une surstructure, avec passage de la base pérowskite à une base dont les axes sont les diagonales de la précédente. Il y a suppression du centre I et dédoublement des positions atomiques. Les atomes se déplacent sensiblement à partir des positions idéales de la structure centrée.

Dans le cas du composé $SrTb_2Fe_2O_7$, dont nous avons étudié la structure détaillée, les polyèdres de coordination, et notamment celui de la terre rare, sont considérablement déformés.

Pour l'ion Fe^{3+} , le dédoublement des positions des oxygènes provoque un départ de la planéité des quatre oxygènes de la base de la pyramide quadratique de $BaLa_2Fe_2O_7$: la pyramide quadratique se transforme en une bipyramide trigonale avec des distances Fe-O qui varient entre 1,96 et 2,00 Å. Le sixième voisin oxygène se trouve écarté à une distance de 2,28 Å (Fig. 6).

L'échec de nos essais de préparation de composés isomorphes avec du Cr^{3+} à la place du Fe^{3+} , ainsi que les résultats posi-

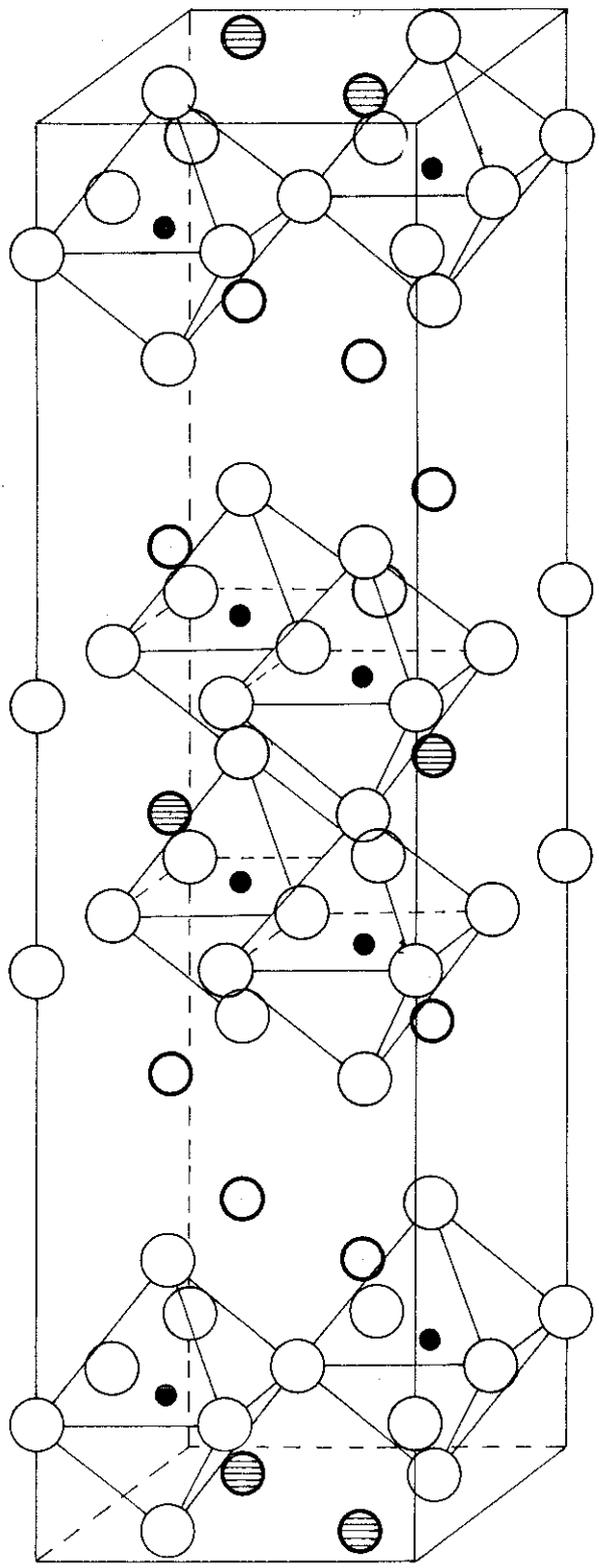
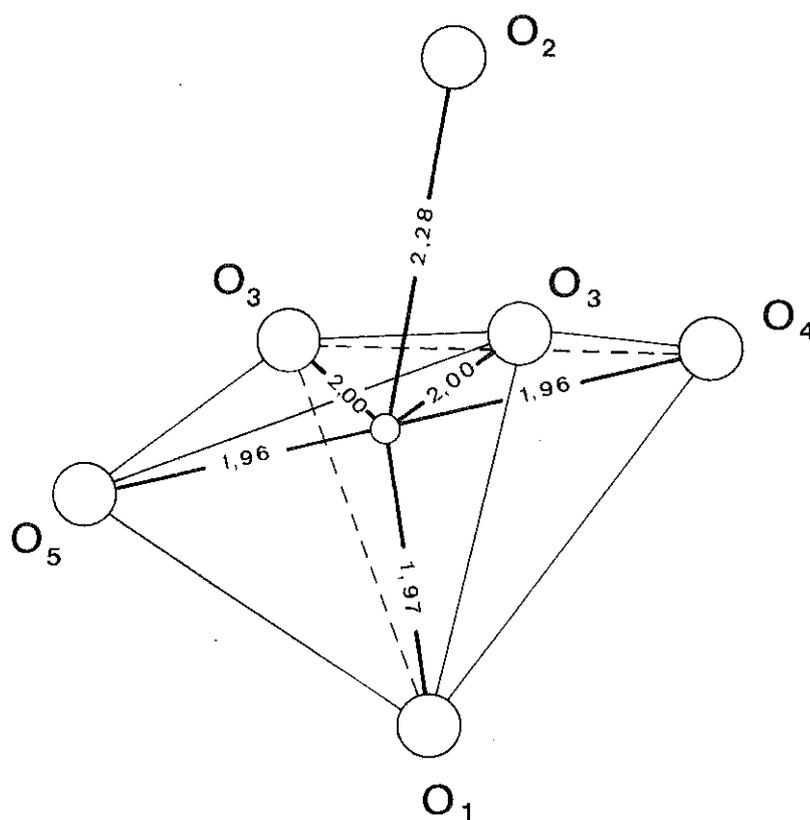


Fig. 6



tifs en ce qui concerne le remplacement du Fe^{3+} par du Mn^{3+} (32), semble être dû à la forme du polyèdre de coordination du fer.

En effet, le Cr^{3+} admet difficilement d'autres entourages que l'octaédrique ; par contre, dans les structures de BiMn_2O_5 (33) et LnMn_2O_5 (34) le manganèse admet cinq voisins oxygènes, sous forme de pyramide quadratique.

L'ion Tb^{3+} ne forme plus avec les oxygènes un réseau carré. Cette disposition l'éloigne de deux O_2 , qui se trouvent écartés à une distance de 3,20 Å, en le rapprochant des deux autres O_2 à une distance de 2,45 Å (Fig. 7).

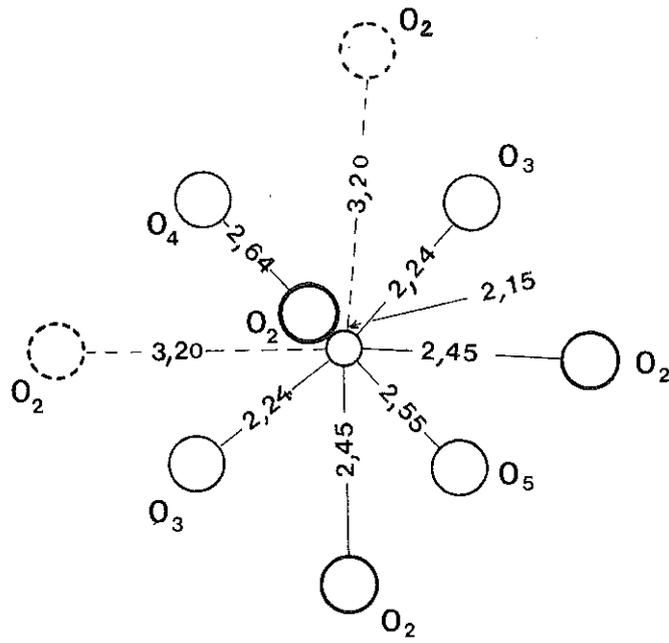
Le site à coordination 9 de la structure de $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ passe à une coordination à 7 voisins.

Des sept voisins oxygène, six sont disposés aux sommets d'un octaèdre déformé, où les distances varient de 2,15 à 2,55 Å. Le septième, O_4 , commun à deux polyèdres de coordination de terre rare occupe aussi un des sommets de la bipyramide trigonale de l'ion fer.

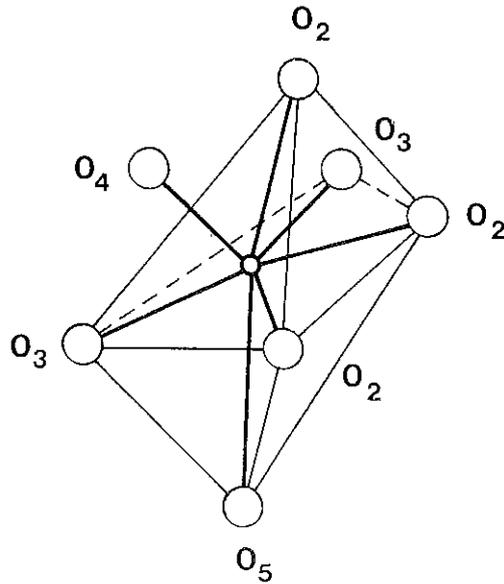
Ce type de coordination à 7 voisins, ainsi que la liaison des octaèdres par un septième voisin faisant partie de la bipyramide triangulaire, est aussi rencontrée dans la structure de La_2TiO_5 (22) et de ses isomorphes Gd_2TiO_5 , Y_2TiO_5 (31).

La variation des distances terre-rare-oxygène en fonction du rayon de la terre rare, avec déformation du site et la diminution du nombre de voisins qui en résulte, est un phénomène observé aussi dans le cas des orthoferrites des terres rares (24), (25), (26). MAREZIO et al., par une étude des distances interatomiques dans les orthoferrites, ont démontré que c'est surtout l'environnement de la terre rare qui varie avec le rayon de celle-ci.

Fig. 7



a.



b.

On peut considérer que la coordination de l'ion terre rare dans les orthoferrites est approximativement de 8 voisins. Ceci n'est vrai que pour les terres rares du Tb au Nd. En effet entre DyFeO_3 et LuFeO_3 , les septième et huitième distances terre rare-oxygène augmentent quant le rayon de la terre rare diminue. Pour ces composés, les septième et huitième oxygènes ont tendance à s'éloigner bien qu'ils puissent encore être considérés comme des premiers voisins. Le neuvième atome d'oxygène, est un second voisin pour la série des terres rares de Lu à Nd. Sa distance de la terre rare diminue quand le rayon de la terre rare augmente ; pour PrFeO_3 , cette distance tombe brusquement et pour LaFeO_3 , le neuvième oxygène ne peut plus être considéré comme second voisin ; la terre rare a une coordination 9.

Il semble que ce phénomène existe aussi dans le cas des orthogallates (23), orthochromites (27), (28), orthovanadites (27), (29), et orthorhodites (30).

En ce qui concerne le polyèdre de coordination de Sr^{2+} , quatre des voisins oxygènes (les O_3) s'éloignent à une distance de 3,15 Å, les huit autres restant à des distances entre 2,58 et 2,88 Å (Fig. 8) : il y a une tendance pour que la coordination passe de 12 à 8 voisins sous forme de cube du type fluorite (Fig. 9a, b).

Fig. 8.

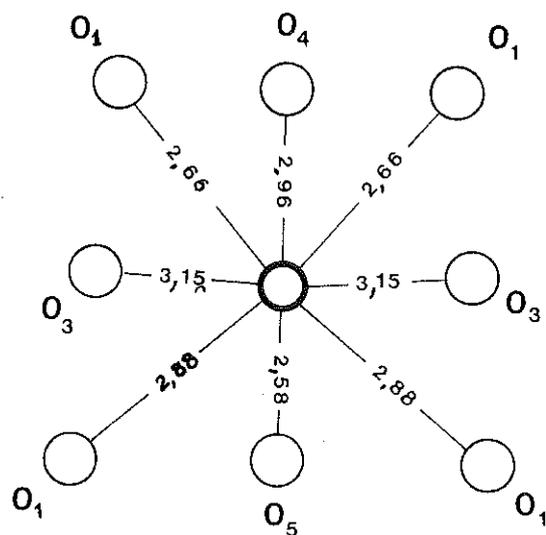
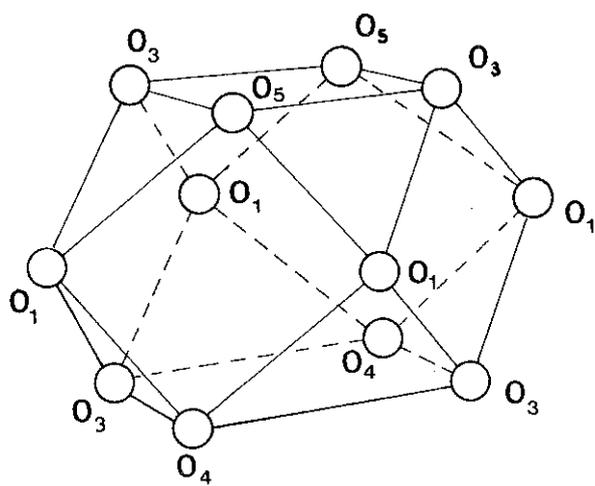
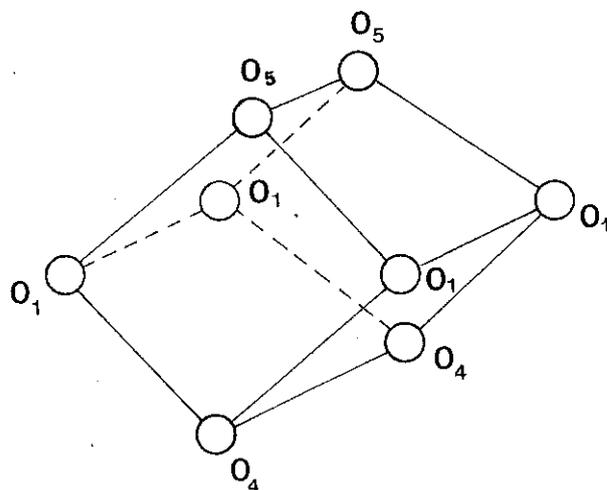


Fig. 9.



a.



b.

CHAPITRE IV

ETUDE MAGNETIQUE DE QUELQUES COMPOSES

A - METHODES EXPERIMENTALES

Nous avons utilisé deux méthodes de mesures magnétiques : l'une dynamique, l'autre statique.

La première est la méthode d'extraction axiale de P. WEISS : le porte échantillon contenant la substance magnétique est fixé au bout d'une tige et introduit dans un cryostat. L'ensemble est placé dans l'entrefer d'un électroaimant délivrant un champ qui peut atteindre 25 KOe. Pour une température et un champ donnés, on extrait rapidement l'échantillon et on mesure, par une méthode balistique, la variation d'induction résultante dans une bobine fixe placée dans l'entrefer.

Cette méthode est d'habitude utilisée pour tracer la courbe d'aimantation de la substance en fonction du champ pour une température donnée. Nous l'avons aussi utilisée pour suivre la variation de l'aimantation en fonction de la température pour un champ fixe.

La seconde méthode, statique, utilise une balance de translation. Elle mesure, au moyen d'un courant de compensation, la force d'attraction exercée, sur un échantillon de volume dV , par le gradient $\frac{\partial H}{\partial x}$ d'un champ inhomogène H , force qui est proportionnelle à la susceptibilité

$$F = \chi \left(H \cdot \frac{\partial H}{\partial x} \right) dV$$

L'utilisation courante de ce type d'appareillage est la mesure de la susceptibilité et la détermination de sa variation en fonction de la température. Néanmoins, son grand pouvoir de résolution (0,5% pour des mesures courantes), en fait un outil excellent pour l'étude de la variation de faibles moments magnétiques.

La force qui s'exerce sur un échantillon s'écrit

$$F = M \cdot \frac{\partial H}{\partial x} \quad \text{avec } M = \sigma + \chi H$$

Si la composante σ est saturée dans le champ magnétique de mesure, on peut déterminer σ et χ par deux mesures effectuées à deux champs magnétiques différents.

D'autres techniques, telles que la diffraction neutronique et l'effet Mössbauer, ont été employées pour compléter les résultats des mesures magnétiques.

L'effet Mössbauer consiste en l'émission sans recul et l'absorption résonnante de rayons γ par des noyaux liés dans un réseau cristallin.

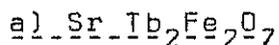
On met en évidence expérimentalement ce phénomène, en mesurant l'absorption par la substance à étudier du rayonnement γ émis par un noyau source, qui doit être un isotope Mössbauer de même espèce que l'absorbant. On observe la raie Mössbauer en déplaçant la source par rapport à l'absorbant et en modifiant ainsi, par effet Doppler, l'énergie du rayonnement émis ; la raie d'absorption apparaît à vitesse nulle.

Néanmoins, un noyau, dans un certain état énergétique, se caractérise par son rayon R , son dipole magnétique μ et son moment quadrupolaire électrique Q .

Les interactions de ces trois grandeurs avec le nuage électronique entourant le noyau, qui sont respectivement, le déplacement isomérique, l'interaction magnétique hyperfine et le couplage quadrupolaire électrique, donnent naissance à de nouvelles raies d'absorption Mössbauer, dont l'emplacement et l'intensité sont caractéristiques de l'interaction.

B - RESULTATS DES MESURES

1. Ordre du fer



La courbe de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température (Fig. 10) permet de distinguer les régions suivantes:

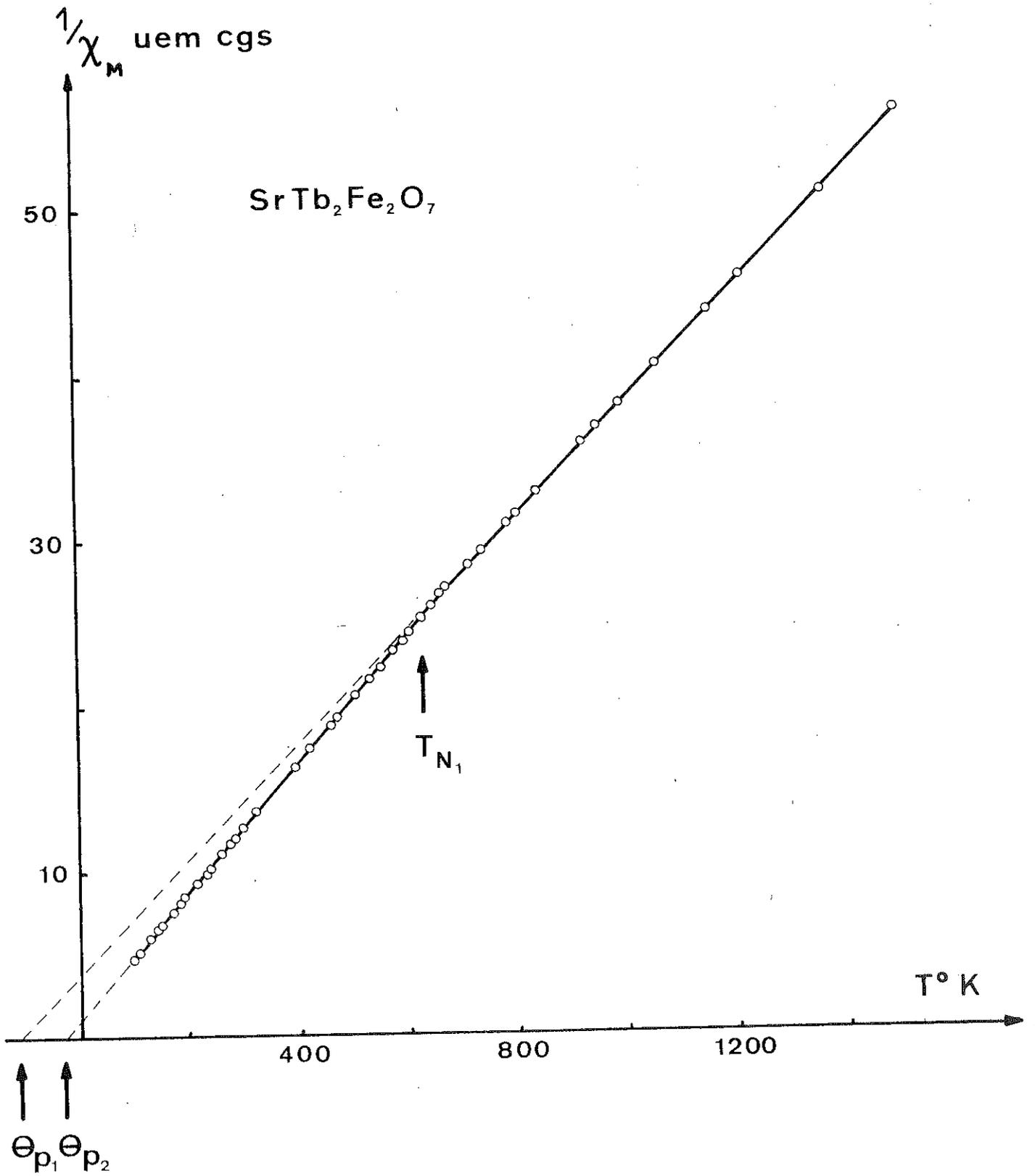
- Au dessus de 628K, $\frac{1}{\chi}$ est une droite ; de sa pente, on détermine une constante de Curie molaire $C_{M1} = 29,75$ uem cgs, contre 31,0 uem cgs, valeur théorique calculée pour les ions Fe^{3+} et Tb^{3+} .

- A 628 K, la droite, hautes températures, se casse pour donner une autre droite, se prolongeant jusqu'aux très basses températures, et dont la pente correspond à une constante de Curie molaire $C_{M2} = 24,58$ uem cgs, valeur proche de la constante de Curie de l'ion Tb^{3+} seul, qui est de 23,64 uem cgs.

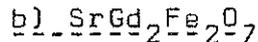
Nous interprétons l'incident à 628K comme le point d'ordre de l'ion Fe^{3+} .

D'ailleurs, une comparaison des diagrammes de diffraction neutronique à 720K et à l'ambiante, apporte une confirmation supplémentaire.

Fig. 10.



Nous avons suivi, en fonction de la température, l'intensité de la raie magnétique (103) du composé. Elle s'annule à une température comprise entre 600 et 630 K (Fig. 11), ce qui confirme le point d'ordre du fer observé lors des mesures magnétiques.



L'analyse de la courbe $\frac{1}{X}(T)$ (Fig. 12) permet de distinguer les régions suivantes :

- Au dessus de 700K, $\frac{1}{X}$ est presque une droite. Au dessous de 700K, elle commence à s'incurver vers l'axe des T.

L'allure de cette courbe peut se justifier par les lois de paramagnétisme des substances à deux sous-réseaux.

L'aimantation de chacun des sous-réseaux suit une loi de Curie-Weiss :

$$M_1 = \frac{C_1}{T - \theta_{p1}} \cdot H, \quad M_2 = \frac{C_2}{T - \theta_{p2}} \cdot H \quad (1)$$

$$X_{\text{tot}} = \frac{M_{\text{tot}}}{H} = \frac{C_1}{T - \theta_{p1}} + \frac{C_2}{T - \theta_{p2}} \quad (2)$$

$$\frac{1}{X_{\text{tot}}} = \frac{T^2 - T(\theta_{p1} + \theta_{p2}) + \theta_{p1}\theta_{p2}}{T(C_1 + C_2) - (C_1\theta_{p2} + C_2\theta_{p1})} \quad (3)$$

que l'on peut mettre sous la forme :

$$\frac{1}{X_{\text{tot}}} = \frac{1}{X_0} + \frac{T}{C} - \frac{a}{T - \theta} \quad (4)$$

C'est l'équation d'une hyperbole ; pour des valeurs de

Fig. 11.

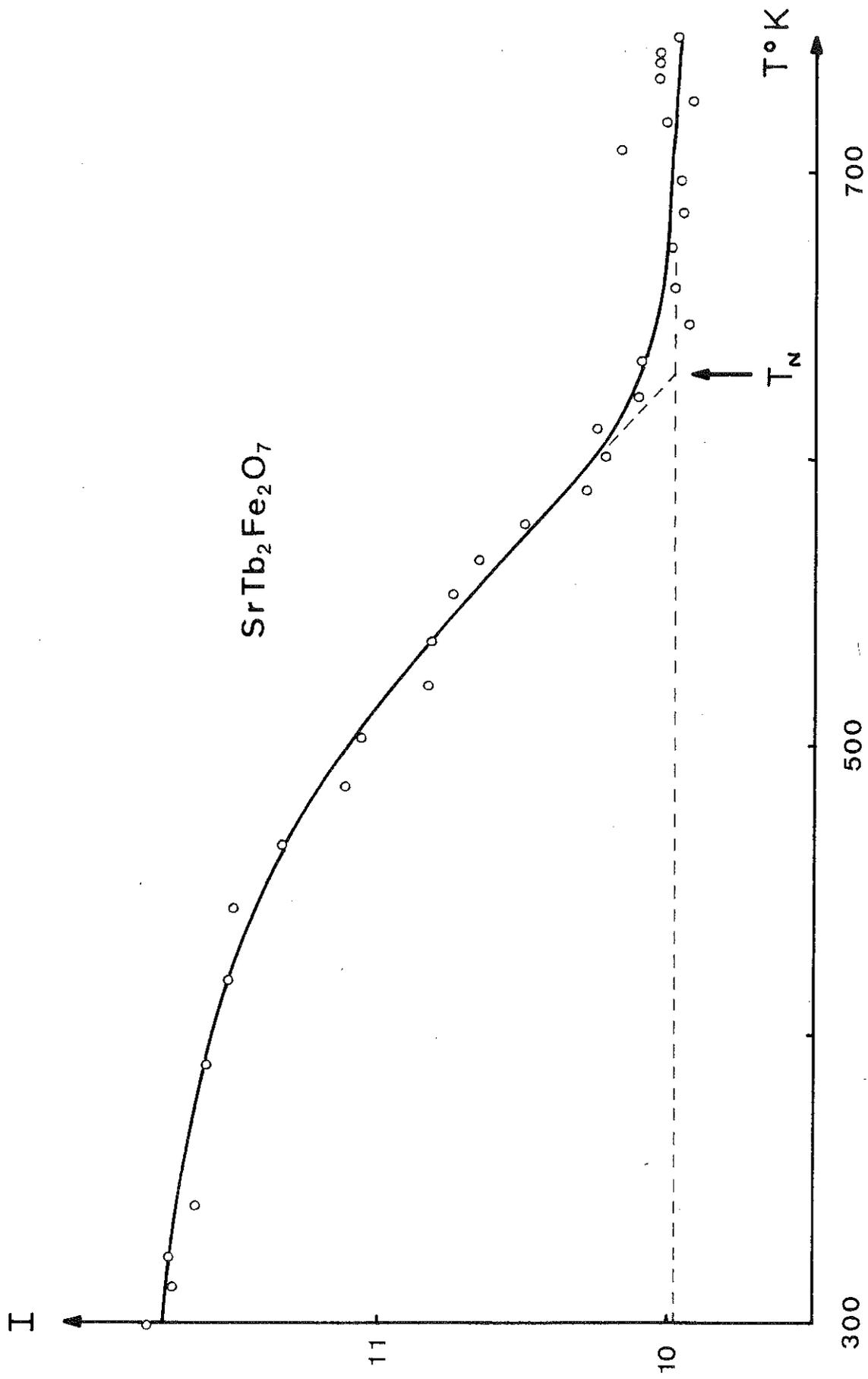
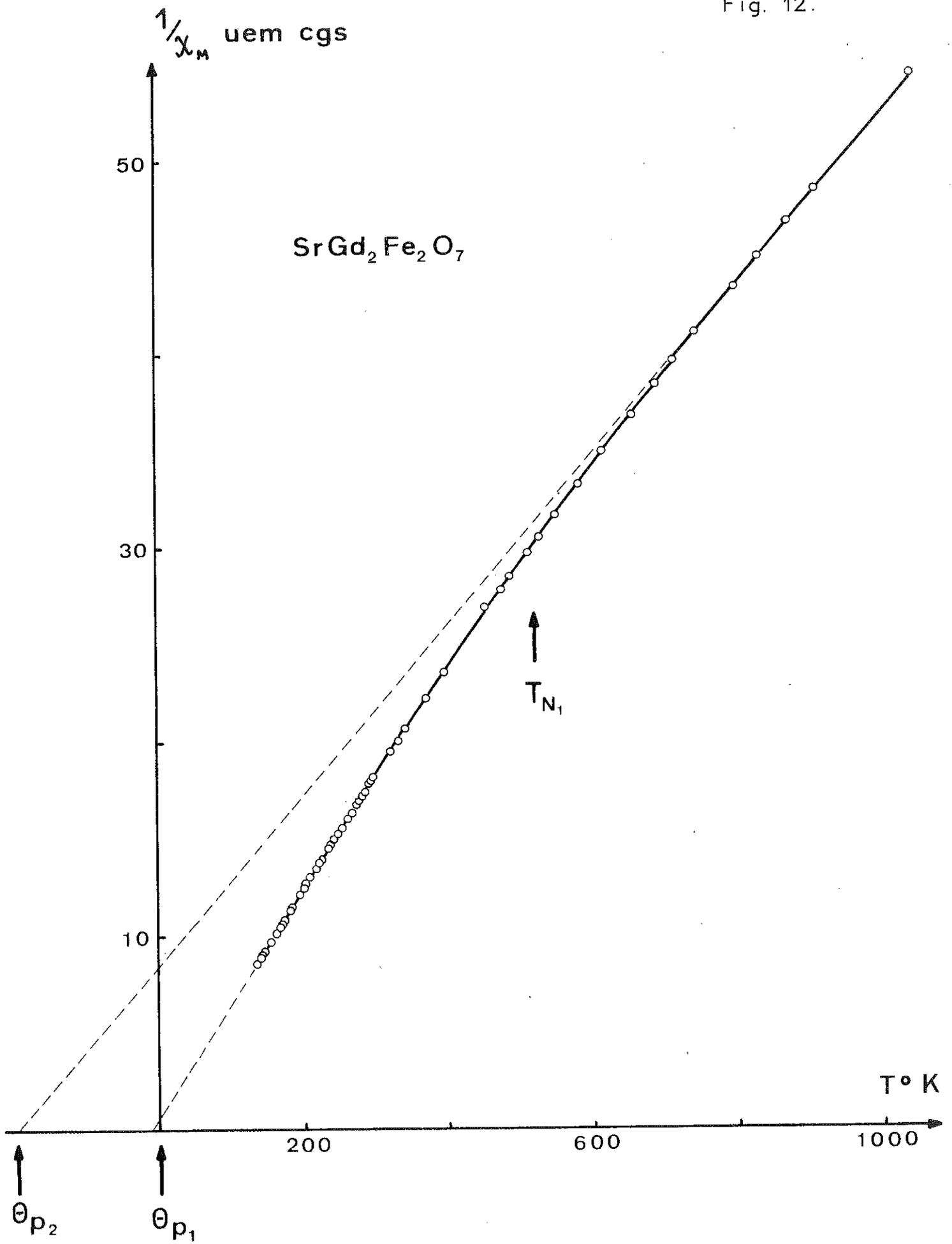


Fig. 12.



T grandes $\frac{a}{T-\theta} \rightarrow 0$: $\frac{1}{\chi_{\text{tot}}}(T)$ est alors une droite avec une constante de Curie de $C = C_1 + C_2$.

Sur notre courbe expérimentale $\frac{1}{\chi}(T)$, même pour des températures élevées, de l'ordre de 1000 K, cette droite n'est pas encore atteinte. C'est pourquoi, nous avons déterminé la constante de Curie du composé à partir de l'hyperbole en utilisant la méthode de Néel (35), utilisée par ALEONARD dans le cas des ferrites grenats (4).

On choisit un point de coordonnées $(\frac{1}{\chi_a}, T_a)$ sur la courbe expérimentale et on calcule les pentes des cordes passant par ce point fixe

$$p = \frac{\frac{1}{\chi_a} - \frac{1}{\chi}}{T_a - T} = \frac{a}{(T_a - \theta)(T - \theta)} + \frac{1}{C} \quad (5)$$

On calcule ensuite :

$$q = \frac{1}{p - \frac{1}{C}} = \frac{T_a - \theta}{a} (T - \theta) \quad (6)$$

fonction de T représentée par une droite dans le cas où l'on connaît la valeur exacte de C ; dans le cas contraire, C_0 étant la valeur exacte, on a :

$$C = C_0 + dC \quad \text{et} \quad q = q_0 + dq \quad (7)$$

$$\text{avec} \quad dq = -dC \cdot \frac{q_0^2}{C_0^2} \quad (8)$$

$$\text{d'où} \quad q = q_0 \left(1 - q \frac{dC}{C_0^2}\right) \quad (9)$$

La fonction $q(T)$ est représentée alors par une courbe dont la concavité est dirigée vers l'axe des q ou des T , suivant le signe de dC , c'est-à-dire suivant que C est inférieur ou supérieur à C_0 .

Nous avons déterminé graphiquement sur l'hyperbole $\frac{1}{X}(T)$ une valeur approximative $C = 22,5$ uem cgs/mole, et nous avons tracé des courbes $q(T)$ pour cette valeur de C et pour des valeurs voisines.

Nous avons obtenu un faisceau de courbes (Fig. 13) parmi lesquelles, il existe une droite correspondant à la valeur exacte de C .

Nous avons ainsi déterminé la valeur de la constante de Curie molaire $C_{M1} = 24,05$ uem cgs, la valeur théorique étant $24,52$ uem cgs.

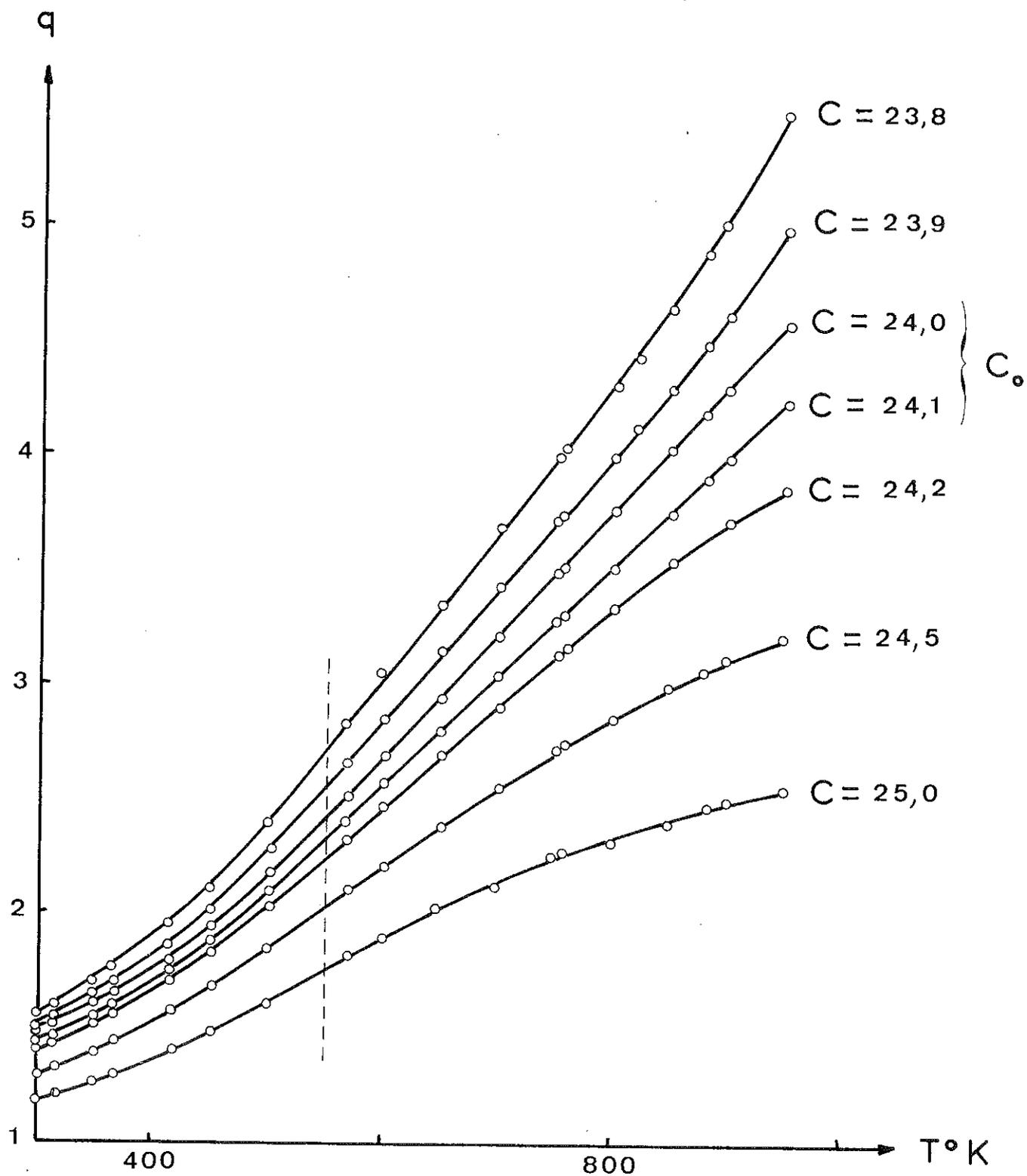
- A partir de $550K$, le faisceau des courbes s'éloigne de l'allure théorique : il y a un point d'inflexion des courbes ; la loi en hyperbole des deux sous-réseaux paramagnétiques n'est plus valable.

D'autre part, au dessous de $300K$, la courbe $\frac{1}{X}(T)$ (Fig. 12) redevient une droite. Les deux droites, hautes et basses températures, ont un point d'intersection précisément à $550K$.

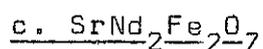
La pente de la droite, basses températures, nous fournit une valeur de la constante de Curie molaire dans cette région de température^s de $C_{M2} = 17,2$ uem cgs, valeur proche de celle de deux ions Gd^{3+} , qui est de $15,8$ uem cgs.

L'écart entre la valeur expérimentale et théorique peut être attribué à la contribution de la susceptibilité antiferromagnétique des ions Fe^{3+} dans leur état ordonné.

Fig. 13.



Dans cette région de températures, seul l'ion Gd^{3+} est paramagnétique. Les ions Fe^{3+} s'ordonnent à une température vraisemblablement aux environs de 550K.



La comparaison des courbes $\frac{1}{\chi}(T)$ et $\chi T(T)$ (Fig. 14) permet de distinguer les régions suivantes :

- Au dessous de 400K, l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température est une courbe. C'est la région où seul l'ion Nd^{3+} est paramagnétique. L'écart de cette courbe d'un loi linéaire de Curie-Weiss peut être attribué à l'action du champ cristallin sur l'ion Nd^{3+} , comme laisse supposer d'ailleurs l'allure de la courbe $\chi \cdot T(T)$ dans cette même région de températures. La constante de Curie molaire le long de cette courbe varie entre 2,75 et 4,00 uem cgs, valeurs comparables à celle de la constante de Curie de l'ion Nd^{3+} ($C_M = 3,50$ uem cgs).

- Entre 400 et 500 K, la courbe $\frac{1}{\chi}(T)$ se confond presque avec une droite, dont on observe un brusque changement de pente à 545 K (Fig. 14).

Nous reportons sur la figure 15, la variation de la constante de Curie, calculée à partir de la pente des cordes de la courbe $\frac{1}{\chi}(T)$. On observe un saut brusque entre 500 et 600K. Nous avons choisi le point d'inflexion de cette courbe, 545 K, comme point de Néel de l'ion Fe^{3+} dans ce composé.

- A partir de cette température et jusqu'à environ 700 K, $\frac{1}{\chi}$ suit une loi linéaire avec une constante de Curie molaire $C_M = 12,0$ uem cgs, contre 12,30 cgs, valeur théorique calculée pour les ions Nd^{3+} et Fe^{3+} .

- Au dessus de 700 K, $\frac{1}{\chi}(T)$ et $\chi \cdot T(T)$ s'écartent de nouveau

Fig. 14

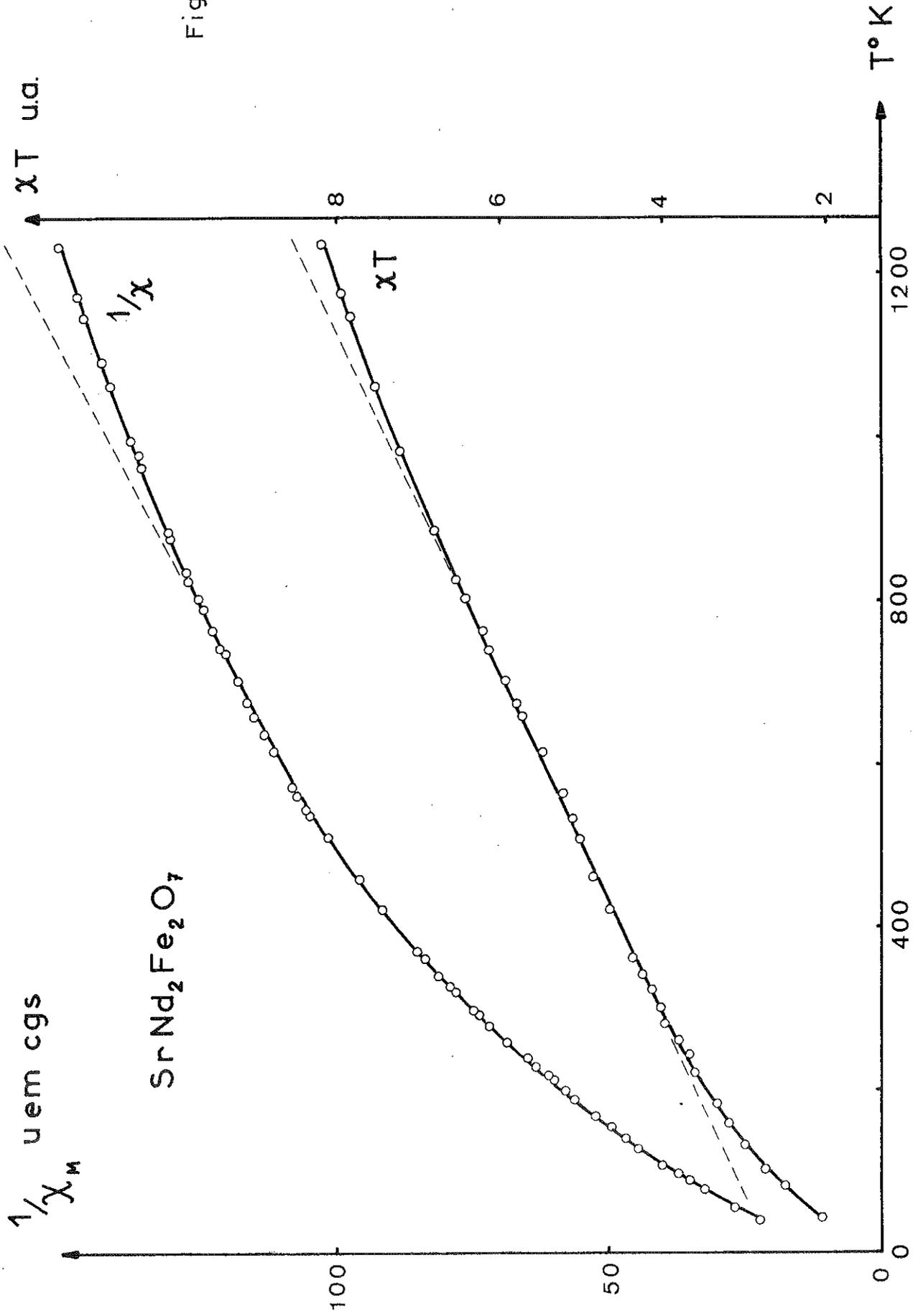
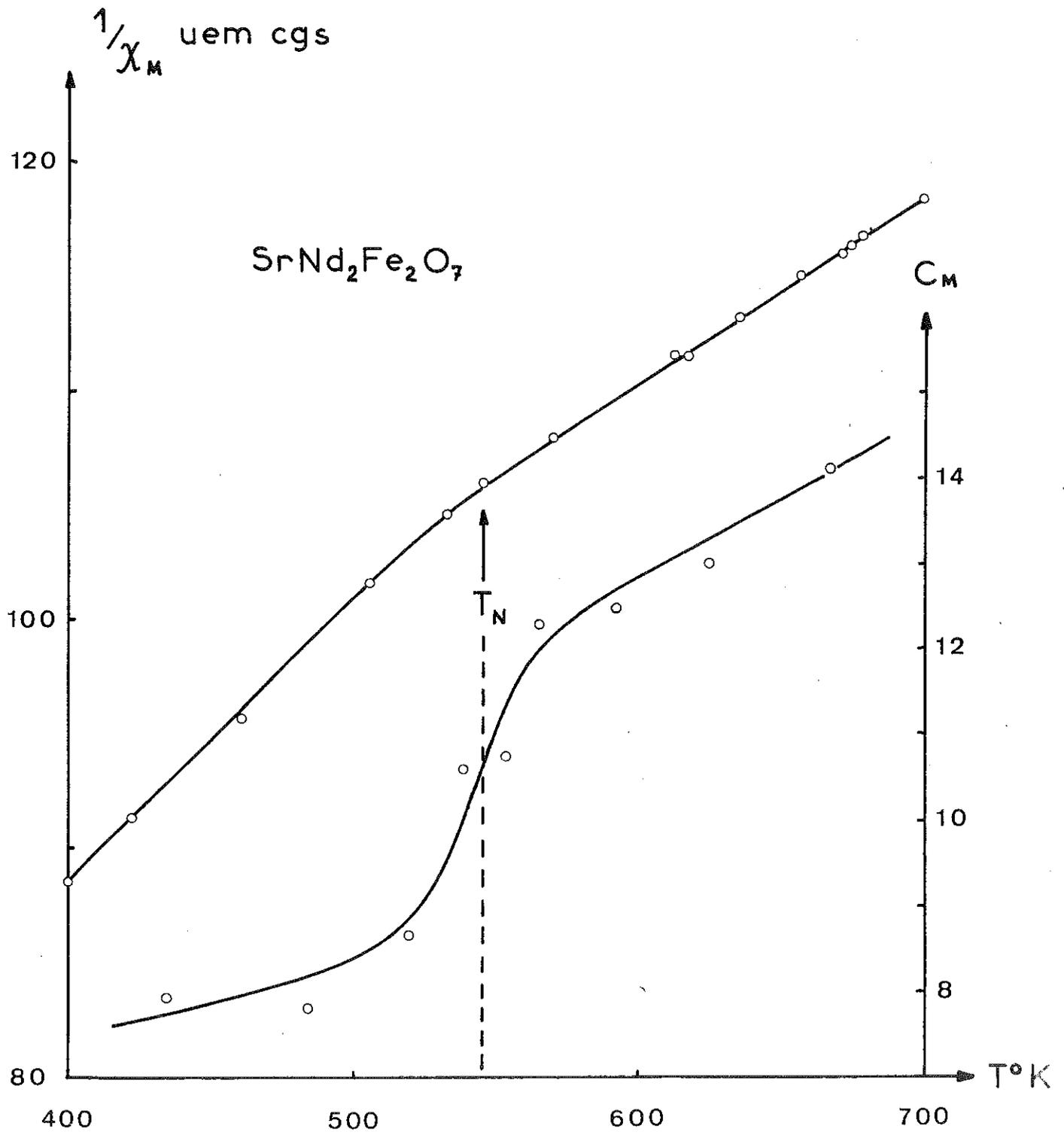
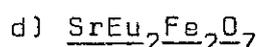


Fig. 15.

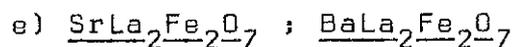


de la loi linéaire. Cet écart est dû au paramagnétisme de Van Vleck, c'est-à-dire à la contribution magnétique des niveaux supérieurs du néodyme, qui se peuplent progressivement. La différence d'énergie entre le niveau fondamental $J = 9/2$ et les premiers niveaux excités étant relativement petite pour le néodyme, ce dernier est susceptible de donner naissance au paramagnétisme de Van Vleck.



La courbe $\frac{1}{\chi}(T)$ (Fig. 16) de ce composé est analogue à celle des autres. On observe un brusque changement de pente à 580K, qui correspond au point de Néel de l'ion Fe^{3+} . Cette température a été choisie au point d'inflexion de la courbe $C_M(T)$ (Fig. 16).

Le paramagnétisme de Van Vleck de l'europlum, présent déjà à basse température, ne nous a pas permis de tracer une droite paramagnétique et de calculer avec précision la constante de Curie du composé.



La présence de traces d'orthoferrite LaFeO_3 ne nous a pas permis de faire une étude magnétique complète de ces composés.

Néanmoins, le faible moment ferromagnétique de LaFeO_3 n'apparaît qu'après un refroidissement sous champ magnétique à partir d'une température voisine de sa température d'ordre. Ce sont les propriétés de thermorémanence bien connues des orthoferrites (37,38).

La courbe $\chi(T)$ de première montée en température, exempte du moment ferromagnétique de l'orthoferrite, nous a permis de localiser le point de Néel des composés $\text{SrLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$.

Le maximum de susceptibilité (Fig. 17, 18) pour ces composés se situe aux environs de 550K.

Fig. 16.

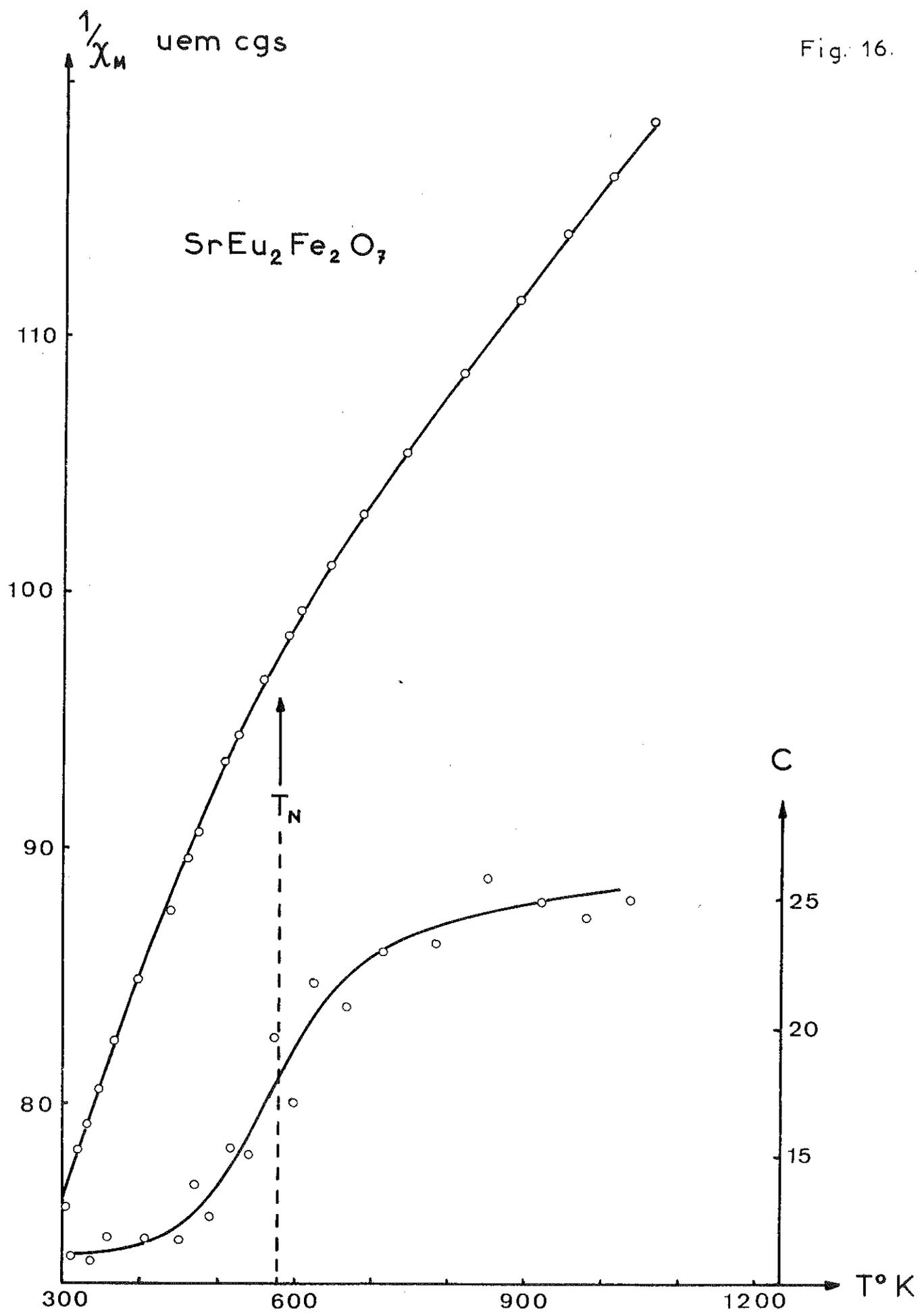


Fig. 17.

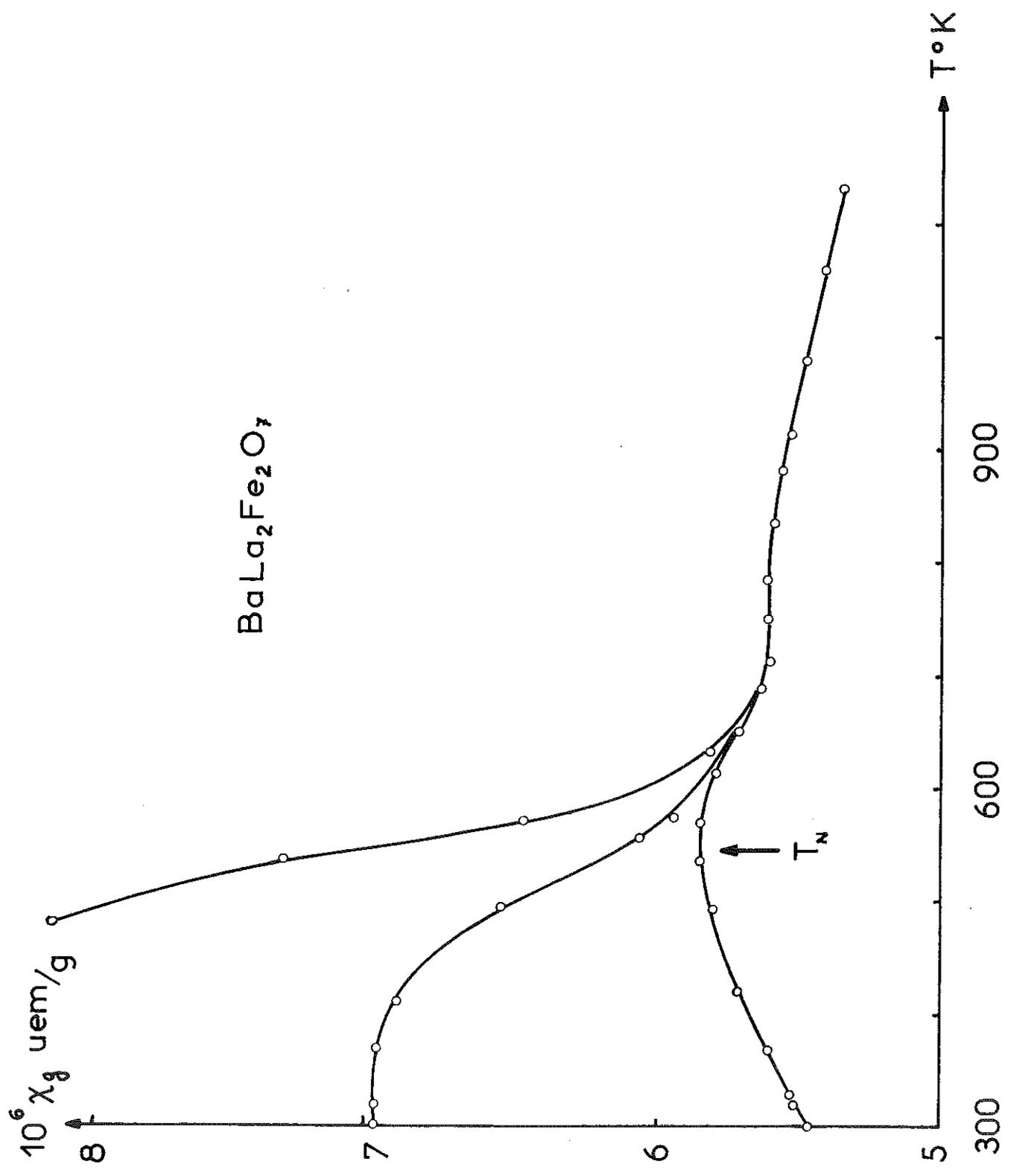
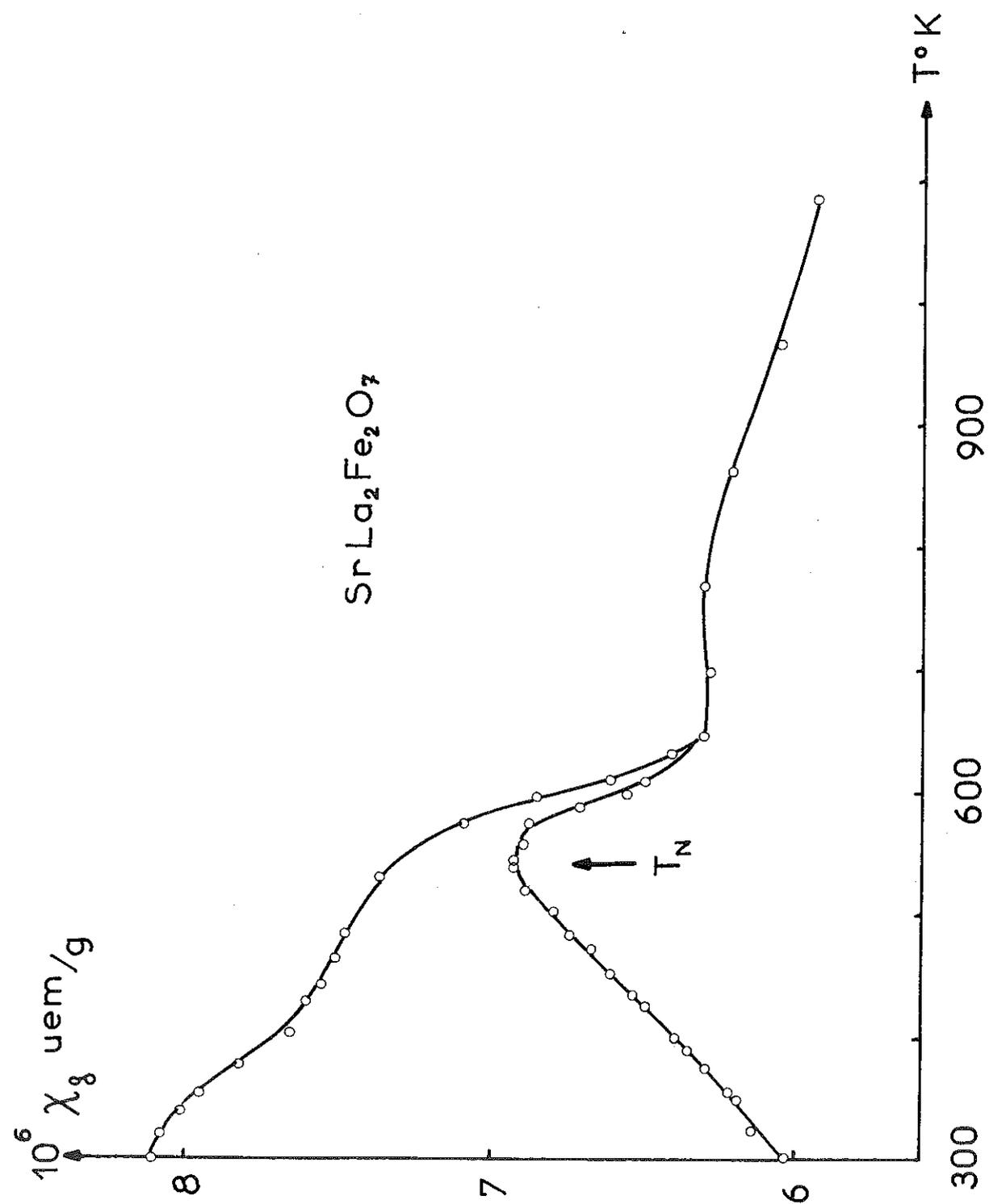


Fig 18



Nous avons suivi, en fonction de la température, la raie magnétique ($\frac{14}{22}3$) du diagramme de diffraction neutronique du composé $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ (Fig. 19). Cette raie, présente sur le diagramme à la température ambiante, disparaît à la température de 540K, ce qui confirme le point de Néel observé sur les mesures de susceptibilité.

f) Etude des composés $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ par effet Mössbauer

Le spectre Mössbauer de ces composés, effectué à la température ambiante avec une source de CuCo , est le spectre à six raies, caractérisant d'un état ordonné du fer (Fig. 20, 21).

La valeur du déplacement isomérique, est caractéristique d'un état de valence 3^+ pour l'ion Fer.

Le couplage quadrupolaire e_m est égal à 0,2 mm/s ; c'est une valeur très grande pour un ion sphérique tel que Fe^{3+} dans un site à symétrie cubique. C'est une configuration de l'environnement à cinq voisins déterminé au moyen de la diffraction des rayons-X et des neutrons.

La largeur des raies à mi-hauteur $\delta = 0,3$ mm/s pour le composé $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, contre 0,2 mm/s largeur minimale naturelle, laisse conclure que les atomes de fer se trouvent tous sur le même site cristallographique et que les ions Sr^{2+} et Tb^{3+} sont ordonnés autour de ce site.

Par contre, pour le composé $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, la largeur à mi-hauteur est de 0,5 mm/s ; les ions Fe^{3+} se trouvent toujours sur le même site cristallographique, mais il y a doute en ce qui concerne la répartition des ions Ba^{2+} et La^{3+} autour du fer.

Ces résultats confirment ceux déjà trouvés au moyen de la diffraction des rayons-X et des neutrons ; on trouve en effet une distribution ordonnée de Sr^{2+} et Tb^{3+} , tandis que les ions Ba^{2+} et La^{3+} sont désordonnés.

Fig. 19.

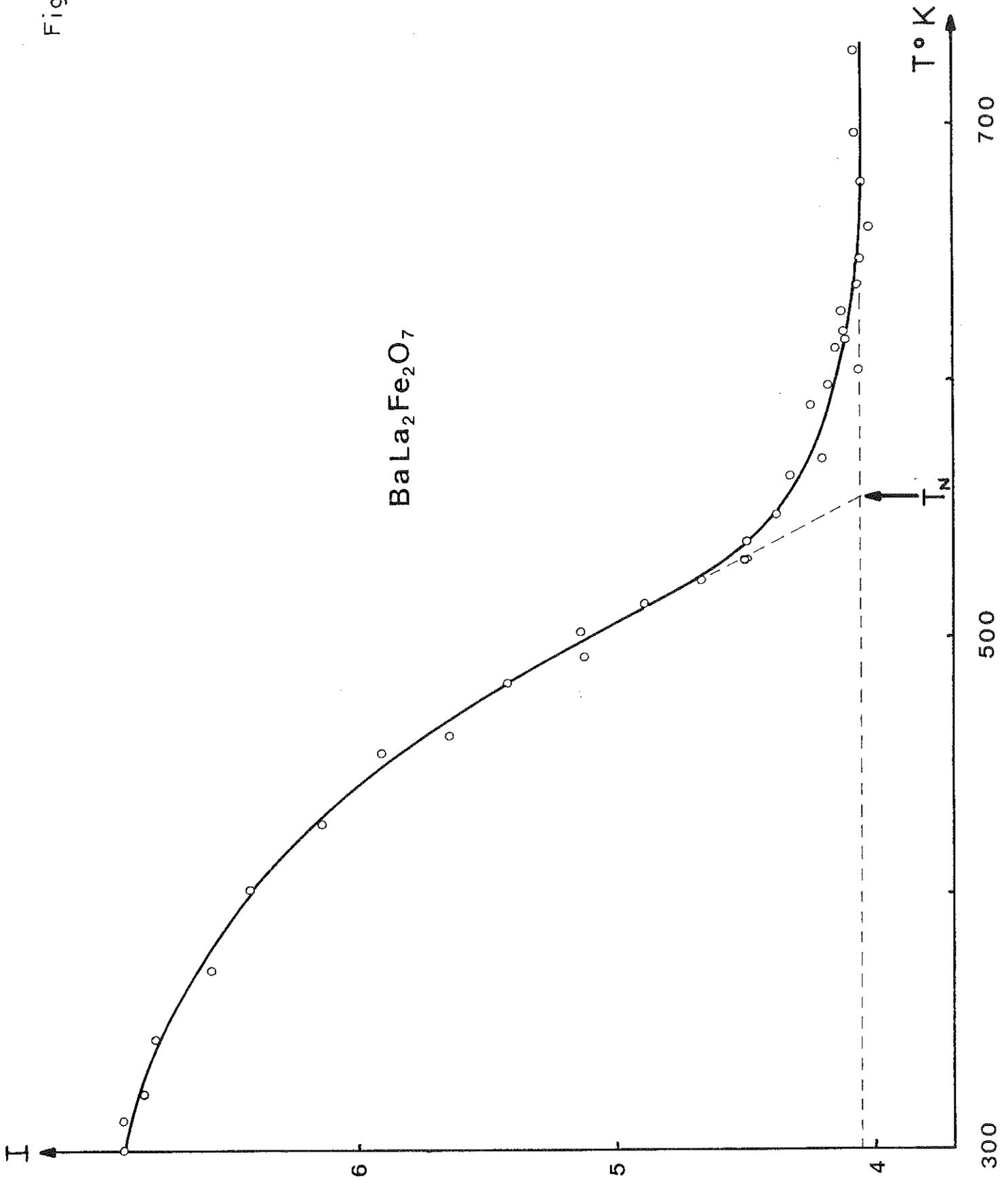


Fig. 20.

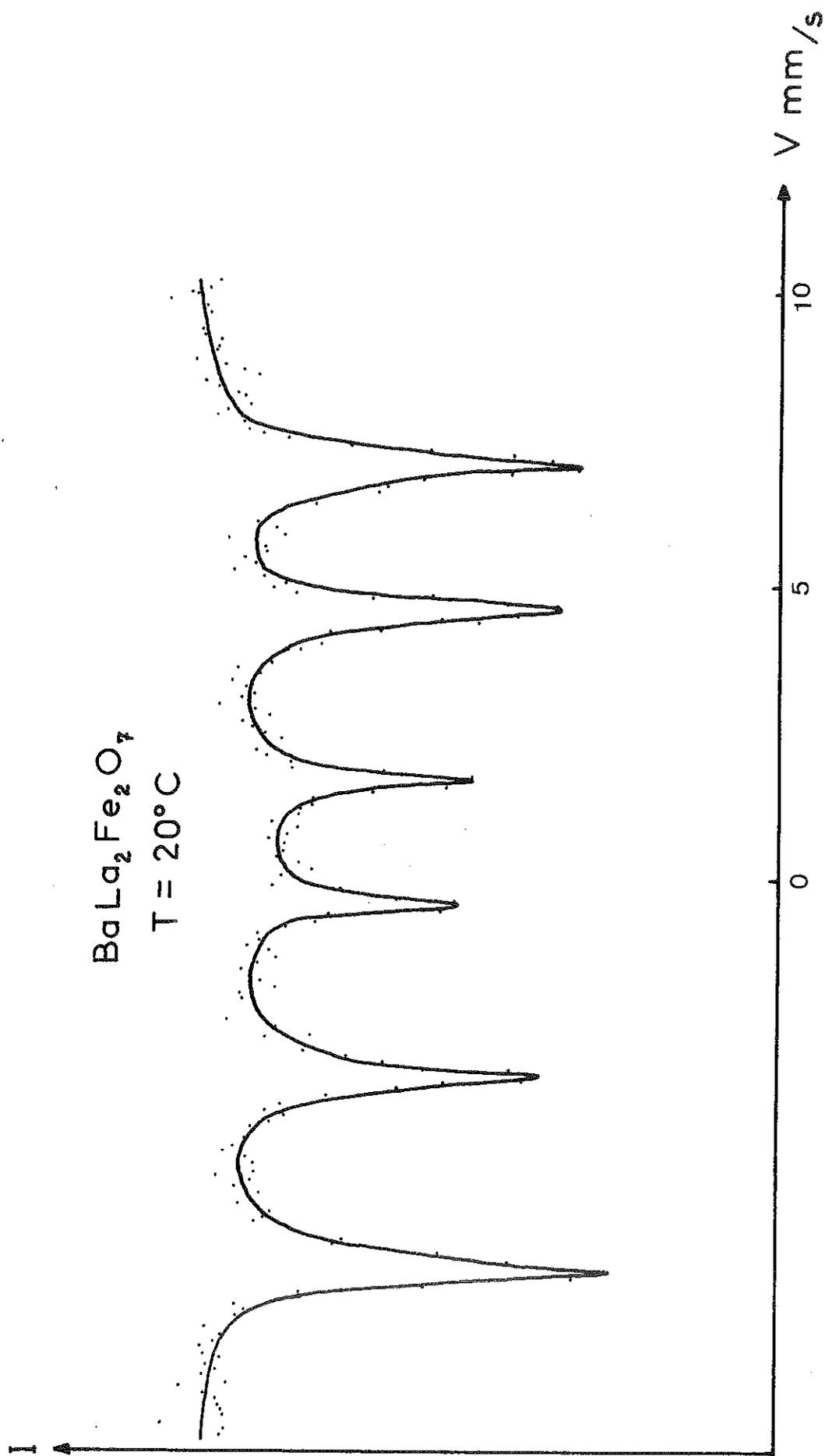
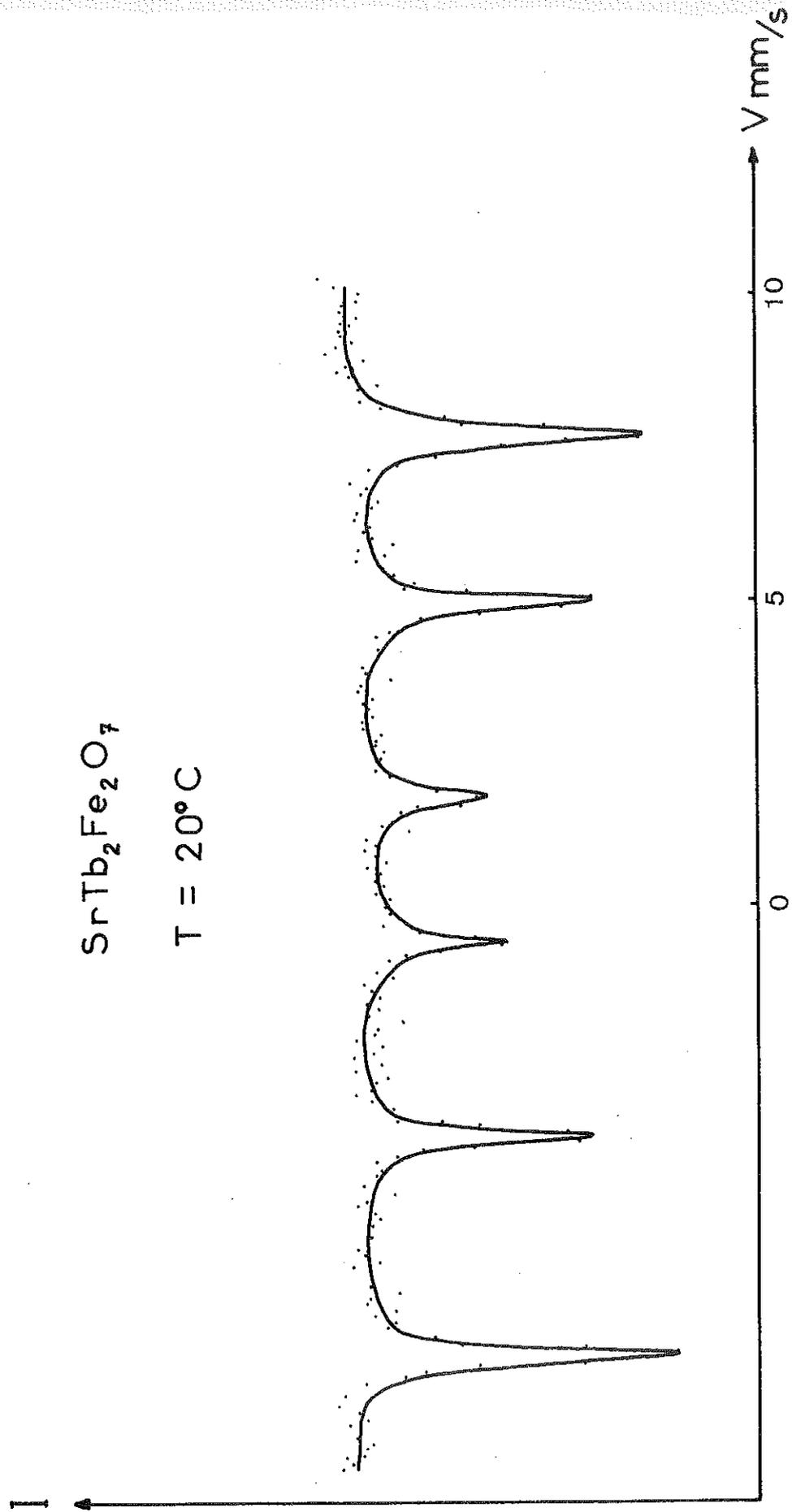


Fig. 21.



2. Ordre de la terre rare

a) SrTb₂Fe₂O₇

Sur la courbe de l'inverse de susceptibilité en fonction de la température, nous n'avons pas pu distinguer un point d'ordre du terbium.

Des mesures d'aimantation du composé par extraction, nous ont permis de tracer les courbes suivantes (Fig. 22) :

- Echantillon jamais aimanté auparavant et refroidi en absence de champ magnétique (Fig. 22 courbe (1)) : la variation de l'aimantation en fonction de la température est caractéristique d'un comportement antiferromagnétique avec un point d'ordre de 17,5K.

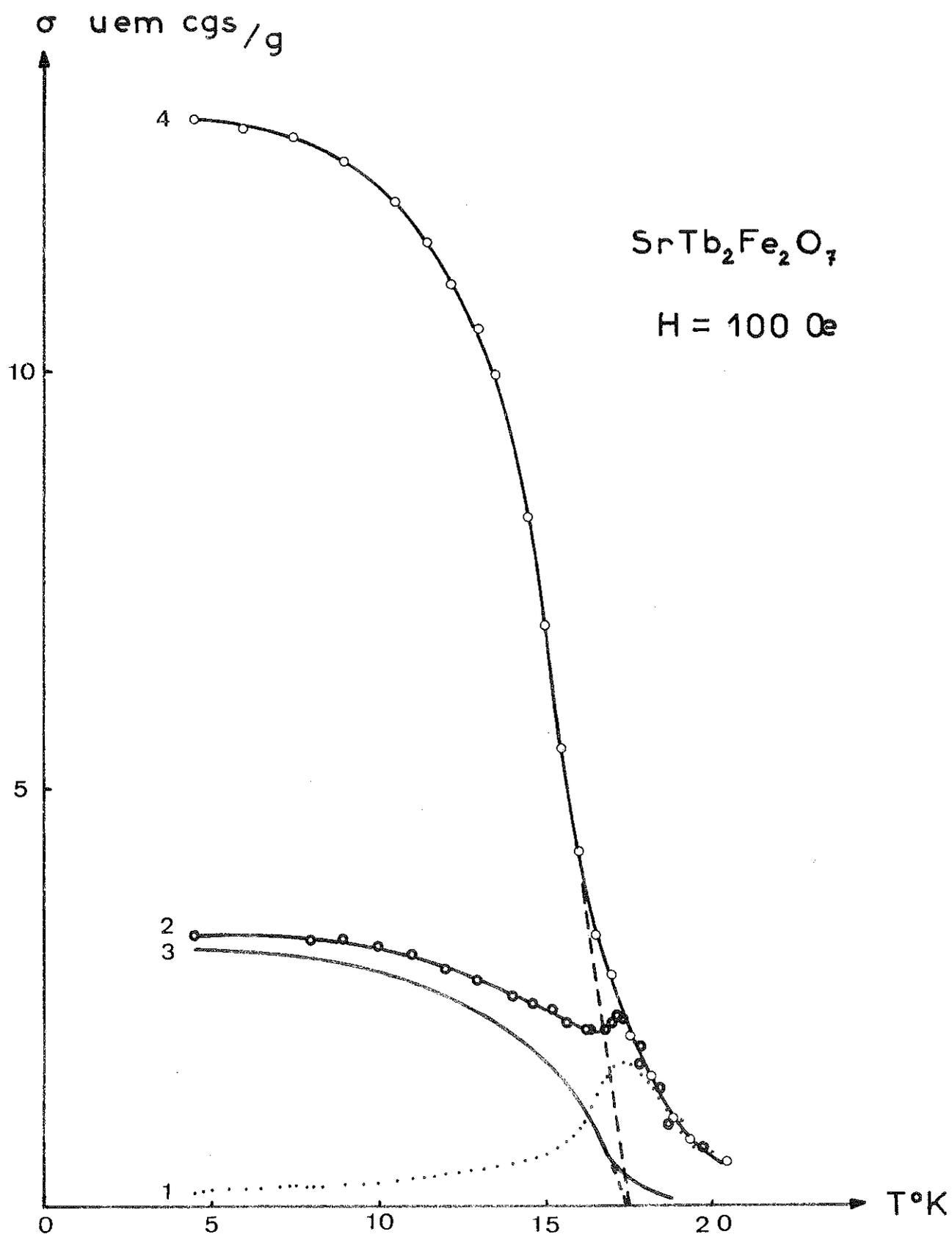
- Echantillon refroidi sous champ faible ($\sim 1000e$) à partir de 22K (Fig. 22, courbe (2)) : la courbe $\sigma(T)$ est la somme de la composante antiferromagnétique précédente et d'une composante ferromagnétique faible (courbe (3)), s'annulant à la température de 17,5K.

- Echantillon aimanté auparavant à 20 KOe : la courbe $\sigma(T)$ est la somme de la composante antiferromagnétique (1) et d'une composante ferromagnétique ayant une valeur de 13 uem cgs/g à 4,2K et s'annulant aussi à la température de 17,5K.

Nous en concluons que la terre rare s'ordonne à la température de 17,5K suivant une configuration antiferromagnétique-ferromagnétique.

En effet, la courbe d'aimantation $\sigma(H)$ tracée à 4,2K montre l'existence d'un ferromagnétisme, auquel s'ajoute un terme antiferromagnétique linéaire avec le champ (Fig. 23).

Fig. 22.



La droite ferromagnétique est atteinte à partir de 10 KDe ; la composante ferromagnétique est saturée, le moment à saturation est de 13 uem cgs/g ($0,75 \mu_B/Tb$).

Par diffraction neutronique, on trouve une valeur de $2,5 \mu_B/Tb$. Ceci laisse conclure une forte anisotropie magnétocristalline.

b) SrNd₂Fe₂O₇

A la balance de translation, la courbe $\chi(T)$ tracée sous un champ de mesure de 10 KDe montre l'existence d'une composante ferromagnétique (Fig. 24, courbe (1)). Le maximum de susceptibilité antiferromagnétique se situe à 14,5K, température à laquelle la composante ferromagnétique s'annule.

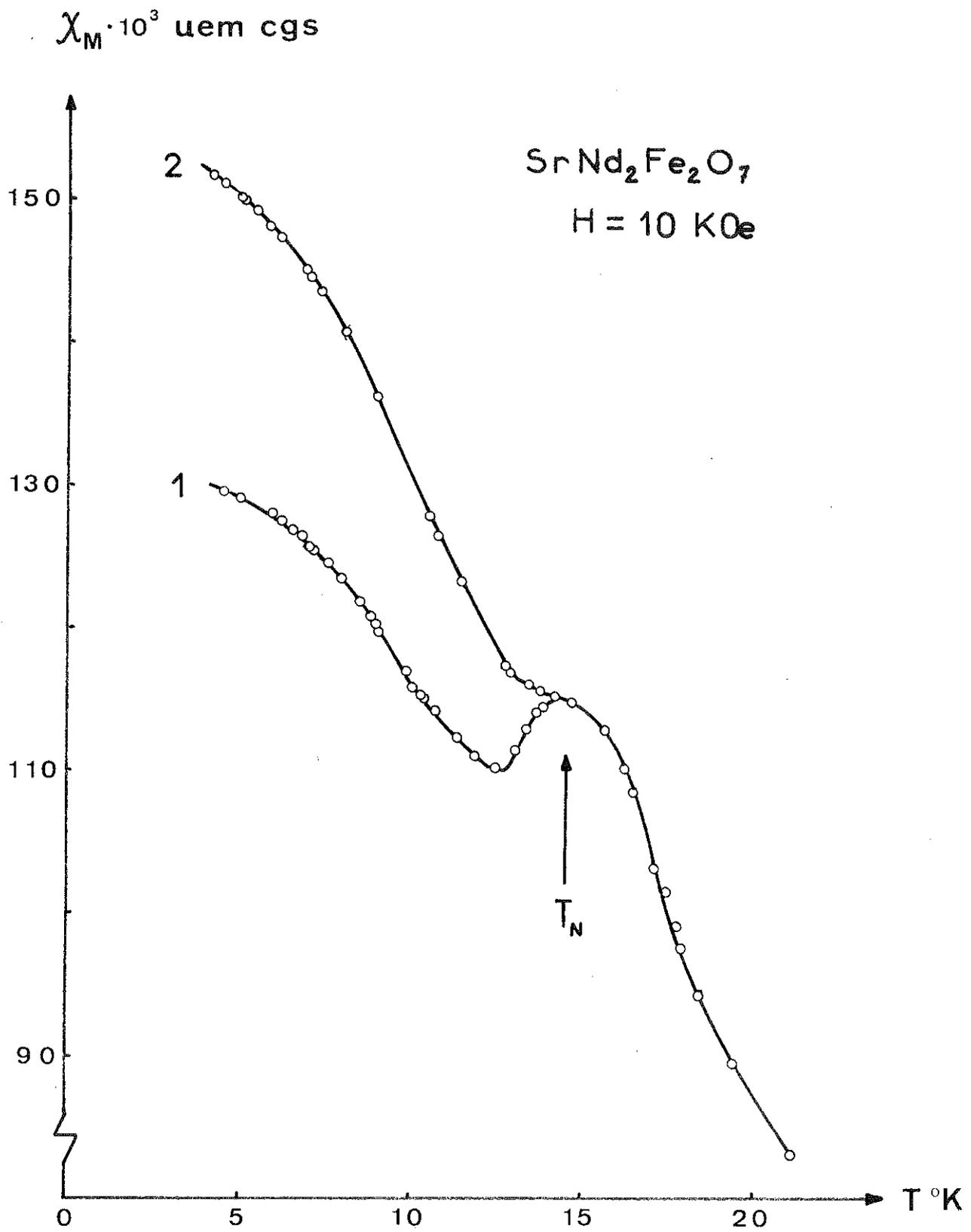
Sur la courbe (2), on observe l'apparition d'une aimantation thermorémanente, acquise lors d'un refroidissement sous un champ de 10 kOe, supérieure à l'aimantation acquise sous l'action isotherme du même champ. La composante ferromagnétique n'est pas saturée sous l'action isotherme du champ de 10 kOe.

A l'aide de ces courbes, nous concluons que l'ion Nd^{3+} , a comme température de Néel $T_N = 14,5K$, s'ordonnant suivant une configuration antiferromagnétique-ferromagnétique.

c) Conclusion

L'ensemble de ces phénomènes, c'est-à-dire l'antiferromagnétisme des échantillons vierges de traitement magnétique, et l'apparition du moment ferromagnétique seulement après refroidissement sous champ, ou après aimantation dans un champ relativement important, peut être attribué à un blocage de la composante ferromagnétique, dû à l'établissement d'une configuration en domaines. La très grande anisotropie magnétocristalline observée est vraisemblablement responsable du fait que cette configuration est très difficile à détruire.

Fig. 24.



L'anisotropie est grande non seulement suivant l'axe Oz mais même dans le plan xOy. En effet, la valeur du moment à saturation observé par mesures d'aimantation est de $0,75 \mu_B$, c'est-à-dire le tiers de la valeur du moment ferromagnétique mesuré par diffraction neutronique. Cela signifie que la direction de facile aimantation est définie dans le plan xOy par un champ d'anisotropie supérieur à 20 kOe.

L'apparition du moment ferromagnétique déjà après refroidissement sous champ très faible, à partir d'une température légèrement supérieure à la température de Néel, indique une décroissance rapide de la constante d'anisotropie.

Des phénomènes analogues de thermorémanence directement liés à la forte anisotropie magnétocristalline ont été observés dans le cas des orthoferrites des terres rares (37,38).

Dans ces composés, on estime (39,40) à 10^5 Oe le champ nécessaire pour faire dériver le moment de sa direction de facile aimantation.

CHAPITRE V

ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE

A - METHODE EXPERIMENTALE

L'étude a été faite sur la pile SILOE du C.E.N.-G., sur un échantillon polycristallin ; la longueur d'onde du faisceau de neutrons utilisé est de 1,143 Å.

Dans la diffraction cohérente des neutrons, il existe deux processus élémentaires : une diffraction nucléaire, due à l'interaction noyau-neutron, et une diffraction magnétique, due à l'interaction du moment de spin du neutron et du moment magnétique électronique de l'atome. Dans l'état ordonné, une diffraction purement magnétique se superpose donc à la diffraction nucléaire.

L'intensité globale observée, pour un plan (hkl), au dessous de la température d'ordre, affranchie des différentes corrections (agitation thermique, LORENTZ, absorption, etc...), s'écrit :

$$I = I_N + I_M$$

avec $I_N = p |F_N|^2$ où $F_N = \sum_j b_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j)$

$$\text{et } I_M = p (\vec{F}_M \cdot \vec{F}_M^* - d^2(hkl) (\vec{F}_M \cdot \vec{H}) (\vec{F}_M^* \cdot \vec{H}))$$

$$\text{où } \vec{F}_M = 0,27 \cdot 10^{-12} \sum_j \vec{S}_j f_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j)$$

b_j , f_j , \vec{S}_j représentent respectivement la longueur de Fermi, le facteur de forme magnétique, et le moment magnétique (exprimé en magnétons de Bohr) de l'atome j .

\vec{H} est le vecteur de diffusion du plan (hkl), qui s'écrit sous la forme

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

\vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* sont les vecteurs de base du réseau réciproque.

$d(hkl)$ est la distance réticulaire des plans (hkl) :

$$d(hkl) = \frac{1}{|\vec{H}|} .$$

p est la multiplicité des plans réflecteurs (hkl).

Les sommations \sum_j s'étendent à tout le cristal, mais on les réduit en fait à la plus petite période dans les trois dimensions, c'est-à-dire à la maille chimique pour \vec{F}_N et à la maille magnétique pour \vec{F}_M .

Les intensités magnétiques observées sont obtenues par différence entre deux diagrammes, l'un dans l'état ordonné, l'autre dans l'état paramagnétique.

Le calcul de I_M nécessite la connaissance de l'orientation des spins.

B - PRINCIPE DE LA THEORIE MACROSCOPIQUE

Dans les cristaux ioniques, l'hamiltonien d'interaction \mathcal{H} , s'écrit (en se limitant aux termes du 2° degré) :

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

$$(\alpha, \beta = x, y, z)$$

où $S_{\alpha}(R)$ est la composante α d'un spin localisé en R et $A_{\alpha\beta}(R, R')$ un terme rendant compte des interactions anisotropes aussi bien qu'isotropes.

La théorie macroscopique de l'ordre magnétique (41) utilise, dans le cas où les mailles magnétique et chimique sont identiques, la propriété d'invariance de l'hamiltonien \mathcal{H} , sous les opérations de symétrie du groupe d'espace G .

Par conséquent, les combinaisons linéaires des spins, susceptibles de représenter la configuration observée, doivent se transformer selon une représentation irréductible du groupe d'espace G ; ou encore, les combinaisons linéaires des spins sont les vecteurs de base des représentations irréductibles du groupe G .

L'hamiltonien \mathcal{H} est alors une fonction quadratique de ces vecteurs de base, et les invariants d'ordre deux de \mathcal{H} sont obtenus en formant les produits scalaires des vecteurs de base d'une même représentation.

Dans le cas où les mailles magnétique et chimique ne sont pas identiques (le vecteur de propagation \vec{k} de la structure n'est plus nul, mais à l'intérieur ou à la surface de la première zone de Brillouin), une généralisation de cette méthode (42) montre que le groupe à considérer n'est plus le groupe cristallographique G mais le groupe $G_{\vec{k}}$ associé au vecteur de propagation \vec{k} . Ce dernier est obtenu en partant du groupe ponctuel $G_{o\vec{k}}$, qui est constitué par l'ensemble des éléments de symétrie ponctuelle du groupe d'espace G , qui conservent le vecteur \vec{k} à un vecteur entier du réseau réciproque près.

C - APPLICATION AU GROUPE $P4_{2/m}nm$

Dans le diagramme du composé $SrTb_2Fe_2O_7$, les raies magnétiques s'indexent dans la maille chimique.

L'application de la méthode macroscopique comprendra donc deux étapes :

- Détermination des représentations irréductibles du groupe $G = P4_{2/m}nm$;

- Obtention des vecteurs de base appartenant à chaque représentation irréductible, par la méthode de l'opérateur de projection.

1. Recherche des représentations irréductibles

Le groupe $P4_{2/m}nm$ possède 16 éléments de symétrie. On peut engendrer ces 16 éléments à partir des quatre éléments générateurs suivants :

$$2_{1x} \text{ en } x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ;$$

$$2_{xx} \text{ en } x, x, 0 ;$$

$$2_z \text{ en } 0, 0, z ;$$

$$\bar{1} \text{ en } 0, 0, 0.$$

Les 16 éléments de symétrie sont alors :

$$\begin{aligned} & \epsilon ; 2_z ; 2_{1x} ; 2_{xx} ; \bar{1} ; 4_{2z} = 2_{xx} \cdot 2_{1x} ; \\ & 4_{2z}^3 = 2_{1x} \cdot 2_{xx} ; 2_{1y} = 2_z \cdot 2_{1x} ; 2_{xx}^- = 2_z \cdot 2_{xx} ; \\ & \bar{1} \cdot 2_z ; \bar{1} \cdot 2_{xx} ; \bar{1} \cdot 2_{1x} ; \bar{1} \cdot 2_{xx} \cdot 2_{1x} ; \bar{1} \cdot 2_{1x} \cdot 2_{xx} ; \\ & \bar{1} \cdot 2_z \cdot 2_{1x} ; \bar{1} \cdot 2_z \cdot 2_{xx} \end{aligned}$$

Ces 16 éléments forment 10 classes :

$$\begin{aligned} & \{\epsilon\} ; \{2_z\} ; \{4_{2z}, 4_{2z}^3\} ; \{2_{1x}, 2_{1x}\} ; \\ & \{2_{xx}, 2_{xx}^-\} ; \{\bar{1}\} ; \{\bar{1}.2_z\} ; \{\bar{1}.4_{2z}, \bar{1}.4_{2z}^3\} ; \\ & \{\bar{1}.2_{1x}, \bar{1}.2_{1x}^-\} ; \{\bar{1}.2_{xx}, \bar{1}.2_{xx}^-\} \end{aligned}$$

Les classes sont toutes autoinverses ; le tableau des caractères du groupe est donc réel.

Le nombre de représentations irréductibles, égal au nombre de classes, est 10.

En appliquant la relation :

$$\sum_{\alpha=1}^{10} d_{\alpha}^2 = g$$

où d_{α} est la dimension de la représentation α , et g l'ordre du groupe, on trouve que le groupe possède 8 représentations de dimension 1 et deux représentations de dimension 2.

En ce qui concerne les représentations de dimension 1, le tableau des caractères peut aisément être rempli, en considérant les sous-groupes invariants du groupe propre correspondant. C'est le groupe $P4_2 2_1 2 (D_4^6)$

$$\{P4_{2/m} nm\} = \{P4_2 2_1 2\} \times \bar{1}$$

et il possède quatre sous groupes invariants :

$$\begin{aligned} & 4_z \cdot 2_{1x} \cdot 2_{xx} \\ & 4_z \\ & 2_z \cdot 2_{1x} \cdot 2_{1x} \\ & 2_z \cdot 2_{xx} \cdot 2_{xx}^- \end{aligned}$$

Chaque sous-groupe invariant engendre une représentation dont le sous-groupe invariant est le noyau.

L'attribution du caractère +1 au centre de symétrie pour les représentations paires (Γ_g) et -1 pour les représentations impaires (Γ_u) conduit aux représentations du groupe $P4_{2/m}nm$ en dédoublant celles de $P4_22_12_1$.

Pour les représentations de dimension 2, on peut utiliser la propriété des éléments e , 2_z , $\bar{1}$ de commuter avec tous les autres éléments du groupe. Ils sont donc représentés par des matrices sphériques et leur caractère est ± 2 . Les relations d'orthogonalité entre lignes et entre colonnes du tableau des caractères nous permettent de remplir ce tableau également pour les représentations de dimension 2 (Tableau V.1)

On peut déterminer les matrices représentatives elles-mêmes en posant (on utilise le tableau des caractères)

$$A(2_z) = \begin{pmatrix} \bar{1} & . \\ . & \bar{1} \end{pmatrix} ; A(2_{xx}) = \begin{pmatrix} . & 1 \\ 1 & . \end{pmatrix}$$

$$A(2_{1x}) = \begin{pmatrix} 1 & . \\ . & \bar{1} \end{pmatrix} ; A(\bar{1}) = \begin{pmatrix} \pm 1 & . \\ . & \pm 1 \end{pmatrix}$$

Les relations entre éléments générateurs permettent l'obtention de toutes les matrices représentatives dans les deux représentations bidimensionnelles E_g et E_u (Tableau V.2).

2. Vecteurs de base pour la position $(8j)$ de $P4_{2/m}nm$.

Les atomes en position $(8j)$ sont numérotés de 1 à 8 dans l'ordre suivant :

TABLEAU V.1.

TABLEAU DES CARACTERES DU GROUPE $P4_2/m$

I \ C	(ϵ)	(2_z)	($4_{2z}, 4_{2z}^3$)	($2_{1x}, 2_{1y}$)	($2_{xx}, 2_{xx}^-$)	($\bar{1}$)	($\bar{1}2_z$)	($\bar{1}4_{2z}, \bar{1}4_{2z}^3$)	($\bar{1}2_{1x}, \bar{1}2_{1y}$)	($\bar{1}2_{xx}, \bar{1}2_{xx}^-$)
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$
B_{1g}	1	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$
B_{2g}	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$
A_{2u}	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1
B_{1u}	1	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	1
B_{2u}	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$
E'_g	2	$\bar{2}$	0	0	0	2	$\bar{2}$	0	0	0
E_u	2	$\bar{2}$	0	0	0	$\bar{2}$	2	0	0	0

T A B L E A U V.2

MATRICES REPRESENTATIVES DANS LES REPRESENTATIONS

BIDIMENSIONNELLES DU GROUPE $P4_{2/m}^{nm}$

	ϵ	2_z	2_{1x}	2_{xx}	$2_z 2_x$	$2_z 2_{xx}$	$2_{xy} 2_{1x}$	$2_{1x} 2_{xx}$
Eg	$\begin{pmatrix} 1 & . \\ . & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & . \\ . & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & . \\ . & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} . & 1 \\ 1 & . \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & . \\ . & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} . & \bar{1} \\ \bar{1} & . \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} . & \bar{1} \\ 1 & . \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} . & 1 \\ \bar{1} & . \end{pmatrix}$
E	$\begin{pmatrix} 1 & . \\ . & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & . \\ . & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & . \\ . & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} . & 1 \\ 1 & . \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & . \\ . & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} . & \bar{1} \\ \bar{1} & . \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} . & \bar{1} \\ 1 & . \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} . & 1 \\ \bar{1} & . \end{pmatrix}$
	$\bar{1}$	$\bar{1} \cdot 2_z$	$\bar{1} \cdot 2_{1x}$	$1 \cdot 2_{xx}$	$\bar{1} \cdot 2_z \cdot 2_{1x}$	$\bar{1} \cdot 2_z \cdot 2_{xx}$	$\bar{1} \cdot 2_{xx} \cdot 2_{1x}$	$\bar{1} \cdot 2_{1x} \cdot 2_{xx}$
Eg	$\begin{pmatrix} 1 & . \\ . & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & . \\ . & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & . \\ . & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} . & 1 \\ 1 & . \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & . \\ . & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} . & \bar{1} \\ \bar{1} & . \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} . & \bar{1} \\ \bar{1} & . \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} . & 1 \\ \bar{1} & . \end{pmatrix}$
Eu	$\begin{pmatrix} \bar{1} & . \\ . & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & . \\ . & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & . \\ . & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} . & \bar{1} \\ \bar{1} & . \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & . \\ . & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} . & 1 \\ 1 & . \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} . & 1 \\ \bar{1} & . \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} . & \bar{1} \\ 1 & . \end{pmatrix}$

$$x, x, z \quad (1) ; \quad \bar{x}, \bar{x}, z \quad (2) ;$$

$$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z \quad (3) ; \quad \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z \quad (4) ;$$

$$x, x, \bar{z} \quad (5) ; \quad \bar{x}, \bar{x}, \bar{z} \quad (6) ;$$

$$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z \quad (7) \quad \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z \quad (8) ;$$

Il existe dans le cas de 6 atomes magnétiques, 24 vecteurs de base que nous retrouverons plus tard (cf. Tableau V.6).

Nous avons choisi la numérotation des atomes de façon à pouvoir rapprocher ces configurations des configurations F, G, C, A bien connues dans le cas de quatre atomes magnétiques. La notation adoptée est expliquée dans le Tableau V.3.

Les vecteurs de base correspondant à chaque représentation irréductible sont obtenus par la méthode de l'opérateur de projection.

Si on définit l'action d'un opérateur de symétrie R sur une fonction ψ quelconque, on peut construire la somme :

$$\psi_{ij}^{(\nu)} = \sum_R D_{ij}^{(\nu)}(R^*) \cdot R\psi$$

où $D_{ij}^{(\nu)}(R)$ est l'élément à indices i, j de la matrice représentative de l'opérateur R dans la représentation irréductible $\Gamma^{(\nu)}$.

T A B L E A U V.3

CONFIGURATIONS MAGNETIQUES

$$\vec{F}^+ = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3 + \vec{S}_4) + (\vec{S}_5 + \vec{S}_6 + \vec{S}_7 + \vec{S}_8)$$

$$F^- = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3 + \vec{S}_4) - (\vec{S}_5 + \vec{S}_6 + \vec{S}_7 + \vec{S}_8)$$

$$G^+ = (\vec{S}_1 - \vec{S}_2 + \vec{S}_3 - \vec{S}_4) + (\vec{S}_5 - \vec{S}_6 + \vec{S}_7 - \vec{S}_8)$$

$$G^- = (\vec{S}_1 - \vec{S}_2 + \vec{S}_3 - \vec{S}_4) - (\vec{S}_5 - \vec{S}_6 + \vec{S}_7 - \vec{S}_8)$$

$$C^+ = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2 - \vec{S}_3 - \vec{S}_4) + (\vec{S}_5 + \vec{S}_6 - \vec{S}_7 - \vec{S}_8)$$

$$C^- = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2 - \vec{S}_3 - \vec{S}_4) - (\vec{S}_5 + \vec{S}_6 - \vec{S}_7 - \vec{S}_8)$$

$$A^+ = (\vec{S}_1 - \vec{S}_2 - \vec{S}_3 + \vec{S}_4) + (\vec{S}_5 - \vec{S}_6 - \vec{S}_7 + \vec{S}_8)$$

$$A^- = (\vec{S}_1 - \vec{S}_2 - \vec{S}_3 + \vec{S}_4) - (\vec{S}_5 - \vec{S}_6 - \vec{S}_7 + \vec{S}_8)$$

Pour les représentations unidimensionnelles les $D_{ij}^{(\nu)}(R)$ se réduisent aux caractères $\chi^{(\nu)}(R)$ de chaque élément de symétrie.

Pour appliquer l'opérateur de projection sur les composantes $S_{k\alpha}$ des spins ($k = 1, \dots, 8$; $\alpha = x, y, z$) ou sur les combinaisons linéaires de ces composantes, il est nécessaire de définir chaque opération du groupe sur les $S_{k\alpha}$ (Tableaux V. 4,5).

Nous avons appliqué l'opérateur de projection sur les fonctions $\psi = (S_x \pm S_y)$ et $\psi = S_z$ pour les représentations unidimensionnelles et sur les composantes des spins elles-mêmes pour les représentations bidimensionnelles.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau V.6.

Dans les représentations bidimensionnelles, les vecteurs de base sont des paires équivalentes. L'équivalence est obtenue par permutation des axes x et y .

D - STRUCTURES MAGNETIQUES DE $SrTb_2Fe_2O_7$

1. Facteur de structure magnétique pour la position 8(j)

La partie géométrique du facteur de structure pour la position 8(j) de $P4_{2/m}$ nm s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{F}_M = & \left((\vec{S}_1 + \vec{S}_5)_\alpha + i(\vec{S}_1 - \vec{S}_5)_\beta \right) e^{2\pi i(h+k)x} \\ & + \left((\vec{S}_2 + \vec{S}_6)_\alpha + i(\vec{S}_2 - \vec{S}_6)_\beta \right) e^{-2\pi i(h+k)x} \\ + (-1)^{h+k+1} & \left((\vec{S}_3 + \vec{S}_7)_\alpha + i(\vec{S}_3 - \vec{S}_7)_\beta \right) e^{2\pi i(h-k)x} \\ + (-1)^{h+k+1} & \left((\vec{S}_4 + \vec{S}_8)_\alpha + i(\vec{S}_4 - \vec{S}_8)_\beta \right) e^{-2\pi i(h-k)x} \end{aligned}$$

T A B L E A U V.4

Substitution des atomes de la position 8 (j)
par les éléments générateurs de $P4_2/m$

ϵ	2_z	$2_{ x}$	2_{xy}	$\bar{1}$
1	2	7	5	6
2	1	8	6	5
3	4	5	8	8
4	3	6	7	7
5	6	3	1	2
6	5	4	2	1
7	8	1	4	4
8	7	2	3	3

T A B L E A U V.5

Produits de transformation du moment $\vec{S}_{1\alpha}$
par les éléments générateurs de $P4_2/m$

ϵ	2_z	$2_{ x}$	2_{xy}	$\bar{1}$
S_{1x}	$-S_{2x}$	S_{7x}	S_{5y}	S_{6x}
S_{1y}	$-S_{2y}$	$-S_{7y}$	S_{5x}	S_{6y}
S_{1z}	S_{2z}	S_{7z}	$-S_{5z}$	S_{6z}

Remarque : Le tableau peut aisément être complété
pour tous les éléments de symétrie et
pour tous les 8 atomes.

TABLEAU V.6

Vecteurs de base des représentations irréductibles

Γ	x		y	z
A _{1g}	A _x ⁻	-	G _y ⁻	-
A _{2g}	G _x ⁻	+	A _y ⁻	F _z ⁺
B _{1g}	A _x ⁻	+	G _y ⁻	C _z ⁺
B _{2g}	G _x ⁻	-	A _y ⁻	-
A _{1u}	G _x ⁺	+	A _y ⁺	F _z ⁻
A _{2u}	A _x ⁺	-	G _y ⁺	-
B _{1u}	G _z ⁺	-	A _y ⁺	-
B _{2u}	A _x ⁺	+	G _y ⁺	C _z ⁻
E _g	$\begin{pmatrix} F_x^+ \\ F_y^+ \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} C_y^+ \\ C_x^+ \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} G_z^- \\ A_z^- \end{pmatrix}$
E _u	$\begin{pmatrix} C_x^- \\ -C_y^+ \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} -F_y^- \\ F_x^- \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} A_z^+ \\ -G_z^+ \end{pmatrix}$

avec $\alpha = \cos 2\pi lz$ et $\beta = \sin 2\pi lz$.

Les cations Fe^{3+} et Tb^{3+} occupent cette position, avec des paramètres toutefois différents.

Le paramètre x du fer est égal à $1/4$ à la précision de l'affinement près ($x_{\text{Fe}} = 0,250 \pm 0,002$). Nous admettons, pour alléger les calculs, que le paramètre du terbium a aussi cette valeur (valeur fournie par l'affinement $x_{\text{Tb}} = 0,276 \pm 0,001$). Cette approximation nous permet de calculer le mode auquel appartiennent les raies magnétiques (Tableau V.7).

2. Structure magnétique de Fe^{3+} à la température ambiante

Les raies magnétiques apparaissant sur le diagramme de diffraction neutronique à la température ambiante (Fig. 25 et 26) ainsi que leur facteur de structure, sont groupées dans le Tableau V.8. Elles appartiennent toutes à des modes A ou G.

La nullité de l'intensité de la 105 exclut le mode G^+ , dont le coefficient α est maximum pour cette raie, et nous oblige à retenir le mode G^- dont le coefficient est nul.

Le mode G^- est couplé avec A^- dans toutes les représentations paires unidimensionnelles, en donnant une configuration des spins dans le plan de base. Il peut aussi apparaître dans la représentation E_g bidimensionnelle suivant l'axe Oz .

La nullité de la (100) ne nous fournit aucun renseignement dans ce cas, puisque l'intensité de cette raie est obligatoirement nulle, indépendamment de l'orientation du mode, en raison de la nullité du coefficient β .

Fig. 25.

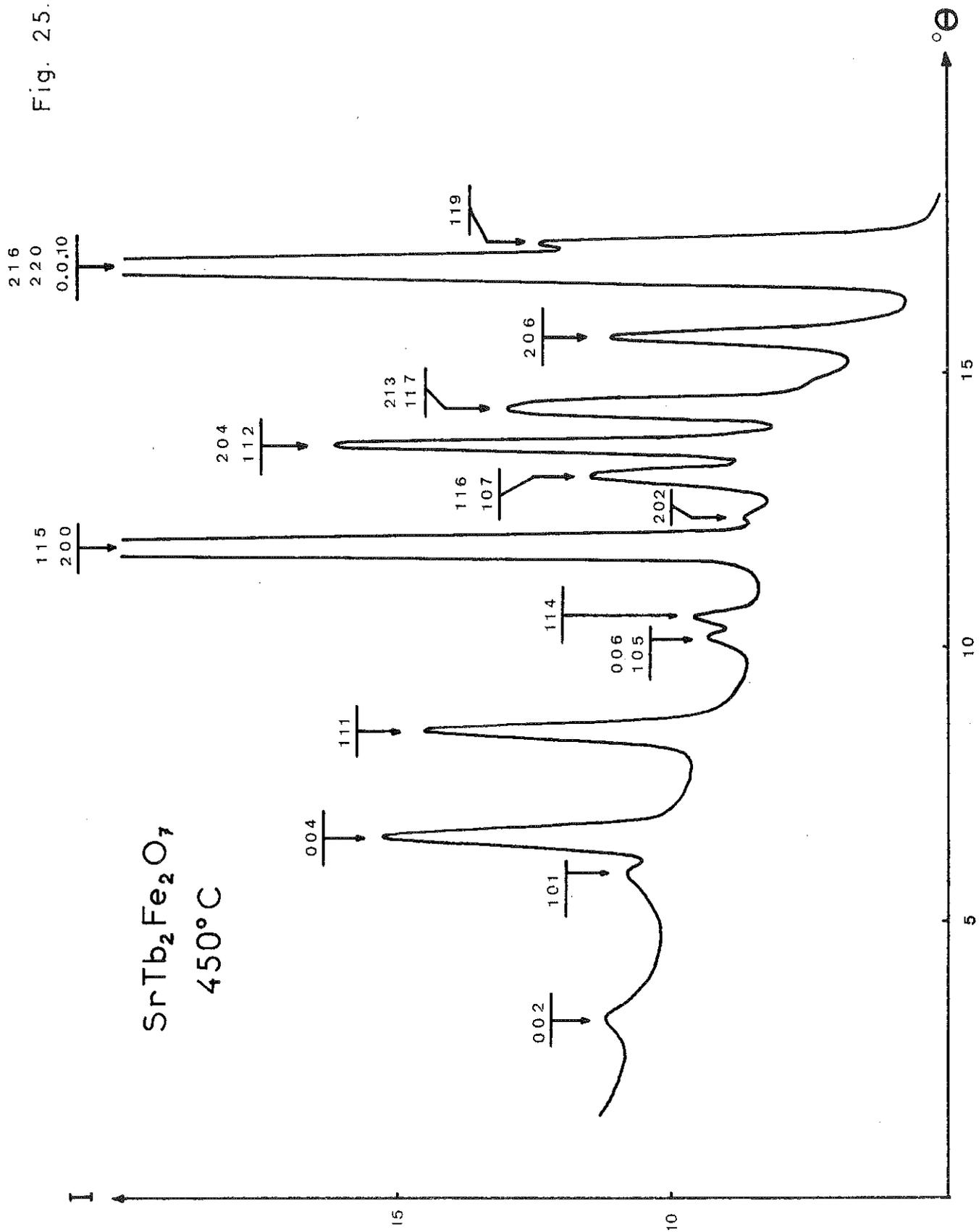
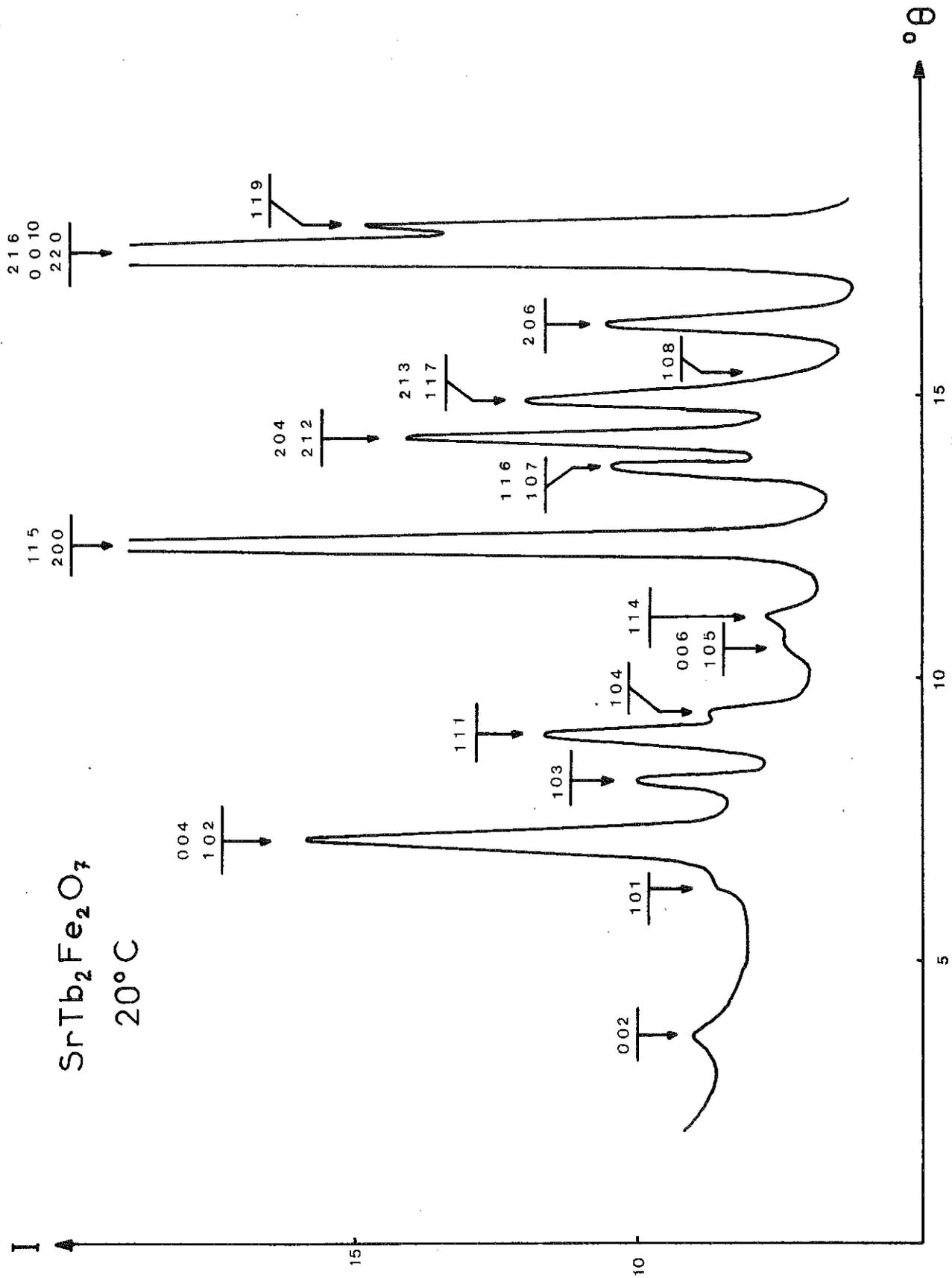


Fig. 26.



T A B L E A U V.7

Facteurs de structure magnétiques

h + k		h - k		h+k+1	F ⁺	F ⁻	G ⁺	G ⁻	C ⁺	C ⁻	A ⁺	A ⁻	
2 n	n = 2k	2 m	m = 2p	2q	α	iβ							
				2q+1				α	iβ				
			m=2p+1	2q				α	β				
				2q+1	α	iβ							
	n=2k+1	2 m	m=2p	2q					α	-iβ			
				2q+1	-α	-iβ							
			m=2p+1	2q	-α	-iβ							
				2q+1					-α	-iβ			
2n+1	n=2k	2m+1	m=2p	2q			αi	-β					
				2q+1						αi	-β		
			m=2p+1	2q							αi	-β	
				2q+1			αi	-β					
	n=2k+1	2m+1	m=2p	2q							-αi	β	
				2q+1			-αi	β					
			m=2p+1	2q			-αi	β					
				2q+1							-αi	β	

TABLEAU V.8

FACTEURS DE STRUCTURE ET INTENSITES MAGNETIQUES
DE $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ A 290K

h k l	A ⁺	A ⁻	G ⁺	G ⁻	I _{obs.}	I _{cal.}
1 0 0	iα	-β			0,0	0,0
1 0 1			iα	-β	4 [*]	5,3
1 0 2	iα	-β			170 [*]	185
1 0 3			iα	-β	89	73
1 0 4	iα	-β			64	68
1 0 5			iα	-β	~0	0,4
1 0 6	iα	-β			30 [*]	36
1 0 7			iα	-β	72	74
2 1 1	-iα	β			113	101
2 1 2			-iα	β		
2 1 3	-iα	β				
1 0 8	iα	-β			232	234

Remarques : 1. Par permutation des indices h et k un mode
A devient G et inversement
2.^{*} Intensité mal mesurée

Une comparaison des intensités observées à celles calculées pour les 5 modes susceptibles d'exister permet de retenir comme seules configurations possibles les $G_x^- \pm A_y^-$.

La figure 27 représente la structure magnétique de Fe^{3+} à 290K dans le cas où les spins sont dirigés suivant la diagonale de base, et le tableau V.8 rend compte des intensités observées et calculées pour les modes $G_x^- \pm A_y^-$ dans la même hypothèse d'orientation des spins. Le facteur de véracité de la structure est de 4%.

Le moment magnétique de l'ion Fe^{3+} , après affinement est trouvé égal à $4\mu_B$.

3. Structures magnétiques de Fe^{3+} et Tb^{3+} à 4,2K

Les raies magnétiques du diagramme de diffraction neutronique à la température de l'hélium liquide (Fig. 28), ainsi que leur facteur de structure sont groupés dans le Tableau V.9.

On constate l'apparition de nouvelles raies fortes, vraisemblablement dues à l'établissement de l'ordre sur le sous-réseau du terbium.

Les intensités des raies magnétiques du diagramme effectué à la température de l'hélium liquide et en particulier celles des raies (102) et (103) sont très différentes de celle du diagramme à la température ambiante. Ceci implique un réarrangement de la structure magnétique de Fe^{3+} ; en effet ces modifications ne peuvent être expliquées uniquement par une contribution du terbium dans le facteur de structure.

L'apparition de raies du type 00ℓ est caractéristique d'un mode F lorsque $\ell = 2n$, et d'un mode C lorsque $\ell = 2n+1$. Les résultats des mesures magnétiques, où une composante ferromagnétique

Fig. 27.

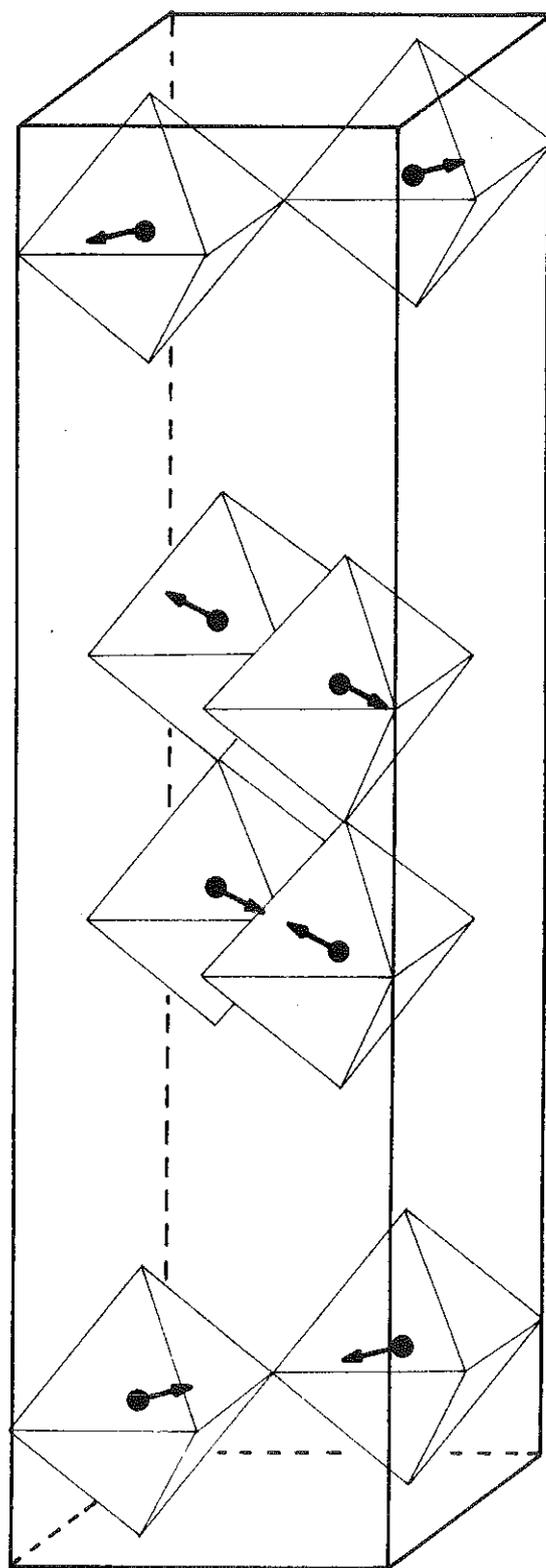


Fig 28

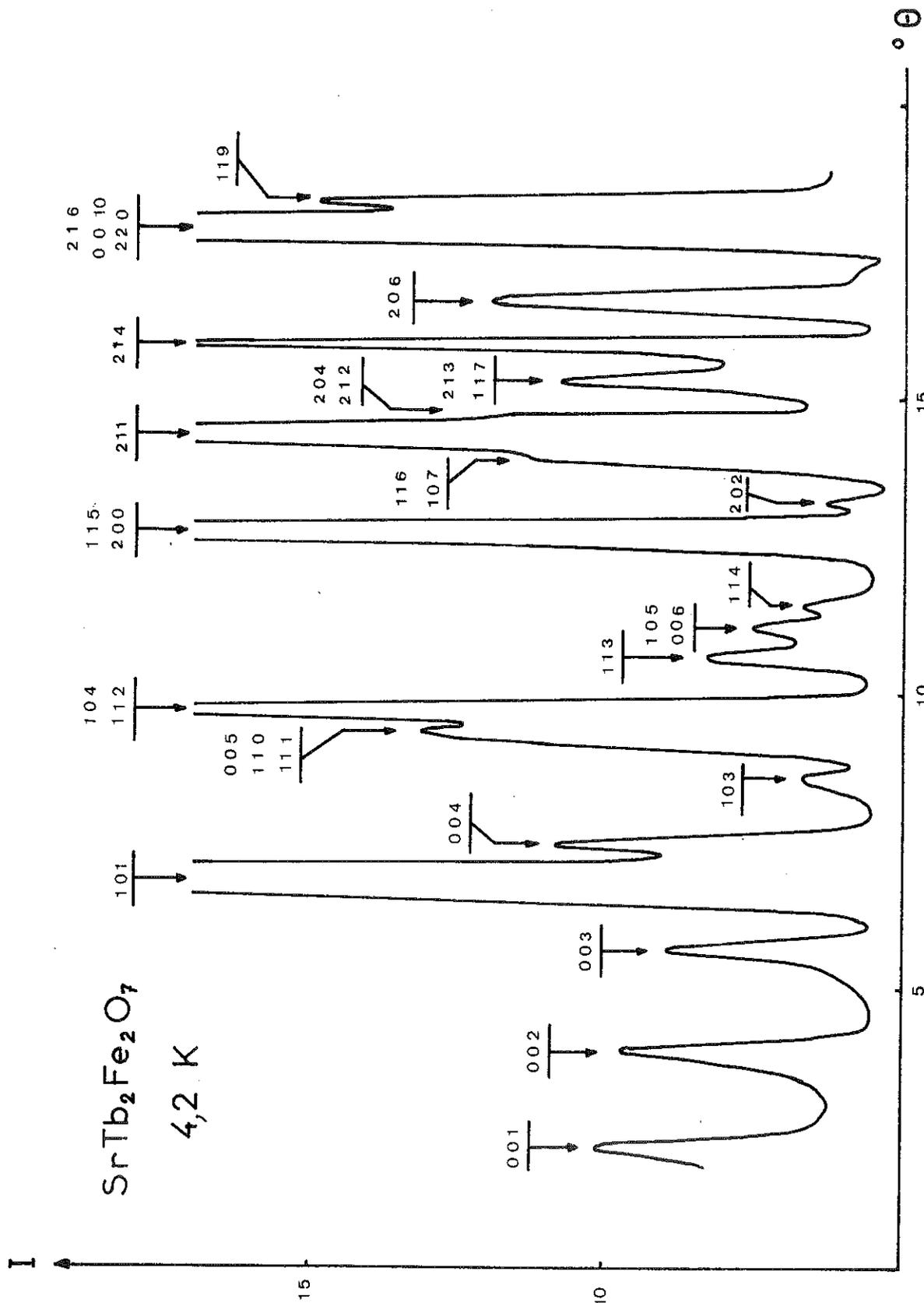


TABLEAU V.9

FACTEURS DE STRUCTURE DES RAIES MAGNETIQUES
DE $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ A 4,2K

h k l	F ⁺	F ⁻	G ⁺	G ⁻	C ⁺	C ⁻	A ⁺	A ⁻
0 0 1					α	$i\beta$		
0 0 2	α	$i\beta$						
0 0 3					α	$i\beta$		
1 0 1			$i\alpha$	$-\beta$				
1 1 2					$-\alpha$	$-i\beta$		
1 0 4							$i\alpha$	$-\beta$
2 1 1							$-i\alpha$	β
2 1 4			$-i\alpha$	β				

Remarque : Par permutation des indices h et k, un mode A devient G et inversement

a été observée, conduisent à un mode F^+ . D'ailleurs la nullité de la raie 004 confirme bien l'existence d'un mode F^+ (coefficient α presque nul). Ce mode est couplé avec C^+ dans la représentation E_g bidimensionnelle.

Les raies fortes (101), (104), (211), (214) sont toutes dues à un mode A (ou G, car en fait il est impossible de distinguer un mode A d'un mode G, puisqu'ils sont équivalents par une permutation des axes x et y).

La très faible intensité de la raie (105) exclut le mode A^+ et ne permet que le mode A^- , dont les coefficients $\beta(\text{Fe})$ et $\beta(\text{Tb})$ sont très petits. Ce mode est en effet couplé avec F_x^+ et C_y^+ dans la représentation E_g .

L'intensité des raies du type $00l$ ($l = 2n+1$), qui sont toutes dues au seul mode C_y^+ , ainsi que celle des raies du type $00l$ ($l = 2n$), qui sont dues au mode F_x^+ seul, nous fournit la valeur des composantes du moment suivant les axes x et y.

La très faible intensité de la raie (102) nous oblige à considérer un mode A_z^+ décrivant les structures des composantes du terbium et du fer suivant l'axe Oz. En effet, cette raie n'est nulle ni pour le cas A_z^- (Fe) ni pour le cas A_z^- (Tb); elle est nulle à cause de la contribution en signes opposés de Fe^{3+} et Tb^{3+} dans l'expression du facteur de structure magnétique.

Cette constatation nous permet d'évaluer le moment magnétique du terbium dirigé suivant l'axe Oz, en supposant que le fer est déjà saturé à cette température.

Un affinement des composantes du moment suivant chaque axe, a donné un bon accord entre intensités observées et calculées (Tableau V.10) avec un facteur de véracité de 6,5%.

TABLEAU V.10

INTENSITES MAGNETIQUES DE $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ A 4,2K

h k l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$	$p F_c ^2$
0 0 1	7		10
0 0 2	23		27
0 0 3	52		49
1 0 0	1020	1104	3
1 0 1			1101
1 0 2	10*	8	
0 0 4			
0 0 5	185*	129	34
1 1 0			49
1 1 1			46
1 1 2	506	510	63
1 0 4			446
1 1 3	109		120
0 0 6	105*	91	32
1 0 5			41
1 1 4			18
1 0 6	280*	223	83
2 0 0			41
1 1 5			99
2 0 2	27*		67
2 0 3	1693	1691	79
1 1 6			82
1 0 7			18
2 1 0	1693	1691	4
2 1 1			1411
0 0 8			35
2 0 4			37
2 1 2			25
2 1 3			63
1 1 7	228*	181	9
2 0 5			69
1 0 8			90
2 1 4	1185		1106
2 0 6	337*	290	70
2 1 5			130
1 1 8			90
2 1 6			279
2 0 7			18
0.0.10	394*	515	5
2 2 0			33
2 2 1			72
2 2 2			68
1 1 9			40

Remarque : * intensité mal mesurée

Les moments magnétiques fournis par l'affinement sont :

$$\begin{aligned} A_z^- (\text{Fe}) &: 4,9\mu_B \\ A_z^- (\text{Tb}) &: 6,5\mu_B \\ C_y^+ (\text{Tb}) &: 2,5\mu_B \\ F_x^+ (\text{Tb}) &: 2,6\mu_B \end{aligned}$$

Le moment total observé du terbium est de $7,5 \mu_B$.

La figure 29 représente la structure magnétique du composé $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ à la température de l'hélium liquide.

E - APPLICATION DE LA METHODE MACROSCOPIQUE AU GROUPE 14/mmm

$$(\vec{k} = \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$$

Dans le composé $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, les raies magnétiques s'indexent dans une maille doublée suivant a et b avec des h et k impaires (Fig. 30, 31, 32). Le vecteur de propagation est donc $\vec{k} = \{\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\}$

L'application de la méthode macroscopique comprendra donc les étapes suivantes :

- Détermination des représentations irréductibles du groupe du vecteur \vec{k} : G_k ;
- Obtention des vecteurs de base appartenant à chaque représentation irréductible, par la méthode de l'opérateur de projection.

1. Recherche des représentations irréductibles

Le vecteur $\vec{k} = \{\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\}$ étant fixé, nous allons rechercher le groupe G_k .

Fig. 29.

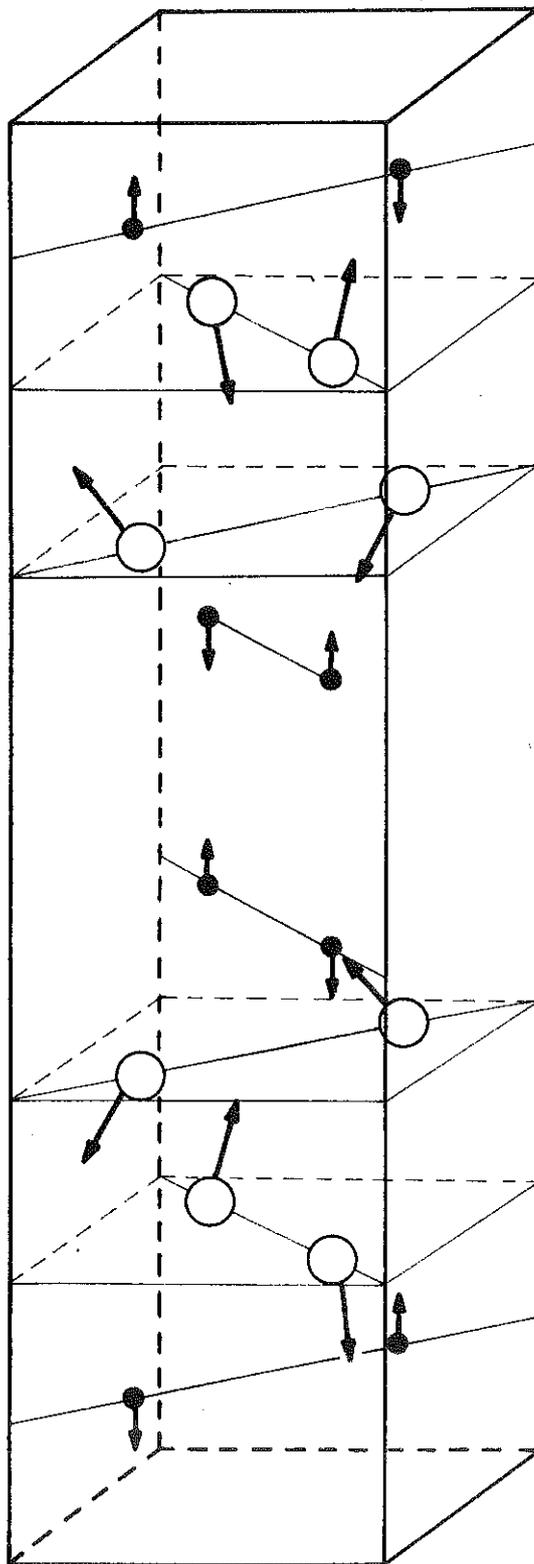


Fig. 30.

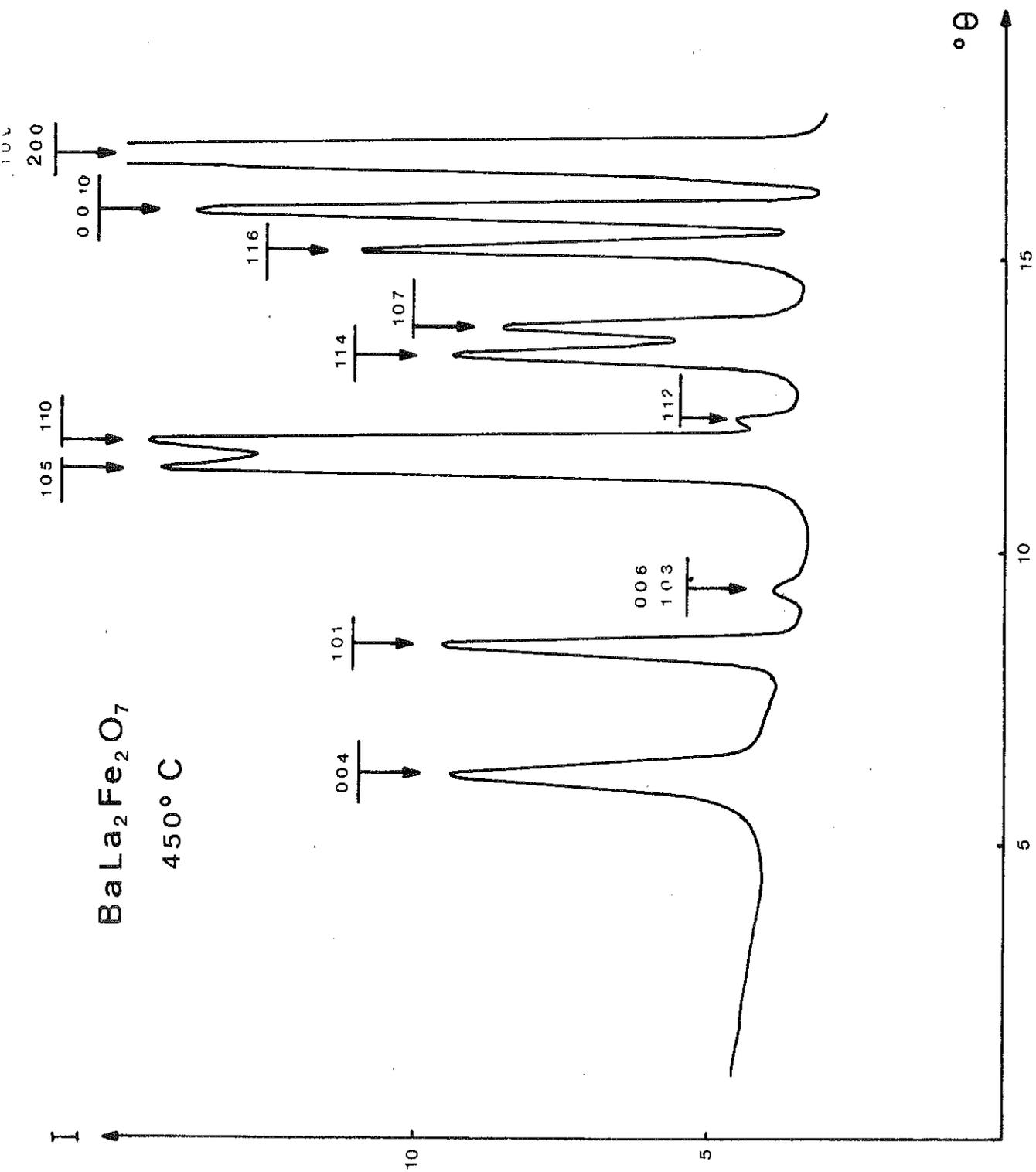
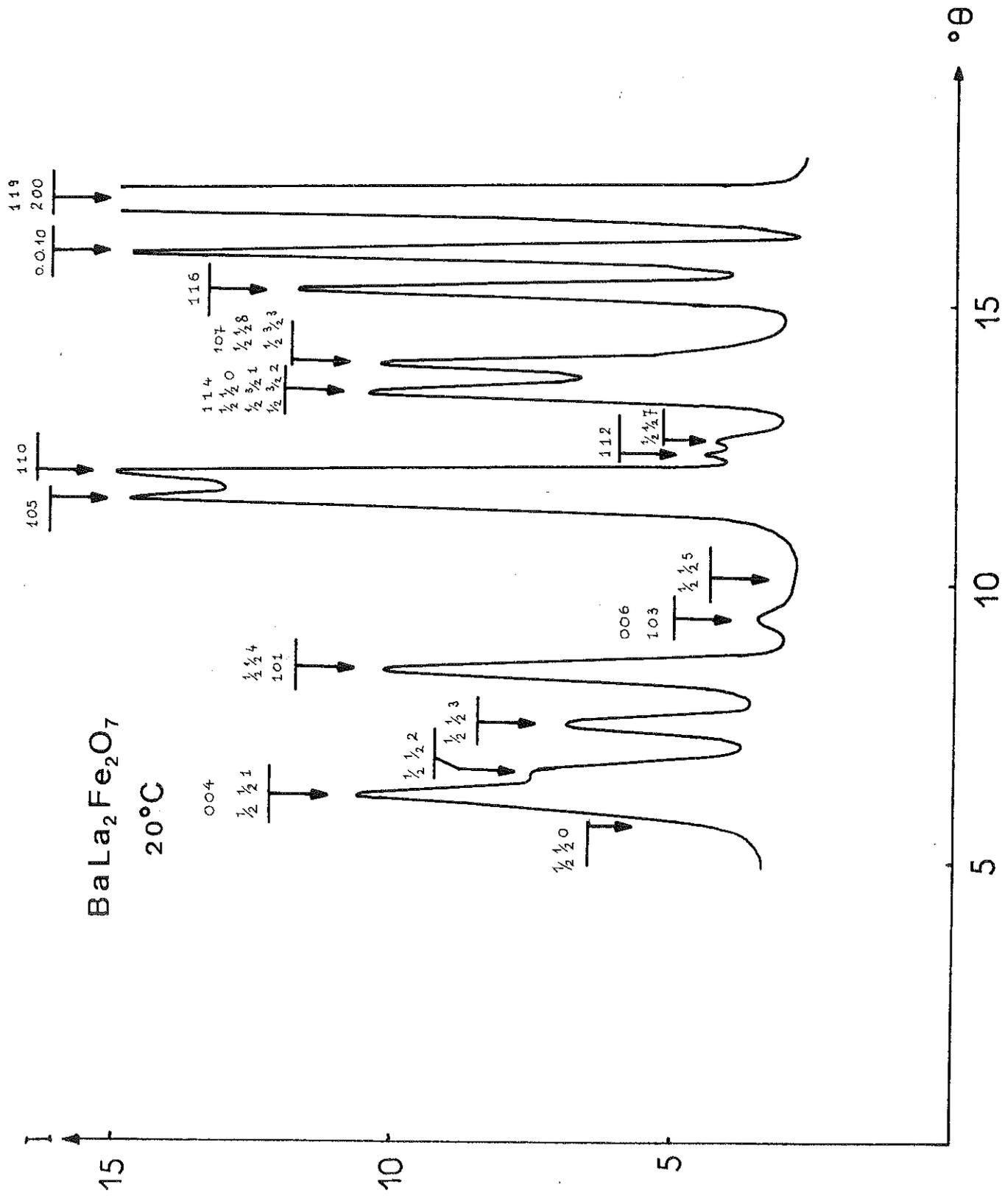


Fig. 31.



Soit le groupe d'espace : $G = I4/mmm$, G_0 l'ensemble des éléments de symétrie ponctuelle du groupe G ; ces éléments forment la classe $G_0 = 4/mmm$. Si R est un opérateur appartenant à G_0 , R appartiendra à G_{0K} si $R\vec{K} = \vec{K} + \vec{K}$, où \vec{K} est un vecteur entier du réseau réciproque du groupe G ($h+k+l = 2n$).

Les seuls éléments appartenant à G_0 et conservant le vecteur de propagation sont :

$$G_{0K} = \{\epsilon, 2z, 2xx, 2x\bar{x}, \bar{1}, \bar{1}.2z, \bar{1}.2xx, \bar{1}.2x\bar{x}\}$$

ce qui conduit au groupe d'espace $G_K = Immm$.

Nous pouvons générer ce groupe par les éléments générateurs suivants :

$$(2z/000) ; (2xx/000) ; (\bar{1}/000) ; \tau = (\epsilon / \frac{111}{222})$$

Tous les éléments générateurs commutent, le groupe est donc abélien ; les matrices représentatives commutent toutes, elles sont donc des nombres. Les représentations irréductibles sont toutes unidimensionnelles. Tous les éléments sont autoinverses, le tableau des caractères est donc réel.

Le vecteurs \vec{K} étant fixé, par conséquent la représentative de τ (caractère) est fixée

$$\chi(\tau) = \exp(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{\tau}) = -1$$

La translation $(\frac{111}{222})$ cristallographique devient alors une antittranslation magnétique et il suffit de considérer les moments en $00z$ et en $00\bar{z}$.

Le Tableau V.11 groupe l'ensemble des représentations irréductibles ainsi que les caractères des éléments générateurs du groupe G_k pour $\vec{k} = \{\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\}$.

2. Vecteurs de base pour la position 4(e) de I4/mmm.

Les deux atomes de la position 4(e) à considérer sont numérotés dans l'ordre suivant :

$$0\ 0\ z\ (1) \quad ; \quad 0\ 0\ \bar{z}\ (2)$$

Les vecteurs de base appartenant à chaque représentation irréductible sont obtenus par la méthode de l'opérateur de projection.

Dans les Tableaux V.12 et V.13, l'action des opérateurs du groupe est définie sur les composantes $S_{k\alpha}$ des spins ($\alpha = x, y, z$; $k = 1, 2$).

Nous avons appliqué l'opérateur de projection sur les combinaisons linéaires suivantes de spins,

$$\begin{aligned} \vec{F} &= \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \\ \vec{A} &= \vec{S}_1 - \vec{S}_2 \end{aligned}$$

Tous les modes sont antiferromagnétiques à cause de $\vec{k} \neq 0$.

Les vecteurs de base appartenant à chaque représentation sont rassemblés dans le Tableau V.14.

F - STRUCTURE MAGNETIQUE DE $BaLa_2Fe_2O_7$ A 4,2K

La partie géométrique du facteur de structure magnétique peut s'écrire :

TABLEAU V.11

REPRESENTATIONS IRREDUCTIBLES DE $G_k = \text{Immm}$
 $\vec{k} = \left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right\}$

	ϵ	2_z	2_{xx}	$\bar{1}$
Γ_{1g}	+	+	+	+
Γ_{2g}	+	+	-	+
Γ_{3g}	+	-	+	+
Γ_{4g}	+	-	-	+
Γ_{1u}	+	+	+	-
Γ_{2u}	+	+	-	-
Γ_{3u}	+	-	+	-
Γ_{4u}	+	-	-	-

T A B L E A U V. 12

Substitution des atomes de la position 4 (e)
par les éléments générateurs de $G_k = \mathbf{I} mmm; \vec{k} = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$

ϵ	2_z	2_{xx}	$\bar{1}$	τ
1	1	2	2	3
2	2	1	1	4

T A B L E A U V. 13

ϵ	2_z	2_{xx}	$\bar{1}$
S_{1x}	$-S_{1x}$	S_{2y}	S_{2x}
S_{1y}	$-S_{1y}$	S_{2x}	S_{2y}
S_{1z}	S_{1z}	$-S_{2z}$	S_{2z}

Remarque : Ces tableaux peuvent aisément être complétés pour tous les éléments de symétrie et pour les deux atomes.

TABLEAU V. 14

Vecteurs de base

	x, y	z
Γ_{1g}	-	-
Γ_{2g}	-	-
Γ_{3g}	-	-
Γ_{4g}	-	-
Γ_{1u}	-	A_z
Γ_{2u}	-	-
Γ_{3u}	$A_x - A_y$	-
Γ_{4u}	$A_x + A_y$	-

TABLEAU V. 15

Comparaison des intensités magnétiques
observées et calculées pour le mode $A_x + A_y$

h	k	l	I _{obs.}	I _{calc.}
1/2	1/2	0	0.0	0.0
-1/2	1/2	1	2 1*	2 3
1/2	1/2	2	1 2	1 3
-1/2	1/2	3	5 4	5 5
1/2	1/2	4	*	1 1
-1/2	1/2	5	0	~ 0
1/2	1/2	6	*	9
-1/2	1/2	7	3 4	3 2
-1/2	3/2	0	} 100 *	} 9 0
1/2	3/2	1		
-1/2	3/2	2		
1/2	1/2	8		
1/2	3/2	3		

Remarque : * intensité mal mesurée ou non mesurable

$$\vec{F}_M = \left[1 - (-1)^{h+k+1} \right] \cdot \left\{ (\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \alpha + (\vec{S}_1 - \vec{S}_2) i \beta \right\}$$

avec $\alpha = \cos 2\pi lz$ et $\beta = \sin 2\pi lz$

Seules les raies avec $h+k+1 = 2n+1$, dont le facteur de structure se met sous la forme

$$F_M = F\alpha + Ai\beta$$

sont susceptibles d'apparaître. Pour les raies magnétiques avec $h+k+1 = 2n$, le facteur de structure est nul.

Une comparaison des intensités observées avec celles calculées pour les trois modes $A_x \pm A_y$ et A_z autorisés par le groupe d'espace, permet de retenir le mode $A_x + A_y$ pour décrire la structure.

La figure 33 représente la structure magnétique de Fe^{3+} à 4,2K dans le cas où les spins sont dirigés suivant la diagonale de base, et le Tableau V.15 rend compte des intensités observées et calculées pour le mode $A_x + A_y$ dans la même hypothèse d'orientation des spins. Le facteur de véracité de la structure est de 7,5%.

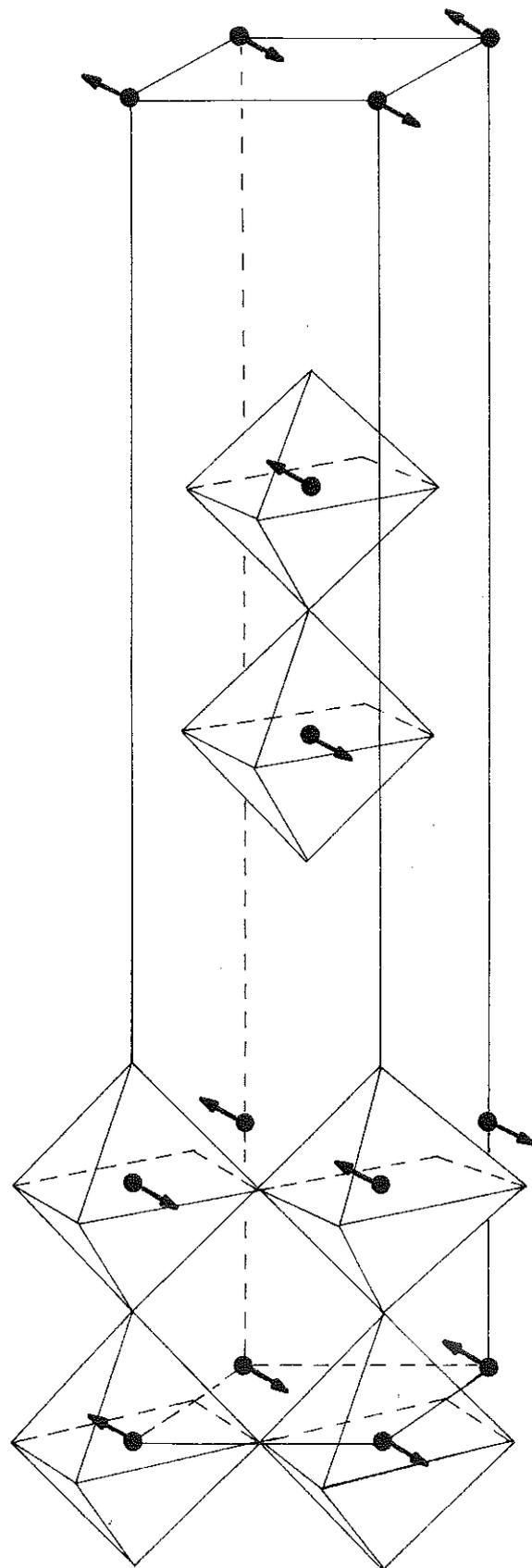
Le moment magnétique de l'ion Fe^{3+} après affinement est trouvé égal à $4,4\mu_B$.

La structure magnétique de Fe^{3+} à la température ambiante, manifestement différente de celle à la température de l'hélium liquide, est en cours de détermination.

G - INTERACTIONS MAGNETIQUES

1. Dans la structure magnétique de Fe^{3+} dans $BaLa_2Fe_2O_7$ à 4,2K, on peut considérer deux sortes d'échange :

Fig. 33.



- Dans les doubles blocs pérowskite, la structure se propage dans le plan xOy , ainsi que suivant Oz , par des interactions de superéchange à 180° à travers un ion d'oxygène ; elles sont toutes négatives.

Ce fait peut aisément s'expliquer en considérant le mécanisme d'Anderson (41), qui dans ce cas doit l'emporter sur toutes les autres interactions.

- L'arrangement entre deux doubles blocs pérowskite dépend des interactions de super-superéchange entre blocs.

Comme dans tous les cas d'une symétrie uniaxiale, il y a indétermination quant à la direction des spins dans le plan de base.

2. La structure magnétique de Fe^{3+} à l'ambiante dans $SrTb_2Fe_2O_7$ peut s'expliquer par les mêmes considérations d'interactions de superéchange négatives.

3. A 4,2K, la structure du sous-réseau fer devient collinéaire suivant l'axe Oz ; on observe toujours les interactions négatives de superéchange à 180° .

L'ion Tb^{3+} n'est pas un ion de Kramers. Cependant, son moment relativement élevé indique que l'état fondamental est un doublet accidentel, c'est-à-dire l'ensemble de deux singulets de faible séparation. On démontre, que dans ce cas, la direction du moment magnétique de Tb ne peut être que dans le plan $m(xxz)$ ou perpendiculaire au plan. Dans notre cas, à l'erreur expérimentale près ($M_x \approx M_y$), le moment magnétique se trouve dans le plan m du site.

Nous nous proposons dans des essais à venir d'observer le métamagnétisme prévisible de Tb.

Les modes décrivant la structure magnétique du terbium appartiennent à la même représentation irréductible que le mode décrivant la structure du fer. Les deux sous-réseaux sont très probablement couplés entre eux.

Le sous-réseau du terbium s'ordonne à 17,5K, température relativement élevée, si on la compare aux températures d'ordre de la terre rare dans le cas des orthoferrites. En effet pour l'orthoferrite correspondant, $TbFeO_3$, la température d'ordre induit du terbium est de 8,4K, tandis que pour l'ordre coopératif, elle n'est que de 3,1K (42).

Dans le cas de $SrTb_2Fe_2O_7$, la température de 17,5K correspond probablement à un ordre coopératif. Les arguments suivants (43) sont en faveur d'un tel ordre : l'absence de moment ferromagnétique porté par l'ion Fe^{3+} , qui serait susceptible de polariser la terre rare et lui induire un ordre et la valeur élevée du moment magnétique du terbium qui est de $7,5\mu_B$ (pour $TbFeO_3$, $\mu_{Tb} = 3,08\mu_B$ pour l'ordre induit et $8,5\mu_B$ pour l'ordre coopératif).

Une expérience par effet Mössbauer sur le composé $BaLa_2Fe_2O_7$ à la température de l'hélium liquide, pourrait nous indiquer si le changement de structure magnétique observé est dû à une réorientation des spins de Fe^{3+} entre la température ambiante et 4,2K. En effet, la valeur du couplage quadrupolaire, déjà importante à la température ambiante, doit considérablement changer dans le cas d'une rotation des spins. Une même expérience sur les orthoferrites (42) avait donné des résultats négatifs, parce que dans ces composés l'ion Fe^{3+} se trouve dans un environnement à symétrie cubique.

L'absence d'une telle rotation dans le composé $BaLa_2Fe_2O_7$, où La n'est pas une terre rare magnétique, indiquerait que le phénomène a son origine au couplage fer-terre rare, comme c'est le cas pour les orthoferrites.

Par contre, l'existence d'une telle rotation serait en faveur d'une variation thermique de l'anisotropie magnétocristalline.

RESUME ET CONCLUSION

Dans le présent travail, nous avons mis en évidence et étudié une série nouvelle de ferrites mixtes appartenant au diagramme ternaire $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-AO}$, de formule $\text{ALn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$.

Les techniques de diffraction des rayons-X et des neutrons associées à la spectrométrie Mössbauer et aux mesures magnétiques par la méthode de l'extraction axiale et de la balance de translation nous ont permis d'étudier les propriétés structurales et magnétiques de cette série de composés.

Dans une première partie, nous avons mis au point une méthode de préparation des composés sous forme polycristalline.

Du point de vue structural, les composés $\text{ALn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ se distinguent en deux familles. L'une comprend les composés $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, $\text{BaNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$; ils cristallisent dans le groupe quadratique I4/mmm . L'autre comprend les composés $\text{BaSm}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, $\text{BaEu}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, $\text{BaGd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, $\text{SrSm}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, $\text{SrEu}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, $\text{SrGd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$; ils cristallisent dans le groupe quadratique $\text{P4}_2/\text{m}$ avec une base dont les axes sont les diagonales de la précédente.

Dans les deux cas, il s'agit d'une structure dérivant de la structure idéale, à empilement de doubles blocs pérowskite, décrite pour $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Le raccord des doubles blocs se fait par un glissement d'un bloc par rapport à l'autre, créant une couche de raccordement à structure NaCl .

Des déformations considérables de la structure idéale ont été mises en évidence, notamment en ce qui concerne l'environnement de Fe^{3+} qui est de cinq voisins oxygènes, et de Ln^{3+} qui varie de 9 à 7 voisins suivant le rayon de la terre rare.

Le spectre Mössbauer à la température ambiante montre que le fer se trouve dans un environnement de symétrie non cubique et qu'il est ordonné à la température ambiante. Il apporte une confirmation aux résultats de diffraction de rayons-X et de neutrons en ce qui concerne la répartition des ions A et Ln.

Des mesures magnétiques nous ont permis de déterminer les températures d'ordre des ions Fe^{3+} et Ln^{3+} dans les différents composés. Ces températures ont été confirmées par diffraction neutronique à température variable pour les composés $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$. Une étude analogue est nécessaire pour les autres composés.

La diffraction neutronique a permis de mettre en évidence quelques structures magnétiques.

Dans le composé $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, le sous-réseau fer possède à la température de l'hélium liquide une structure antiferromagnétique ($\vec{k} \neq 0$) dans le plan xOy. La structure magnétique à la température ambiante, différente de celle à 4,2K est en cours d'étude.

Dans le composé $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, à la température ambiante, le sous-réseau fer s'ordonne suivant une configuration antiferromagnétique dans le plan xOy.

A basse température, la terre rare s'ordonne suivant une configuration antiferromagnétique-ferromagnétique ($\vec{k} = 0$), le ferromagnétisme étant dans le plan xOy. Le sous réseau fer se réoriente pour donner une structure antiferromagnétique selon l'axe Oz.

L'absence de composante ferromagnétique sur le sous réseau fer, ainsi que la valeur importante du moment de Tb^{3+} , semblent indiquer que l'ordre de la terre rare est très probablement coopératif et qu'il ne s'agit pas d'une polarisation de la terre rare par les interactions Fe-Tb. D'autre part, le changement de structure magnétique entre la température ambiante et 4,2K pour le composé $BaLa_2Fe_2O_7$ indique que le phénomène n'est pas lié aux interactions Fe-Ln.

Des études complémentaires de :

1. diffraction neutronique à température variable pour déterminer la température de réorientation de la structure magnétique du fer,

2. diffraction neutronique sous champ pour l'étude de l'anisotropie,

3. spectrométrie Mössbauer pour l'étude du phénomène de réorientation des structures magnétiques,

4. chaleur spécifique pour l'étude de la nature de l'ordre de la terre rare,

sont nécessaires pour approfondir et expliquer les propriétés magnétiques des composés.

Ce travail n'est qu'une partie du projet d'étude des composés $AO-nLnFeO_3$, avec A = Ba, Sr, Ca et où Ln représente une terre rare et B un métal de la première série de transition.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) S. GELLER, E.A. WOOD
Acta Cryst., 9, 563 (1956)
- (2) E. F. BERTAUT, F. FORRAT
C. R. Acad. Sci. Paris, 242, 382 (1956)
- (3) R. PAUTHENET
Thèse, Grenoble (1957)
- (4) R. ALEONARD
Thèse, Grenoble (1959)
- (5) WYCKOFF
Crystal Structures, vol. III, Interscience Publ. (1965)
- (6) E. F. BERTAUT, P. BLUM, A. SAGNIERES
Acta Cryst., 12, 149 (1959)
- (7) S. GELLER, R.W. GRANT
Physics Letters, 25A, 752 (1957)
- (8) R. E. GIBBS
Proc. Roy. Soc. London, 113A, 351 (1926)
- (9) F. QUEYROUX
C. R. Acad. Sci. Paris, 268, 403 (1969)
- (10) F. QUEYROUX
Rev. Int. Hautes Temp. et Refract., 6, 111 (1969)
- (11) J. C. JOUBERT, A. COLLOMB, D. ELMALEH, G. LE FLEM, G. OLIVIER
J. Sol. St. Chem., 2, 343 (1970)
- (12) S. N. RUDDLESDEN, P. POPPER
Acta Cryst., 11, 54 (1958)

- (13) J. C. JOUBERT, D. SAMARAS, A. COLLOMB, G. LE FLEM, A. DAUDI
Mat. Res. Bull., 6, 341 (1971)
- (14) L. H. THOMAS, K. UMEDA
J. Chem. Phys., 26, 293 (1957)
- (15) D. T. CROMER
Acta Cryst., 18, 17 (1965)
- (16) M. J. COOPER
Acta Cryst., 16, 1067 (1963)
- (17) D. BALZ, K. PLIETH
Z. Electrochem., 59, 545 (1955)
- (18) H. G. von SCHNERING, P. BLECKMANN
Naturwiss., 55, 342 (1968)
- (19) S. ANDERSON, J. GALY
Acta Cryst., 25, 847 (1969)
- (20) J. K. BRANDON, H. D. MEGAW
Philos. Mag., 21, 189 (1970)
- (21) S. ANDERSON, A. D. WADSLEY
Acta Chem. Scand., 15, 663 (1961)
- (22) M. GUILLEN, E. F. BERTAUT
C. R. Acad. Sci. Paris, 262, 962 (1966)
- (23) M. MAREZIO, J.P. REMEIKA, P. D. DENIER
Inorg. Chem., 7, 1337 (1968)
- (24) P. COPPENS, M. EIBSCHÜTZ
Acta Cryst., 19, 524 (1965)
- (25) M. MAREZIO, J.P. REMEIKA, P. D. DENIER
Acta Cryst., B26, 2008 (1970)
- (26) M. MAREZIO, P. D. DENIER
Mat. Res. Bull., 6, 23 (1971)
- (27) S. GELLER
Acta Cryst., 10, 243 (1957)

- (28) S. QUEZEL-AMBRUNAZ, M. MARESCHAL
Bull. Soc. Fr. Minér. Crist., 86, 204 (1963)
- (29) B. RENTER
Bull. Soc. Chim. France, 1053 (1965)
- (30) R. CHAZALON, E. F. BERTAUT, D. TRAN QUI
Bull. Soc. Fr. Minér. Crist., 87, 98 (1964)
- (31) G. GARTON, B.M. WANKLYN
Journ. Mater. Sci., 3, 395 (1968)
- (32) M. N. DESCHIZEAUX
Communication privée
- (33) N. NOBUKAZU, W. MASATADA
Zeit. Krist., 127, 173 (1968)
- (34) S. QUEZEL-AMBRUNAZ, E. F. BERTAUT, G. BUISSON
C. R. Acad. Sci. Paris, 258, 3025 (1964)
- (35) L. NEEL
Ann. Phys., 3, 137 (1948)
- (36) E. F. BERTAUT
C. R. Acad. Sci. Paris, 268, 281 (1969)
- (37) H. WANATABE
J. Phys. Soc. Japan, 14, 511 (1959)
- (38) K.P. BELOV, M. A. ZAITSEVA, A. M. KADOMTSEVA
J. Exptl. Theor. Phys. U.S.S.R., 37, 1159 (1959)
- (39) E.A. TUROV, V.A. NAISH
Trans. Phys. Metals & Metallogr., 9, 10 (1960)
- (40) E. A. TUROV, V. A. NAISH
Trans. Phys. Metals & Metallogr., 11, 161 (1960)
- (41) P. W. ANDERSON
Phys. Rev., 79, 350 (1950)
- (42) E. F. BERTAUT, J. CHAPPERT, J. MARESCHAL, J.P. REBOUILLAT,
J. SIVARDIERE
Sol. St. Com., 5, 293 (1967)

- (43) J. SIVARDIERE
Thèse, Grenoble (1970)
- (44) E. F. BERTAUT
*Treatise of Magnetism, vol. III, Ed. Rado and Schull,
Academic Press (1963)*
- (45) E. F. BERTAUT
Acta Cryst., 24, 217 (1968)

